Identification, optimisation et mise en forme de matériaux intermétalliques pour la conversion thermomagnétique de la chaleur

Alexy Dianoux

▶ **To cite this version:**

Alexy Dianoux. Identification, optimisation et mise en forme de matériaux intermétalliques pour la conversion thermomagnétique de la chaleur. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0075 . tel-01868664

HAL Id: tel-01868664
https://theses.hal.science/tel-01868664

Submitted on 5 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Secteur PGCM
Physique, Géosciences, Chimie, Mécanique
École doctorale EMMA

THÈSE

présentée par

Alexy Dianoux

en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : **"Ingénierie des matériaux"**

Identification, optimisation et mise en forme de matériaux intermétalliques pour la conversion thermomagnétique de la chaleur

Soutenue le
4 mai 2018

Jury

Mme Céline Darie,	MCF, Université Grenoble Alpes	Rapporteur
M. Martino Lo-Bue,	CR CNRS, SATIE, ENS Cachan	Rapporteur
Mme Sophie Tencé,	CR, ICMCB, Université de Bordeaux	Examinateur
Mme Valérie Paul-Boncour,	DR, ICMPE, Université Paris-Est	Examinateur
M. Yannick Fagot,	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Examinateur
M. Thomas Mazet,	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Directeur de thèse

Invités

M. Michel Feidt,	Professeur émérite, Université de Lorraine	Invité
M. Cyril Rado,	Ingénieur-Chercheur au CEA Grenoble	Co-encadrant de thèse

Institut Jean Lamour - Université de Lorraine
P2M – Equipe103 – Composés intermétalliques et Matériaux Hybrides
UMR 7198, Faculté des Sciences – BP 70239
54506 – Vandoeuvre-lès-Nancy

CEA Grenoble
LITEN – Laboratoire des Matériaux Avancés et de mise en forme
17 avenue des Martyrs
38000 – Grenoble

THESE

Je tiens à remercier Céline Darie et Martino Lo-Bue, rapporteurs de ma thèse, Yannick Fagot, président de mon jury de thèse, ainsi que Sophie Tencé, Valérie Paul Boncour et Michel Feidt, examinateurs de ma soutenance. Je retiens les discussions très enrichissantes autour de mon pot de thèse. Un merci tout particulier à Michel pour les passionnantes entrevues autour des systèmes thermomagnétiques au cours de ces travaux !

Merci Thomas (Mazet) pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et accepté au sein de ton équipe. Merci Cyril (Rado) pour avoir assuré mon encadrement lors de mes passages diffus au LMA. Merci à Monsieur le Professeur Malaman, pour m'avoir enseigné, sur le tas, l'art délicat de la synthèse de phases et de la cristallographie. J'ai apprécié toutes nos discussions, scientifiques ou non ! Merci à Messieurs Denis Maillet et Abdelhamid Kheiri pour les travaux menés ensemble, sur les modélisations thermiques.

Merci Denis (Hitz) pour tes relectures productives et tes conseils avisés, aussi bien scientifiques que personnels !

Une thèse est une fabuleuse et tortueuse aventure ! J'en retiendrai l'ensemble des compétences et des connaissances, aussi bien humaines que scientifiques, que j'ai dû acquérir pour faire face aux (très nombreuses) difficultés.

Je retiendrai de ces trois ans les super-ambiances dans mes laboratoires d'accueil. Je risque d'oublier beaucoup de monde (et la liste serait interminable...) donc un grand merci à tous ! Et particulièrement à ceux qui étaient les plus proches de moi géographiquement et par nos activités :

— Pour l'IJL : La souriante Anne, le duo de la blague Christophe et Patrice, l'inimitable Totor, les indispensables Lionel, Thierry et Ghouti !

— La fine équipe du LMA : Stéphane et Michel, Myriam (tout le temps souriante aussi !) et le rat taupe nu national (Olivier) !

Et comme les co-bureaux sont toujours primordiaux, je remercie bien évidemment les thésards et post-doc avec qui j'ai partagé ce précieux espace : Younes, Georges, Gaëlla, Sophie et Brice la vedette !

Comme il y a (quand même) une vie à côté de la thèse, je me dois de remercier l'ensemble des membres de ma famille et mes amis qui ont partagé un moment de ces trois années mémorables.
Elles auront été particulièrement illuminées par Princesse Léa (pour tous les magnifiques instants ensemble, que je n'oublierai jamais) et Maître Benjamin (pour les exploits sportifs que nous avons partagés) !

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour mon grand père, Albert-José Dianoux, physicien à L'ILL, qui nous a quitté bien avant le début de cette thèse. J'aurais été très fier de la soutenir en sa présence.

Table des matières

Contexte de ces travaux **1**

1 L'effet magnétocalorique pour la conversion d'énergie **5**

1.1 L'effet magnétocalorique : le couplage aimantation-température . . . 6

1.2 La conversion thermomagnétique de la chaleur 15

1.3 Mise en forme des matériaux 26

1.4 Conclusion 29

1.5 Références 30

2 Caractérisation thermomagnétique et traitement des données **34**

2.1 Introduction 35

2.2 Caractérisation magnétique 35

2.3 Evaluation expérimentale de l'intensité de l'EMC 39

2.4 Conclusion 48

2.5 Références 49

3 Composés type La(Fe,Si)$_{13}$ **50**

3.1 Introduction 51

3.2 Le composé La(Fe,Si)$_{13}$ avec dopage 51

3.3 Mesures magnétocaloriques sur des composés dérivés de LaFe$_{13-x}$Si$_x$ 60

3.4 Conclusion sur les composés La(Fe,Si)$_{13}$H$_{max}$ dopés fournis par Erasteel 72

3.5 Mise en forme du composé La(Fe,Si)$_{13}$ et de ses dérivés 72

3.6 Conclusion sur la mise en forme 82

3.7 Références 84

4 Synthèse et étude thermomagnétique de Y$_2$Fe$_{17}$ et de ses dérivés **88**

4.1 Introduction 89

4.2 Données de la littérature 89

4.3 Synthèse et caractérisation du composé Y$_2$Fe$_{17}$ et de ses dérivés . . . 95

4.4 Conclusion sur la sélection de Y$_2$Fe$_{17-x}$Co$_x$ 109

4.5 Références 110

5 Mise en forme de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 112
5.1 Introduction . . . 113
5.2 Étude de la température de fusion du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ . . . 114
5.3 Synthèse et étude pour la mise en forme . . . 115
5.4 Étude du broyage . . . 121
5.5 Étude de la densification au cours du frittage . . . 128
5.6 Frittage de pastilles dans un four industriel . . . 134
5.7 Réactivité chimique lors des frittages . . . 140
5.8 Frittage SPS . . . 143
5.9 Mesures thermomagnétiques et thermiques des échantillons frittés . . . 150
5.10 Conclusion sur la mise en forme par frittage de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ . . . 153
5.11 Références . . . 156

6 Exploration des propriétés magnétocaloriques de phases peu étudiées 158
6.1 Introduction . . . 159
6.2 Les alliages $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ . . . 159
6.3 Composé Fe_5Si_3 et ses dérivés . . . 176
6.4 Conclusions et perspectives . . . 185
6.5 Références . . . 186

7 Modèles et réalisation du démonstrateur 189
7.1 Introduction . . . 190
7.2 Sollicitation thermique sinusoïdale . . . 191
7.3 Sollicitation thermique échelon . . . 196
7.4 Modèle simplifié d'une roue de Curie . . . 199
7.5 Démonstrateur : récupération thermomagnétique de la chaleur . . . 208
7.6 Conclusion . . . 211
7.7 Références . . . 212

Conclusion générale 213

A Chronologie de la découverte de l'effet magnétocalorique II
A.1 Début théorique de l'effet magnétocalorique . . . III
A.2 Une erreur historique d'attribution . . . IV
A.3 La véritable preuve expérimentale . . . IV
A.4 Références . . . VIII

B Couplage magnétique et thermique IX
B.1 Les principes de la thermodynamique . . . X
B.2 Le travail magnétique en thermodynamique . . . XI
B.3 L'expression de Maxwell-Weiss . . . XI

B.4 La variation d'entropie lors d'une aimantation isotherme XIII
B.5 La variation de température lors d'une aimantation adiabatique XIV
B.6 Références XVI

C La réfrigération magnétique XVII
C.1 Réfrigération à très basse température XVIII
C.2 Réfrigération magnétocalorique à température ambiante XX
C.3 Références XXVI

D Principales familles de composés magnétocaloriques XXIX
D.1 Alliages de gadolinium XXX
D.2 Composé MnAs dopés XXXI
D.3 Composés de structure cristallographique type Fe_2P XXXI
D.4 Les phases R_2Fe_{17} XXXII
D.5 Composés $La(Fe,Si)_{13}$ dopés XXXIII
D.6 Alliages d'Heusler XXXIV
D.7 Composés binaires à base Mn XXXV
D.8 Manganites XXXVI
D.9 Bilan et comparaison XXXVIII
D.10 Références XLI

E Méthodes expérimentales XLV
E.1 Synthèse de matériaux magnétocaloriques XLVI
E.2 Caractérisation des matériaux XLIX
E.3 Mise en forme LI
E.4 Caractérisation de la microstructure et de la densité LVI
E.5 Références LIX

F Résolutions mathématiques des équations de la chaleur pour les différents modèles LX
F.1 Introduction LXI
F.2 Rappels mathématiques LXI
F.3 MMC subissant une sollicitation thermique sinusoïdale LXIII
F.4 MMC subissant une suite d'échelons de température LXIX

G Liste des acronymes LXXI

H Liste des symboles LXXII

Liste des figures

1.1 Schéma des spins atomiques 7
1.2 Diagrammes température–entropie 12
1.3 Transitions du 1er et 2nd ordre : évolutions par rapport à H 13
1.4 Comparaison ΔM fonction de H et de T 14
1.5 Transitions du 1er et 2nd ordre : profils de M et de Δs_{isoth} en fonction de T 14
1.6 Roue de Curie 18
1.7 Système statique de conversion de chaleur 20
1.8 MMC au cours d'un cycle d'Ericsson 22
1.9 Cycle d'Ericsson : deux isochamps dans le diagramme S-T 24
1.10 Les différentes géométries des MMC pour la conversion d'énergie . . 27

2.1 VSM ADE 36
2.2 VSM PPMS 37
2.3 EMC du composé Gd_2Fe_{17} 40
2.4 Schéma de deux aimantations isothermes 41
2.5 Méthode des trapèzes 42
2.6 Schéma du travail magnétique sur un cycle thermodynamique 45
2.7 Schéma : Calcul de l'erreur sur le travail thermomagnétique 47

3.1 Structure cristallographique $NaZn_{13}$ 52
3.2 Diagramme phases système ternaire La-Fe-Si 53
3.3 Composé La(Fe, Si)$_{13}$:Δs_{isoth} et M_{sat} fonction de la proportion de Si . 54
3.4 $LaFe_{13-x}Si_x$ avec substitution de Fe par Co : Δs_{isoth} fonction de T . . . 55
3.5 Influence de l'insertion d'hydrogène 56
3.6 Composés $LaFe_{11,8-x}Mn_xSi_{1,2}$ et $LaFe_{11,6-x}Mn_xSi_{1,4}$: Δs_{isoth} et ΔT_{ad} fonction de T 57
3.7 Composé (La,Pr)$Fe_{11.7}Si_{1.3}$: ΔS_M et M_{sat} 58
3.8 Composés La(Fe,Si)$_{13}$ dopés par lanthanides : $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ fonction de T_C . 59
3.9 DRX des composés dérivés de La(Fe,Si)$_{13}H_{\text{max}}$ synthétisés par Erasteel 61
3.10 Composés Erasteel dérivés de La(Fe,Si)$_{13}H_{\text{max}}$: M fonction de T pour $\mu_0 H = 50\,\text{mT}$ 63

3.11 Composés $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ dopés d'Erasteel : M fonction de H pour $T = 5\,K$ . . . 64
3.12 Propriétés MC du composé Erasteel 11683 $Ce,La(Fe,Si,Mn)_{13}H_{max}$ . . 65
3.13 Propriétés MC du composé Erasteel 11686 $Ce,La(Fe,Si,Mn)_{13}H_{max}$ . . 66
3.14 Propriétés MC du composé Erasteel PB $La(Fe,Si,Co)_{13}H_{max}$ 66
3.15 Δs_{isoth} en fonction de T pour des dérivés du composé $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ 67
3.16 Composés erasteel 11683 et 11686 : e_{TM} et ΔS_{max} 69
3.17 Composé PB $La(Fe,Si,Co)_{13}H_{max}$: e_{TM} et ΔS_{max} 70
3.18 Travail magnétique des composé $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ dopés fournis par Erasteel . . . 71
3.19 MEB : évolution de la microstructure de composés $La(Fe,Si,Co)_{13}$ . . 75
3.21 Résultats sur la mise en forme par fonte laser 79
3.22 Variation de l'intensité de l'EMC avec le ratio de résine époxy 80
3.23 Banc de coulage 81
3.24 Mise en forme des composés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$ fournis par Erasteel. 82

4.1 Diagramme de phases binaire fer-yttrium 90
4.2 Le type $CaCu_5$ 91
4.3 Le type Th_2Ni_{17} 91
4.4 Le type Th_2Zn_{17} 92
4.5 Simulations DRX des structures Th_2Ni_{17} et Th_2Zn_{17} 92
4.6 Le type Zr_4Al_3. 93
4.7 Diagramme de phase magnétique famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 95
4.8 DRX composé Y_2Fe_{17} après synthèse dans le four HF 96
4.9 Composé Y_2Fe_{17} : M fonction de T pour $\mu_0 H = 50\,mT$ 98
4.10 Composé Y_2Fe_{17} : M fonction de H pour $T = 5\,K$ 98
4.11 Propriétés magnétocaloriques du composé Y_2Fe_{17} 99
4.12 DRX composé Y_2Fe_{17} après synthèse dans le four HF 100
4.13 Paramètres de maille composés $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 101
4.14 Série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$: M fonction de T pour $\mu_0 H = 50\,mT$ 102
4.15 Régression linéaire températures de Curie famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 103
4.16 Série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$: M fonction de H pour $T = 10\,K$ 103
4.17 Propriétés thermomagnétiques du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ 104
4.18 $glsdsm$ en fonction de T pour la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ avec $0 \leq x \leq 0,35$ 105
4.19 Composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$: e_{TM} et ΔS_{max} 107
4.20 Travail magnétique du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ 108
4.21 Composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$: Travail thermique et efficacité 109

5.1 Echangeur thermique en Y_2Fe_{17} 113
5.2 Courbe d'analyse thermique différentielle du composé $Y_2Fe_{16.45}Co_{0.55}$ 114
5.3 Boulet de 2 kg de composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 116

5.4 DRX composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ après synthèse dans le four HF 116
5.5 Micrographie Y_2Fe_{17} 118
5.6 Dilatométrie après pastillage de composé $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$ 119
5.7 Dilatométrie $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$; 25 µm < ∅ < 64 µm :paliers de 10 h . . 120
5.8 Dilatométrie $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$; ∅ < 25 µm :paliers de 10 h 120
5.9 Poudre de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ issue de broyage planétaire en voie sèche . 122
5.10 Poudre de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ issue de broyage planétaire en voie humide 122
5.11 Résultats du broyage ball-milling sur composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 123
5.12 Jet Mill 124
5.13 Broyage Jet Mill : Distribution dimensions particules $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ . . 125
5.14 Poudre de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ issue de broyage par Jet Mill 125
5.15 Particules de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ retrouvées dans la cuve 126
5.16 Composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ aggloméré en fond de cuve 126
5.17 DRX composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$: Comparaison avant et après broyage Jet Mill 127
5.18 Dilatométrie $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$; $\varnothing_{50} = 5$ µm :palier de 10 h à 1350 °C . . 129
5.19 Courbes de retrait dilatomètre 130
5.20 Énergies d'activation dans le modèle de loi d'Arrhénius 131
5.21 Loi cinétique $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ 133
5.22 Micrographies : $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ fritté : dilatomètre ;10 h ;1350 °C . . . 134
5.23 Résultats densité frittage simple–composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$: 10 h . . . 135
5.24 Défauts récurrents sur pastilles $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ après frittage 136
5.25 Résultats densité frittage simple–composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$: 10 h . . . 137
5.26 Composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ fritté 10 h à 1360 °C 137
5.27 Micrographies : $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ fritté : four MIM ;10 h ;1350 °C 138
5.28 Micrographies de pastilles de la synthèse 3 après attaque chimique . . 139
5.29 Diagramme d'Ellingham : oxydes de Fe et Y 140
5.30 Pastilles frittées–Défauts support alumine : four MIM ;10 h ; 1350 °C . 141
5.31 Micrographies défauts liés au support (pastilles $Y_2Fe_{17-x}Co_x$) 142
5.32 Photographies comparaison support, frittage $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ (lamelles) . 142
5.33 Four de frittage SPS 144
5.34 Frittage SPS $Y_2Fe_{17}Co_x$: rampe → 1350 °C ; 7 MPa 146
5.35 Frittage SPS $Y_2Fe_{17}Co_x$: palier 20 min ; 1195 °C ; 48 MPa 147
5.36 Densité finale frittage SPS $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ 148
5.37 Densité et porosité finale frittage SPS $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ 148
5.38 DRX composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ après frittage SPS 149
5.39 Micrographies frittage SPS composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ 150
5.40 Comparaison des Δs_{isoth} entre les composés frittés et non frittés 152
5.41 Travail magnétique des composés issus des synthèse 2 et 3 152

6.1 Structure cristallographique type Ni_2In_3 160
6.2 Diagramme de phases Fe-Sn et Mn-Sn 161
6.3 Diffraction des rayons X sur un mono-cristal de Fe_5Sn_3 164
6.4 DRX : $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 165
6.5 Paramètres de maille $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 165
6.6 Aimantation ZFC à champ magnétique constant $\mu_0 H = 5\,mT$ 166
6.7 M (procédure FCW) des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ pour $\mu_0 H = 50\,mT$ 167
6.8 Aimantation à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué. 169
6.9 $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$: M fonction de$T$ (procédures FCC, FCW et ZFC) . . . 170
6.10 Δs_{isoth} de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 171
6.11 Composé $Fe_3Mn_2Sn_3$: e_{TM} et ΔS_{max} 172
6.12 e_{TM} des composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$, $Fe_3Mn_2Sn_3$ et $Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$ 174
6.13 Composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$ et $Fe_3Mn_2Sn_3$: Travail thermique et efficacité 175
6.14 Diagramme de phases fer-silicium 177
6.15 Structure cristalline du composé Fe_5Si_3 178
6.16 DRX composé Fe_5Si_3 après synthèse 179
6.17 Composé Fe_5Si_3 : M fonction de T pour $\mu_0 H = 50\,mT$ 180
6.18 Composé Fe_5Si_3 : M en fonction de H pour $T = 5\,K$ 180
6.19 Propriétés thermomagnétiques du composé Fe_5Si_3 181
6.20 Composé Fe_5Si_3 : e_{TM} et ΔS_{max} 182
6.21 Travail magnétique du composé Fe_5Si_3 183
6.22 Composé Fe_5Si_3 : Travail thermique et efficacité 184

7.1 Schéma sollicitations thermiques sinusoïdales 192
7.2 T dans MMC lors de sollicitations thermiques sinusoïdales 194
7.3 T dans MMC lors de sollicitations thermiques sinusoïdales 195
7.4 Modélisation de la montée en température 198
7.5 Schéma modèle 1D roue de Curie 199
7.6 Surfaces représentatives de l'intensité du champ magnétique sur un plan situé à une distance ajustable de la source de champ. 201
7.7 Schéma des profils de H et de T 203
7.8 Calcul du profil de force 1D 205
7.9 Calcul du profil de force 1D 206
7.10 Force 1D en fonction de la température et du gradient thermique . . . 207
7.11 Démonstrateur de conversion thermomagnétique de la chaleur 210

A.1 Pierre Curie III
A.2 Article scientifique : « Le phénomène magnétocalorique » VI
A.3 William Thomson, Pierre Weiss et Auguste Piccard VII

C.1 Analogie : cycles magnétiques et cycles de compression/décompression XXIII

C.2 Cycle de réfrigération magnétique active à récupération XXV

D.1 Δs_{isoth} du composé Mn_5Sn_3 XXXVI
D.2 Diagramme ΔS_M–T_C pour différents matériaux XXXIX

E.1 Boîte à gant XLVI
E.2 Station de mise sous vide des ampoules de silice XLVII
E.3 Four à Arc XLVIII
E.4 Four HF avec une sole de 2 L XLIX
E.5 DRX X'pert Pro L
E.6 Broyeur planétaire et jarre de broyage LII
E.7 Moules pour pastillage uni axial LIII
E.8 Ensachettage sous vide LIII
E.9 Presse Isostatique LIV
E.10 Four de frittage LV
E.11 Banc d'aimantation LVI
E.12 Balance hydrostatique LVI
E.13 Microsonde de Castaing LVIII

Liste des tableaux

3.1 Structure type $NaZn_{13}$ (cubique F$m-3c$) 51
3.2 La(Fe,Si)$_{13}$: propriétés magnétique et MC 54
3.3 $LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}$ et $LaFe_{11,31}Si_{1,69}$ avec insertion de C : $\Delta s_{\text{isoth}}^{\max}$ et RCP 58
3.4 Paramètres de maille des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés d'Erasteel . 62
3.5 T_C et M_{sat} des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés d'Erasteel 64

4.1 Y_2Fe_{17} isotype de Th_2Ni_{17} (structure P6$_3$/mmc) 93
4.2 Y_2Fe_{17} isotype de Th_2Zn_{17} (structure R-3m) 93
4.3 Paramètres de maille du composé Y_2Fe_{17} 96
4.4 Composition chimique des échantillons $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 100
4.5 Paramètre de maille des échantillons $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 101
4.6 M_{sat} et T_C famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 104
4.7 Travail thermomagnétique famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 105
4.8 c_P du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ 106

5.1 ATD sur des composés de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 114
5.2 Synthèses de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ en four HF (creuset de 4 L) 117
5.3 Résultats de broyage par la méthode du *ball milling* 123
5.4 Comparaison supports pour frittage $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 142
5.5 % Fe et T_C des composés $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ (synthèses 2 et 3) : avant/après frittage 151
5.6 a et λ d'échantillons frittés de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ 153

6.1 Composé pseudo binaire T_5Sn_3 (structure P6$_3$/*mmc*, type Ni_2In lacunaire) 159
6.2 Composition chimique $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 163
6.3 Paramètres de maille $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 163
6.4 $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$: M_s et T_C 169
6.5 $\Delta s_{\text{isoth}}^{\max}$ et e_{TM} : plages de T de $\pm$25 K et de $\pm$10 K autour de la T_C. . . 171
6.6 c_P des composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$, $Fe_3Mn_2Sn_3$ et $Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$ 172
6.7 Composé Fe_5Si_3 (structure P6$_3$/*mcm*, type Mn_5Si_3) 177
6.8 Paramètres de maille du composé Fe_5Si_3 178
6.9 c_P du composé Fe_5Si_3 182

7.1 Glossaire 191
7.2 Glossaire 196

D.1 Conductivité thermique de MnAs XXXI
D.2 Composés R_2Fe_{17} dopés XXXIII
D.3 La(Fe,Si)$_{13}$: composés dopés ou non XXXIV
D.4 Alliages d'Heusler XXXV
D.5 Composés binaires à base Mn XXXV
D.6 Manganites XXXVII
D.7 Composés MC pour la conversion de chaleur autour de T ambiante . . XL

F.1 Glossaire LXIII
F.2 Glossaire LXV

Contexte de ces travaux

« *Sadly it's much easier to create a desert than a forest.* »

James Lovelock

« *Parler de l'homme dans la nature revient presque aujourd'hui à parler de l'homme contre la nature.* »

Théodore Monod

La problématique de la production d'énergie est cruciale dans le monde industrialisé. En 2016, le bouquet énergétique primaire réel de la France s'est composé de 42 % de nucléaire, de 28 % de pétrole, de 16 % de gaz, de 3 % de charbon et de 11 % d'énergies renouvelables et déchets [Guggemos et collab., 2017]. Tandis que l'électricité française est aujourd'hui produite principalement par des centrales nucléaires, depuis une dizaine d'années les politiques s'orientent vers le développement d'une mixité des techniques de production d'énergie [International Renewable Energy Agency (IRENA), 2012]. La transition énergétique vers des énergies moins polluantes et moins coûteuses est portée par le développement de la valorisation ou de la conversion des sources d'énergies renouvelables (solaire, géothermie, éolienne) et des sources de chaleur fatale (rejets de chaleur liés à l'activité humaine industrielle ou individuelle).

Pour les rejets de suffisamment haute température, les compétences techniques et les possibilités sont nombreuses avec l'expérience sur les turbines à vapeur. Pour l'exploitation des sources de chaleur fatale de bas niveau, caractérisées par des températures de rejet inférieures à 232 ℃ (correspondant à 450 °F ; U.S. Department of Energy [2008]), le nombre de systèmes de récupération est plus limité. Des solutions très efficaces de revalorisation existent, comme le chauffage collectif urbain. Pour la conversion directe de l'énergie thermique en énergie électrique, la thermoélectricité est, par exemple, une candidate sérieuse [Bell, 2008 ; Haidar et Ghojel, 2001].

La conversion thermomagnétique de la chaleur est une solution de conversion indirecte des sources de basse énergie [Vuarnoz et collab., 2012]. Elle est la motivation première de ces travaux de thèse. Elle repose sur « l'effet thermomagnétique », corollaire de « l'effet magnétocalorique », correspondant à la conversion de chaleur en énergie magnétique par le biais de matériaux ferromagnétiques. L'énergie magnétique est ensuite convertie en énergie électrique. Le concept est aujourd'hui prouvé [Christiaanse et Brück, 2014 ; Karle, 2001], mais de tels systèmes ne sont pas encore industrialisés. Les problématiques liées à cette technologie sont nombreuses et l'essentiel des travaux traitent avant tout du développement de matériaux magnétocaloriques performants.

La problématique de cette thèse peut être résumée ainsi : quels matériaux pour la récupération thermomagnétique de la chaleur fatale ?
L'objectif de cette thèse est donc de sélectionner, de synthétiser et de mettre en forme des matériaux avec des propriétés thermomagnétiques intéressantes et des températures de fonctionnement dans la gamme ciblée : entre 50 et 150 ℃. Un second objectif est la réalisation d'un démonstrateur de conversion thermomagnétique de chaleur pour l'exploitation des matériaux mis en forme.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour cadre l'installation du

CEA tech en Lorraine. Ils ont été réalisés au sein de deux laboratoires.

Un laboratoire de Nancy, L'institut Jean Lamour (IJL), plus précisément l'équipe 103, spécialisée dans la synthèse et l'étude des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés hybrides et intermétalliques.
Et un laboratoire grenoblois, le laboratoire des matériaux avancés et de mise en forme (LMA), rattaché au LITEN du CEA Grenoble et spécialisé dans le recyclage et la mise en forme d'aimants néodyme-fer-bore. Le LMA a des compétences fortes dans la métallurgie des poudres, avec des moyens semi industriels (four de frittage, presses d'injection de mélange poudre métallique-polymère).

Les deux premiers chapitres de ce mémoire (chapitres 1 et 2) présentent les bases théoriques de l'effet magnétocalorique et de la récupération thermomagnétique de la chaleur. Les principales grandeurs caractéristiques ainsi que les méthodes de mesure y sont introduites.

Les chapitres suivants s'intéressent à la sélection et à la mise en forme de quelques alliages :

— Le chapitre 3 traite des alliages type $LaFe_{13-x}Si_x$ qui sont d'excellents candidats pour la réfrigération magnétocalorique. Ainsi, nous proposons de les utiliser pour la récupération thermomagnétique de la chaleur.

— Les chapitres 4 et 5 se concentrent sur l'étude thermomagnétique de Y_2Fe_{17} et de ses dérivés, ainsi que sur leur mise en forme.

— Le chapitre 6 s'intéresse à deux alliages pseudo-binaires, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$, dont les propriétés magnétocaloriques sont plus modestes, mais qui présentent l'intérêt d'être composés d'éléments relativement peu chers et abondants.

Le dernier chapitre (chapitre 7) présente les modèles thermiques et magnétiques développés pour une meilleure compréhension des propriétés importantes pour la récupération thermomagnétique de la chaleur. La fin du chapitre rend compte de la participation à la réalisation du démonstrateur thermomagnétique, parallèlement aux travaux de thèse.
La conclusion résume les résultats majeurs de cette thèse et leurs apports pour les futurs travaux sur la récupération thermomagnétique de la chaleur.

Références

Bell, L. E. 2008, «Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems», *Science*, vol. 321, n° 5895, doi :10.1126/science.1158899, p. 1457–1461, ISSN 0036-8075. URL http://science.sciencemag.org/content/321/5895/1457. 2

Christiaanse, T. et E. Brück. 2014, «Proof-of-concept static thermomagnetic generator experimental device», *Metallurgical and Materials Transactions E*, vol. 1, n° 1, p. 36–40. 2

Guggemos, F., D. Cavaud, Y. Coltier, J. Lauverjat, E. Misak et D. Mombel. 2017, «Bilan énergétique de la france métropolitaine en 2016», *Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer, en charge des relations internationales sur le climat*. 2

Haidar, J. G. et J. I. Ghojel. 2001, «Waste heat recovery from the exhaust of low-power diesel engine using thermoelectric generators», dans *Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.01TH8589)*, ISSN 1094-2734, p. 413–418, doi :10.1109/ICT.2001.979919. 2

International Renewable Energy Agency (IRENA). 2012, «evaluating policies in support of the deployment of renewable power», URL https://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/Evaluating_policies_in_support_of_the_deployment_of_renewable_power.pdf. 2

Karle, A. 2001, «The thermomagnetic curie-motor for the conversion of heat into mechanical energy», *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 40, n° 9, doi :https://doi.org/10.1016/S1290-0729(01)01270-4, p. 834 – 842, ISSN 1290-0729. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072901012704. 2

U.S. Department of Energy. 2008, «Waste heat recovery : Technology and opportunities in u.s. industry», *Industrial Technologies Program*. 2

Vuarnoz, D., A. Kitanovski, C. Gonin, Y. Borgeaud, M. Delessert, M. Meinen et P. Egolf. 2012, «Quantitative feasibility study of magnetocaloric energy conversion utilizing industrial waste heat», *Applied Energy*, vol. 100, doi :https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.051, p. 229 – 237, ISSN 0306-2619. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912003972. 2

Chapitre 1

L'effet magnétocalorique pour la conversion d'énergie

Sommaire

1.1 L'effet magnétocalorique : le couplage aimantation-température 6
1.1.1 Le magnétisme en thermodynamique 6
1.1.2 Performance d'un matériau magnétocalorique 9
1.2 La conversion thermomagnétique de la chaleur 15
1.2.1 Une idée... pas toute neuve ! 15
1.2.2 Les principes de conversion thermomagnétique de la chaleur 17
1.2.3 Importance de la thermique et de la mise en forme 21
1.2.4 Efficacité d'un MMC pour la récupération de chaleur 21
1.3 Mise en forme des matériaux 26
1.3.1 Les géométries des matériaux magnétocaloriques pour la conversion d'énergie 26
1.3.2 Techniques de mise en forme 26
1.4 Conclusion 29
1.5 Références 30

1.1 L'effet magnétocalorique : le couplage aimantation-température

Nous proposons au lecteur en annexe A un court résumé historique, tiré principalement de l'article de Smith [2013] qui revient sur la chronologie de la découverte de l'effet magnétocalorique. Il faut retenir que les principaux scientifiques associés à cette découverte sont W. Thomson (Lord Kelvin) pour l'aspect théorique et P.Weiss et A. Piccard pour l'aspect expérimental. Ces derniers réalisèrent la première mesure d'un effet magnétocalorique, sur le nickel autour de sa température de Curie, travail présenté dans leur article de 1917.

1.1.1 Le magnétisme en thermodynamique

Définition de l'effet magnétocalorique

Introduire une description thermodynamique du magnétisme permet de mettre en avant le couplage de celui-ci avec les autres propriétés du matériau. Les principes de la thermodynamique sont présentés dans l'annexe B, permettant au lecteur non initié de mieux comprendre le développement suivant. Une notion fondamentale et omniprésente dans ce manuscrit est l'entropie (notée S), définie par le second principe de la thermodynamique et qui correspond à une mesure du désordre dans le système considéré.
Cet annexe présente aussi le travail magnétique défini à partir de l'aimantation. L'aimantation est la grandeur intensive de la matière aimanté caractérisant le moment magnétique de l'objet en tout point de son volume. L'aimantation est représentative à l'échelle macroscopique, des moments magnétiques portés par les atomes.
L'effet magnétocalorique est défini ainsi :

> L'effet magnétocalorique (EMC) correspond à la variation de la température d'un matériau suite à l'application d'un champ magnétique variable dans des conditions adiabatiques (sans échange de chaleur) et réversibles (conditions isentropiques). De même l'EMC peut être défini par la variation d'entropie magnétique du matériau sous l'application d'un champ magnétique variable et à température constante.

En considérant que la transformation se déroule dans des conditions réversibles (c'est à dire que la création d'entropie est nulle) et que le système est un matériau ferromagnétique doux, la figure 1.1 illustre ces définitions de l'EMC.

— Figure 1.1a : L'application adiabatique (transformation isentropique) d'un champ magnétique va avoir tendance à aligner les spins magnétiques atomiques. Les conditions adiabatiques sont assurées par l'absence d'échanges thermiques avec l'extérieur du système (d'où $S_{\text{échange}} = 0$, ce qui, couplé à l'hypothèse de réversibilité $S_{\text{création}} = 0$, assure bien $\Delta S = 0$). La composante magnétique du désordre du système (ou entropie magnétique) va donc diminuer sous l'effet de

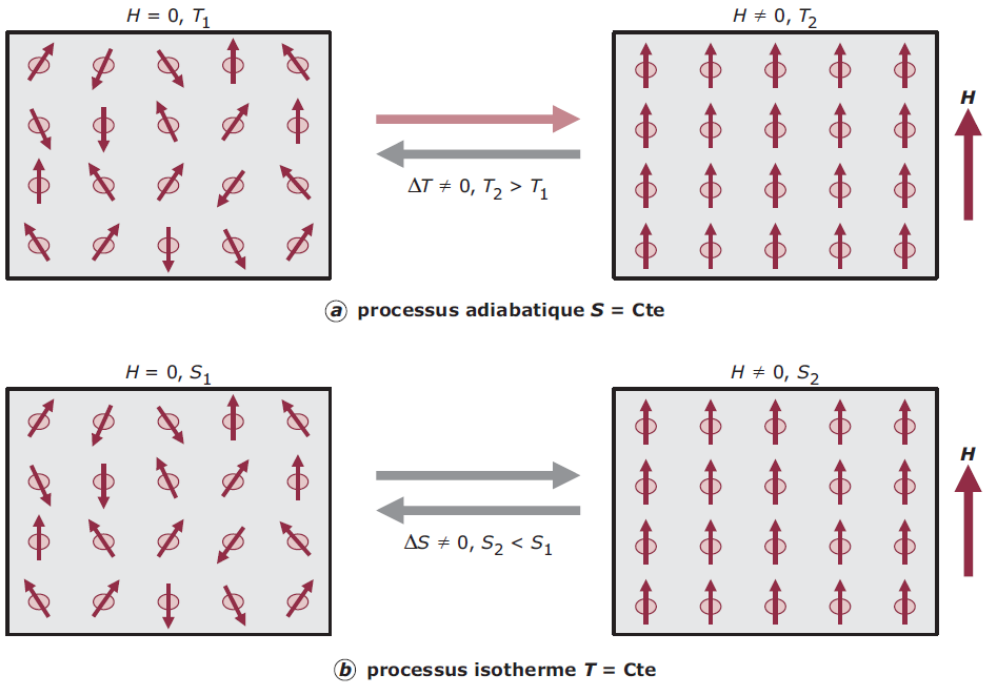


Figure 1.1 – Représentation schématique de l'orientation des *spin* atomiques dans un matériau lors de l'application d'un champ magnétique, de façon adiabatique ou isotherme [Fruchart et Gignoux, 2014]

cette mise en ordre. L'entropie totale du système restant constante, il faut qu'une autre composante contrebalance la diminution de l'entropie magnétique : c'est l'entropie thermique, liée à l'agitation du réseau atomique et à celle des électrons. Cette augmentation de l'entropie thermique se traduit par une augmentation de la température du système ($T_2 > T_1$). La transformation étant réversible, le retrait adiabatique du champ magnétique va conduire cette fois à une diminution de la température.

— Figure 1.1b : En considérant un processus isotherme (*i.e.* la température du système est constante, grâce, par exemple, à un échange thermique continu au cours de la transformation avec un thermostat, permettant de maintenir la température du système constante), la composante thermique de l'entropie ne varie pas. Sous l'alignement des spins, l'entropie magnétique va diminuer et donc entrainer une diminution de l'entropie totale du système ($S_2 < S_1$). Encore une fois le retrait du champ magnétique aura un effet contraire.

Les grandeurs caractéristiques de l'intensité de l'effet magnétocalorique

Comme évoqué avec l'illustration précédente (figure 1.1) il existe deux processus d'application de champ magnétique variable donnant lieu à un couplage entre la température et l'aimantation du système. Les deux grandeurs qui peuvent rendre compte de l'intensité de l'EMC sont :

— la variation de la température lors d'une variation adiabatique du champ appliqué :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T_{mat}, 0 \rightarrow H_{max})$$

avec T_{mat} la température du matériau et H_{max} le champ maximum de l'aimantation. ΔT_{ad} s'exprime en ℃ ou K [1].

— et la variation d'entropie lors d'une variation isotherme du champ magnétique appliqué

$$\Delta S_{\text{isoth}}(T_{mat}, 0 \rightarrow H_{max})$$

qui est une grandeur extensive. Expérimentalement, nous mesurons aisément la grandeur spécifique :

$$\Delta s_{\text{isoth}}(T_{mat}, 0 \rightarrow H_{max})$$

qui correspond à la variation d'entropie massique, volumique ou même molaire. Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [2]. Elle est la grandeur que nous avons utilisé pour caractériser les matériaux au cours de ces travaux de recherche.

La figure 1.2a présente les deux grandeurs caractéristiques dans le contexte d'un diagramme température-entropie. Ce diagramme est important pour la représentation des systèmes de conversion d'énergie dans l'approche de la thermodynamique de l'équilibre. Les cycles thermodynamiques d'Ericsson, de Brayton, de Stirling et de Carnot [3] reposent en effet sur des transformations adiabatiques réversibles (ΔT_{ad}) ou isothermes (ΔS_{isoth}) :

— Le cycle d'Ericsson (figure 1.2b) repose sur deux transformations isothermes (ΔS_{isoth}), entourées de deux « isochamps » permettant de clore le cycle.

— Le cycle de Brayton (figure 1.2c) est composé de deux transformations adiabatiques réversibles (ΔT_{ad}) et de deux « isochamps ».

— Le cycle de Stirling est proche de celui d'Ericsson, s'appuyant aussi sur deux transformations isothermes, mais il supposerait de travailler avec des « isoaimantations » plutôt qu'avec des « isochamps ». Maintenir une aimantation constante dans le matériau est bien moins aisé à réaliser que le maintien d'un champ magnétique appliqué constant.

— Le cycle de Carnot est rectangulaire dans le diagramme entropie-température [4].

1. ℃ et K sont des unités équivalentes dans le cas d'une différence de température

2. La connaissance des masses volumique et molaire du composé permet de facilement convertir $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ en $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3. Les quatres cycles cités sont les plus simples et les plus largement employés. Nous les connaissons dans le cas des systèmes compression-décompression, par analogie nous les redéfinissons ici, exploitant l'EMC.

4. Le cycle de Carnot est constitué de deux transformations isentropiques entourées de deux transformations isothermes.

Ce cycle est très difficile à piloter. Il fait intervenir quatre valeurs de champ magnétique différentes, comme illustré par la figure 1.2d.

1.1.2 Performance d'un matériau magnétocalorique

Nature des transitions de phase magnétiques

Il existe deux natures différentes de transition magnétique, qui se différencient nettement par l'évolution de l'aimantation avec la température. Les transitions du premier ordre qui ont lieu sur une plage de température très réduite, avec un profil abrupt de l'aimantation et les transitions du second ordre présentant une variation moins nette et plus étalée en température. Les figures 1.3 récapitulent les différences en terme de profil des courbes isothermes (1.3a et 1.3b), isochamps (1.3c et 1.3d) et de Δs_{isoth} (1.3e et 1.3f). De même la figure 1.4 illustre l'évolution de la variation d'aimantation entre deux isochamps, très différente selon le type de transition magnétique.
Comme caractéristique il faut noter qu'un matériau du premier ordre voit sa température de T_C s'élever avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. D'un autre côté, pour un matériau du second ordre la T_C reste identique, mais la transition tend à s'étaler. $\Delta s_{\text{isoth}}^{\text{max}}$ sera plus important dans le cas d'une transition du premier ordre et le pic d'entropie magnétique, entourant la T_C, sera moins large. C'est dans cette situation que l'on retrouve les matériaux dit à EMC géant (par exemple le composé $La(Fe,Si)_{13}$), avec des Δs_{isoth} dépassant la centaine de millijoule par kelvin et par centimètre cube de matériau. La figure 1.5 donne des exemples d'évolution de l'aimantation à champ constant et de Δs_{isoth} en fonction de la température pour des matériaux du premier et du second ordre.

Il faut souligner que la trop grande rapidité des transformations entraine l'irréversibilité des phénomènes. Ceci nous extrait du cadre théorique des raisonnements permettant d'aboutir aux équations des grandeurs caractéristiques [5].
Pour les matériaux à transition du premier ordre, les évaluations des grandeurs caractéristiques peuvent conduire à de fortes surestimations de Δs_{isoth}. Caron et collab. [2009] préconisent un protocole de mesure particulier : les variations isothermes du champ magnétique, faisant partie du protocole habituel pour la mesure de Δs_{isoth} (voir section 2.3), sont entrecoupées de passage sous champ magnétique nul et au delà de la T_C du matériau.
De même, les matériaux à transition du premier ordre présentent quelques inconvénients techniques : des effets d'hystérésis magnétiques, des modifications structurales qui accompagnent la transition (à l'origine de vieillissement précoce du matériau), des discontinuités de certaines grandeurs thermodynamiques, comme par exemple le vo-

5. Pour plus de détail sur les équations des grandeurs caractéristiques Δs_{isoth} et ΔT_{ad} voir l'annexe B (équations (1.1) et (1.2)).

lume (ce qui est un élément particulièrement gênant pour la mise en forme !).
Ces phénomènes pénalisant ne sont pas présents dans le cas des transitions magnétiques du second ordre. Les maximums des pics de Δs_{isoth} et de ΔT_{ad} sont en général plus faibles, mais plus étalés.

Expression de la variation isotherme d'entropie

L'expression fondamentale exploitée dans ce travail de thèse est celle de Δs_{isoth} :

$$\Delta s_{\text{isoth}}(T, 0 \rightarrow H_{max}) = \int_0^{H_{max}} \left(\left. \frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T} \right|_{P,H} (T, H) \right) \mathrm{d}H \tag{1.1}$$

La seconde grandeur caractéristique de l'EMC, c'est à dire ΔT_{ad}, s'exprime selon l'équation :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, 0 \rightarrow H_{max}) = -\mu_0 \int_0^{H_{max}} \left[\frac{T}{c_H(T, H)} \left(\left. \frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T} \right|_{H} (T, H) \right) \right] \mathrm{d}H \tag{1.2}$$

T et H sont respectivement la température et le champ magnétique appliqué, $M_{/\!/}$ est l'aimantation projetée sur la direction de H et c_H est la capacité calorifique du matériau sous un champ magnétique constant. Ces formules sont démontrées dans l'annexe B.

Maximum de l'intensité de l'effet magnétocalorique en fonction de la température

Le changement de phase magnétique est crucial pour l'application de l'effet magnétocalorique. C'est en effet autour de la transition magnétique que se crée la variation d'aimantation la plus importante, le terme $\left. \frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T} \right|_H$ est donc maximum au voisinage de la T_C. Dans les expressions de Δs_{isoth} (1.1) et ΔT_{ad} (1.2) ce dernier terme apparaît « sous l'intégrale » ce qui traduit un comportement similaire des deux grandeurs citées. Autrement dit l'intensité de l'EMC sera maximum aux alentours de la température de Curie du matériau.

Critères de classification du pouvoir de conversion magnétocalorique

Après près de cent ans d'étude des propriétés magnétocaloriques des matériaux, il n'existe pas de base de données permettant de rechercher et comparer spécifiquement les propriétés magnétocaloriques (EMC, T_C...) des matériaux. Des publications, telles que celles de Gschneidner Jr. et collab. [2005] ou Lyubina [2017], reviennent sur les familles de composés les plus prometteuses pour la réfrigération magnétocalorique à température ambiante et tentent de comparer les intensité d'EMC. Ce travail est complexe pour deux raisons principales :

— La propriété la plus facilement et largement mesurée est Δs_{isoth}, qui peut s'exprimer en différentes unités ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) rencontrées de façon égale à travers la littérature. Du point de vue ingénierie, le

plus utile est le pouvoir magnétocalorique par unité de volume, la préférence sera portée dans ce document sur l'unité : $\mathrm{mJ} \cdot \mathrm{cm}^{-3} \cdot \mathrm{K}^{-1}$. La conversion reste tout de même simple lorsque l'on a facilement accès aux masses volumique et molaire des composés.

— Le plus gros problème est que l'EMC se comprend relativement à une variation de champ magnétique. Ainsi il est nécessaire d'attacher cette variation à la valeur de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ ou de ΔT_{ad}, habitude pas forcément répandue dans la littérature. On veillera dans ce document à exprimer les variations d'entropie relativement au champ magnétique maximum.

En terme d'ingénierie des systèmes de conversion, la définition de l'intensité de l'EMC par un simple maximum de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ ou ΔT_{ad} n'est pas suffisante pour rendre compte de l'efficacité d'un matériau lors de son utilisation dans un cycle thermodynamique. Des critères de classification du pouvoir de conversion magnétocalorique ont été introduits (voir annexe C).

Conclusion

Les critères à prendre en compte pour dresser le cahier des charges du matériau magnétocalorique idéal pour notre application de conversion de chaleur sont :

— La température de Curie dans la plage de température visée pour l'application (dans notre cas entre 50 °C et 150 °C).

— L'intensité de l'effet magnétocalorique la plus importante possible (valeurs maximales de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ ou ΔT_{ad}).

— L'étalement du pic d'intensité de l'effet magnétocalorique.

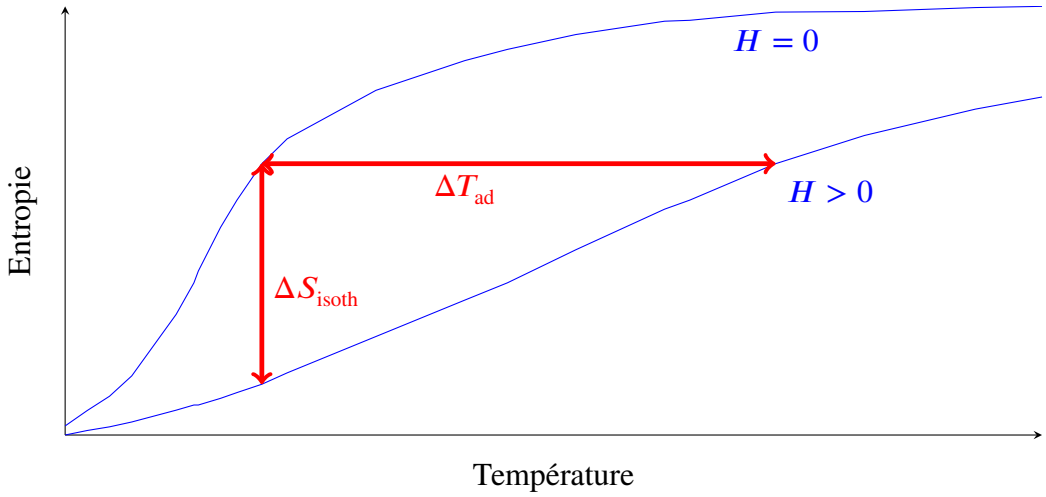
— La facilité de la synthèse et stabilité dans le temps du matériau.

— La facilité de la mise en forme (et de la densification).

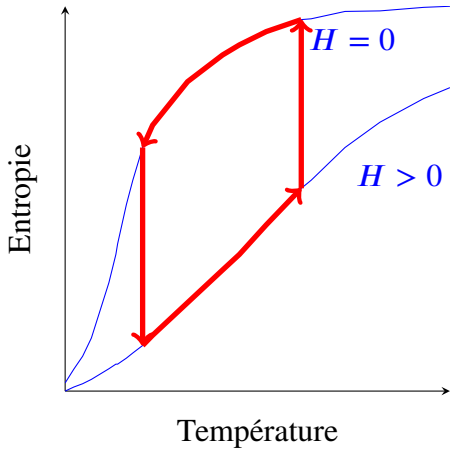
— La stabilité du matériau aux cycles thermique et d'aimantation.

— Le prix du matériau.

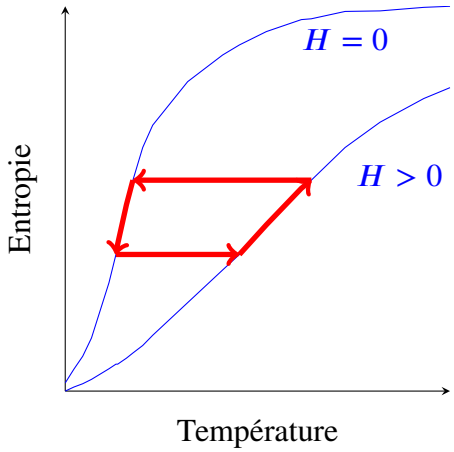
— Les propriétés thermiques du matériau (diffusivité thermique et capacité thermique).



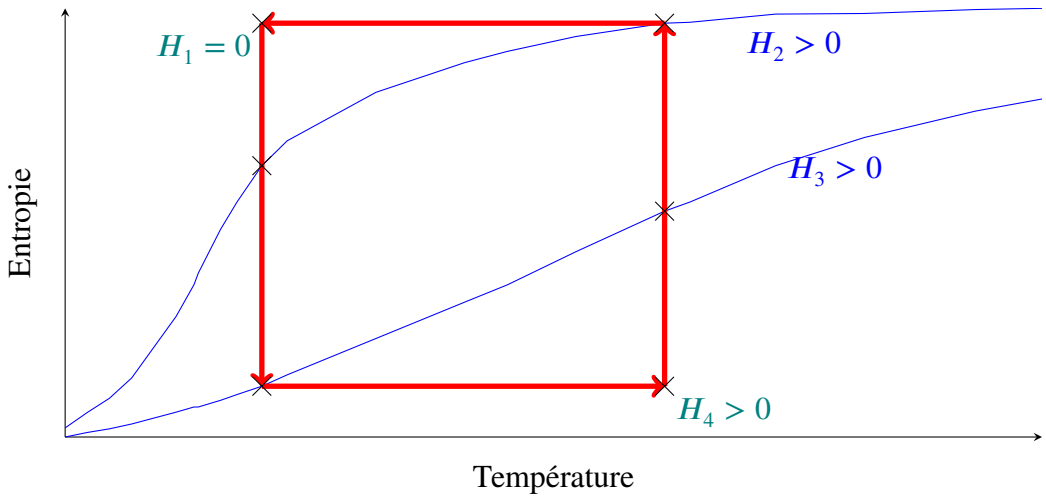
(a) Représentation schématique de deux « isochamps »



(b) Cycle d'Ericsson magnétique

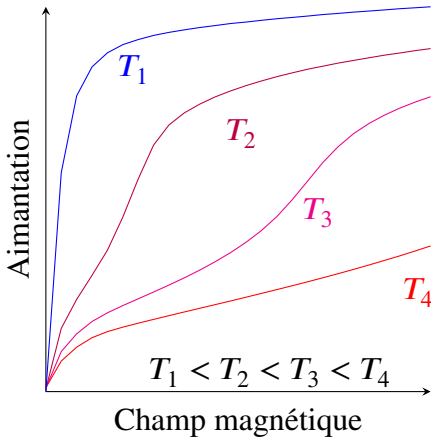


(c) Cycle de Brayton magnétique

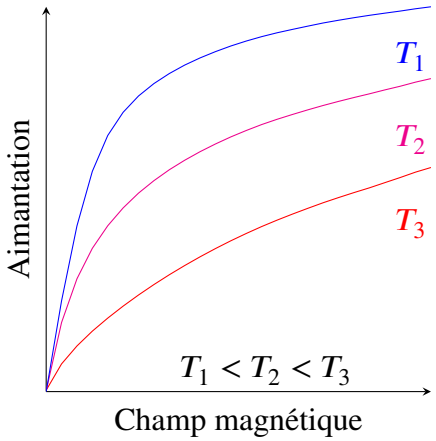


(d) Cycle de Carnot magnétique

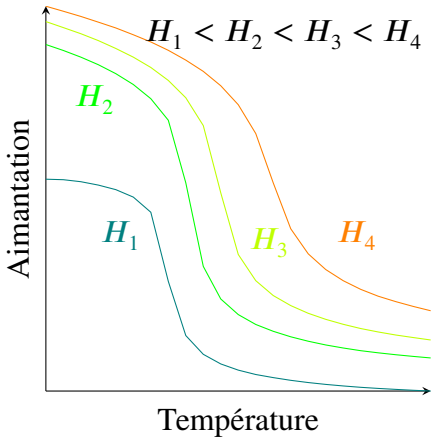
Figure 1.2 – Représentation schématique du diagramme température entropie associé aux cycles magnétiques (thermodynamiques) moteurs.



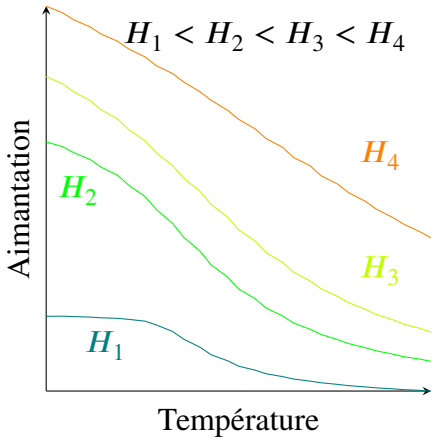
(a) Isothermes pour une transition magnétique du premier ordre



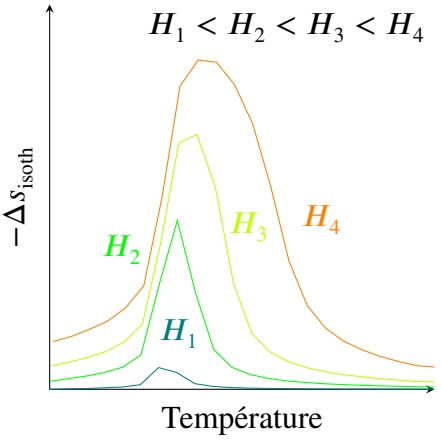
(b) Isothermes pour une transition magnétique du second ordre



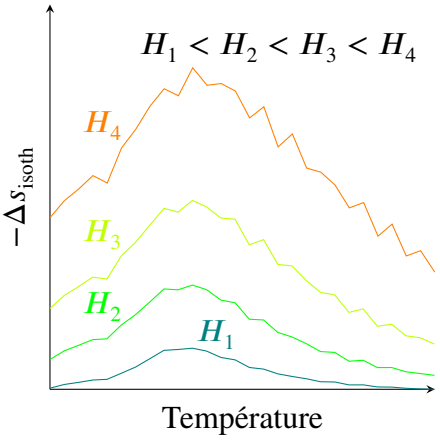
(c) Isochamps pour une transition magnétique du premier ordre



(d) Isochamps pour une transition magnétique du second ordre

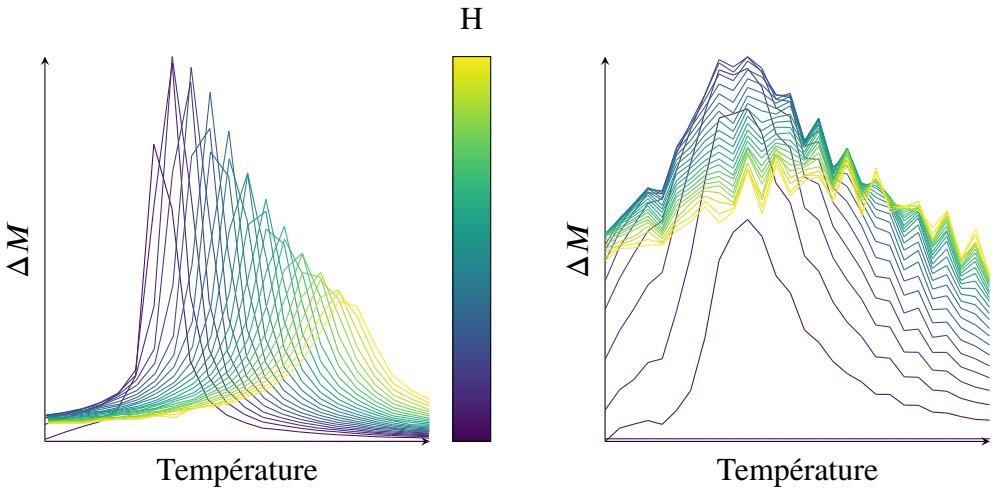


(e) Variation d'entropie magnétique pour une transition magnétique du premier ordre



(f) Variation d'entropie magnétique pour une transition magnétique du second ordre

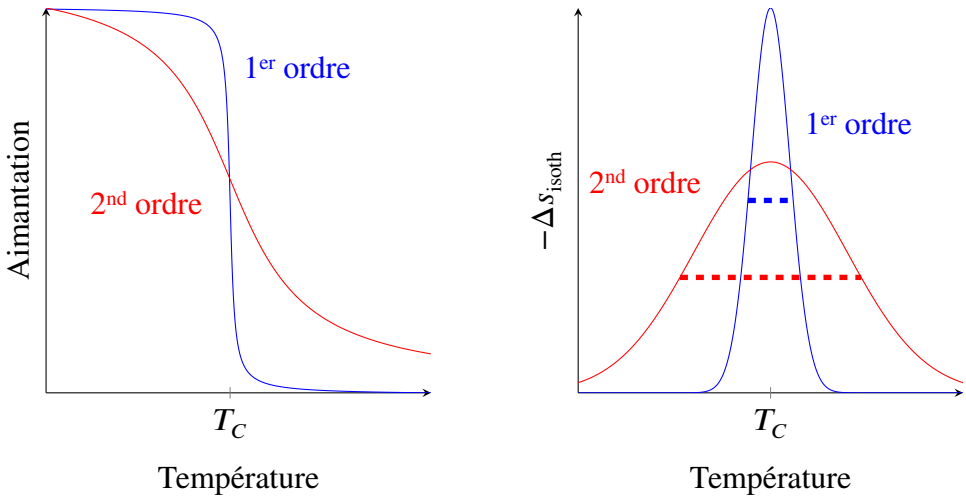
Figure 1.3 – Exemples de mesures réalisées sur un matériau avec une transition magnétique du premier ordre (figures 1.3a, 1.3c et 1.3e) et un matériau avec une transition magnétique du second ordre (figures 1.3b, 1.3d et 1.3f)



(a) ΔM pour un composé du 1er ordre

(b) ΔM pour un composé du 2nd ordre

Figure 1.4 – Comparaison des évolutions de $\Delta M(T_{moy}, H) = M(T_1, H) - M(T_2, H)$ avec $T_{moy} = (T_2 + T_1)/2$ et $T_2 > T_1$. C'est en fait l'évolution, à champ magnétique constant, de la variation d'aimantation entre deux isothermes.



(a) Profil schématique de l'aimantation en fonction de la température

(b) Profil schématique de la variation d'entropie magnétique : en pointillé la largeur à mi-hauteur (δ_{FWHM})

Figure 1.5 – Comparaison des profils d'aimantation et de variation d'entropie magnétique schématiques, entre des matériaux à transition magnétique du premier et du second ordre. La température de transition magnétique du matériau, ou température de Curie (T_C), correspond au maximum de la pente de l'aimantation par rapport à la température et au maximum du pic d'entropie

1.2 La conversion thermomagnétique de la chaleur

L'effet magnétocalorique est déjà largement exploité pour la revalorisation de la chaleur [6], particulièrement dans le domaine de la réfrigération, comme nous le présentons en annexe C. Ce travail de thèse se focalise sur la conversion de chaleur en énergie mécanique ou électrique et particulièrement sur les matériaux magnétocaloriques (MMC) pouvant être exploités. Il est important de s'inspirer des très nombreux travaux réalisés sur l'effet magnétocalorique dans les autres domaines.

1.2.1 Une idée... pas toute neuve !

Les premiers brevets exploitant l'effet « thermomagnétique »

La conversion de chaleur par effet magnétocalorique n'est pas nouvelle. Des travaux datant de la fin du XIX$^{\text{ème}}$ siècle (donc avant la découverte expérimentale de l'EMC !) avaient déjà montré le potentiel du couplage entre l'aimantation d'un matériau et sa température (Smith [2013] cite des articles de J. Stefan, T. Edison et N. Tesla). Avant même la compréhension théorique poussée de l'effet magnétocalorique, ces expérimentateurs de génie avaient réalisé des prototypes exploitant la chute d'aimantation lors de l'augmentation de la température (et donc l'« affaiblissement » des forces d'interaction) des matériaux ferromagnétiques, en particulier au delà de leur température de Curie.
Ces travaux exploitent en fait directement le couplage entre l'aimantation et la température, notamment autour de la T_C. Les brevets déposés à l'époque [Edison, 1889a,b ; Tesla, 1889] font référence à un effet « thermomagnétique » ou « pyromagnétique ».

Limitation des premiers prototypes

Les expériences et prototypes de l'époque étaient réalisés avec les matériaux connus alors, le fer en premier. Ceci limita rapidement l'efficacité des moteurs pyromagnétiques et thermomagnétiques, qui ne furent pas en mesure d'être compétitifs face aux alternatives thermiques.
L'idée des générateurs « thermomagnétiques » n'est tout de même jamais abandonnée et quelques travaux tentent d'évaluer des efficacités théoriques. Une étude remarquable est celle de Brillouin et Iskenderian [1948] qui reprennent des éléments d'électromagnétisme et de thermodynamique pour développer les équations permettant de prévoir l'efficacité de ces systèmes. L'aspect de la réalisation n'est par contre pas évoqué. Les conclusions de l'époque sur les moteurs « thermomagnétiques » étaient peu enthousiasmantes, avec des efficacités allant de 0,57 % [Elliott, 1959] à seulement 10^{-3} % [Stauss, 1959]. Les matériaux envisagés alors étaient, pour leurs propriétés magnétocaloriques,

6. La revalorisation de la chaleur sous entend l'extraction de celle-ci (donc le refroidissement) ou la fourniture (pompe à chaleur).

principalement le fer et le gadolinium et comme aimants permanents, les alliages AlNiCo ou CuNiFe [Elliott, 1959].
Les travaux et publications du XX^{ème} siècle [Brillouin et Iskenderian, 1948 ; Elliott, 1959 ; Stauss, 1959] essaient d'améliorer l'efficacité de tels moteurs. Les approches des systèmes se tournent peu à peu vers la thermodynamique de l'équilibre. Solomon [1988] propose d'améliorer la performance des « cycles thermomagnétiques » par un cycle magnétique en plus du cycle thermique. Kirol et Mills [1984] ont réalisé des analyses numériques de ces cycles avec une régénération thermique. L'appellation « thermomagnétique » semble donc s'être imposée.
Les premières références à la famille de composés inter-métalliques $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, qui est une série centrale de nos travaux, sont relevées dans les études de Solomon [1989].

Un regain d'intérêt actuel

L'utilisation des matériaux ferromagnétiques autour de leur température de Curie pour convertir la chaleur en électricité revient au goût du jour. Elle est stimulée par l'amélioration de la qualité des aimants en termes de rémanence et cœrcivité, la découverte de nouveaux matériaux avec de fort EMC et des T_C ajustables... Elle est aussi et surtout fortement motivée par la recherche de techniques viables de conversion pour les rejets thermiques (chaleur « fatale ») de « basse énergie » (entre 50 °C et 150 °C) [U.S. Department of Energy, 2008].
Les travaux actuels restaurent les concepts développés au milieu du XX^{ème} siècle et en étudient la faisabilité. On rencontre des publications théoriques de simulation [Egolf et collab., 2009 ; Vuarnoz et collab., 2012], le développement de prototypes dans des laboratoires de par le monde [Christiaanse et Brück, 2014 ; Takahashi et collab., 2006] et même l'émergence de la *start-up* Swiss Blue Energy, qui prétend pouvoir s'attaquer au marché de la conversion avec un prototype viable et efficace. Nous allons maintenant présenter les deux principaux systèmes pour la conversion magnétique de chaleur.

Conversion « thermomagnétique » ou « magnétocalorique » ?

Comme on l'a vu, les premiers brevets de T. Edison et N. Tesla, parlaient de moteurs « thermomagnétiques » ou « pyromagnétiques ». Ces termes font directement référence à la **conversion d'énergie thermique en énergie magnétique** en exploitant le comportement magnétique des matériaux ferromagnétiques, sous champ et en fonction de la température.
Il faut souligner que [7], au cours du XX^{ème}siècle, se sont aussi développées les applications « magnétocaloriques » pour la réfrigération, particulièrement pour les très basses

7. le lecteur pourra se référer à l'annexe C

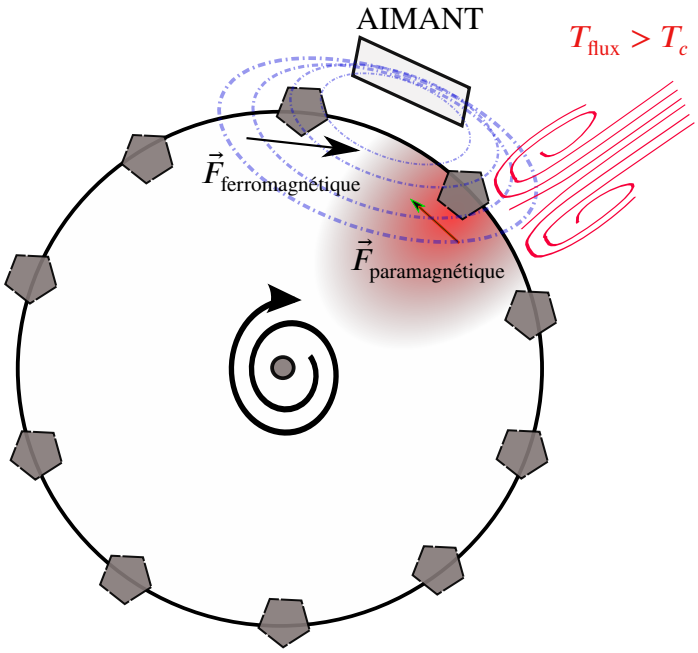
températures. Le terme « magnétocalorique » est employé car ces technologies réalisent une **conversion d'énergie magnétique en énergie thermique** en exploitant directement ΔT_{ad}.
Finalement, la distinction entre « thermomagnétique » et « magnétocalorique » n'est plus évidente dans la littérature spécialisée [Dung et collab., 2011 ; Vuarnoz et collab., 2012]. L'analyse thermodynamique simplifiée de systèmes de revalorisation de la chaleur (réfrigérateur et pompes à chaleur) et de moteurs, passe en effet par le modèle commun des machines dithermes. De plus il est évident que des bonnes propriétés « magnétocaloriques » aboutissent à de bonnes propriétés « thermomagnétique » et réciproquement.
Nous emploierons dans ce document ces deux termes : lors de l'étude des matériaux nous parlerons des propriétés « magnétocaloriques » de ceux-ci et lorsque nous évoquerons des calculs d'énergie récupérable ou d'efficacité, nous préférerons le terme « thermomagnétique », en cohérence avec la problématique de ce travail de thèse.

1.2.2 Les principes de conversion thermomagnétique de la chaleur

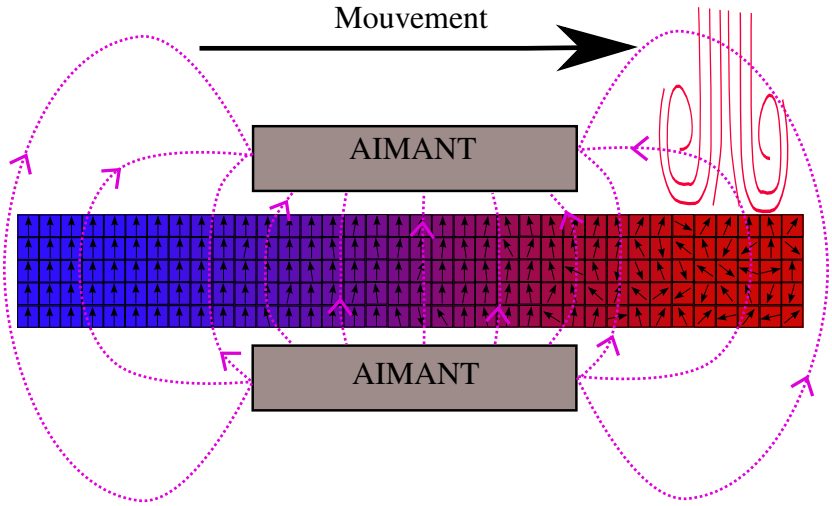
Deux principaux types de système de conversion sont à distinguer. Ils exploitent tous deux la variation d'aimantation du matériau sous champ en fonction de la température. La variation maximale de l'aimantation sera bien sûr autour de la T_C du matériau.

Le système « dynamique »

Le premier système, que nous nommerons « système dynamique », repose sur la rotation d'une roue, sur le pourtour de laquelle est disposé le matériau magnétocalorique (MMC) (principe de la roue de Curie). Un ou des aimants positionnés de façon discontinue sont placés en périphérie de la roue, de façon à ne pas la toucher, mais à être en interaction avec le MMC. La figure 1.6a schématise le montage.
Autour du ou des aimants, un jeu de flux thermiques va permettre de faire passer la température du matériau magnétocalorique de part et d'autre de sa T_C. Le profil de la température dans le matériau doit être asymétrique de façon à être au dessus de la T_C d'un côté de l'aimant et en dessous de l'autre côté (figure 1.6b).
Cette dissymétrie du profil de température va se répercuter sur les forces d'interaction entre l'aimant et le matériau, donnant lieu à une résultante non nulle qui va entraîner le mouvement. Ce dernier aura lieu, pour un matériau ferromagnétique, des températures froides vers les températures chaudes.
La conversion de chaleur s'effectue donc indirectement par création d'une énergie mécanique, qui pourra être exploitée par un alternateur par exemple.



(a) Disposition discontinue de matériaux magnétocaloriques en périphérie de la roue de Curie



(b) Vue en coupe du film magnétocalorique en périphérie de la roue de Curie

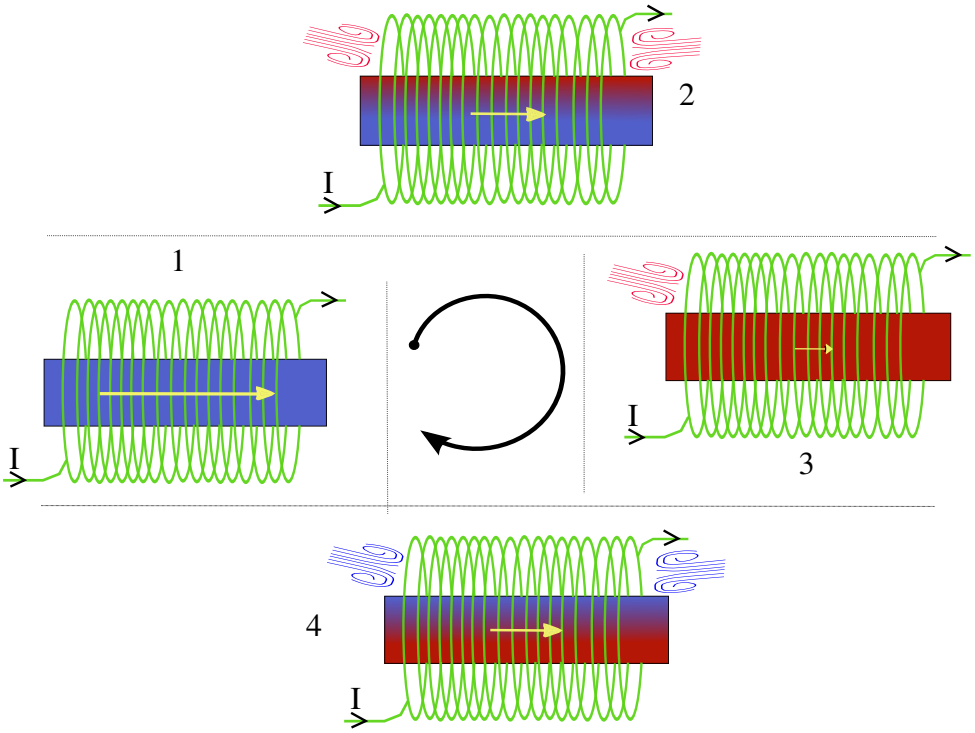
Figure 1.6 – Représentation schématique de la roue de Curie

Le système « statique »

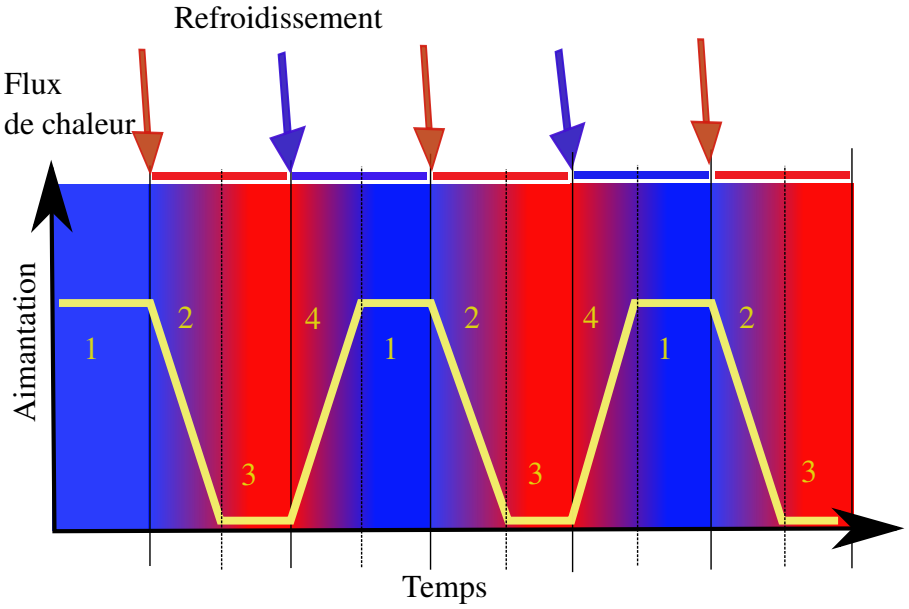
Le second système est dit « statique », il n'implique en effet aucun mouvement de la part du matériau magnétocalorique (MMC). Ce dernier est disposé à l'intérieur d'un bobinage, zone où un champ magnétique est créé. Un jeu de flux thermiques va faire varier la température du matériau au dessous et en dessus de sa T_C. La figure 1.7b schématise le montage et illustre les oscillations thermiques subies par le matériau. De façon moins primordiale on pourra aussi faire varier le champ magnétique appliqué.
Le cycle thermique autour de la température de Curie, accompagné par l'application d'un champ magnétique extérieur, va entrainer une variation de l'aimantation $\vec{M}$ du matériau et donc de l'induction magnétique résultante $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$ tel que sur la figure 1.7b. La variation de $\vec{B}$ va induire dans le bobinage un courant généré par une force électromotrice magnéto-induite selon la loi de Lenz-Faraday :

$$e = -N\frac{d\Phi_B}{dt} \tag{1.3}$$

où Φ_B est le flux magnétique traversant une unique spire de la bobine et N le nombre de spires. La conversion est donc dans ce cas directe, de chaleur en énergie électrique.



(a) Schéma de la géométrie du système statique : le matériau magnétocalorique est situé dans une bobine (enroulement vert) et un champ est appliqué (induit par le courant parcourant la bobine). La flèche jaune représente l'aimantation du matériau. En partant d'une température inférieure à sa T_C (1), le matériau subit un réchauffement (2) jusqu'à être de façon homogène au dessus de sa T_C (3) puis est refroidi (4) pour revenir à l'état initial (1).



(b) Évolution schématique de l'aimantation du matériau magnétocalorique en fonction du temps dans le système statique. Les différentes phases de refroidissement et de chauffage sont représentées par les flèches supérieures. La couleur d'arrière plan du tracé représente l'évolution de la température du matériau en fonction du temps.

Figure 1.7 – Représentation schématique du système statique de récupération de chaleur

1.2.3 Importance de la thermique et de la mise en forme

Constante de temps thermique

Dans le cas de la récupération de chaleur, un changement rapide d'aimantation du matériau à H constant (variation en fonction de T) est encore une fois gage d'un bon matériau. Le durée de la variation de température du matériau doit donc être la plus courte possible.
Les principales publications à propos de la conversion magnétocalorique de la chaleur se posent la question de l'évolution de la température dans le matériau. L'approche la plus simple est de considérer une sollicitation thermique sinusoïdale [Elliott, 1959]. Cette approche met en jeu une constante de temps τ pour thermaliser l'échantillon, proportionnelle à la capacité thermique et à l'inverse de la conductivité thermique.
Pour revenir sur le cahier des charges proposé dans la partie 1.1.2, on comprend qu'il est nécessaire pour le matériau d'avoir **de bonnes conductivité et diffusivité thermiques**, assurant une homogénéisation et une variation rapide de sa température (de l'ordre de quelques secondes).

Fluide caloporteur et géométrie du MMC

Dans les différents concepts envisagés dans la littérature, la chaleur est apportée au matériau par un fluide, ce qui amène à considérer un **paramètre convectif**. Il est possible de jouer sur l'efficacité du fluide caloporteur, mais surtout d'optimiser la géométrie du MMC afin d'améliorer les échanges thermiques. Il s'agira de choisir des formes où le rapport surface sur volume est maximal, de façon analogue à ce qui se fait pour un échangeur thermique. Le volume ne devra lui pas être trop faible, car l'effet magnétocalorique (au travers de Δs_{isoth}) est extensif [8] ! La mise en forme est évoquée dans ce chapitre section 1.3.

1.2.4 Efficacité d'un MMC pour la récupération de chaleur

Définition du cycle thermodynamique d'étude

Il est nécessaire de se pencher sur l'efficacité d'un matériau magnétocalorique (MMC) pour la récupération de chaleur. Ceci suppose de définir précisément le cadre de notre étude.
Nous analyserons nos MMC sur un cycle thermodynamique magnétique d'Ericsson, orienté pour la récupération de chaleur. La figure 1.8 représente ce cycle dans le diagramme aimantation-champ magnétique, il est défini par quatre valeurs : les deux champs magnétiques extrêmes (H_{min} et H_{max}) et les deux températures extrémales (T_{min} et T_{max}).

8. L'EMC est sensible à la variation de quantité de matière, Δs_{isoth} est exprimée en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Le moment magnétique du matériau est noté $\vec{\mathfrak{M}}$.

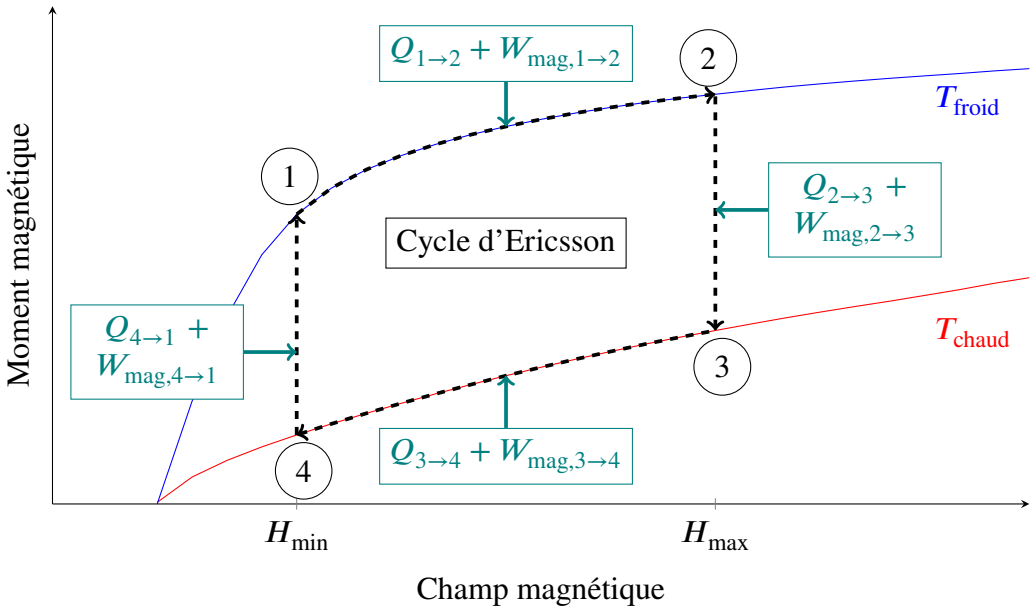


Figure 1.8 – Matériau magnétocalorique au cours d'un cycle d'Ericsson

Les différentes étapes ainsi que les échanges avec l'extérieur du système lors de ce cycle sont :

— $1 \to 2$**, augmentation du champ magnétique (H) appliqué sur le système, dans des conditions isothermes**. Ceci suppose un échange continu avec un thermostat à T_{froid}, pour dissiper l'entropie thermique (S_{th}) issue de l'abaissement de l'entropie magnétique (S_{mag}). $Q_{1\to2}$ correspond à l'échange thermique avec le thermostat et $W_{\text{mag},1\to2}$ le travail magnétique apporté au système, positif puisque H augmente.

$$Q_{1\to2} = T_{\text{froid}} \times \Delta S_{\text{isoth}}(T_{\text{froid}}, H_{\text{min}} \to H_{\text{max}})$$

et

$$\begin{aligned} W_{\text{mag},1\to2} &= -\int_1^2 \vec{\mathfrak{M}}(T_{\text{froid}}, \vec{H})\mathrm{d}\vec{B} \\ &= -\mu_0 \int_{\vec{H_{\text{min}}}}^{\vec{H_{\text{max}}}} \vec{\mathfrak{M}}(T_{\text{froid}}, \vec{H})\mathrm{d}\vec{H} - \tfrac{1}{2}\mu_0[\vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{froid}}, \vec{H_{\text{max}}}) - \vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{froid}}, \vec{H_{\text{min}}})] \end{aligned}$$

— $2 \to 3$**, augmentation de la température sous H constant et égale à H_{max}.** $Q_{2\to3}$ correspond à la chaleur apportée au système pour élever sa température de T_{froid} à T_{chaud}.

$$Q_{2\to3} = \int_{T_{\text{froid}}}^{T_{\text{chaud}}} C_{H_{\text{max}}}(T)\mathrm{d}T$$

et

$$\begin{aligned} W_{\text{mag},2\to3} &= -\int_2^3 \vec{\mathfrak{M}}(T, \vec{H_{\text{max}}})\mathrm{d}\vec{B} = -\mu_0 \int_2^3 \vec{\mathfrak{M}}(T, \vec{H_{\text{max}}})\mathrm{d}\vec{M} \\ &= -\tfrac{1}{2}\mu_0[\vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{chaud}}, \vec{H_{\text{max}}}) - \vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{froid}}, \vec{H_{\text{max}}})] \end{aligned}$$

— $3 \to 4$**, diminution isotherme de** H. $Q_{3\to4}$ correspond à l'échange thermique avec un second thermostat à T_{chaud} (apport de S_{th} nécessaire suite à l'augmentation de S_{mag}) et $W_{\text{mag},3\to4}$ le travail magnétique apporté au système, négatif cette fois-ci.

$$Q_{3\to4} = -T_{\text{chaud}} \times \Delta S_{\text{isoth}}(T_{\text{chaud}}, H_{\text{min}} \to H_{\text{max}})$$

et

$$\begin{aligned} W_{\text{mag},3\to4} &= -\int_3^4 \vec{\mathfrak{M}}(T_{\text{chaud}}, \vec{B})\mathrm{d}\vec{B} \\ &= -\mu_0 \int_{\vec{H_{\text{max}}}}^{\vec{H_{\text{min}}}} \vec{\mathfrak{M}}(T_{\text{chaud}}, \vec{H})\mathrm{d}\vec{H} - \tfrac{1}{2}\mu_0[\vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{chaud}}, \vec{H_{\text{min}}}) - \vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{chaud}}, \vec{H_{\text{max}}})] \end{aligned}$$

— $4 \to 1$**, refroidissement du système sous** H **constant et égale à** H_{min}. $Q_{4\to1}$ est donc négatif.

$$Q_{4\to1} = -\int_{T_{\text{froid}}}^{T_{\text{chaud}}} C_{H_{\text{min}}}(T)\mathrm{d}T$$

et

$$\begin{aligned} W_{\text{mag},4\to1} &= -\int_4^1 \vec{\mathfrak{M}}(T, \vec{H_{\text{min}}})\mathrm{d}\vec{B} = -\mu_0 \int_4^1 \vec{\mathfrak{M}}(T, \vec{H_{\text{min}}})\mathrm{d}\vec{M} \\ &= -\tfrac{1}{2}\mu_0[\vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{froid}}, \vec{H_{\text{min}}}) - \vec{\mathfrak{M}}^2(T_{\text{chaud}}, \vec{H_{\text{min}}})] \end{aligned}$$

Il faut souligner qu'il serait possible d'appliquer à ce cycle une régénération de chaleur afin d'augmenter son efficacité. Le cycle considéré ici est réalisé **dans les conditions les plus défavorables**.

Travail magnétique récupérable

L'analyse précédente permet de conclure sur le travail magnétique récupérable au cours d'un cycle d'Ericsson, que nous nommerons en cohérence avec la littérature : énergie thermomagnétique. Cette énergie sera exprimée par unité de volume de MMC, nous la notons donc e_{TM}.

Remonter à l'expression de e_{TM} nécessite juste de se rappeler que nous travaillons sur un cycle, ce qui assure $\oint \vec{M}\mathrm{d}\vec{M} = 0$. Ainsi, avec ρ la masse volumique du MMC :

$$e_{\text{TM}} = \rho \oint \vec{M}\mathrm{d}\vec{B} = \rho\, \mu_0 \oint \vec{M}\mathrm{d}\vec{H} \tag{1.4}$$

Géométriquement, e_{TM} est donc proportionnelle à l'aire définie par le cycle de la figure 1.8 (voir également la section 2.3.4). Ce développement permet donc de retrouver l'expression proposée dans la littérature [Hsu et collab., 2011 ; Solomon, 1991 ; Stauss,

1959].

Travail magnétique à partir de Δs_{isoth}

L'énergie thermomagnétique (e_{TM}) peut aussi s'exprimer en fonction de Δs_{isoth}. En effet, en considérant comme système le MMC, un potentiel thermodynamique est (voir annexe B) :

$$d\phi = -sdT - \mu_0 \vec{M} d\vec{H} \tag{1.5}$$

Sur le cycle d'Ericsson, défini figure 1.8, on retrouve :

$$\oint sdT = -\mu_0 \oint \vec{M} d\vec{H} = e_{\text{TM}} \tag{1.6}$$

L'aire du cycle d'Ericsson dans le diagramme entropie-température (voir la figure 1.9) n'est autre que la valeur de Δs_{isoth} balayant le diagramme de T_{froid} à T_{chaud}, c'est à dire :

$$e_{\text{TM}} = \oint sdT = \int_{T_{\text{froid}}}^{T_{\text{chaud}}} \Delta s_{\text{isoth}}(T, \mu_0 \Delta H) \mathrm{d}T \tag{1.7}$$

Cette expression permet de facilement retrouver e_{TM} une fois Δs_{isoth} connue.

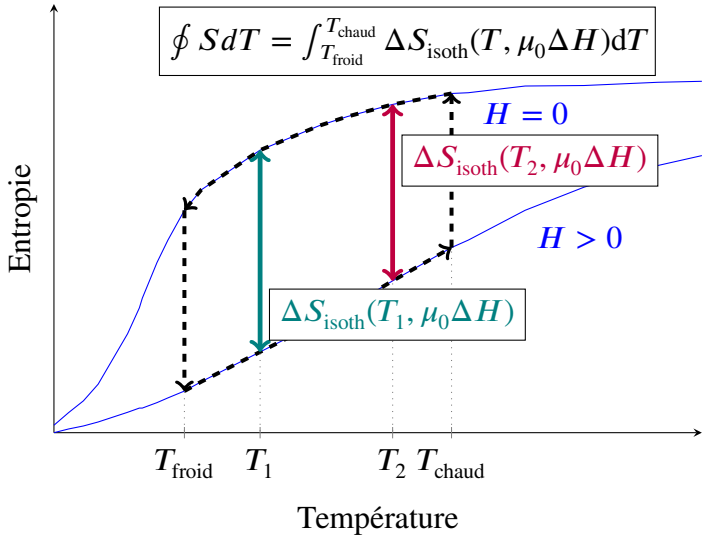


Figure 1.9 – Schéma représentant un cycle d'Ericsson dans le diagramme entropie-température construit sur deux « isochamps ». L'aire du cycle est égale à la valeur de ΔS_{isoth} balayant le diagramme de T_{froid} à T_{chaud}.

Efficacité du cycle au sens du premier et du second principe

Nous arrivons finalement à l'efficacité η_I du cycle, au sens du premier principe. D'après l'analyse des échanges du système avec l'extérieur lors des quatre transformations, nous pouvons dire que l'énergie récupérée est e_{TM}. D'un autre côté, il a fallu

fournir au système les chaleurs $Q_{2\to3}$ et $Q_{3\to4}$. Ainsi :

$$\eta_I = \frac{(e_{\mathrm{TM}} \times V_{\mathrm{MMC}})}{Q_{2\to3} + Q_{3\to4}} = \frac{e_{\mathrm{TM}}}{q_{2\to3} + q_{3\to4}} \tag{1.8}$$

où V_{MMC} est le volume du matériau magnétocalorique et la chaleur volumique est noté q. On a donc :

$$\eta_I = \frac{\mu_0 \oint \vec{M} \mathrm{d}\vec{H}}{\int_{T_{\mathrm{froid}}}^{T_{\mathrm{chaud}}} c_{H_{\mathrm{max}}}(T)\mathrm{d}T + T_{\mathrm{chaud}} \times \Delta s_{\mathrm{isoth}}(T_{\mathrm{chaud}}, H_{\mathrm{max}} \to H_{\mathrm{min}})} \tag{1.9}$$

Nous faisons l'hypothèse, justifiable au vu des ordres de grandeur des $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ mesurées et des ΔT considérées, que :

$$q_{3\to4} << q_{2\to3}$$

Une expression approximative de η_I est alors :

$$\eta_I \approx \frac{\mu_0 \oint \vec{M} \mathrm{d}\vec{H}}{\int_{T_{\mathrm{froid}}}^{T_{\mathrm{chaud}}} c_{H_{\mathrm{max}}}(T)\mathrm{d}T} \tag{1.10}$$

Nous pouvons définir l'efficacité du cycle selon le second principe (η_{II}), qui correspond au rapport de η_I avec l'efficacité du cycle idéal de Carnot :

$$\eta_{\mathrm{II}} = \frac{\eta_I}{\eta_{\mathrm{Carnot}}} \qquad \text{où :} \qquad \eta_{\mathrm{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{froid}}}{T_{\mathrm{chaud}}}$$

Conclusion

Pour compléter le cahier des charges de la section 1.1.2, dans le contexte de la conversion thermomagnétique de la chaleur, nous pouvons ajouter que, pour maximiser l'efficacité du cycle thermodynamique d'Ericsson magnétique, défini par T_{froid}, T_{chaud}, H_{min} et H_{max}, il est nécessaire que :

- La variation d'aimantation entre l'état ferromagnétique et paramagnétique soit la plus grande possible (maximisation de e_{TM}).
- La plage de température pour le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique doit être la plus faible possible (compromis entre e_{TM} et η_I).
- La diffusivité thermique doit être la plus grande possible (rapidité de parcours du cycle, avec des constantes de temps autour de quelques secondes)...
- ... Et la capacité thermique $C_{H_{\mathrm{max}}}$ la plus faible possible (maximisation de η_I).
- La mise en forme doit permettre de réaliser des géométries intéressantes pour un échange de chaleur le plus efficace possible (rapidité de parcours du cycle et maximisation de V_{MMC}).

1.3 Mise en forme des matériaux

Cette partie est dédiée à un aspect majeur pour la fabrication d'un prototype, la mise en forme des matériaux. En effet, nous avons vu que quelques matériaux ont des propriétés magnétocaloriques intéressantes, il reste que les technologies thermomagnétiques ou magnétocaloriques reposent sur un transfert de chaleur. Il se pose donc naturellement le problème de la forme des matériaux, qui doit être optimisée pour les transferts de chaleur, mais aussi selon les contraintes magnétiques (principalement le volume, le champ démagnétisant et les courants parasites de couplage).
Dans un premier temps nous faisons un compte rendu des géométries des MMC étudiées et réalisées dans la littérature. Dans un second temps nous présentons les technologies de mise en forme pour atteindre ces géométries. Les technologies applicables sont dépendantes des propriétés mécaniques des matériaux. Dans cette étude nous nous sommes penchés sur des composés inter-métalliques qui sont fragiles, nécessitant l'utilisation principalement des techniques de métallurgie des poudres.

1.3.1 Les géométries des matériaux magnétocaloriques pour la conversion d'énergie

Les prototypes principalement développés dans la littérature [Yu et collab., 2010] le sont dans le cadre de la réfrigération magnétique. De nombreuses géométries ont été testées, mais elles peuvent être classées en trois catégories principales, schématisées sur la figure 1.10 :

— Un assemblage de fines plaquettes du MMC séparées les unes des autres.

— Un MMC massif mais traversé par des canaux. Cette géométrie est atteignable soit en réalisant un matériau massif, puis en l'usinant (mécaniquement ou par laser), ce qui pose les problèmes récurrents de l'usinage liés à la chauffe et la déformation locale du matériau. Soit en réalisant directement une pièce avec une forme complexe, ce qui peut être réalisé uniquement par fabrication additive ou par passage par des moules complexes.

— Un ensemble de billes du MMC, de granulométries diverses, retenues prisonnières dans un module. Cette technique à l'avantage de ne nécessiter qu'une mise sous forme de poudre métallique, ce qui est facilement réalisable par atomisation.

1.3.2 Techniques de mise en forme

Les techniques de mise en forme se répartissent elles aussi en plusieurs catégories.

Matriçage ou laminage

On rencontre une mise en forme classique par matriçage ou laminage. Ces techniques sont possibles avec des matériaux ductiles uniquement, ce qui, parmi les MMC,

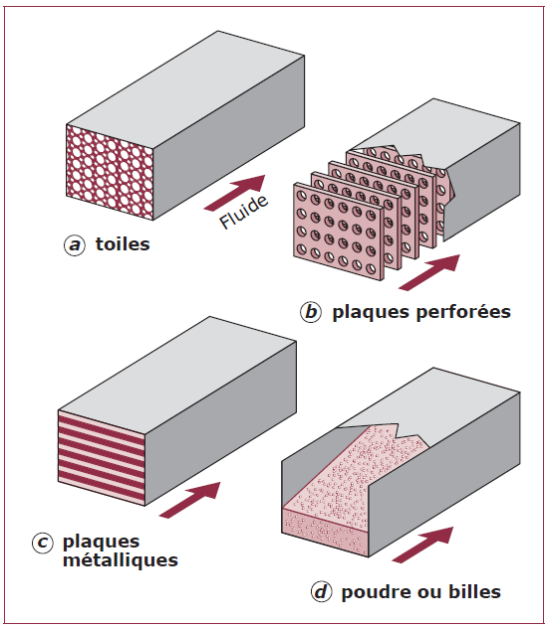


Figure 1.10 – Représentations schématiques des différentes géométries des matériaux magnétocaloriques dans le cadre de la conversion d'énergie [Yonnet et collab., 2005]

est limitant. L'utilisation de ces techniques est fréquente pour la mise en forme du gadolinium et de ses alliages [Ban, 2011].

Métallurgie des poudres

Les MMC sont pour la plupart des matériaux inter-métalliques, fragiles. De façon analogue à la mise en forme des aimants permanents, les techniques de métallurgies des poudres sont exploitées [Patissier, 2014]. Dans notre étude nous avons mis à profit les installations du LMA, spécialisées dans la fabrication des aimants de type $Nd_2Fe_{14}B$, pour mettre en forme les matériaux après élaboration à l'IJL.
Les techniques de métallurgie des poudres passent d'abord par une étape de réduction de la taille des particules par broyage. L'augmentation de la densité lors du frittage sera plus rapide dans le cas de poudres fines (inférieures à 10 µm). Les étapes principales sont la compression de la poudre dans des moules, puis le traitement thermique permettant de densifier le matériau.
Différents types de frittage existent, avec un cycle thermique avec ou sans charge (pressage), ou encore la possibilité d'ajouter un polymère sacrificiel permettant des mises en formes plus complexes (*powder injection molding* (PIM)).

MMC avec liant polymère

Une idée dérivée de la technique PIM est de laisser les MMC prisonniers dans une matrice de polymère. L'avantage est la rapidité du procédé et l'évaluation rapide de l'EMC, directement proportionnel au pourcentage de matériau magnétocalorique dans

le composite. Le but est donc de trouver le ratio MMC/polymère optimum, c'est à dire assurant les propriétés mécaniques voulues, mais ne diminuant pas trop l'EMC. Ce genre de mise en forme a été expérimenté sur les composés de type $La(Fe,Si)_{13}$ dopés et hydrurés [Pulko et collab., 2015 ; Zhang et collab., 2015].
Un gros défaut du composite polymère-MMC est la chute non maîtrisée de la conductivité thermique. Pour éviter ce phénomène des études sont menées sur la mise en forme dans des matrices de métal ductile tel que le cuivre ou l'aluminium [Yu et collab., 2015].

Trempe sur roue

La méthode de trempe sur roue (*melt spinning*) permet d'obtenir des rubans d'alliage (utiles pour les mises sous forme de lames minces). Les vitesses de roue modérées permettent d'obtenir des phases métastables, avec un domaine de stabilité haute température. Dans le cas de la mise en forme pour des échangeurs thermiques, cette technique est étudiée aussi bien pour des matériaux métastables comme le $La(Fe,Si)_{13}$ que pour des composés à fusion congruente comme le $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ [Karpenkov et collab., 2016 ; Liu et collab., 2004].

Les techniques additives

Enfin, devant les difficultés rencontrées et grâce aux progrès techniques, des méthodes originales sont actuellement testées. L'impression 3D en plein essor se développe très rapidement dans le cadre des matériaux polymères mais aussi dans le cadre des matériaux métalliques, utilisant un laser pour chauffer localement le matériau.

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre est donc revenu sur les bases théoriques de l'EMC. Pour approfondir, notamment les aspects historiques ou encore applicatifs pour la réfrigération, le lecteur est invité à lire les annexes A et C.

Par la suite, nous avons expliqué succinctement le principe de la récupération magnétocalorique de la chaleur, avec deux géométries de systèmes, « statique » ou « dynamique ». Dans l'optique d'exploiter des MMC pour la récupération de chaleur il est intéressant d'étudier l'énergie thermomagnétique définie par :

$$e_{\mathrm{TM}} = \rho\, \mu_0 \oint \vec{M}\, \mathrm{d}\vec{H}$$

L'énergie thermomagnétique, couplée à des mesures de c_H, permet d'avoir une idée de l'efficacité d'un cycle. Il est à noter que nous nous placerons sur un cycle thermodynamique (magnétique) d'Ericsson, défini par les quatre grandeurs H_{min}, H_{max}, T_{min} et T_{max}.

Dans la dernière partie, nous nous sommes penchés sur l'aspect matériau, qui fait l'objet de ce travail de thèse. Elle récapitule les différentes méthodes de mise en forme déjà expérimentées.

Enfin, ce chapitre a permis de construire un « cahier des charges », listant les caractéristiques du MMC idéal pour la récupération de chaleur :

- Température de Curie entre 50 ℃ et 150 ℃.
- Intensité de l'EMC la plus importante possible (valeurs maximales de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ ou ΔT_{ad})
- Étalement du pic d'intensité de l'effet magnétocalorique
- Facilité de la synthèse et stabilité du matériau (cycles thermique et d'aimantation).
- Facilité de la mise en forme, possibilité d'obtenir des formes complexes.
- Propriétés thermiques du matériau : bonne diffusivité thermique et faible capacité thermique.
- Prix et rareté du matériau

1.5 Références

Ban, V. 2011, *Matériaux magnétoréfrigérants à large zone de travail*, thèse de doctorat, Nancy 1. 27

Brillouin, L. et H. Iskenderian. 1948, «Thermomagnetic generator», *Electrical Communication*, p. 300–312. 15, 16

Caron, L., Z. Ou, T. Nguyen, D. C. Thanh, O. Tegus et E. Brück. 2009, «On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, nº 21, p. 3559–3566. 9

Christiaanse, T. et E. Brück. 2014, «Proof-of-concept static thermomagnetic generator experimental device», *Metallurgical and Materials Transactions E*, vol. 1, nº 1, p. 36–40. 16

Dung, N. H., Z. Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D. T. C. Thanh, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, K. H. J. Buschow et E. Brück. 2011, «Mixed magnetism for refrigeration and energy conversion», *Advanced Energy Materials*, vol. 1, nº 6, doi : 10.1002/aenm.201100252, p. 1215–1219, ISSN 1614-6840. URL http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201100252. 17

Edison, T. 1889a, «Pyromagnetic generator», US476983. 15

Edison, T. 1889b, «Pyromagnetic motor», US380100. 15

Egolf, P. W., A. Kitanovski, M. Diebold, C. Gonin et D. Vuarnoz. 2009, «Magnetic power conversion with machines containing full or porous wheel heat exchangers», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, nº 7, doi :https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.044, p. 758 – 762, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308012006, proceedings of the Forth Moscow International Symposium on Magnetism. 16

Elliott, J. F. 1959, «Thermomagnetic generator», *Journal of Applied Physics*, vol. 30, nº 11, doi :10.1063/1.1735054, p. 1774–1777. URL https://doi.org/10.1063/1.1735054. 15, 16, 21

Fruchart, D. et D. Gignoux. 2014, «Matériaux magnétocaloriques», *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, vol. base documentaire : TIB186DUO., nº ref. article : re130. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/materiaux-magnetocaloriques-re130/, fre. 7

Gschneidner Jr., K. A., V. K. Pecharsky et A. O. Tsokol. 2005, «Recent developments in magnetocaloric materials», *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, n° 6, p. 1479. URL http://stacks.iop.org/0034-4885/68/i=6/a=R04. 10

Hsu, C.-J., S. M. Sandoval, K. P. Wetzlar et G. P. Carman. 2011, «Thermomagnetic conversion efficiencies for ferromagnetic materials», *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 12, doi :10.1063/1.3672844, p. 123 923. URL https://doi.org/10.1063/1.3672844. 23

Karpenkov, D. Y., K. Skokov, J. Liu, A. Y. Karpenkov, E. Semenova, E. Airiyan, Y. G. Pastushenkov et O. Gutfleisch. 2016, «Adiabatic temperature change of micro- and nanocrystalline Y_2Fe_{17} heat-exchangers for magnetic cooling», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 668, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.209, p. 40 – 45, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816302109. 28

Kirol, L. D. et J. I. Mills. 1984, «Numerical analysis of thermomagnetic generators», *Journal of Applied Physics*, vol. 56, n° 3, doi :10.1063/1.334015, p. 824–828. URL https://doi.org/10.1063/1.334015. 16

Liu, X. B., Z. Altounian et G. H. Tu. 2004, «The structure and large magnetocaloric effect in rapidly quenched $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ compound», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, n° 45, p. 8043. URL http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=45/a=026. 28

Lyubina, J. 2017, «Magnetocaloric materials for energy efficient cooling», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 50, n° 5, p. 053 002. URL http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=5/a=053002. 10

Patissier, A. 2014, *Synthèse, caractérisation et mise en forme de matériaux magnétocaloriques La(Fe, Si, Co)$_{13}H_y$ pour l'utilisation dans une pompe à chaleur magnétique*, thèse de doctorat, Université de Paris-Est. 27

Pulko, B., J. Tušek, J. D. Moore, B. Weise, K. Skokov, O. Mityashkin, A. Kitanovski, C. Favero, P. Fajfar, O. Gutfleisch, A. Waske et A. Poredoš. 2015, «Epoxy-bonded La–Fe–Co–Si magnetocaloric plates», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 375, n° 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.074, p. 65 – 73, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007732. 28

Smith, A. 2013, «Who discovered the magnetocaloric effect ?», *The European Physical Journal H*, vol. 38, n° 4, doi :10.1140/epjh/e2013-40001-9, p. 507–517, ISSN 2102-6467. URL https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9. 6, 15

Solomon, D. 1988, «Improving the performance of a thermomagnetic generator by cycling the magnetic field», *Journal of Applied Physics*, vol. 63, n° 3, doi :10.1063/1.340033, p. 915–921. URL https://doi.org/10.1063/1.340033. 16

Solomon, D. 1989, «Thermomagnetic mechanical heat engines», *Journal of Applied Physics*, vol. 65, n° 9, doi :10.1063/1.342595, p. 3687–3693. URL https://doi.org/10.1063/1.342595. 16

Solomon, D. 1991, «Design of a thermomagnetic generator», *Energy Conversion and Management*, vol. 31, n° 2, doi :https://doi.org/10.1016/0196-8904(91)90068-T, p. 157 – 173, ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/019689049190068T. 23

Stauss, H. E. 1959, «Efficiency of thermomagnetic generator», *Journal of Applied Physics*, vol. 30, n° 10, doi :10.1063/1.1735020, p. 1622–1623. URL https://doi.org/10.1063/1.1735020. 15, 16, 23

Swiss Blue Energy. 2016, «The ingenious contribution to energy transition : Thermomagnetic motor (tmm)», URL http://www.swiss-blue-energy.ch/. 16

Takahashi, Y., K. Yamamoto et M. Nishikawa. 2006, «Fundamental performance of triple magnetic circuit type cylindrical thermomagnetic engine», *Electrical engineering in Japan*. 16

Tesla, N. 1889, «Article for magnetic heat exchange and method of manufacturing the same», US396121. 15

U.S. Department of Energy. 2008, «Waste heat recovery : Technology and opportunities in u.s. industry», *Industrial Technologies Program*. 16

Vuarnoz, D., A. Kitanovski, C. Gonin, Y. Borgeaud, M. Delessert, M. Meinen et P. Egolf. 2012, «Quantitative feasibility study of magnetocaloric energy conversion utilizing industrial waste heat», *Applied Energy*, vol. 100, doi :https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.04.051, p. 229 – 237, ISSN 0306-2619. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912003972. 16, 17

Weiss, P. et A. Piccard. 1917, «Le phénomène magnétocalorique», *J. Phys. Theor Appl*, vol. 7, n° 1, p. 103–109. URL https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300. 6

Yonnet, J.-P., A. Lebouc, F. Allab et J.-M. Fournier. 2005, «Réfrigération magnétique», *Techniques de l'ingénieur Froid : cryogénie, applications industrielles et périphériques*, vol. base documentaire : TIB596DUO., n° ref. article : re28. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/

innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/refrigeration-magnetique-re28/, fre. 27

Yu, B., M. Liu, P. W. Egolf et A. Kitanovski. 2010, «A review of magnetic refrigerator and heat pump prototypes built before the year 2010», *International Journal of Refrigeration*, vol. 33, n° 6, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.04.002, p. 1029 – 1060, ISSN 0140-7007. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700710000721. 26

Yu, H., Z. Zhu, J. Lai, Z. Zheng, D. Zeng et J. Zhang. 2015, «Enhance magnetocaloric effects in $Mn_{1.15}Fe_{0.85}P_{0.52}Si_{0.45}B_{0.03}$ alloy achieved by copper-mould casting and annealing treatments», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 649, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.141, p. 1043 – 1047, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815305387. 28

Zhang, H., Y. Sun, Y. Li, Y. Wu, Y. Long, J. Shen, F. Hu, J. Sun et B. Shen. 2015, «Mechanical properties and magnetocaloric effects in la(fe, si)13 hydrides bonded with different epoxy resins», *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 6, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4908018, 063902. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/6/10.1063/1.4908018. 28

Chapitre 2

Caractérisation thermomagnétique et traitement des données

Sommaire

2.1 Introduction 35
2.2 Caractérisation magnétique 35
2.2.1 Mesure à l'ambiante et haute température 35
2.2.2 Mesure en basse et très basse température 36
2.2.3 Mesure de l'aimantation 37
2.2.4 L'aimantation en fonction de la température 38
2.2.5 L'aimantation en fonction du champ magnétique 38
2.3 Evaluation expérimentale de l'intensité de l'EMC 39
2.3.1 Mesure directe de la variation adiabatique de la température 39
2.3.2 Mesure indirecte des grandeurs caractéristiques 39
2.3.3 Mesure de l'EMC : Développement d'un code Matlab . . . 41
2.3.4 Calcul du travail magnétique en thermodynamique de l'équilibre 45
2.4 Conclusion 48
2.5 Références 49

2.1 Introduction

Le matériel expérimental à notre disposition dans les laboratoires de l'IJL et du LMA illustre la répartition des objectifs scientifiques et techniques de ce travail.
D'un côté la synthèse, pour explorer des phases aux propriétés intéressantes pour notre application et pour la fabrication en grande quantité (dizaine de kilogrammes) d'alliages (IJL) et de l'autre la mise en forme des matériaux (LMA).
Ce chapitre présente les instruments de mesure thermomagnétique présents au sein de l'Institut Jean Lamour et le traitement des données et des erreurs associées. Les mesures thermomagétiques sont, outre les synthèses de composés, les principales expériences de cette thèse. La présentation des techniques de synthèse et de caractérisation (diffraction des rayons X, microscope à balayage électronique ...) est regroupée dans l'annexe E.

Du côté synthèse, nous étions limité par l'impossibilité de synthétiser des phases métastables en grande quantité. Pour se faire il aurait fallu l'accès à des techniques de trempes sur roue, ou alors la possibilité de réaliser des recuits à haute température ($> 1000\,^{\circ}C$) dans des atmosphères contrôlées [1]).
Du côté mise en forme, nous n'avions aucun moyen de maîtriser la morphologie des poudres d'alliages inter-métalliques, les broyages mis en œuvre ne le permettant pas. Cette dernière a une influence non négligeable sur le résultat. Ensuite, des techniques de PIM étaient disponibles au LMA, mais cela aurait nécessité une quantité de matière très (trop) importante par rapport à notre capacité de production. De plus, au vu de l'avancement du démonstrateur, l'obtention de plaquettes de matériau était suffisante et nous n'avions pas besoin de formes géométriques plus avancées, qui auraient nécessité un investissement conséquent avec l'achat d'un moule.

2.2 Caractérisation magnétique

2.2.1 Mesure à l'ambiante et haute température

Le Vibrating sample measurement (VSM ADE) (voir figure 2.1) permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon depuis la température ambiante, jusqu'à environ 1000 K (727 °C), sous un champ magnétique appliqué par un électroaimant pouvant aller jusqu'à 2,5 T.
L'échantillon est monté au bout d'une canne en silice pour la mesure (cf figure 2.1). Une vibration mécanique est imposée à la canne, générant une variation de flux magnétique dans les bobines de mesure. La variation est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon et permet donc de remonter à l'aimantation parallèle et perpendiculaire

1. Les recuits en ampoules de silice ne se prêtent pas au recuit en grande quantité et sont surtout limités en température ($T_{max} = 1000\,^{\circ}C$

au champ magnétique appliqué.
Le VSM ADE mesure le moment de l'échantillon en uem (unité électro-magnétique). Pour remonter à l'aimantation en $\mathrm{A} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg}^{-1}$, il est nécessaire de diviser par la masse m. Ainsi l'erreur sur l'aimantation $\mathrm{d}M$ par rapport à l'erreur sur le moment $\mathrm{d}\mathfrak{M}$ et sur la masse est :

$$\frac{\mathrm{d}M}{M} = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}} + \frac{\mathrm{d}m}{m}$$

La sensibilité du VSM ADE dépend du nombre de répétitions des mesures. Dans nos conditions habituelles elle est autour de 10^{-4} uem. Nos échantillons ont des moments de l'ordre de 10^{-2} uem pour les champs les plus faibles et de l'ordre de 1 uem à saturation.
La masse de nos échantillons pour les mesures est de l'ordre de 10 mg, et la balance possède une sensibilité à 10^{-2} mg.
L'erreur relative $\frac{\mathrm{d}M}{M}$ est de l'ordre de 1 % pour les champs magnétiques appliqués les plus faibles, l'erreur sur la mesure magnétique étant légèrement supérieure à l'erreur sur la pesée. Cette dernière devient prépondérante pour les mesures sous champ magnétique plus important ($\mu_0 H > 0{,}2$ T), avec finalement $\frac{\mathrm{d}M}{M}$ autour de 10^{-1} %.

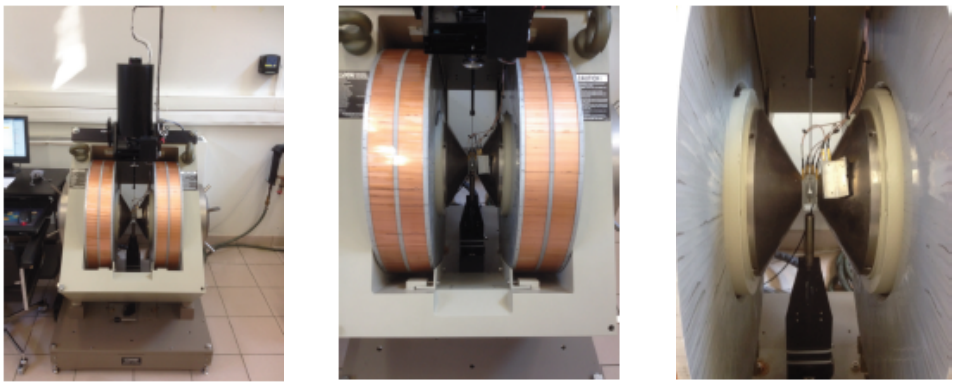


Figure 2.1 – VSM ADE : Magnétomètre à échantillon vibrant.

2.2.2 Mesure en basse et très basse température

Les Vibrating sample measurement (VSM PPMS) et Field modulation (PPMS ACMS) permettent de mesurer l'aimantation d'un échantillon pour des températures inférieures à l'ambiante et jusqu'à un minimum de 2 K sous un champ magnétique pouvant aller jusqu'à 9 T.
Dans ces deux appareils l'échantillon est introduit sous forme de morceaux ou d'éclats de petites tailles (pour nos échantillons frittés) dans un porte échantillon, ou bien sous forme de pastille (poudre compactée) insérée dans une gélule, elle même glissée dans une paille. Tout les composants des porte échantillons sont diamagnétiques.
Pour ces deux appareils, la génération du champ magnétique se fait grâce à une bobine

supraconductrice, maintenue à très basse température dans un cryostat à deux bains [2].
Le principe de mesure du VSM PPMS est le même que celui du VSM ADE. La mesure, dans le cas du PPMS ACMS, se fait par extraction axiale de l'échantillon (déplacement selon l'axe de la bobine supraconductrice), générant une variation de flux magnétique dans les bobines de mesure, une nouvelle fois proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.
Pour l'erreur relative sur les mesures, le même raisonnement que pour le VSM ADE peut être mené. La sensibilité de ces appareils est par contre meilleure, autour de 10^{-5} uem. L'erreur relative prépondérante viendra donc toujours de la pesée de l'échantillon et $\frac{\mathrm{d}M}{M}$ sera d'environ 10^{-1} %.

(a) Cryostat du PPMS VSM

(b) Disposition de l'échantillon pour une mesure sur le VSM PPMS.

Figure 2.2 – PPMS ACMS et VSM PPMS.

2.2.3 Mesure de l'aimantation

Les instruments de l'Institut Jean Lamour nous permettent de mesurer le moment de nos échantillons en $\mathrm{A} \cdot \mathrm{m}^2$. Une division par la masse permet de remonter à son aimantation spécifique en $\mathrm{A} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{kg}^{-1}$. Ceci suppose que l'échantillon mesuré, très petit (avec une masse de l'ordre de 40 mg), est parfaitement homogène.
Pour avoir une idée de la somme des moments atomiques portés par les atomes magnétiques de la maille, l'aimantation M peut être convertie en magnéton de Bohr par unité formulaire (u.f.) selon l'équation :

$$\sum_{i,j} m_{i,j} = \frac{M \cdot m_{\text{molaire}}}{\mu_B \cdot N_A} \tag{2.1}$$

où $m_{i,j}$ est le moment atomique du i$^{\text{ème}}$ atome du j$^{\text{ème}}$ élément de la maille. Cette équation suppose une projection sur une direction unique de la maille atomique des moments et de l'aimantation, ce qui ne rend pas compte du ferromagnétisme *Canté* par exemple

2. La bobine est placée dans un cryostat rempli d'hélium à 4,2 K, ce cryostat étant écranté par un bain d'azote liquide à 78 K.

(moments atomiques non colinéaires). Les mesures d'aimantation à saturation seront donc converties en μ_B/u.f. pour donner une approximation de la valeur des moments portés par les atomes magnétiques.
Cette démarche est plus complexe lorsque sont présents dans une maille plusieurs éléments porteurs de moment magnétique, ou que les sites atomiques de la maille ne présentent pas les mêmes caractéristiques [3]. Une simple mesure d'aimantation à saturation n'est pas suffisante. Il est alors nécessaire de faire des hypothèses quant aux valeurs des moments de certains éléments.
La diffraction neutronique est une méthode permettant de résoudre les structures magnétiques et de déterminer l'amplitude des moments magnétiques atomiques. Cette technique n'a pas été exploitée pendant cette thèse.

2.2.4 L'aimantation en fonction de la température

Étudier la variation thermique de l'aimantation permet de déterminer les comportements magnétiques macroscopiques (ferromagnétisme, anti-ferromagnétisme, etc.) ainsi que les températures de mise en ordre magnétique.
La mesure de l'aimantation en fonction de la température peut se faire suivant plusieurs méthodes, les plus courantes étant :

— Les mesures en *Zero Field Cooled* (ZFC) : l'échantillon est refroidi à la température de mesure la plus basse, sans appliquer de champ magnétique extérieur. La mesure de l'aimantation est ensuite effectuée lors de la montée en température, sous un champ magnétique constant, de quelques millitesla.

— Les mesures en *Field Cooled* (FC) : l'échantillon est amené à la température désirée en appliquant un champ magnétique. La mesure d'aimantation se fait alors par refroidissement (*Field Cooled Cooling* FCC) et par chauffage (*Field Cooled Warming* FCW) permettant de révéler la présence ou non d'hystérésis thermique (caractéristique des matériaux à transition magnétique du premier ordre).

2.2.5 L'aimantation en fonction du champ magnétique

Ce type de mesure permet d'étudier, pour une température donnée, la réponse magnétique d'un matériau lorsque le champ magnétique appliqué varie.
Les mesures d'aimantation isotherme révèlent des comportements magnétiques qui ne peuvent pas être observés par des mesures à champ fixe (métamagnétisme, hystérèses magnétiques, etc.). Elles permettent la détermination des valeurs de l'aimantation à saturation (M_{sat}). Dans le cas des matériaux ferromagnétiques durs, elles permettent la

3. Les caractéristiques d'un site atomique au sein d'une maille élémentaire sont : le ou les types des éléments plus proches voisins de l'atome placé en ce site, sa distance à ces atomes. Ces paramètres influencent la forme des orbitales atomiques de l'atome de ce site et donc directement son moment atomique.

détermination des valeurs de l'aimantation rémanente (M_r) et du champ coercitif (H_C). Comme nous le verrons plus loin (section 2.3), les mesures en fonction du champ, pour différentes températures, permettent de remonter à la variation isotherme de l'entropie du matériau.

2.3 Evaluation expérimentale de l'intensité de l'EMC

Nous avons donné les bases théoriques de l'effet magnétocalorique dans le chapitre 1, avec notamment les deux grandeurs caractéristiques que sont ΔS_{isoth} et ΔT_{ad}. Cette section s'intéresse aux mesures possibles de ces grandeurs caractéristiques.

2.3.1 Mesure directe de la variation adiabatique de la température

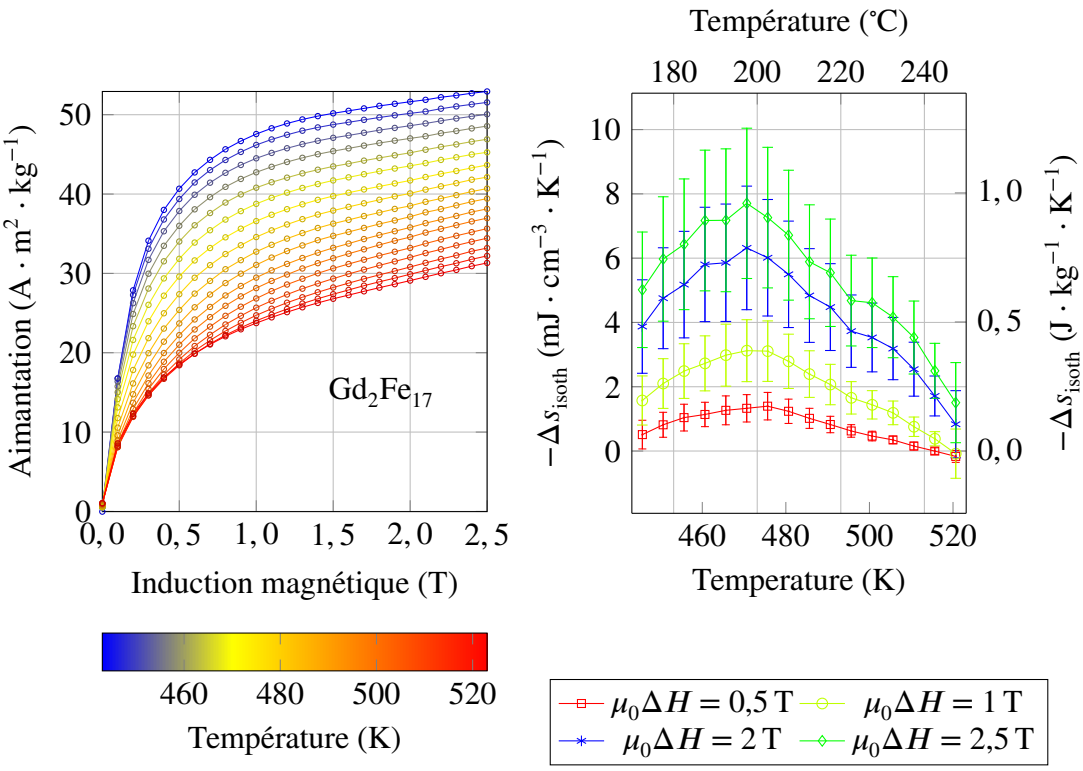
Dans un premier temps, la variation de température peut paraître moins austère que la variation d'entropie. C'est un paramètre facilement accessible du matériau, qui permet de mettre en avant l'effet magnétocalorique avec des dispositifs simples de calfeutrage et de thermocouple. ΔT_{ad} est dans les faits compliqué à mesurer proprement.
Une mesure directe de ΔT_{ad} suppose en effet d'empêcher tout échange thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur et de lui faire subir une variation rapide du champ magnétique.
Des prototypes de mesure directe existent, avec des systèmes de cannes permettant de faire chuter l'échantillon dans une zone de fort champ, telle que l'entre-fer d'un aimant par exemple.
Malheureusement nous n'avons pas accès à de telles techniques au sein de l'IJL ou du LMA.

2.3.2 Mesure indirecte des grandeurs caractéristiques

Les expressions (1.1) et (1.2) montrent l'importance du terme $\left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_H$, qui correspond à la variation de l'aimantation par rapport à la température pour un champ donné. Plus ce terme sera grand, plus ΔT_{ad} et Δs_{isoth} seront grands, ce qui assure un EMC important.
L'estimation de $\left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_H$ est rapide à partir de courbes d'aimantation à champ magnétique constant en fonction de la température, ou de montées isothermes en fonction du champ magnétique appliqué. La figure 2.3a donne les courbes résultantes de telles mesures pour le composé Gd_2Fe_{17}. On en déduit Δs_{isoth} en fonction de la température (figure 2.3b), avec une incertitude importante évaluée plus loin.

Analyse de la méthode de mesure

La mesure des isothermes, est plus rapide et plus économique en temps et en ressources (argon pour l'inertage, azote et hélium pour la cryogénie) que la mesure des



(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, avec T variant de 170 à 250 °C avec un pas de 5 °C.

(b) Δs_{isoth} du composé Gd_2Fe_{17} en fonction de T.

Figure 2.3 – Mesure et calcul de l'EMC du composé Gd_2Fe_{17}.

isochamps, c'est la méthode de mesure qui a été utilisée au cours de ces travaux :

— Le champ magnétique extérieur appliqué à l'échantillon par un électroaimant est bien plus facile et rapide à faire varier que la température de l'échantillon, ce qui amène un gain de temps considérable pour des petits pas de champs sur un échantillon maintenu à température constante comparativement à des petits pas de température sur un échantillon maintenu dans un champ constant.

— Le maintien de la température pour réaliser des mesures isothermes est avantageux au niveau de la précision. L'asservissement en température est assez fluctuant et il est préférable de faire des pauses importantes (quelques minutes) pour assurer une température homogène de l'échantillon à chaque pas de température.

— La mesure par isotherme peut par contre fausser le résultat sur des échantillons présentant des effets d'hystérésis lors de l'aimantation (comme par exemple pour des matériaux ferromagnétiques durs ou des matériaux présentant une transition de phase du premier ordre). Si tel est le cas, il est nécessaire d'assurer entre chaque isotherme, une montée en température au dessus de la T_C du matériau, ou de revenir à une mesure par montée en température sous champ constant. Ce protocole a par exemple été mis en place pour les mesures sure les matériaux dérivant des composés $La(Fe, Si)_{13}$.

2.3.3 Mesure de l'EMC : Développement d'un code Matlab

Afin d'accéder rapidement à l'EMC des matériaux j'ai développé sur Matlab des fonctions renvoyant les valeurs de Δs_{isoth} en fonction de la température. Le type de mesure de l'EMC qui m'était accessible était indirect (i.e. l'intensité est déduite de mesures d'aimantation pour différentes températures et différents champs magnétiques). Les formules physiques utilisées sont celles développées par Pecharsky et Gschneidner Jr. [1999]. La grandeur caractéristique accessible est donc la variation d'entropie magnétique Δs_{isoth} (équation (1.1)) :

$$\Delta s_{\text{isoth}}(T, 0 \to H_{max}) = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\bigg|_{P,H} (T, H) \right) \mathrm{d}H$$

où $M_{/\!/}$ est l'aimantation du matériau parallèlement au champ magnétique H appliqué et T sa température.
Pour une température fixée, il est nécessaire de mesurer l'aimantation du matériau depuis un champ nul, jusqu'à un champ maximum (H_{max}) voulu.
Le pas de champs (δH) doit être uniforme pour toute la mesure isotherme. De même, il est nécessaire de conserver cette valeur de δH pour chacune des isothermes mesurées.

Évaluation de la variation d'entropie magnétique

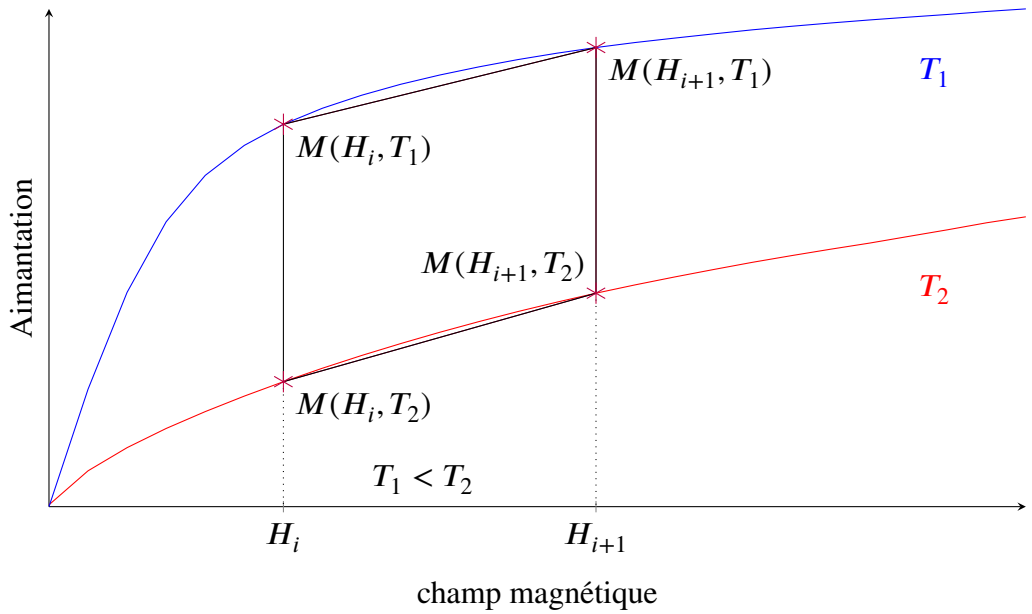


Figure 2.4 – Représentation schématique de deux aimantations isothermes

L'évaluation de l'EMC consiste en la linéarisation de l'évolution de l'aimantation pour un champs donné (H_i), entre deux isothermes correspondant aux températures T_1 et T_2 (prenons $T_2 > T_1$). Ainsi on obtient une approximation de la dérivée de l'aiman-

tation par rapport à la température :

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}T}(H_i, T_{\mathrm{moy}}) = \frac{M(H_i, T_2) - M(H_i, T_1)}{T_2 - T_1} \tag{2.2}$$

où

$$T_{\mathrm{moy}} = (T_1 + T_2)/2 \tag{2.3}$$

La figure 2.4 illustre la linéarisation réalisée par cette équation. Pour simplifier les

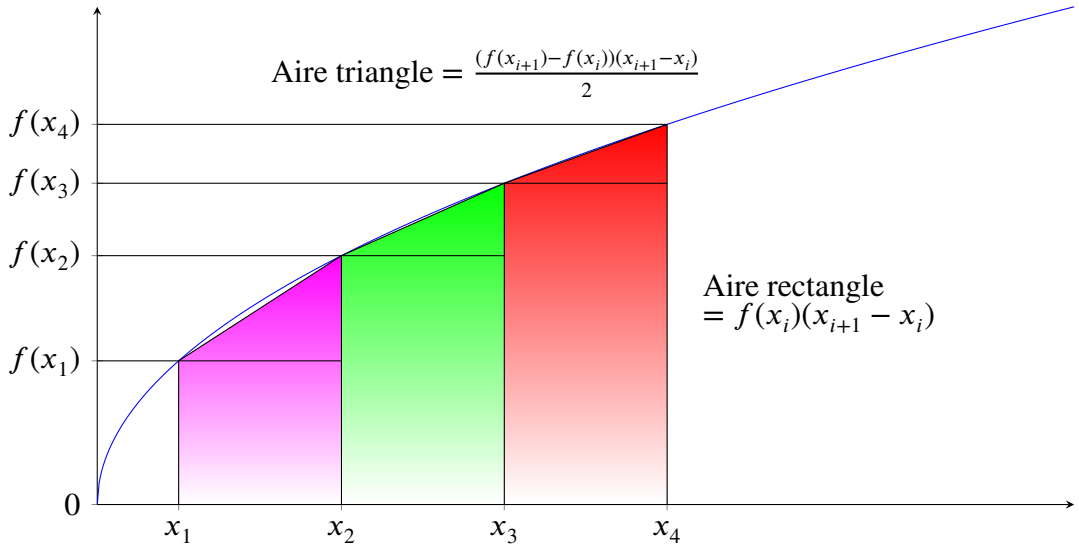


Figure 2.5 – Approximation d'une intégrale par la méthode des trapèzes

notations on pose $M(H_i, T) = M_i(T)$, soit en exprimant l'équation (2.2) :

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}T}(H_i, T_{\mathrm{moy}}) = \frac{M_i(T_2) - M_i(T_1)}{T_2 - T_1} \tag{2.4}$$

Nous appliquons ensuite à l'équation (1.1) la définition de Riemann de l'intégrale (décomposition en une suite de trapèzes, schéma figure 2.5), ce qui permet de faire apparaître un pas de champ et d'approximer l'intégrale à une somme [4] :

$$\begin{gathered}\Delta s_{\mathrm{isoth}}(T_{\mathrm{moy}}, 0 \to H_{max}) \\ \approx \\ \mu_0 \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{M_i(T_2) - M_i(T_1)}{T_2 - T_1} \delta H + \frac{(M_{i+1}(T_2) - M_{i+1}(T_1)) - (M_i(T_2) - M_i(T_1))}{2(T_2 - T_1)} \delta H \right)\end{gathered} \tag{2.5}$$

où on a pour le champ magnétique $H_0 = 0$ et $H_n = H_{max}$, en ayant pris un pas de champ :

$$\delta H = \frac{H_{max}}{n+1} \tag{2.6}$$

4. Pour l'identification de la somme de l'équation 2.5 à la figure géométrique 2.5, il faut comprendre que $f(x_i) = (M_i(T_2) - M_i(T_1))/(T_2 - T_1)$ et $(x_{i+1} - x_i) = \delta H$

L'équation (2.5) se simplifie en :

$$\Delta s_{\text{isoth}}(T_{\text{moy}}, 0 \rightarrow H_{max}) \approx \mu_0 \frac{\delta H}{2(T_2 - T_1)} \sum_{i=0}^{n-1} \left(M_{i+1}(T_2) - M_{i+1}(T_1) + M_i(T_2) - M_i(T_1) \right) \tag{2.7}$$

Dans la publication de Pecharsky et Gschneidner Jr. [1999] la différence d'aimantation pour un champ constant entre deux isothermes $M_i(T_2) - M_i(T_1)$ est notée δM_i. Nous n'appliquerons pas cette notation, car contrairement au pas de champ magnétique, le pas de température peut varier (cela s'explique par le type de mesure par isotherme).

Erreur de mesure

Pour que la notation soit plus claire nous utilisons dans cette partie σ comme marque de l'erreur.
Trois erreurs entrent en jeu lors de nos mesures d'isothermes magnétiques (ou durant toute mesure magnétique) :

— σH l'erreur sur le champ magnétique appliqué. Au vu des différentes mesures il respecte la consigne au millitesla près.

— σT l'erreur sur la température, autour du dixième de kelvin.

— σM l'erreur sur la mesure d'aimantation

Tout d'abord il s'agit d'évaluer l'erreur sur la somme des variations d'aimantation. Pour simplifier, nous noterons cette dernière somme :

$$\sum \Delta M = \sum_{i=0}^{n-1} \left(M_{i+1}(T_2) - M_{i+1}(T_1) + M_i(T_2) - M_i(T_1) \right)$$

Le cas le plus restrictif serait de sommer toutes les erreurs, soit $4\sigma(M)$ pour i allant de 0 à $n-1$.

$$\sigma\left(\sum \Delta M\right) = n \times 4\sigma(M) = \frac{H_{\max}}{\delta H} 4\sigma(M)$$

Il suffit d'appliquer la méthode de la différentielle logarithmique à l'équation 2.5 :

$$\frac{\sigma(\Delta s_{\text{isoth}})}{\Delta s_{\text{isoth}}} = \frac{2\sigma H}{\delta H} + \frac{H_{\max}}{\delta H} \frac{4\sigma M}{\sum \Delta M} + 2\frac{\sigma T}{\delta T} \tag{2.8}$$

Ce qui en erreur absolue donne :

$$\sigma(\Delta s_{\text{isoth}}) = \frac{\sigma(\delta H)}{\delta H} \Delta s_{\text{isoth}} + 2\frac{\mu_0 H_{\max}}{\delta T} \sigma M + \frac{\sigma(\delta T)}{\delta T} \Delta s_{\text{isoth}} \tag{2.9}$$

Finalement, en cohérence avec les résultats de Pecharsky et Gschneidner Jr. [1999], l'erreur relative sur Δs_{isoth} est la somme de trois termes :

— $\frac{2\sigma H}{\delta H}$ qui dépend de la résolution en champs et du pas de champ choisi. Pour un pas de 100 mT l'erreur relative est donc de 2 %.

— $\frac{2\sigma T}{\delta T}$ qui dépend de la résolution en température et du pas de température. Typiquement à un pas de température de 5 K correspondra une erreur relative de 4 %.

— Enfin le terme dû à l'erreur de mesure de l'aimantation $2\frac{\mu_0 H_{\max}}{\delta T}\sigma M$. Ce terme est à évaluer pour chaque mesure... Pour simplifier, nous pouvons considérer un σM moyen de 0,05 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, ce qui est une valeur majorante au vu des sensibilités des magnétomètres. Dans le cas du Gd_2Fe_{17} par exemple (figure 2.3), Δs_{isoth} vaut 0,8 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ pour une variation de champ magnétique $\mu_0 H = 2$ T. Ceci conduit à une erreur relative due à la mesure de $\vec{M}$ d'environ 5 % (toujours pour un pas de température de 5 K).

On peut donc estimer que, dans les conditions classiques de nos mesures magnétocaloriques, l'erreur relative sur Δs_{isoth} sera proche de 11 %. Cette valeur est élevée mais ne paraît pas éloignée des erreurs retrouvées par Pecharsky et Gschneidner Jr..
Il faut noter que les erreurs ne viennent pas uniquement de la mesure de l'aimantation. Comme le soulignaient déjà Pecharsky et Gschneidner Jr. [1999], par cette méthode de mesure, une diminution des pas de température ou de champ magnétique entraîne une augmentation de l'erreur relative. Les contributions respectives ont une évolution inversement linéaire [5]. Les deux termes en jeu ($\frac{2\sigma H}{\delta H}$ et $\frac{2\sigma T}{\delta T}$) ne dépendent par contre pas des valeurs de $H_{\max}$ ou T.
Finalement, le terme $\frac{H_{\max}}{\delta H}\frac{4\sigma M}{\sum \Delta M}$ est le seul **sur lequel le matériau ait une influence**.
L'erreur totale est évaluée par les fonctions Matlab parallèlement au calcul de ΔS_{isoth}.

Code matlab

Le code Matlab prend donc en entrée, sous forme de colonnes de données, le signal mesuré, l'erreur associée, la température de l'échantillon et le champ magnétique appliqué. Il est nécessaire d'indiquer en plus, sous forme de scalaire :

— La masse de l'échantillon afin de convertir le signal, initialement exprimé en unité électromagnétique, en $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$

— La masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$) et la masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) de l'échantillon afin de convertir Δs_{isoth} de $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ en $mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$ et $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

— Des variations acceptables de divergence de la température et du champ, afin d'avorter le calcul s'il y a une incohérence. Généralement ces valeurs d'acceptabilité sont fixées à une variation maximum par rapport à la consigne de 1 °C pour la température, et $\mu_0 \Delta H = 50$ mT pour le champ magnétique.

Ainsi le code renvoie les tracés et les données :

— Des valeurs de l'aimantation du matériau en $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ pour les différents isothermes mesurées.

5. une division par deux d'un pas de température ou de champ magnétique entraîne la multipication par deux du terme d'erreur correspondant dans la somme de l'équation 2.5

— Des valeurs de variation de l'aimantation entre deux valeurs de champ magnétique (ce qui correspond à $M(H,T_2) - M(H,T_1)$ dans l'équation (2.7)). Cette variation est associée à la température T_{moy} (voir l'équation (2.3)).

— Et enfin, des valeurs de Δs_{isoth} exprimées en $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les différentes variations de champ magnétique et les différentes températures. Les erreurs issues des mesures et du calcul sont évaluées et tracées (barres d'erreur).

2.3.4 Calcul du travail magnétique en thermodynamique de l'équilibre

Définition et illustration du travail magnétique

Nous avons défini dans le chapitre 1 le travail magnétique du MMC sur un cycle thermodynamique d'Ericsson. Ce travail correspond à l'énergie récupérable au cours du cycle :

$$e_{\text{TM}} = -\rho\mu_0 \oint H \mathrm{d}M_{/\!/}$$

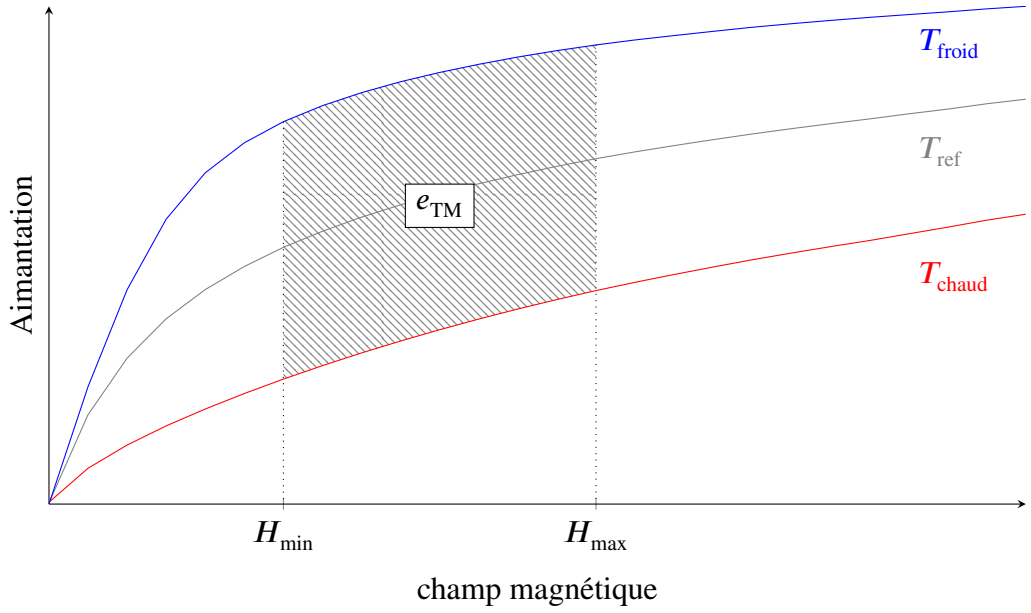


Figure 2.6 – Représentation schématique du travail thermomagnétique (e_{TM} sur un cycle thermodynamique

Considération des unités

L'unité utilisée pour le champ magnétique appliqué lors des expérimentations est l'œrsted (Oe). Une conversion directe en $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ est possible selon la formule :

$$1\,\text{Oe} = \frac{10^3}{4\pi}\text{A} \cdot \text{m}^{-1} \tag{2.10}$$

Le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en uem. Pour remonter à l'aimantation (massique) du matériau il est nécessaire de diviser par la masse, ce qui donne des uem/g, correspondant à des $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. **Il est nécessaire de convertir nos données pour pouvoir exprimer le travail du matériau, développé lors d'un cycle, par unité de volume**, en $J \cdot m^{-3}$.
La perméabilité du vide (μ_0) vaut $4\pi\, T \cdot m \cdot A^{-1}$ [6]. En considérant les unités des différents termes (équation 2.11), on remarque qu'il est nécessaire de faire intervenir la masse volumique du matériau en $kg \cdot m^{-3}$.

$$\begin{aligned}[kg \cdot m^{-3}]\cdot[m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}] \cdot[A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}]\cdot[A \cdot m^{-1}] \\ =[kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot m^{-3}] = [J \cdot m^{-3}]\end{aligned} \tag{2.11}$$

Pour conclure, l'évaluation du travail thermomagnétique sur un cycle passe par trois étapes :

1. Utiliser l'équation 2.10 pour convertir le champ magnétique
2. Extraire l'aire entre les aimantations isothermes
3. Multiplier par la masse volumique du matériau et par la perméabilité magnétique du vide

Linéarisation de l'aire entre les courbes isothermes

L'aire entre les courbes d'aimantation isothermes peut être linéarisée par un calcul proche de celui de la partie précédente (voir figure 2.4). Ainsi en nommant $A_{i,T_1\to T_2}$ l'aire les isothermes T_1 et T_2 et entre les champs magnétiques H_i et H_{i+1} et en notant $\delta H = H_{i+1} - H_i$, on a :

$$\begin{aligned}A_{i,T_1\to T_2} \quad = \quad & \tfrac{1}{2}(M(H_{i+1},T1) - M(H_i,T1)) \times \delta H + \tfrac{1}{2}(M(H_{i+1},T2) - M(H_i,T2)) \times \delta H \\ & +(M(H_{i+1},T2) - M(H_i,T1)) \times \delta H\end{aligned} \tag{2.12}$$

Il suffit ensuite de sommer les termes $A_{i,T_1\to T_2}$ avec i allant de 0 (pour $H_{\min}$) à n (pour $H_{\max}$) pour remonter à e_{TM} entre les deux isothermes T_1 et T_2 :

$$e_{\mathrm{TM}} = \sum_0^n A_{i,T_1\to T_2} \tag{2.13}$$

Erreur sur la mesure de e_{TM}

Nous conservons σ comme marque de l'erreur.
La figure 2.7 représente σe_{TM} l'erreur réalisée sur le calcul de l'aire entre les deux isothermes. Cette erreur peut être majorée par l'aire de la couronne hachurée. L'aire de la couronne dépend de deux composantes :

6. $T \cdot m \cdot A^{-1}$ est une unité équivalente à des $m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$

— σX qui est en fait σH l'erreur sur le champ magnétique appliqué (rappel : $\sigma H \leq 1\,\mathrm{mT}$).

— σY dépendante de l'erreur réalisée sur la mesure de l'aimantation ($\sigma M \leq 1\ \mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}}$), mais aussi de l'erreur sur la température de l'isotherme considérée ($\frac{\partial M}{\partial T}\sigma T \leq 0{,}1\ \mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}}$).

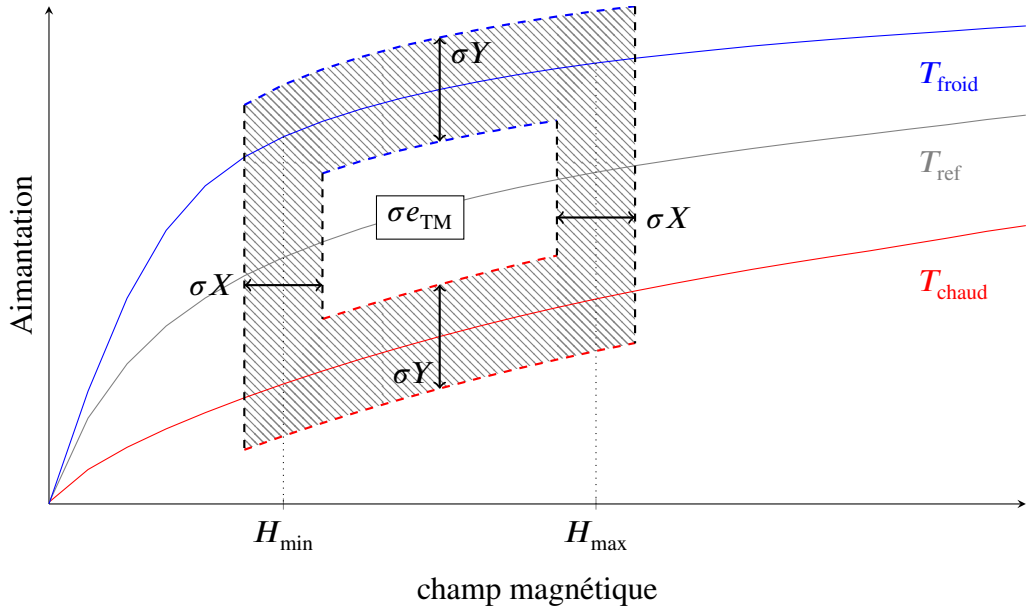


Figure 2.7 – Représentation schématique de l'erreur sur le travail thermomagnétique (e_{TM} d'un cycle thermodynamique d'Ericsson. L'erreur correspond à la zone hachurée, son amplitude est volontairement amplifiée.

σe_{TM} peut donc être majorée selon l'équation :

$$\begin{aligned} \sigma e_{\mathrm{TM}} \quad \leq \quad & \sigma X \times (\Delta M(H_{\mathrm{min}}) + \Delta M(H_{\mathrm{max}}) + 4\sigma Y) \\ & + 2 \times \sigma Y \times (H_{\mathrm{max}} - H_{\mathrm{min}}) \end{aligned} \tag{2.14}$$

L'erreur relative sur e_{TM} sera de l'ordre du pour cent. Il faut noter qu'elle est nettement inférieure (d'un facteur dix environ) à l'erreur sur $\Delta S_{\mathrm{isoth}}$. Le calcul est en effet beaucoup plus direct et ne fait pas intervenir les linéarisations nécessaires pour le calcul de $\partial M/\partial T$.

Développement d'un script Matlab

Le calcul de e_{TM} fait rentrer en compte plusieurs paramètres :

— Deux champs magnétiques H_{max} et H_{min}

— Deux températures, qui vont être définies par des écarts (ΔT_c et ΔT_f pour les écarts chaud et froid) à une température référence (T_{ref})

Une fonction Matlab a été développée afin d'estimer l'aire entre deux isothermes.
Il est ainsi possible de réaliser deux études sur e_{TM}, en faisant varier T_{ref} pour ΔT_c et ΔT_f fixés, et en faisant varier ΔT_c et ΔT_f pour T_{ref} fixée.

2.4 Conclusion

La dernière partie de ce chapitre revient sur les spécificités de mesure des propriétés magnétocaloriques. Toutes les données ont été traitées sous Matlab, suite au développement de fonctions permettant d'accéder aux différentes grandeurs caractéristiques. Plusieurs méthode existent pour mesurer l'EMC, nous nous sommes concentrés sur la mesure de Δs_{isoth} par les méthodes indirectes de mesures d'aimantation isotherme ou isochamp, puisqu'elles étaient les seules à notre disposition. Au cours de ces dernières années la méthode de mesure par calorimétrie sous champ se développe, permettant d'accéder à Δs_{isoth} et ΔT_{ad}.
Enfin il faudra retenir l'incertitude importante sur la mesure de Δs_{isoth} (en cohérence avec les travaux de [Pecharsky et Gschneidner Jr., 1999]), avec une erreur relative de l'ordre de 10 %.

2.5 Références

Pecharsky, V. K. et K. A. Gschneidner Jr. 1999, «Magnetocaloric effect from indirect measurements : Magnetization and heat capacity», *Journal of Applied Physics*, vol. 86, n° 1, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.370767, p. 565–575. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/86/1/10.1063/1.370767. 41, 43, 44, 48

Chapitre 3

Composés type $La(Fe,Si)_{13}$

Sommaire

3.1 Introduction 51
3.2 Le composé $La(Fe,Si)_{13}$ avec dopage 51
3.2.1 La famille intermétallique $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ 51
3.2.2 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques 53
3.2.3 Perspectives 58
3.3 Mesures magnétocaloriques sur des composés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$ 60
3.3.1 Synthèse et sélection 60
3.3.2 Caractérisation cristallographique 60
3.3.3 Propriétes magnétiques 62
3.3.4 Propriétés magnétocaloriques 65
3.3.5 Analyse des propriétés magnétocaloriques 67
3.4 Conclusion sur les composés $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ dopés fournis par Erasteel 72
3.5 Mise en forme du composé $La(Fe,Si)_{13}$ et de ses dérivés 72
3.5.1 Travaux de la littérature 72
3.5.2 Mise en forme des composés fournis par Erasteel 81
3.6 Conclusion sur la mise en forme 82
3.7 Références 84

3.1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux composés type La(Fe,Si)$_{13}$. Cette famille de matériaux présente une transition magnétique du premier ordre avec une T_C ajustable par substitution. Son EMC important fait de lui un candidat pour la réfrigération magnétocalorique et beaucoup de travaux ont été menés depuis plus d'une dizaine d'années Patissier [2014] ; Rosca [2010].
Ce chapitre comporte donc une importante partie bibliographique sur la sélection de nuances potentiellement exploitables pour la récupération de la chaleur fatale et sur leur mise en forme.
Ce chapitre présente en parallèle la caractérisation et la mise en forme des composés retenus pour l'installation sur le démonstrateur thermomagnétique. Nous avons fait le choix d'acheter ces matériaux auprès de fournisseurs industriels, les résultats présentés sont donc obtenu avec les mesures sur ces composés « achetés » uniquement.

3.2 Le composé La(Fe,Si)$_{13}$ avec dopage

3.2.1 La famille intermétallique La(Fe$_{1-x}$Si$_x$)$_{13}$

Structure cristallographique NaZn$_{13}$

Dans le système La-Fe-Si le composé pseudo-binaire LaFe$_{13-x}$Si$_x$, de type structural NaZn$_{13}$ (cubique F$m-3c$), présente des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Sa structure est représentée sur la figure 3.1 et les positions atomiques sont données dans le tableau 3.1. Les atomes de zinc se trouvent sur deux sites différents dans un rapport de 1/12. Les atomes de sodium sont entourés de 24 atomes Zn1 et les atomes Zn2 de 12 atomes Zn1. Ces associations forment des *clusters* respectivement *O* et *Th* (voir figure 3.1).

Tableau 3.1 – Coordonnées atomiques de la structure type NaZn$_{13}$ (cubique F$m-3c$)

Atome	Position	x	y	z
Na	8(a)	1/4	1/4	1/4
Zn1	96(i)	0	0	0
Zn2	8(b)	0	0,119	0,319

Stabilité de la phase NaZn$_{13}$ dans l'alliage ternaire La-Fe-Si

Parmi les composés binaires RM$_{13}$ (R = métal de terre rare et M = métal de transition 3d) de type structural NaZn$_{13}$, seul le composé à base de cobalt est stable comme binaire (LaCo$_{13}$). Néanmoins une petite quantité d'aluminium ou de silicium permet de

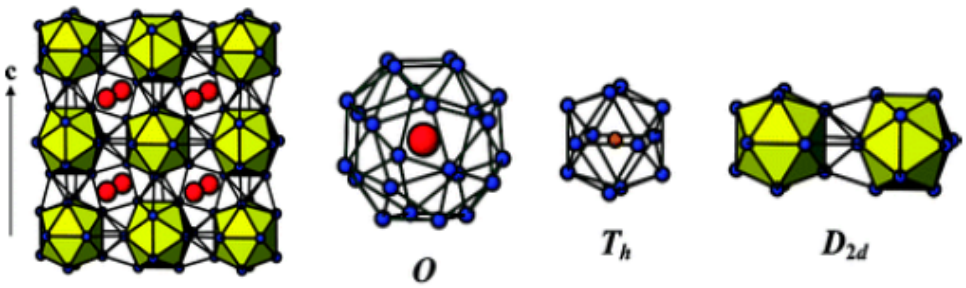


Figure 3.1 – Structure $NaZn_{13}$. La : *cercles rouges*, Fe(I) : *cercles oranges*, Fe(II) : *cercles bleus*, Si = *cercles verts*

stabiliser la structure $NaZn_{13}$ et de former le composé pseudo-binaire La(Fe, M')$_{13}$. Le diagramme de phases de la figure 3.2 récapitule les phases issues du mélange ternaire $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$. Il est à noter que la phase isotype de $NaZn_{13}$ (τ_1) correspond à la plage $0,09 < x < 0,21$: en considérant le composé $LaFe_{13-x}Si_x$, x (stœchiométrie du silicium) est alors compris entre 1,17 et 2,73. Au delà de ces compositions (cf. figure 3.2), l'alliage cristallise dans une structure tétragonale résultant d'une distorsion de la maille [Han et Miller, 2008]. Les composés $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ ne se forment pas directement à la fusion et nécessitent un recuit. Après simple fusion, deux phases sont observées : une première contenant le lanthane et une seconde de fer austénitique.

Les composés $La(Fe_{1-x}Al_x)_{13}$ présentent un EMC plus faible et sont donc moins intéressants pour la conversion d'énergie.

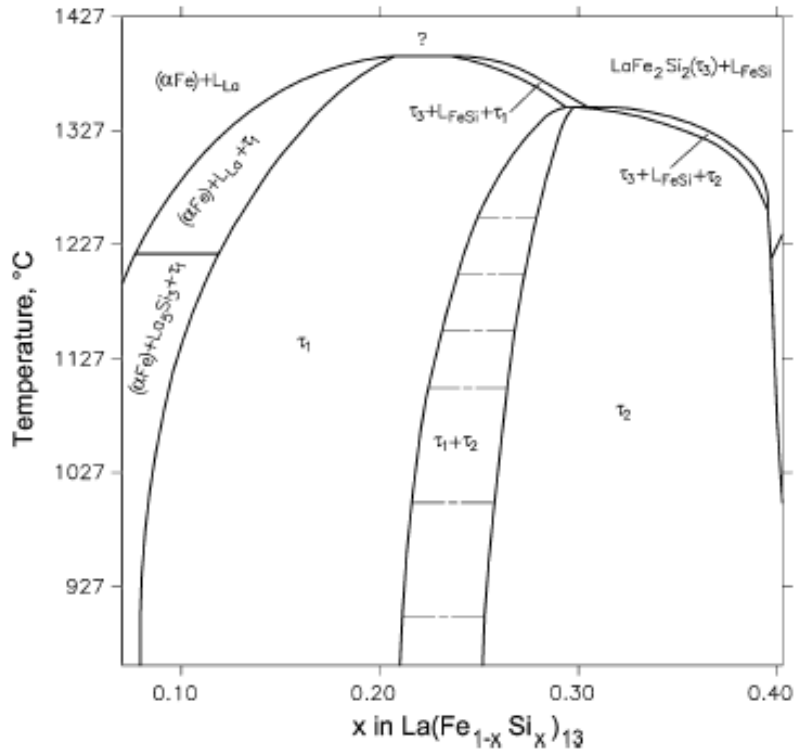


Figure 3.2 – Coupe du diagramme de phases du système ternaire La-Fe-Si [Rosca, 2010]. τ_1 : type structural $NaZn_{13}$. τ_2 : structure quadratique (groupe d'espace I4/mcm).

Synthèse de la phase $NaZn_{13}$

La non-stabilité à température ambiante de la phase nécessite, lors d'une synthèse classique par fusion et recuit (l'annexe E présente les méthodes de synthèse disponibles au laboratoire), de réaliser une trempe rapide.
Industriellement la synthèse se fait grâce à des tours d'atomisation permettant la fusion des réactifs sous atmosphère contrôlée, puis la solidification de la phase voulue en fines particules [Erasteel, 2017]. Des méthodes de synthèse par fusion et solidification par trempe sur roue ont aussi été développées [Nakajima, 2006].

3.2.2 Propriétés magnétiques et magnétocaloriques

Substitution du fer par du silicium

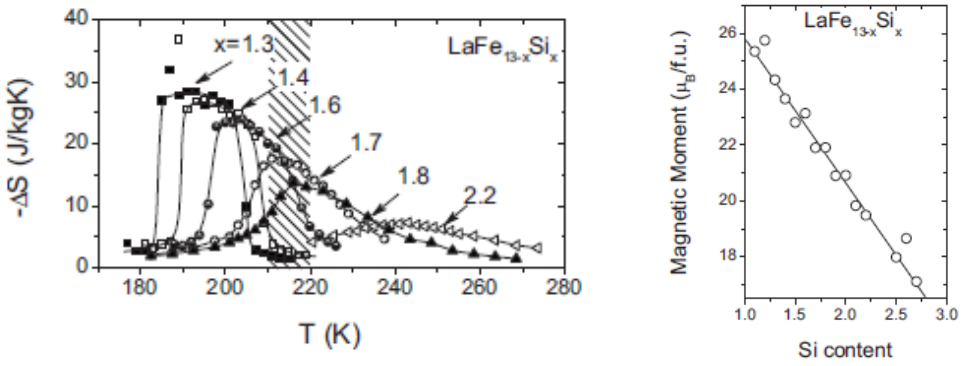
Fujieda et collab. [2004] relèvent, pour le composé $LaFe_{11,8}Si_{1,2}$, un EMC très intense (dit « géant ») avec une T_C proche de 180 K. C'est l'EMC ($\Delta s_{\text{isoth}}^{\max}$) optimal de la série $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$, accompagnant une transition magnétique du premier ordre.

La substitution du fer par du silicium abaisse l'intensité de l'EMC tout en élevant la T_C du matériau (voir figure 3.3 et valeurs du tableau 3.2). La transition magnétique prend pour les compositions riches en silicium, le caractère d'une transition magnétique du second ordre [Hu et collab., 2002].

Tableau 3.2 – Propriétés de deux composés de la famille La(Fe,Si)$_{13}$

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{\text{isoth}}[\mu_0 \Delta H]$ (mJ · cm^{-3} · K^{-1})	$\Delta T_{\text{ad}}[\mu_0 \Delta H]$ (°C)	ρ (g · cm^{-3})
$LaFe_{11,8}Si_{1,2}$	203	−70	$-182,5[0 \rightarrow 2\,\text{T}]$ Jia et collab. [2009]	–	7,3
$LaFe_{11,2}Si_{1,8}$	220	−53	$\sim -49[0 \rightarrow 2\,\text{T}]$ Hu et collab. [2002]	–	7,3

Cependant la T_C de la série $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ est beaucoup trop basse pour la récupération de chaleur fatale.



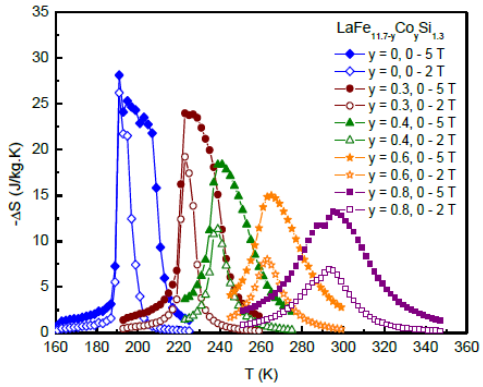
(a) Δs_{isoth} en fonction de T avec $\mu_0 H = 0 \rightarrow 2\,\text{T}$. (b) M_{sat} en fonction de x.

Figure 3.3 – Influence sur l'EMC et l'aimantation à saturation de la proportion de silicium dans les composés de la série $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ [Jia et collab., 2009].

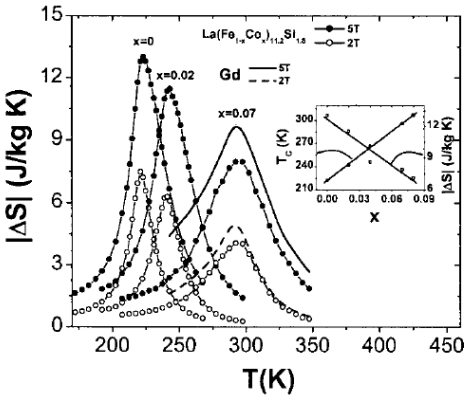
Substitution du fer par du cobalt

La substitution d'une partie du fer par du cobalt permet d'élever la T_C, qui atteint $\sim 300\,\text{K}$ pour le composé $La(Fe_{0,93}, Co_{0,07})_{11,2}Si_{1,8}$ (figure 3.4a).
Une diminution de l'EMC est observée, avec des Δs_{isoth} plus modestes (voir figures 3.4a et 3.4b).

Il est à noter que la transition magnétique évolue vers le second ordre, avec l'augmentation de la quantité de cobalt. Ce changement se traduit par l'élargissement du pic de Δs_{isoth} (figure 3.4).
Jasinski et collab. [2010] se sont déjà intéressés à ces composés pour des applications hautes températures. Ils ont réussit à élever les T_C des composés autour de 430 K ($La(Fe_{0,767}Co_{0,17}Si_{0,063})_{13}$), subissant une forte baisse de l'intensité de l'EMC, avec un $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ autour de $3,2\,\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\sim 23\,\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) pour $\Delta \mu_0 H = 1,7\,\text{T}$.



(a) Δs_{isoth} en fonction de T du composé $LaFe_{11,7-y}Co_ySi_{1,7}$[Rosca, 2010].



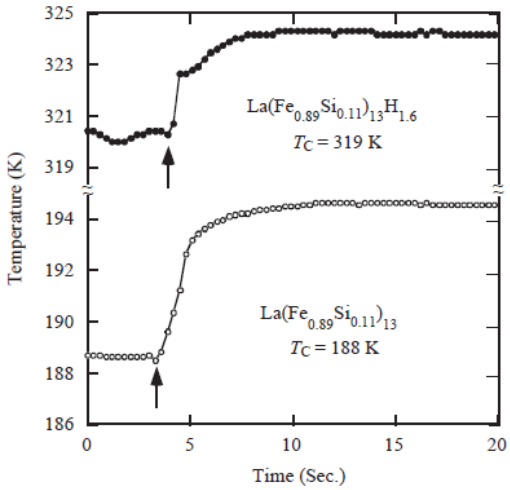
(b) Δs_{isoth} en fonction de T du composé $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11,2}Si_{1,8}$ [Hu et collab., 2002]. Comparaison avec Gd.

Figure 3.4 – Influence de la substitution du fer par du cobalt sur Δs_{isoth} du composé $LaFe_{13-x}Si_x$ ($(\mu_0 \Delta H$ =2 T et 5 T).

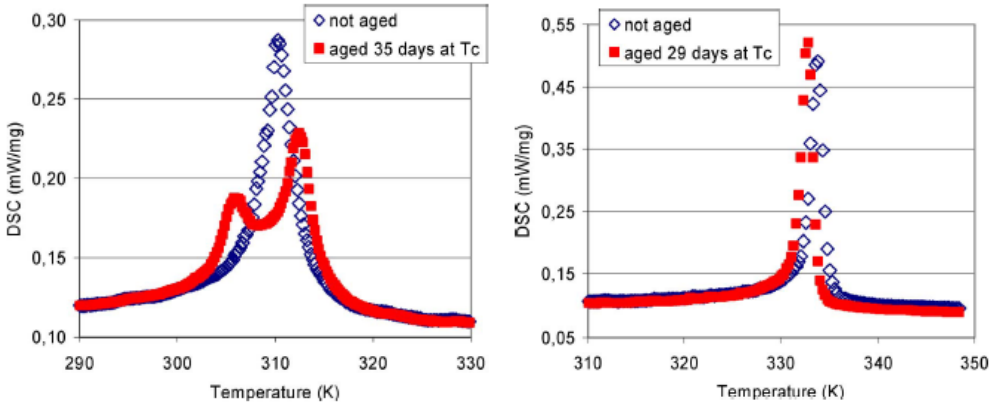
Hydruration

L'insertion d'hydrogène dans le composé [1] est une piste intéressante : elle permet d'atteindre des T_C élevées, jusqu'à 350 K pour une hydruration complète. Une élévation de la T_C de 188 K à 330 K entre les composés $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ et $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}H_{1.6}$ est constatée (figure 3.5a). Dans le même temps, l'intensité de l'EMC reste sensiblement la même (voir figure 3.5b) [Fujieda et collab., 2004].
La stabilité des composés partiellement hydrurés n'est pas assurée lors d'un grand nombre de cycles thermique autour de la T_C (voir figure 3.5b). Des études montrent que les phases doivent être hydrurées jusqu'à saturation pour améliorer leur stabilité [Barcza et collab., 2011].

1. Ni l'IJL ni le LMA ne possédaient d'installations adéquates pour réaliser l'hydruration des composés. De plus, les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés sont déjà proposés par des fournisseurs : Erasteel, Vacuumschmelze



(a) ΔT_{ad} du composé $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ hydruré ou non ($\mu_0 H = 2\,\text{T}$, application rapide–flèche) [Hu et collab., 2002].



(b) Mesures calorimétriques du composé $LaFe_{11,44}Si_{1,56}$ partiellement (gauche) ou totalement (droite) hydruré après un stockage de plusieurs jours à $T = T_C$ [Barcza et collab., 2011].

Figure 3.5 – Influence de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composés ternaires La-Fe-Si (structure $NaZn_{13}$) dopés.

Substitution par du manganèse

Comme l'illustre la figure 3.6, la substitution du fer par du manganèse abaisse la T_C du composé $LaFe_{13-x}Si_x$, mais aussi l'intensité de l'EMC. La substitution par du manganèse est souvent associée avec l'hydruration du composé. En effet, comme il est nécessaire d'hydrurer à saturation le matériau pour assurer la stabilité, les T_C peuvent être plus élevées que voulues. Cette substitution permet de revenir à des T_C plus proches de l'ambiante.

De plus, avec la substitution par le manganèse (de façon analogue au cobalt et au silicium), une évolution vers une transition magnétique du second ordre est observée.

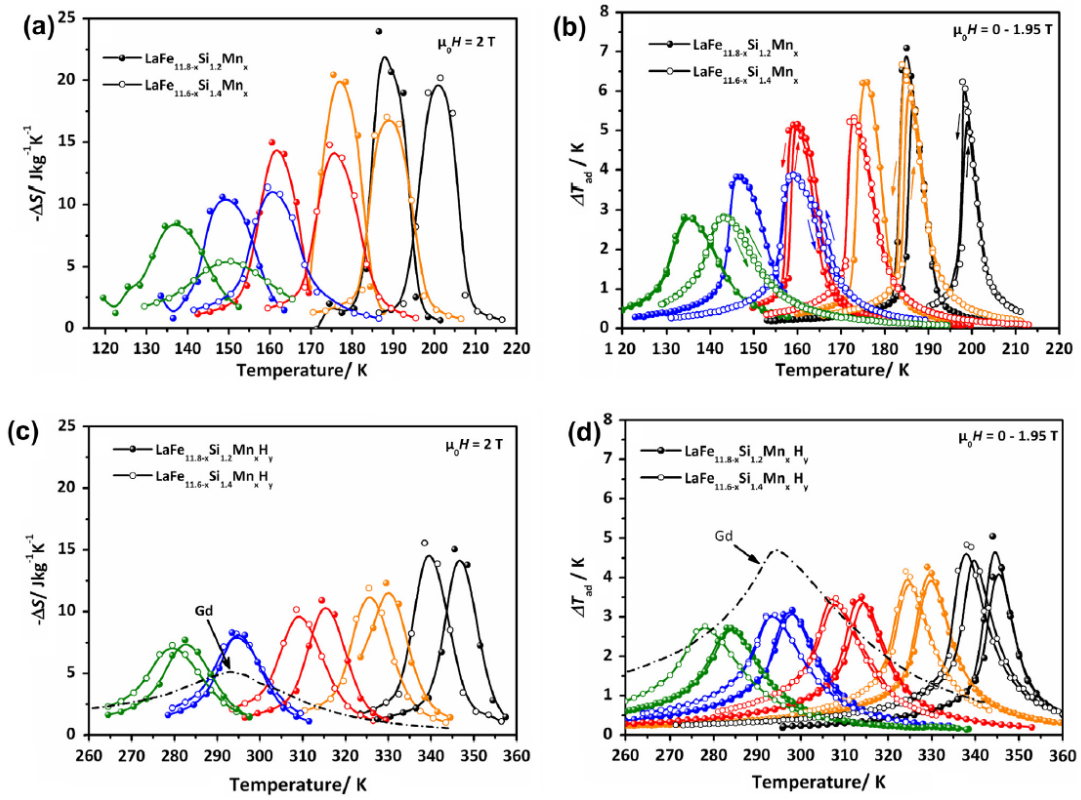


Figure 3.6 – Δs_{isoth} et ΔT_{ad} en fonction de T, pour deux composés $LaFe_{11,8-x}Mn_xSi_{1,2}$ (marqueurs pleins) et $LaFe_{11,6-x}Mn_xSi_{1,4}$ (marqueurs vides), non hydrurés (figures a et b) ou hydrurés (figures c et d) [Krautz et collab., 2014]. Dans chaque figure, pour les deux composés, x est croissant de droite à gauche : $x = 0$ courbes noires à droite des cadres, $x = 0,1$ courbes oranges, $x = 0,2$ courbes rouges, $x = 0,3$ courbes bleues et $x = 0,4$ courbes vertes à gauche des cadres. La mesure sur un échantillon de gadolinium est tracée en pointillée.

Il faut signaler les conclusions de l'étude menée par Hu et collab. [2014] sur la résistance à la corrosion du composé. Il semble que la substitution par le manganèse améliore cette dernière. Il est précisé que le manganèse se substitut plus rapidement dans la phase de Fer-α que dans la phase $LaFe_{13-x}Si_x$, son dosage est donc délicat lors de la synthèse.

Insertion de Carbone

Dans le cadre du processus de mise en forme utilisant un polymère sacrificiel, ce dernier, lors du déliantage par traitement thermique, laisse des traces de carbone dans le matériau. Il faut donc connaître l'effet de ces résidus sur les propriétés du matériau. L'insertion de carbone permet d'augmenter la T_C de 20 K environ, comme rapporté par Balli et collab. [2008] sur les composés $LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}C_y$ ou par Rosca [2010] sur les composés $LaFe_{11,31}Si_{1,69}C_y$. Elle s'accompagne d'une chute considérable de l'intensité de l'EMC (voir tableau 3.3).
Il faut ajouter que l'insertion de carbone est difficilement maîtrisable lors de la synthèse.

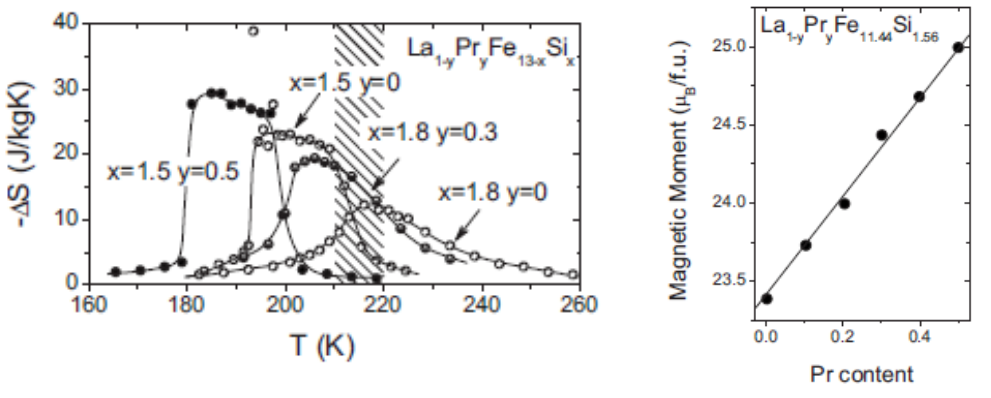
Tableau 3.3 – Tableau récapitulatif des résultats des mesures magnétocaloriques pour les composés $LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}$ et $LaFe_{11,31}Si_{1,69}$ avec insertion de Carbone [Balli et collab., 2008].

$LaFe_{11,2}Co_{0,7}Si_{1,1}C_y$ $y =$	T_C (K)	$\mu_0 \Delta H$ (T)	$-\Delta s^{max}_{isoth}$ ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	RCP ($J \cdot kg^{-1}$)
0,1	290	$0 \rightarrow 2$ / $0 \rightarrow 5$	7,8/ 14,5	150/410
0,2	304	$0 \rightarrow 2$ / $0 \rightarrow 5$	5,2/ 9,8	140/392
0,3	310	$0 \rightarrow 2$ / $0 \rightarrow 5$	4,13/8,3	132/382

$LaFe_{11,31}Si_{1,69}C_y$ $y =$	T_C (K)	$\mu_0 \Delta H$ (T)	$-\Delta s^{max}_{isoth}$ ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	RCP ($J \cdot kg^{-1}$)
0	210	$0 \rightarrow 2$ / $0 \rightarrow 5$	13/18	–
1	245	$0 \rightarrow 2$ / $0 \rightarrow 5$	3,5/7	–

Dopage par des terres rares : praséodyme, cérium, néodyme

La figure 3.7 rend compte pour des composés $La_{1-y}Pr_yFe_{13-x}Si_x$ de l'évolution de Δs_{isoth} en fonction de la température et de l'évolution de M_{sat} en fonction de la teneur en praséodyme. La substitution du lanthane par le praséodyme est avantageuse puisqu'elle augmente M_{sat} et Δs^{max}_{isoth} tout en s'accompagnant d'une légère diminution de T_C.



(a) Δs_{isoth} en fonction de T. (b) M_{sat} en fonction de y.

Figure 3.7 – Influence sur l'EMC et l'aimantation de la proportion de praséodyme substitué au lanthane pour $La_{1-y}Pr_yFe_{13-x}Si_x$ [Jia et collab., 2009].

Les substitutions du lanthane par du cérium ou du néodyme sont aussi étudiées dans la littérature [Jia et collab., 2009]. Des comportements similaires à ceux résultant de la substitution par le praséodyme (voir figure 3.8) sont trouvés.

3.2.3 Perspectives

La figure 3.8 récapitule les différentes études de dopage de la phase $NaZn_{13}$ de l'alliage ternaire La-Fe-Si.
L'augmentation de T_C amène souvent une baisse de l'intensité de l'EMC, évolution que

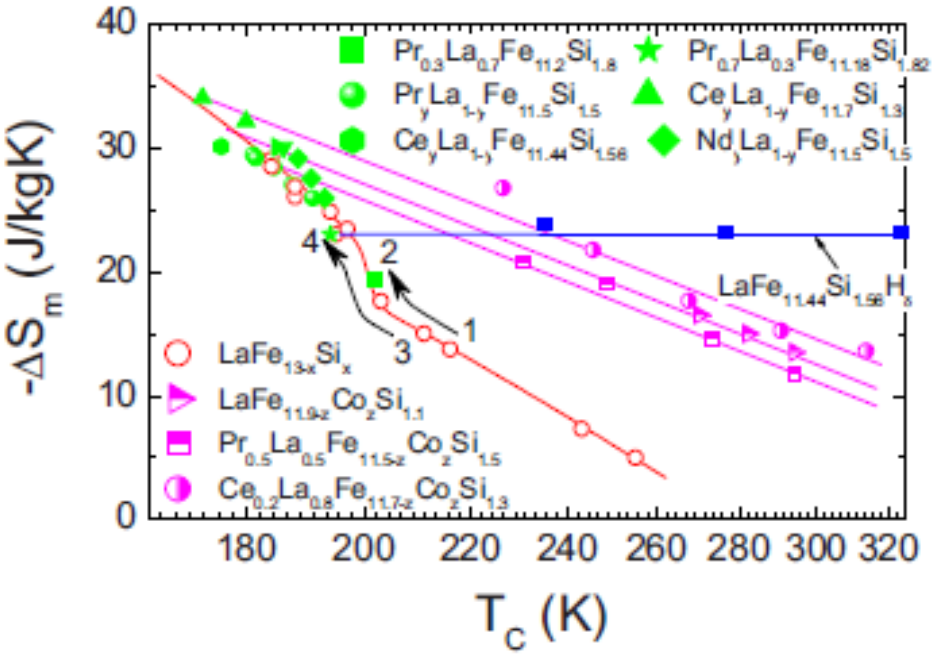


Figure 3.8 – Évolution de $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ en fonction de T_C pour des composés La(Fe,Si)$_{13}$ dopés par des terres rares [Jia et collab., 2009].
$Ce_yLa_{1-y}Fe_{11,7}Si_{1,9}$ pour $y = 0.1$ et $y = 0.2$.
$Ce_yLa_{1-y}Fe_{11,44}Si_{1,56}$ pour $y = 0.3$.
$Nd_yLa_{1-y}Fe_{11,5}Si_{1,5}$ pour $y = 0,1$, $y = 0,2$ et $y = 0,3$.
$Pr_yLa_{1-y}Fe_{11,5}Si_{1,5}$ pour $y = 0,1$, $y = 0,2$ et $y = 0,3$.
Le diagramme présente aussi les résultats de l'évolution : du composé $LaFe_{13-x}Si_x$ en fonction de sa composition, du composé $LaFe_{11,44}Si_{1,56}H_\delta$ en fonction de son taux d'hydruration.

l'on retrouve pour les substitutions d'une partie du fer par du silicium ou du cobalt, mais pas pour l'insertion d'hydrogène. Cette dernière est très avantageuse, avec la possibilité d'atteindre des températures jusqu'à 350 K tout en conservant l'EMC élevé des matériaux de départ. Elle nécessite par contre des précautions de synthèse et dégrade dans certains cas la stabilité des matériaux lors de cycles thermiques. L'obligation d'hydrurer les matériaux jusqu'à saturation empêche toute flexibilité de la T_C par cette seule méthode, elle doit nécessairement être associée à des substitutions, notamment du fer par le manganèse.

En écartant l'hydruration, impossible à réaliser avec les méthodes de synthèse disponibles au LMA et à l'IJL, nous pouvons retenir la substitution du fer par du cobalt. Cette dernière paraît la plus intéressante des substitutions possibles (elle conduit à une diminution moins importante de $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ lors de l'augmentation de la T_C). Des études ont déjà validé la sélection de nuances pour des températures dans la gamme que nous ciblons [Jasinski et collab., 2010].

Enfin, la substitution du lanthane par des terres rares est intéressante d'un point de vue magnétocalorique et, dans une moindre mesure, d'ajustement de la T_C. Par contre, leur coût est important et leur manipulation lors des synthèses délicate.

3.3 Mesures magnétocaloriques sur des composés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$

3.3.1 Synthèse et sélection

Dans les laboratoires de l'IJL les composés de la série $LaFe_{13-x}Si_x$ et $LaFe_{13-x-y}Co_xSi_y$ sont synthétisés dans un four à arc, présenté dans l'annexe E. Pour éviter une trop grosse volatilisation du lanthane la fusion est réalisée en deux étapes :

1. Des morceaux de fer, de silicium et de cobalt, purs à 99,9 %, sont fondus et retournés plusieurs fois pour homogénéiser le mélange.
2. Le mélange est fondu et amené en contact avec le lanthane solide. Ce dernier est alors absorbé (méthode par absorption solide).

La fusion est suivie d'une étape de recuit pouvant aller de une semaine à un mois, à des températures comprises entre 1050 et 1200 ℃, en ampoule scellée sous argon (voir annexe E).
Le recuit à haute température en ampoule de silice scellée sous argon, limite la quantité synthétisée (environ 50 g par ampoule), ce qui empêche la production en grande quantité en laboratoire.
Nous nous sommes orientés, pour élargir la gamme de matériau du démonstrateur, vers les composés hydrurés accessibles dans le commerce, auprès de deux fournisseurs principaux : Erasteel [2017] avec sa gamme *Pearl Blue* et Vacuumschmelze [2017] avec sa gamme *calorivac*. Nous nous sommes procurés trois composés hydrurés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$ parmi les nuances proposées par Erasteel.
Peu d'informations sont disponibles quant à la composition exacte de ces alliages. Les éléments de substitution dans les alliages sont indiqués : une partie du fer est substituée par du manganèse ou du cobalt et une partie du lanthane est substituée par du cérium. Les valeurs des T_C, indiquées plus bas, sont transmises par le fournisseur. Enfin Erasteel présente la distribution granulométrique de sa poudre, centrée sur un diamètre de 100 µm, avec un écart inter-quartile de 90 µm.
Les appellations retenues pour les trois composés sont celles du fournisseur :

— $La(Fe,Si,Co)_{13}H_{max}$ Pearl Blue, T_C annoncée de 30 ℃ (∼303 K)

— $Ce,La(Fe,Si,Mn)_{13}H_{max}$ Nuance 11683, T_C annoncée de 22 ℃ (∼295 K)

— $Ce,La(Fe,Si,Mn)_{13}H_{max}$ Nuance 11686, T_C annoncée de 19 ℃ (∼292 K)

3.3.2 Caractérisation cristallographique

La composition des alliages fournis par Erasteel a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre. Les trois diffractogrammes RX sont tracés sur la figure 3.9. La dif-

fraction des rayons X et son exploitation (technique présentée en annexe E.2.1) montrent que les composés cristallisent bien dans la structure cubique de type $NaZn_{13}$ présentée précédemment (groupe d'espace F$m-3c$, voir section 3.2.1).

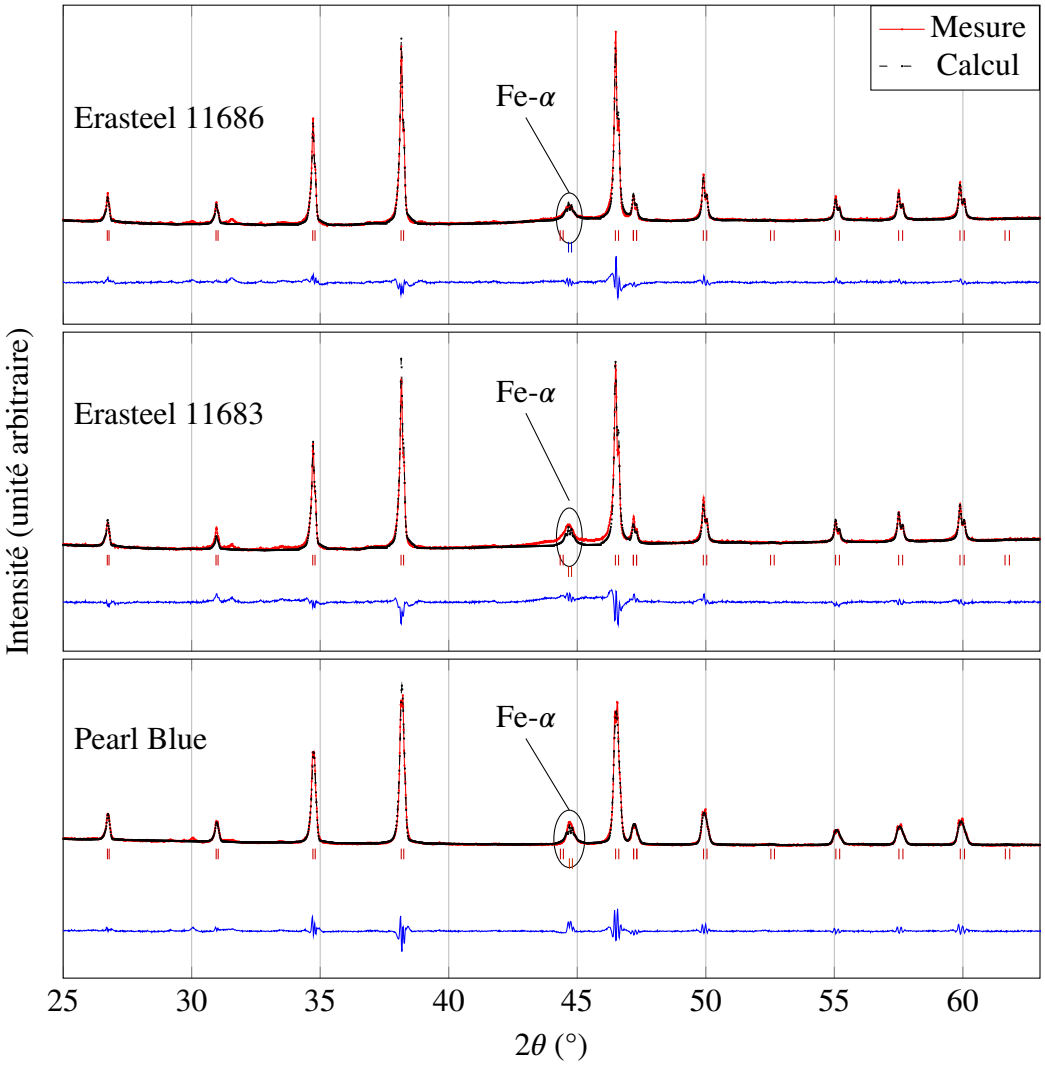


Figure 3.9 – Diffractogramme des rayons X sur poudre des composés dérivés de $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ synthétisés par Erasteel.

Les paramètres de maille des trois composés ont été déterminés par la méthode de *pattern matching* (voir en annexe, section E.2.1) et sont présentés dans le tableau 3.4.

Enfin, la présence de fer-α libre dans les composés se manifeste par l'apparition d'un pic caractéristique mis en évidence sur les diffractogrammes de la figure 3.9. L'ajustement des diffractogrammes par la méthode *Rietvield* permet de quantifier la phase de fer qui représente entre 5 et 6 % massiques selon les échantillons (résultats présentés dans le tableau 3.4).

Tableau 3.4 – Paramètres de maille des composés $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés d'Erasteel. La masse volumique des composés ne peut pas être déterminée par diffraction des rayons X, en effet la composition exacte est inconnue.

Composé	a (Å)	V (Å^3)	% Fe (%)
Erasteel 11686	11,548(1)	1540,1(1)	5,06
Erasteel 11683	11,548(1)	1540,1(1)	5,84
Erasteel Pearl Blue (PB)	11,546(1)	1539,6(1)	5,34

Les valeurs des paramètres de maille sont habituelles pour les composés hydrurés de la série $LaFe_{13-x}Si_x$, les composés non-hydrurés présentant un paramètre souvent inférieur à 11,50 Å [Hu et collab., 2002].

3.3.3 Propriétes magnétiques

Courbes thermomagnétiques et détermination des T_C

Nous avons mené des mesures thermomagnétiques sur les trois échantillons dérivés de $La(Fe,Si)_{13}H_{max}$ fournis par Erasteel.

Les aimantations en fonction de la température, avec application d'un champ magnétique $\mu_0 H = 50$ mT, sont tracées figure 3.10. Les aimantations des trois échantillons ont été mesurées au réchauffement et au refroidissement entre 300 et 5 K.

Les dérivées de l'aimantation par rapport à la température ont été calculées et sont présentées sur cette même figure 3.10. Ceci permet d'identifier la température de Curie des trois composés, correspondant au minimum de $\partial M/\partial T$. Les valeurs des T_C, déterminées sous un champ magnétique $\mu_0 H$ de 50 mT, sont présentées dans le tableau 3.5. Les valeurs mesurées sont proches des valeurs annoncées par Erasteel.

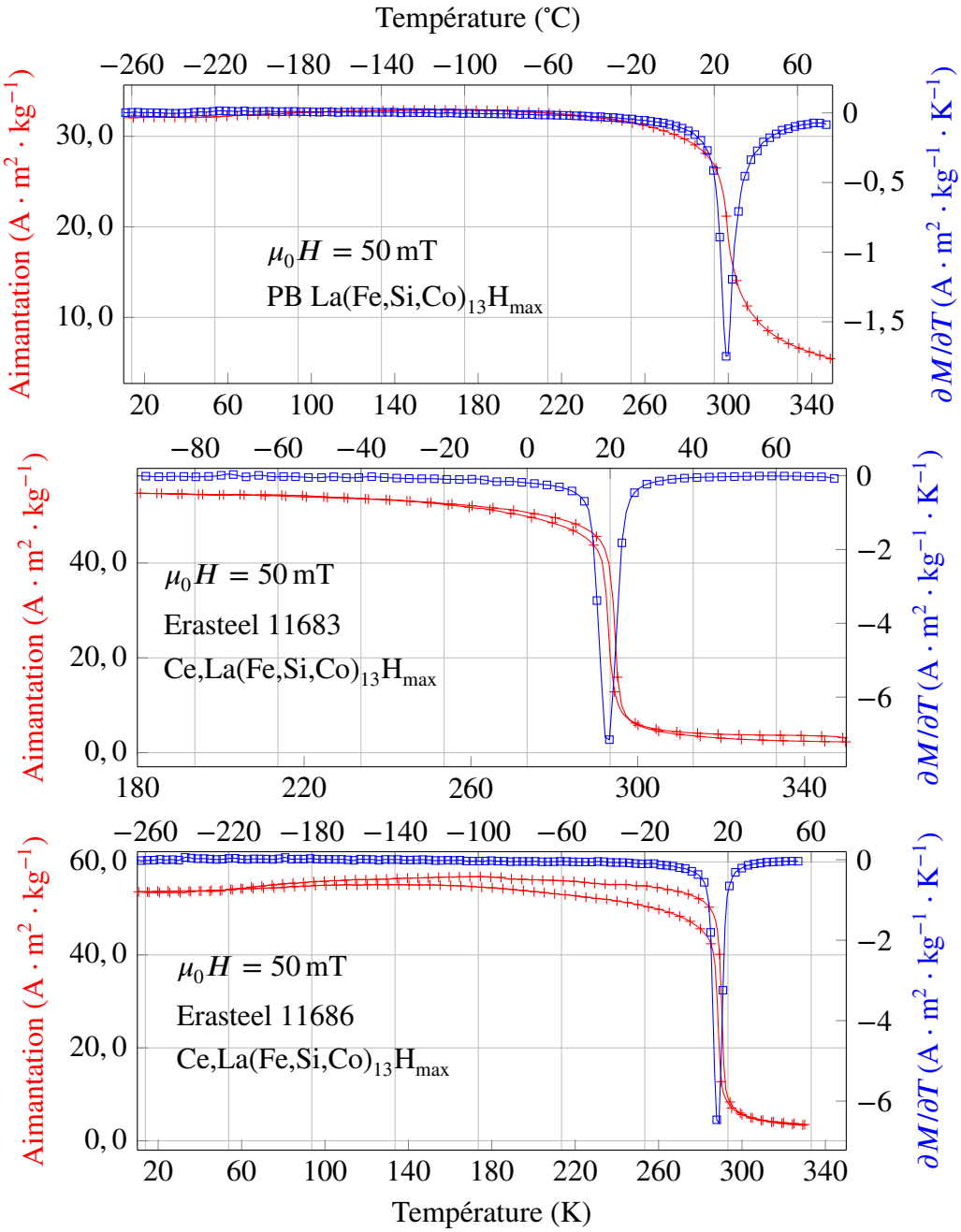


Figure 3.10 – Aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\mathrm{mT}$.

Aimantation à saturation

Nous avons déterminé les M_{sat} des composés d'Erasteel, à une température de 5 K, sous un champ magnétique ($\mu_0 H$) croissant et décroissant entre 0 et 9 T (figure 3.11). Les composés Pearl Blue et Erasteel 11683 présentent une dépendance en champ magnétique réversible, caractérisée par une légère hystérèse qui ne persiste pas en champ nul. Dans le cas du composé Erasteel 11686, cette hystérèse persiste en champ nul et l'aimantation rémanente vaut $\approx 70\,\mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}}$.
M_{sat} a été converti en μ_B par unité formulaire (voir figure 3.11 et le tableau 3.5).

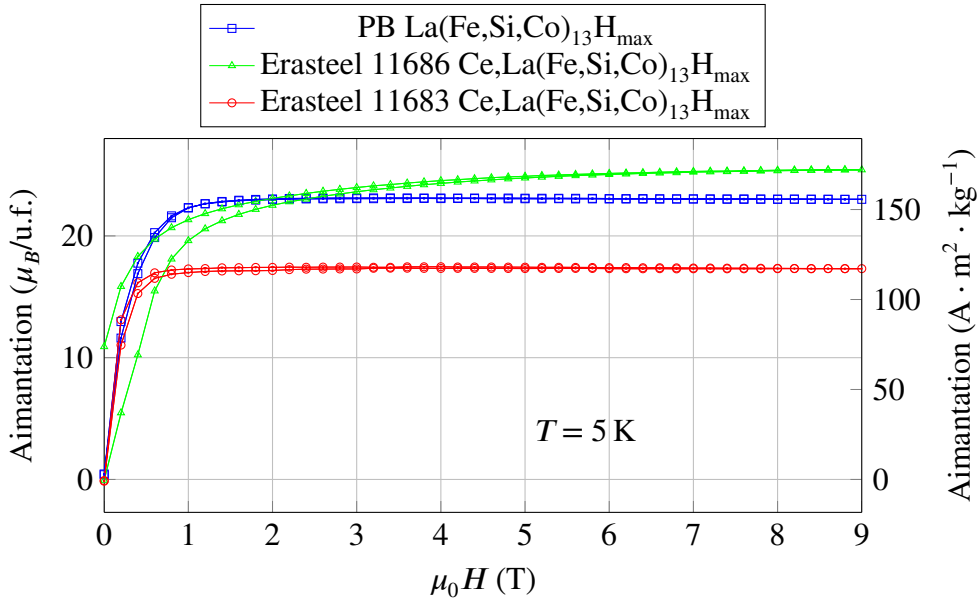


Figure 3.11 – Aimantation à 5 K des composés La(Fe,Si)$_{13}$H$_{max}$ dopés d'Erasteel en fonction du champ magnétique appliqué.

Tableau 3.5 – T_C et M_{sat} des composés LaFe$_{13-x}$Si$_x$ hydrurés d'Erasteel. Les T_C mesurées sont comparées aux valeurs annoncées par le fournisseur.

Composé		Erasteel 11686	Erasteel 11683	Erasteel Pearl Blue (PB)
T_C (K) fournisseur		292	295	303
T_C (K) mesurée [$\mu_0 H = 50$ mT]		289	293	298
M_{sat}	$(\mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}})$	172	117	156
	$(mu_B/\mathrm{u.f.})$	25,4	17,3	23,0

Les M_{sat} varient fortement selon les composés. La poudre Erasteel 11686, qui présente un comportement non réversible, possède le M_{sat} le plus important (25,4 μ_B/u · f ·).
Au contraire le composé Erasteel 11683 possède l'aimantation la plus faible avec 17,3 μ_B/u · f · .
Ces aimantations à saturation sont proches des valeurs de la littérature, avec par exemple pour la série LaFe$_{13-x}$Si$_x$, avec x allant de 1 à 3, une variation de M_{sat} de 26 à 17 μ_B/u · f ·

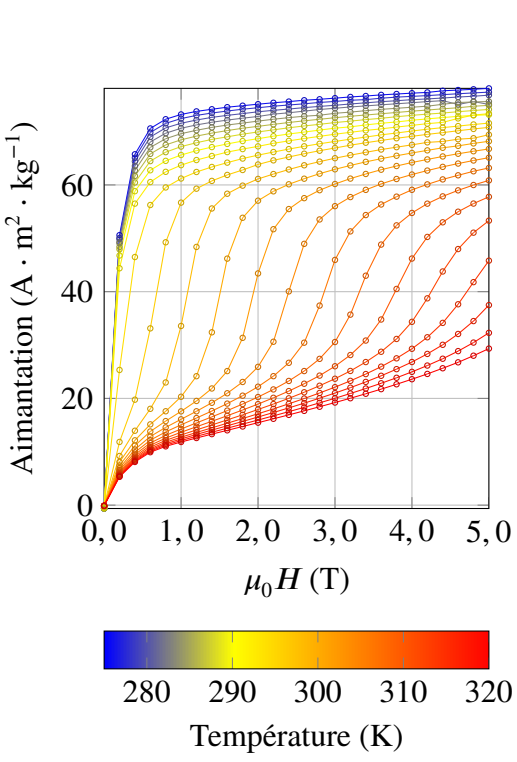
(voir la figure 3.3 de la partie précédente) [Jia et collab., 2009].

3.3.4 Propriétés magnétocaloriques

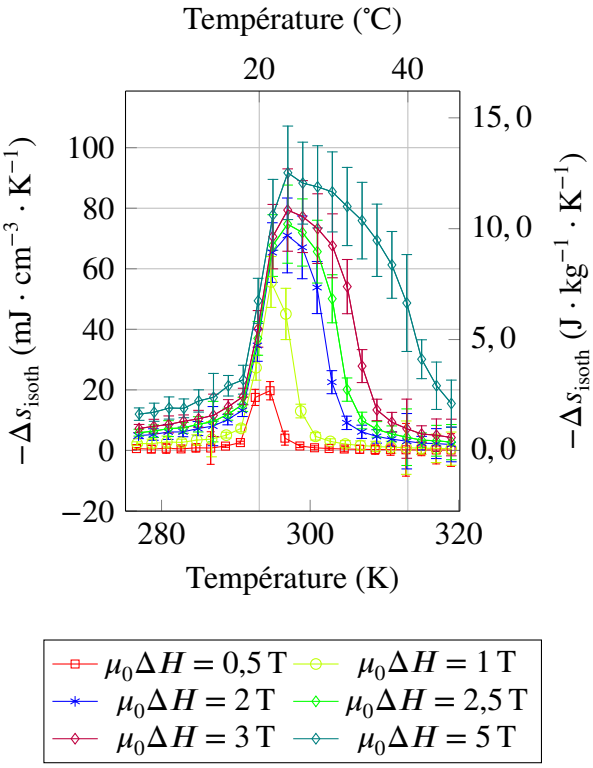
Les propriétés magnétocaloriques des trois composés d'Erasteel ont été mesurées. Les Δs_{isoth} ont été calculées à partir des courbes d'aimantation isothermes (figures 3.12, 3.13 et 3.14).

L'évolution des courbes d'aimantation isothermes met en évidence le fort caractère du premier ordre de la transition des composés Erasteel 11683 et 11686. Pour le composé PB, dopé au cobalt, ce caractère est beaucoup moins marqué. Ceci est à mettre en relation avec le passage progressif d'une transition magnétique du premier au second ordre lors de la substitution du fer par du cobalt.

Les valeurs de $\Delta s_{\text{isoth}}^{\text{max}}$ sont comparables aux valeurs de la littérature, par exemple le travail de Krautz et collab. [2014] sur la substitution du fer par le manganèse dans $LaFe_{13-x}Si_x$ (voir la figure 3.6 de la partie précédente).

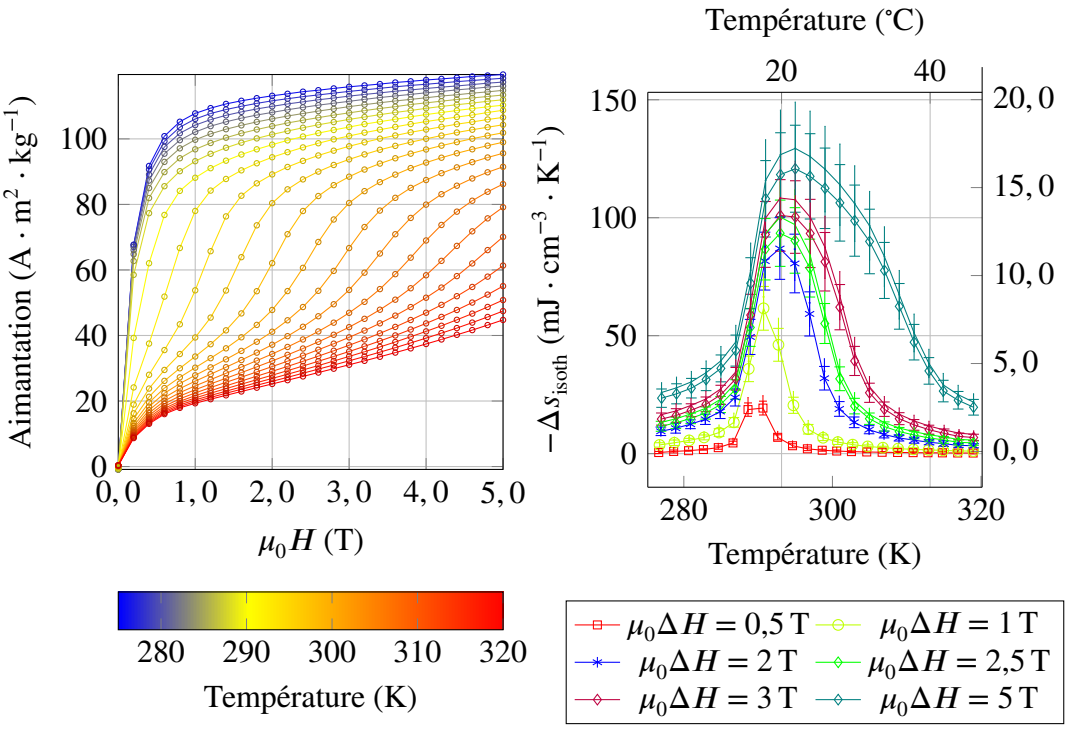


(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, T variant de 275 à 320 K par pas de 2 K.



(b) Δs_{isoth} en fonction de T et de $\mu_0 \Delta H$. Mesures réalisées au sein de l'IJL.

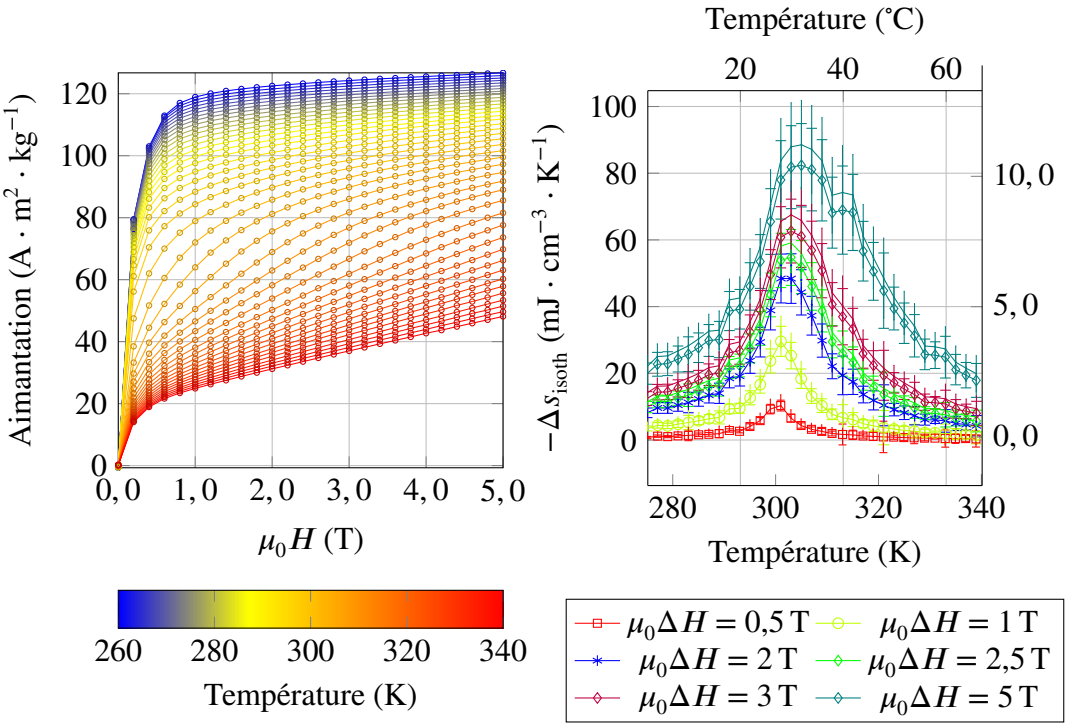
Figure 3.12 – Propriétés magnétocaloriques du composé Erasteel 11683 $Ce,La(Fe,Si,Mn)_{13}H_{\text{max}}$.



(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, T variant de 275 à 320 K par pas de 2 K.

(b) Δs_{isoth} en fonction de T et de $\mu_0\Delta H$. Mesures réalisées au sein de l'IJL.

Figure 3.13 – Propriétés magnétocaloriques du composé Erasteel 11686 Ce,La(Fe,Si,Mn)$_{13}$H$_{\text{max}}$.



(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, avec T variant de 260 à 340 K par pas de 2 K.

(b) Δs_{isoth} en fonction de T et de $\mu_0\Delta H$. Mesures réalisées au sein de l'IJL.

Figure 3.14 – Propriétés magnétocaloriques du composé Erasteel PB La(Fe,Si,Co)$_{13}$H$_{\text{max}}$.

La figure 3.15 représente les Δs_{isoth} des trois composés pour une variation de champ magnétique $\mu_0 \Delta H$ de 2 T.
Les Δs_{isoth} de ces matériaux sont très intéressants, entre 50 et 90 mJ · cm^{-3} · K^{-1} pour $\mu_0 \Delta H = 2$ T. On remarque que l'intensité de l'EMC ne suit pas l'ordre des valeurs des M_{sat} mesurées précédemment. Le composé Erasteel 11686 présente la $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ et la M_{sat} les plus élevées, mais c'est le composé PB qui présente la $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ la plus faible tandis que son M_{sat} était supérieur à celle du composé Erasteel 11683. Le caractère de la transition, à travers le terme $\partial M/\partial T$, est donc bien prépondérant dans l'intensité de l'EMC.

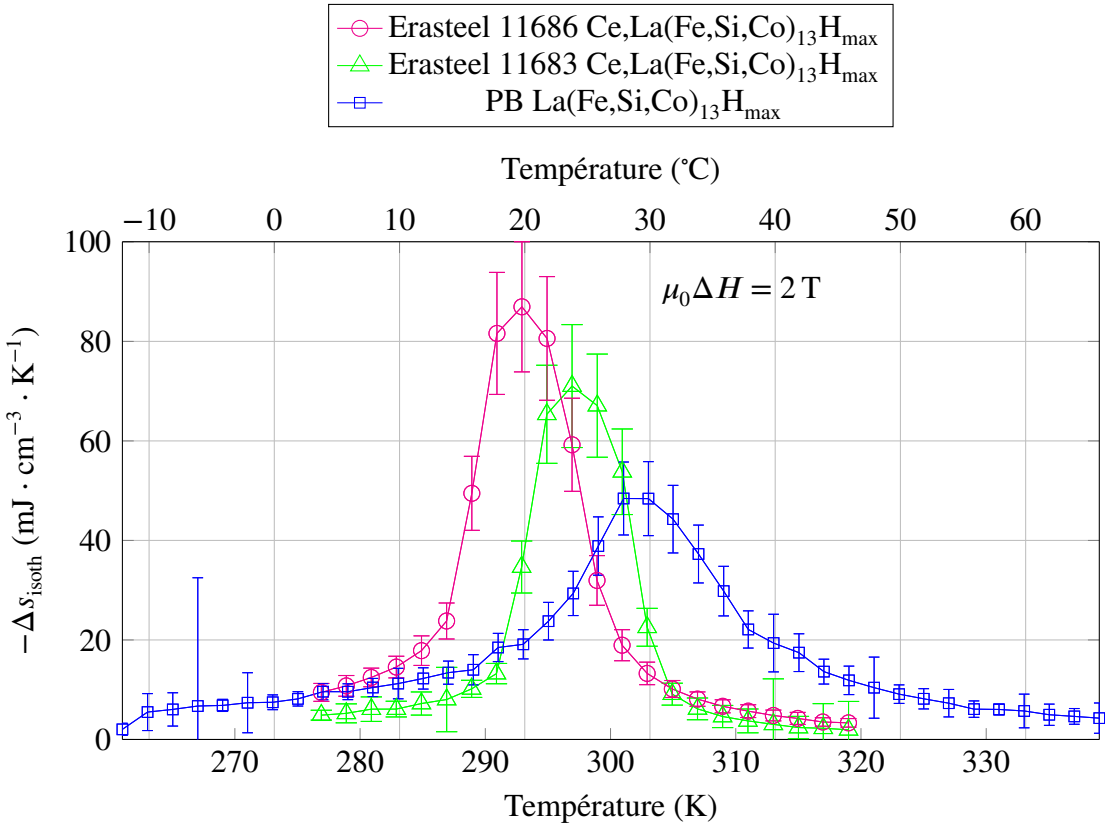


Figure 3.15 – Variation d'entropie en fonction de la température des dérivés du composé La(Fe,Si)$_{13}$H$_{max}$ synthétisés par Erasteel.

3.3.5 Analyse des propriétés magnétocaloriques

Afin de compléter l'exploitation des mesures thermomagnétiques de ces trois composés, nous avons calculé le travail magnétique récupérable lors d'un cycle idéal d'Ericsson (e_{TM}). Nous avons choisi pour le calcul une variation de température de ±10 K autour de la T_C pour les trois composés et de ±25 K uniquement pour le composé Pearl Blue (les amplitudes thermiques des mesures magnétocaloriques des nuances 11686 et 11683 ne permettaient pas d'exploiter les données sur une telle plage de température). Les figures 3.16 et 3.17 montrent l'évolution en fonction de la température de e_{TM} pour

des variations de champ magnétique $\Delta\mu_0 H$ du cycle d'Ericsson considéré allant de 0 à 4 T.
Sur ces figures (3.16 et 3.17) sont aussi présentées les évolutions de $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ en fonction de la variation de champ. Les variations de $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ ne sont pas linéaires, une rupture de pente est marquée entre l'évolution pour des champ $\mu_0 H$ inférieurs à 1 T et pour des champs supérieurs. Cette rupture est nettement moins marquée pour le composé PB, présentant une transition magnétique au caractère premier ordre nettement moins marqué (pic plus élargi).

Enfin, les graphiques de la figure 3.18 représentent le travail magnétique d'un cycle de conversion de chaleur s'étalant sur une plage de température de 20 K, pour un champ magnétique minimum $\mu_0 H = 0{,}05$ T. L'évolution de e_{TM} est suivie en fonction de la température médiane du cycle et de la variation de champ magnétique considérée.

Le composé Erasteel 11686, ayant la $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ la plus élevée, fournit, sur les cycles thermodynamiques d'Ericsson, le travail magnétique (e_{TM}) le plus élevé. Pour les deux autres composés, les e_{TM} sont très proches, la largeur du pic de Δs_{isoth} du composé PB contrebalançant sa plus faible $\Delta s^{\max}_{\text{isoth}}$ par rapport au composé Erasteel 11683.

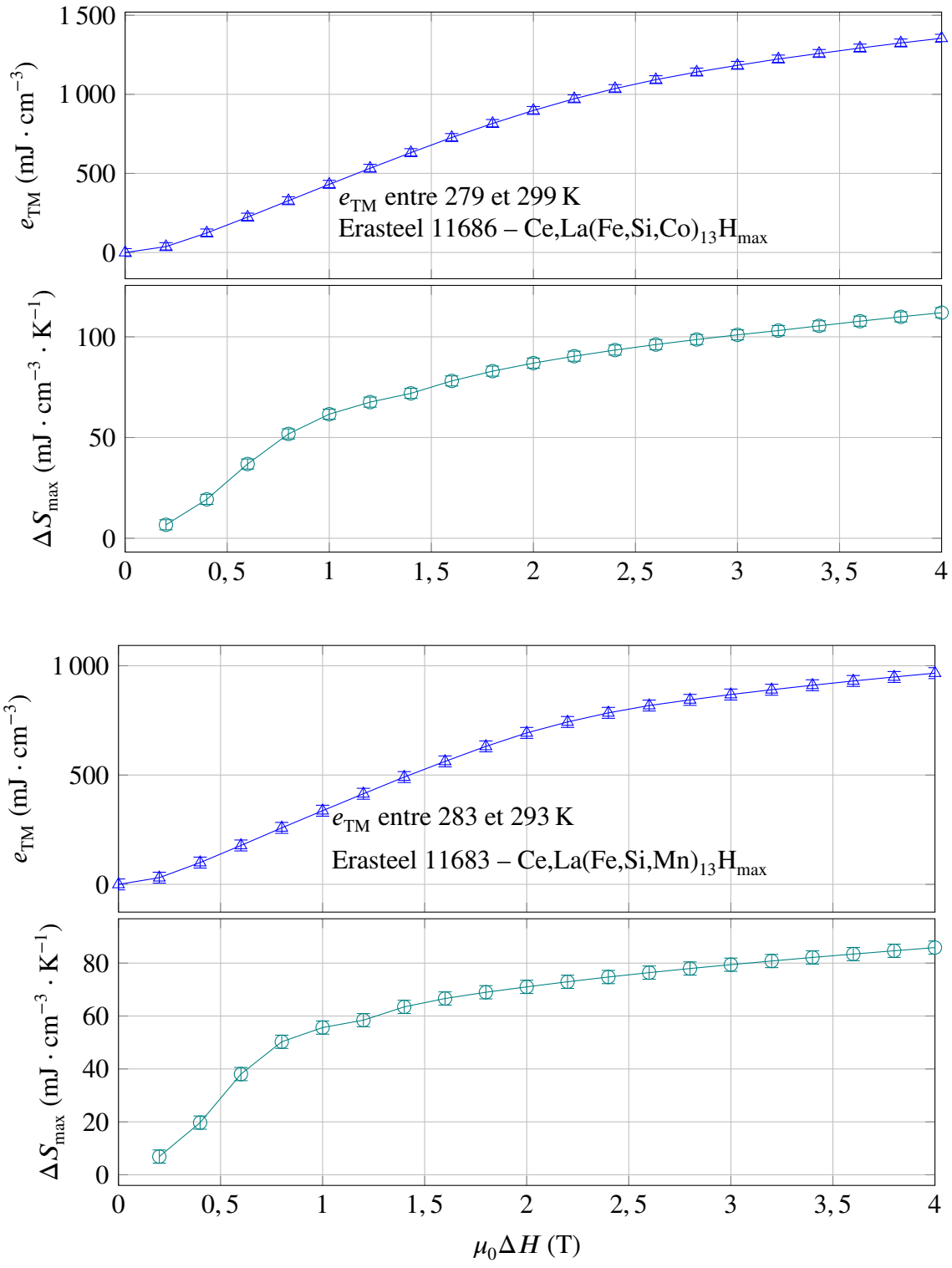


Figure 3.16 – Composés Erasteel 11686 et Erasteel 11683 – Ce,La(Fe,Si,Mn)$_{13}$H$_{max}$: travail thermomagnétique (e_{TM}) autour de leur T_C (respectivement 289 K et 293 K) et ΔS_{max} en fonction de la variation de champ appliquée (à partir d'un champ nul).

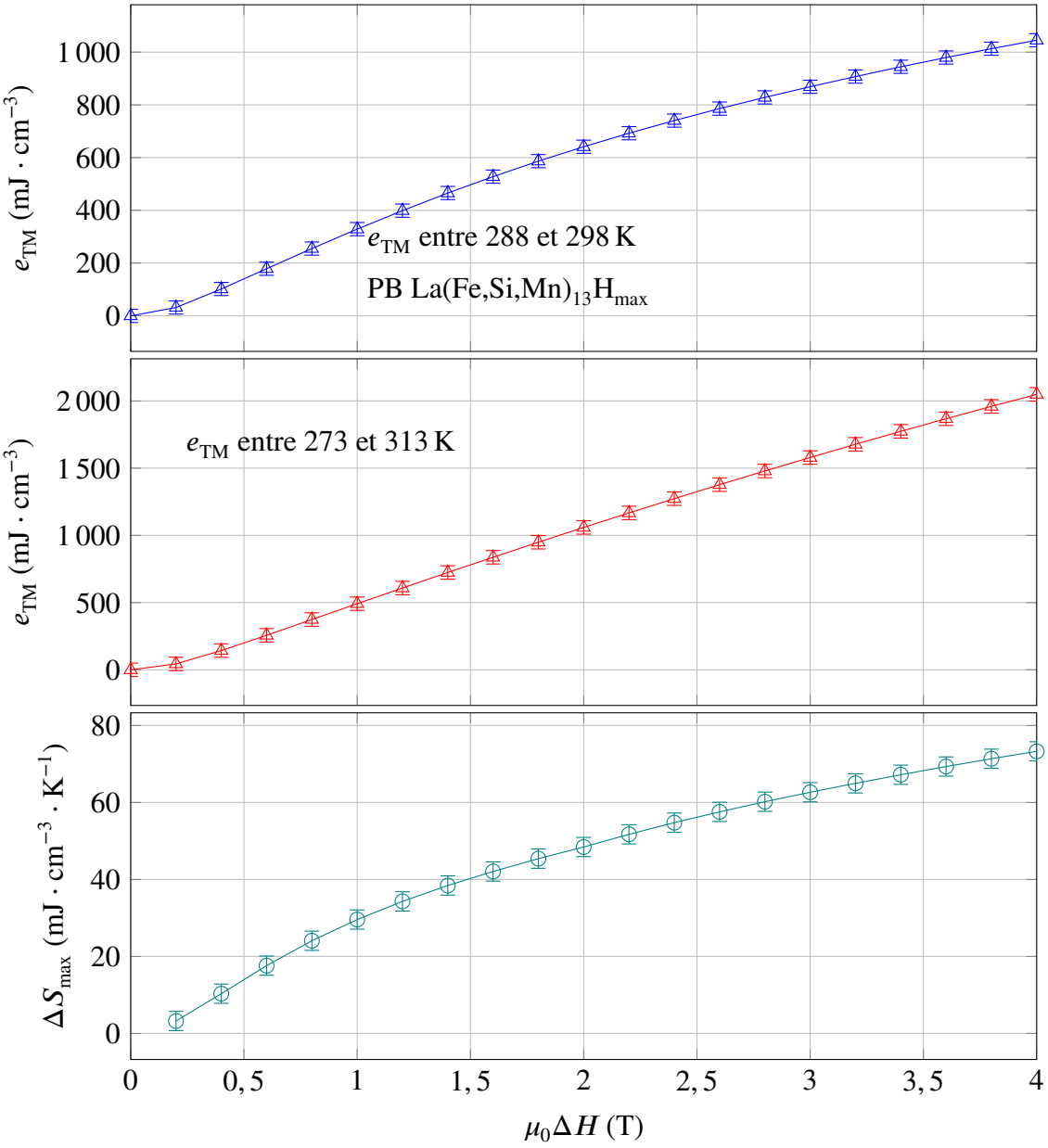


Figure 3.17 – Travail thermomagnétique (e_{TM}) autour de la T_C (298 K) et ΔS_{max} du composé PB La(Fe,Si,Mn)$_{13}$H$_{max}$ en fonction de la variation de champ appliquée (à partir d'un champ nul).

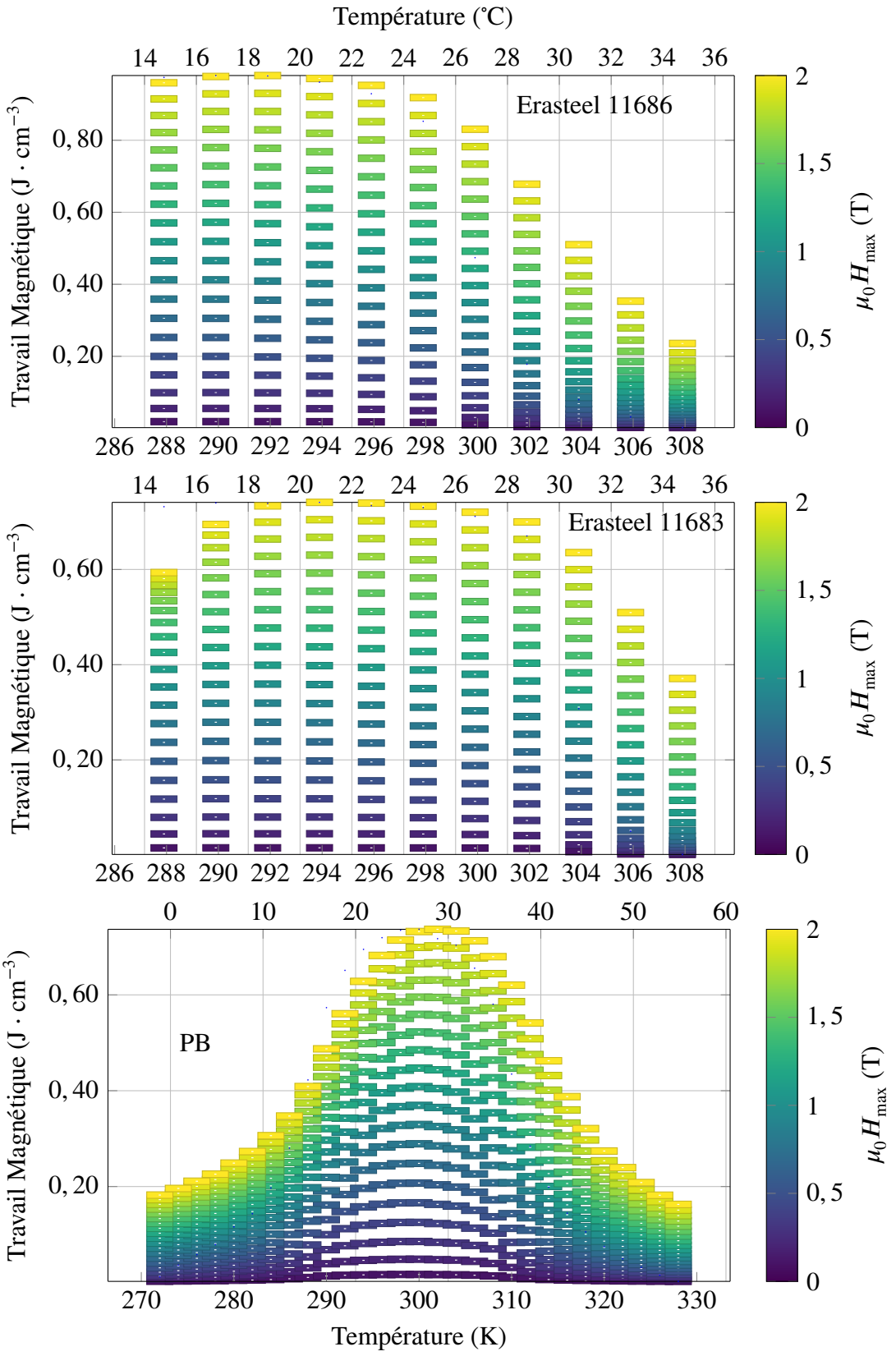


Figure 3.18 – Variation du travail magnétique en fonction de l'induction magnétique et de la température, pour les composés La(Fe,Si)$_{13}$H$_{max}$ dopés fournis par Erasteel. Le travail est calculé sur un cycle thermodynamique avec $\mu_0 H_{\min} = 0{,}05$ T et pour un intervalle de T de ± 10 K autour de la température indiquée en abscisse.

3.4 Conclusion sur les composés La(Fe,Si)$_{13}$H$_{max}$ dopés fournis par Erasteel

Les trois composés fournis par Erasteel possèdent des T_C basses par rapport aux applications souhaitées. Pour la récupération de chaleur de faible énergie il serait préférable d'avoir des températures autour de 50 ℃ (∼323 K).

Il faut noter que les fournisseurs, tels qu'Erasteel, produisent de grandes quantités de matière et ne sont pas intéressés par la production de matériau à l'échelle de laboratoire. Ces composés fournis étaient des résidus de production plus importantes, nous n'avons pas eu de sélection possible sur les valeurs de T_C. Ces valeurs basses de T_C s'expliquent par le marché visé actuellement par les fournisseurs : la réfrigération magnétique à température ambiante (voir l'annexe C).
Du point de vue des propriétés magnétocaloriques, les trois composés illustrent le changement progressif d'ordre de transition des composés du type LaFe$_{13-x}$Si$_x$. Ils possèdent des Δs_{isoth} très intéressantes comparativement aux matériaux du second ordre synthétisés à l'IJL et présentés dans la suite de ce travail. Il faudra noter l'importance de l'élargissement du pic de Δs_{isoth} sur e_{TM}, travail réellement récupérable par les systèmes de récupération de chaleur thermomagnétiques.

3.5 Mise en forme du composé La(Fe,Si)$_{13}$ et de ses dérivés

3.5.1 Travaux de la littérature

Etant donné les propriétés magnétocaloriques remarquables des composés dérivés de la phase LaFe$_{13-x}$Si$_x$, ainsi que leurs T_C proches de la température ambiante, ils sont devenus des candidats sérieux pour la réfrigération magnétocalorique à température ambiante. Ils le sont aussi pour la conversion thermomagnétique de la chaleur : les travaux de la littérature montrent qu'il est tout a fait possible d'élever leur T_C au delà de 400 K, au prix d'un léger abaissement de leur EMC.
Ces propriétés ont déjà motivé de nombreux travaux sur la mise en forme des composés dérivés de LaFe$_{13-x}$Si$_x$. Cette partie revient sur les différentes voies explorées dans la littérature.

La mise en forme de la phase NaZn$_{13}$ du système ternaire La-Fe-Si est une tâche ardue, avant tout car sa formation n'est pas favorisée thermodynamiquement lors d'une solidification lente. Au refroidissement, la formation de dendrites de fer ainsi que de différentes phases contenant le lanthane est observée. Un traitement thermique à haute température est nécessaire pour former la phase NaZn$_{13}$ (entre 1273 K et 1473 K, pendant une semaine à un mois). Les dimensions de la microstructure dendritique conditionnent la durée du traitement thermique.
Ensuite, les composés dérivés parmi les plus intéressants sont les hydrures, mais l'élé-

vation de la température du matériau au-delà de 200 ℃ entraîne la désorption de l'hydrogène [Patissier, 2014]. Enfin, une fois la pièce mise en forme elle sera soumise à des cycles thermiques autour de sa température de transition. Des effets magnétovolumiques, caractéristiques d'une transition magnétique du premier ordre (expansion volumique d'environ 1% lors du passage de la phase paramagnétique à la phase ferromagnétique pour les composés de la série $LaFe_{13-x}Si_x$ [Löwe et collab., 2012]), sont à anticiper.

Formation de rubans par *melt spinning*

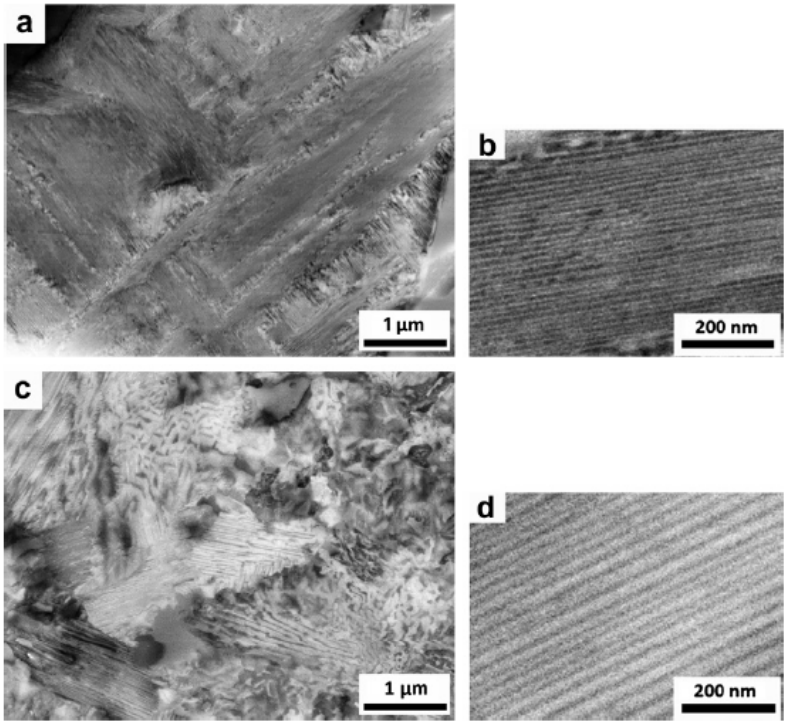
L'utilisation de la technique de trempe sur roue (*melt spinning*) permet de combiner la mise en forme et la formation de la phase $LaFe_{13-x}Si_x$. Cette technique de synthèse/mise en forme est déjà répandue parmi les travaux de recherche [Jasinski et collab., 2010 ; Lyubina et collab., 2009 ; Nguyen et collab., 2013] et relativement facile à mettre en œuvre.
Nguyen et collab. [2013] ont noté une variation nécessaire des paramètres de trempe selon la composition chimique de l'alliage. Grâce à une analyse par diffraction des rayons X, ils soulignent notamment que la substitution de fer par du cobalt facilite la formation de la phase $NaZn_{13}$ dans les rubans et limite la formation de fer résiduel. Jasinski et collab. [2010] réalisent un recuit à 1050 ℃ sur les rubans, de seulement deux jours (de courte durée comparativement au recuit de douze jours sur les échantillons formés par fusion dans un four à arc).

La décomposition thermique de la phase $NaZn_{13}$ (Thermal decomposition reaction)

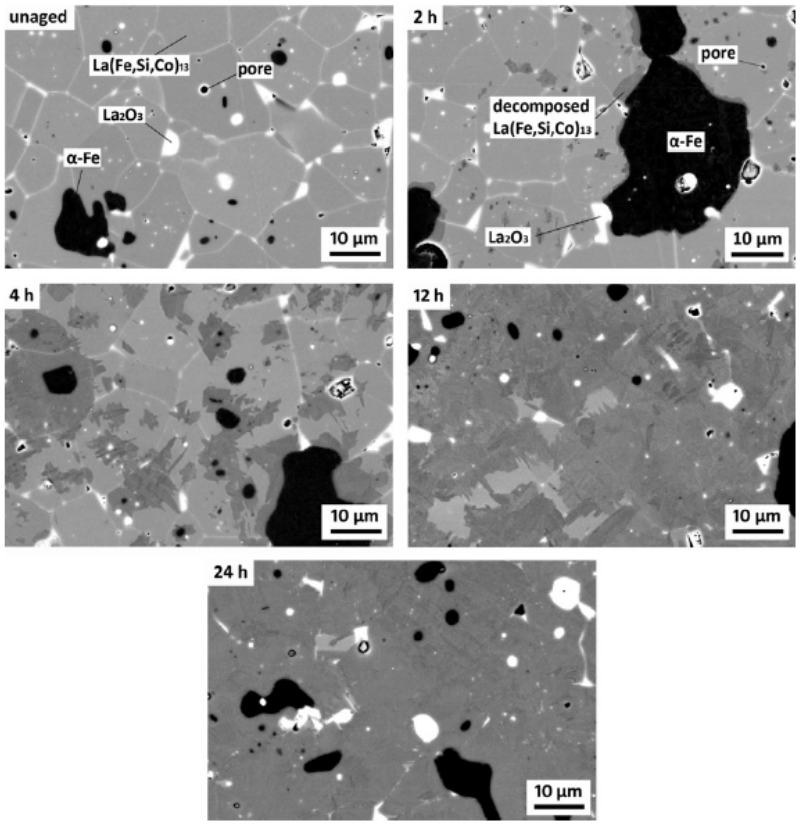
La décomposition de la phase $NaZn_{13}$ en Fe-α et LaFeSi est une solution pour éviter l'apparition de fissures dans les pièces à former, par la disparition des effets magnétovolumiques et la plus grande ductilité de la microstructure présentant des dendrites de fer.
Löwe et collab. [2012] ont étudié le mécanisme de décomposition par une suite de clichés de la micro-structure lors d'un recuit (924 K durant 24 h, figures 3.19a et 3.19b). Les grains de phase $NaZn_{13}$ se décomposent en fines lamelles de Fe-α et de phase LaFeSi par diffusion du fer. Du fait de la température relativement basse, ce changement de concentration reste extrêmement local (lamelles de 10 nm de large environ), favorisant la réapparition rapide de la phase $NaZn_{13}$ lors d'un recuit après mise en forme et usinage.

Pour la décomposition thermique la composition chimique doit être prise en compte. Löwe et collab. [2012] montrent en effet une influence de la quantité de silicium substitué au fer sur l'apparition de la phase Fe-α. De façon similaire, le cobalt substitué au

fer entraîne une plus grande stabilité de la phase $NaZn_{13}$: on notera que les lamelles de phases Fe-α et La-Fe-Si (micrographie de la figure 3.19a) sont environ deux fois moins larges dans le cas du composé au cobalt.
La température de recuit est à adapter à la composition visée, les valeurs de la littérature sont autour de 1000 °C. Le passage par la TDR permet de réaliser des mises en forme de géométries « complexes » (plaques d'épaisseur comprise entre 0,25 et 1 mm, blocs avec fentes régulières de 0,2 mm d'épaisseur). Des brevets ([Katter, 2008] et [Katter et collab., 2012], Vacuumschmeize GmbH & Co. KG) portent sur cette méthode de décomposition/recomposition thermique de la phase $NaZn_{13}$ et plus largement sur la synthèse et la mise en forme par frittage (par compression et élévation de température).



(a) Composés $LaFe_{10.7}SiCo_{1.3}$ (a et b) et $LaFe_{12}Si$ (c et d). Décomposition thermique de la phase $NaZn_{13}$: Ségrégation du fer, avec l'apparition de lamelles (Fe-α et LaFeSi) [Löwe et collab., 2012].



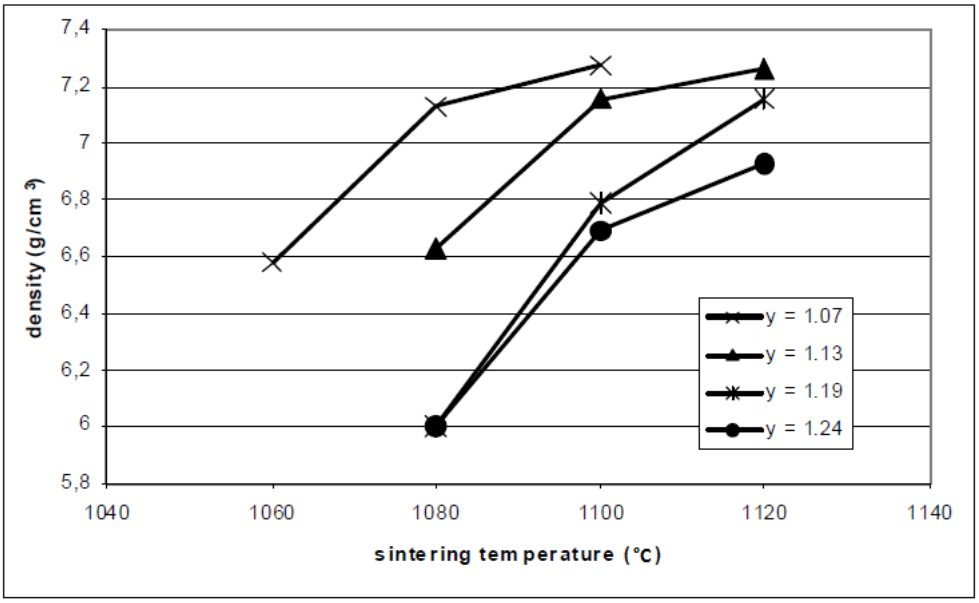
(b) Évolution de la μ-structure dans le composé $LaFe_{10,7}SiCo1,3$ pendant la TDR (recuit pendant 24 heures à 973 K). La réaction a déjà commencé au bout de 2 h, comme en témoignent les zones grises foncées *decomposed La(Fe,Si,Co)*$_{13}$ [Löwe et collab., 2012].

Figure 3.19 – Micrographies MEB de composés $La(Fe,Si,Co)_{13}$ pendant la phase de TDR.

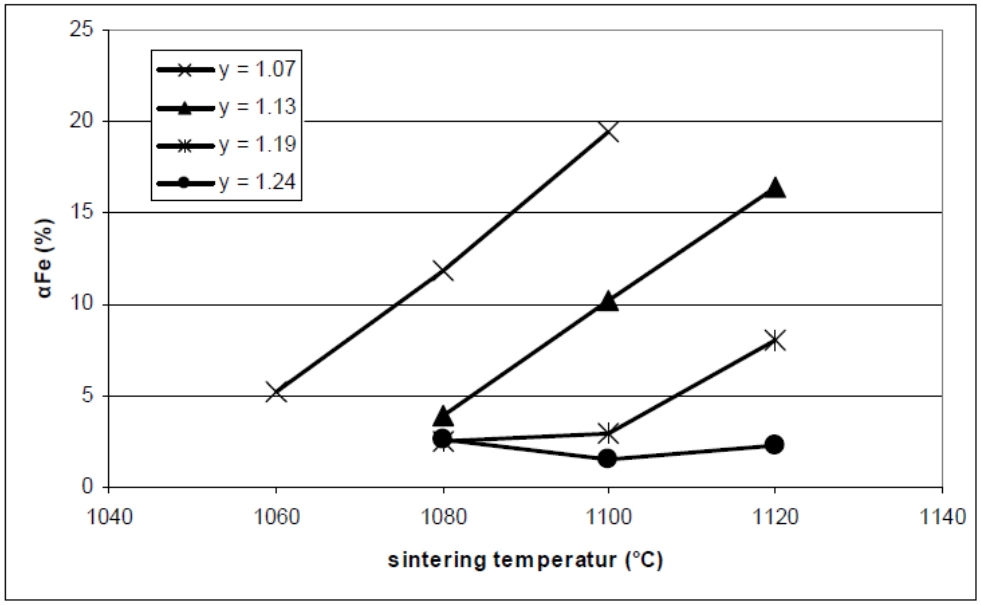
Mise en forme directe par compression puis frittage

La mise en forme des composés de structure type $NaZn_{13}$ est réalisée dans la littérature par frittage. Les travaux de [Katter et collab., 2008] et [Katter et collab., 2010] démontrent l'efficacité de la méthode par des mesures magnétocaloriques.

Frittage réactif simple : La mise en forme peut impliquer un frittage dit réactif, le protocole est présenté par Katter et collab. [2008] : des poudres de fer, silicium, cobalt et de composés de lanthane (qui sous sa forme brute s'oxyderait trop rapidement) sont mélangées et broyées afin d'obtenir des poudres de diamètre médian inférieur à 5 µm. Le mélange de poudre est compressé à froid puis recuit entre 1333 K et 1433 K pendant 4 à 8 h, dans une atmosphère de gaz inertes.
Katter et collab. [2008] mesurent une densité des pièces obtenues après frittage autour de 7,2 $g \cdot cm^{-3}$, ce qui correspond ($\rho \approx 7{,}32\ g \cdot cm^{-3}$) à une densité supérieure à 98 %.
Les résultats du frittage réactif sont illustrés par les figures 3.20a et 3.20b, présentant l'étude de la densité du matériau et du pourcentage de phase Fe-α (suite à la TDR) en fonction de la température de frittage pour deux compositions différentes.
La méthode de frittage réactif pour les composés La-Fe-Si est déjà décrite dans un brevet déposé par l'entreprise Vacuumschmelze [2017] [Katter et collab., 2012].



(a) évolution de la densité du composé final en fonction de la température de frittage. Les différentes courbes correspondent à des compositions en silicium différentes des alliages $LaFe_{13-y}Si_y$ Katter et collab. [2010]



(b) évolution de la proportion de phase de Fer-α dans le composé final, en fonction de la température de frittage pour des alliages $LaFe_{13-y}Si_y$ de différentes teneurs en silicium Katter et collab. [2010]

L'étape de mise en forme est importante puisque c'est sur cette partie que vont se porter les principales innovations possibles, afin de donner des formes complexes les plus adaptées au régénérateur thermique.

La mise en forme par technique de métallurgie des poudres peut donc être facilement couplée à un mécanobroyage (correspondant à un cycle de broyage par billes d'une poudre contenant les éléments en proportion voulue). Cette méthode de broyage présente l'avantage de faciliter la synthèse du matériau, en effet la durée du cycle de recuit après une mise en pastille (compression unilatérale à froid dans un moule de forme cylindrique) nécessaire pour la synthèse est fortement diminuée (Patissier [2014] pour des recuits à 1373 K, passe de une semaine pour la synthèse par fusion à une demi-heure seulement après mécanobroyage). Ce procédé permet d'obtenir des poudres très fines et paramétrables selon la taille et le nombre de billes contenues dans les jarres, l'activation et la diffusion solide sont accélérées par la finesse des grains et la grande homogénéité.

Aucun article scientifique ne s'intéresse à l'ajout de polymère sacrificiel lors du frittage. Il faut toutefois noter le brevet de Seeler et collab. [2012] parlant de mise en forme analogue au frittage avec un polymère, tout en restant général sur le procédé.

Frittage réactif SPS : Patissier [2014] a mené des tests avec la technique frittage Flash (SPS) décrite dans le chapitre 5. L'étude a été réalisée sur une poudre synthétisée par mécanobroyage à partir de poudres de LaSi, Fe, Si (dimension moyenne finale de 5 µm). Le cycle (température/pression) appliqué à l'échantillon ne dure que 20 minutes environ, en comptant la descente à température ambiante, avec un palier de 5 minutes à la température maximale de 1273 K. Il est préconisé que la poudre ne soit pas en contact avec l'air et qu'elle subisse un traitement thermique de dégazage.
Les tests menés sont concluants au moins sur la synthèse directe de la phase $NaZn_{13}$, puisque les résultats montrent une proportion de 98 % en masse dans l'échantillon formé, ceci en un temps court. Les propriétés micro-structurales et magnétiques sont les mêmes que pour les composés issus de la synthèse classique.
Il faut souligner que du carbone venant de la feuille de protection placé entre la poudre et le moule peut s'insérer dans la maille et la mise en forme de fines pastilles n'est pas concluante, la fragilité du solide empêchant de séparer la feuille de carbone du cylindre.

Mise en forme par fusion laser

Moore et collab. [2013] ont utilisé la fusion laser sur lit de poudre (*Selective Laser Melting*–SLM). C'est une méthode de métallurgie des poudres analogue à de l'impression 3D.
Le composé La-Fe-Si est mis en forme en partant d'une poudre déjà formée de la phase

$NaZn_{13}$ par un laser de puissance 175 W et une vitesse d'avancement de 400 mm · s^{-1}. La fabrication se fait couche par couche (de 50 à 80 µm d'épaisseur) en faisant fondre la poudre, sous une atmosphère contrôlée d'argon. Les paramètres à maitriser sont le flux de poudre pour contrôler la formation successive des couches et les caractéristiques des grains de poudre (la dimension et la forme).
La pièce massive formée subit un recuit permettant de reformer la phase $NaZn_{13}$, de façon analogue au procédé TDR décrit plus haut.
Le point négatif est que cette technique entraine un pourcentage de phase $NaZn_{13}$ moins élevé que lors d'une mise en forme par frittage (formation de fer$-\alpha$), amenant à une diminution de Δs_{isoth} et ΔT_{ad} (voir figure 3.21).
L'avantage de cette technique repose donc sur la possibilité d'atteindre des géométries plus fines que par un procédé de mise en forme dans un moule. Moore et collab. [2013] rendent compte de la réalisation de géométries très précises, avec des tailles de canaux de 0,3 mm en partant des poudres les plus fines (< 30 µm). Le temps global de fabrication (mise en forme et recuit) n'est pas précisé.

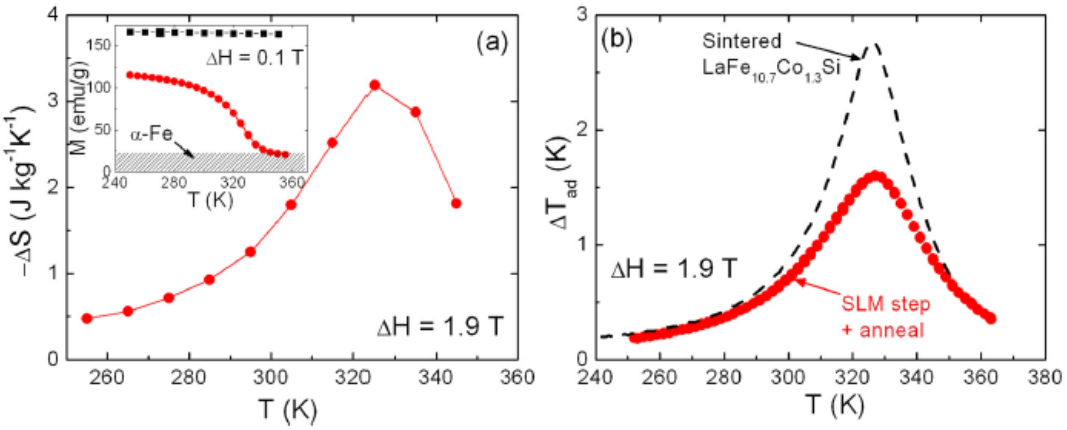


Figure 3.21 – (a) Évolution de la variation d'entropie en fonction de la température d'un alliage La-Fe-Si après le procédé LSM ; (b) Comparaison de l'effet du procédé LSM sur la variation de température lors d'une aimantation de 0 à 1,9 T [Moore et collab., 2013]

Coulage en résine Epoxy (compression à froid)

Des mesures magnétocaloriques et mécaniques ont été menées sur des composés La-Fe-Si hydrurés avec ajout de résine époxy (échantillon avec 1 %, 2 % et 3 % en masse [Zhang et collab., 2014]).
Les pièces sont mises en forme par mélange de la poudre de phase $NaZn_{13}$ avec de la résine (qui joue le rôle de liant), puis par compression à froid. Bien évidemment la proportion de masse de matériau actif diminue avec l'ajout du mélange polymère, ce qui entraine une chute de la variation d'entropie volumique (mJ · cm^{-3} · K^{-1}). Zhang et collab. [2014] concluent surtout sur l'efficacité de la résine époxy pour améliorer

les propriétés mécaniques du matériau (contrainte de déformation de 162 MPa pour l'échantillon avec 3 % en masse de résine, soit 35 % de plus que l'échantillon ne contenant pas de résine et compressé à froid en partant de poudres). La résine permet donc de faciliter et d'améliorer la mise en forme tout en conservant les propriétés magnétocaloriques à des niveaux intéressants et surtout en évitant la désorption de l'hydrogène dans le cas d'hydrure.
Par des observations au microscope électronique, l'étude révèle la microstructure poreuse du composé avec résine, ce qui explique la chute non linéaire de la masse volumique lors de l'ajout de résine [Zhang et collab., 2014]. La figure 3.22 représente l'évolution de Δs_{isoth} avec le pourcentage massique de résine époxy.

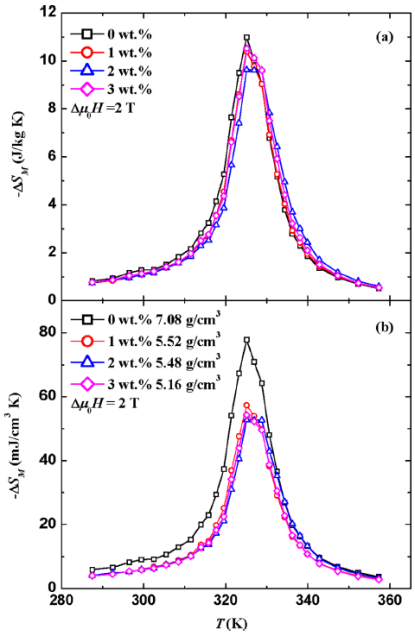


Figure 3.22 – évolution de la variation d'entropie sous une aimantation de 0 à 2 T avec le pourcentage de résine époxy inséré dans le composant [Zhang et collab., 2014].

En considérant une masse volumique de la résine d'environ 1,8 g · cm^{-3} et de la phase $NaZn_{13}$ d'environ 7,3 g · cm^{-1}, un pourcentage en masse de 3 % de résine correspond à environ 11 % en volume. La résine représente une part non négligeable du volume.
Pulko et collab. [2015] ont mené une étude avec plus d'échantillons, en faisant varier la composition de la résine et la granulométrie des poudres. Les conclusions restent les mêmes : en volume l'effet magnétocalorique est fortement abaissé par l'ajout de résine. Les études en fatigue du matériau (observation des microfissures au microscope optique après 90 000 cycles d'aimantation/désaimantation) montrent une bonne résistance.
Les mesures rendent compte de la baisse globale de la conductivité thermique par l'ajout de résine (en comparaison avec le produit fritté de chez Vaccumschmeize) avec un passage de 2 mm^2 · s^{-1} à environ 0,75 mm^2 · s^{-1} à température ambiante [Pulko

et collab., 2015]. Rappelons que la conductivité thermique a un rôle important dans l'efficacité du régénérateur thermique.

3.5.2 Mise en forme des composés fournis par Erasteel

Les essais de frittage sur les poudres fournies par Erasteel n'ont pas été concluants. Ils ont abouti à la décomposition de la phase $NaZn_{13}$ en fer-α et LaFeSi.
Pour utiliser directement les composés sans les altérer, nous avons mis en œuvre un procédé de coulage en bande.
Le coulage en bande consiste à incorporer la poudre métallique dans un mélange solvant-liant-plastifiant organique, qui après séchage donnera la tenue mécanique voulue au matériau. Le mélange total est qualifié de barbotine.

— Le liant assure l'enrobage des particules métalliques et ainsi la tenue du matériau.

— Le plastifiant permet d'adapter le comportement élastique de la bande.

— Le mélange de solvant dans lequel se dissolvent les polymères, rend possible l'homogénéisation de la barbotine. Les solvants s'évaporent lors du séchage.

La bande est coulée sur le banc de la figure 3.23. La préparation est poussée par un sabot lui donnant l'épaisseur recherchée. La viscosité de la barbotine est primordiale. Une préparation trop liquide entrainera un étalement de la bande (perte d'épaisseur), tandis qu'une préparation trop visqueuse amènera à l'apparition de bulles dans la bande finale.

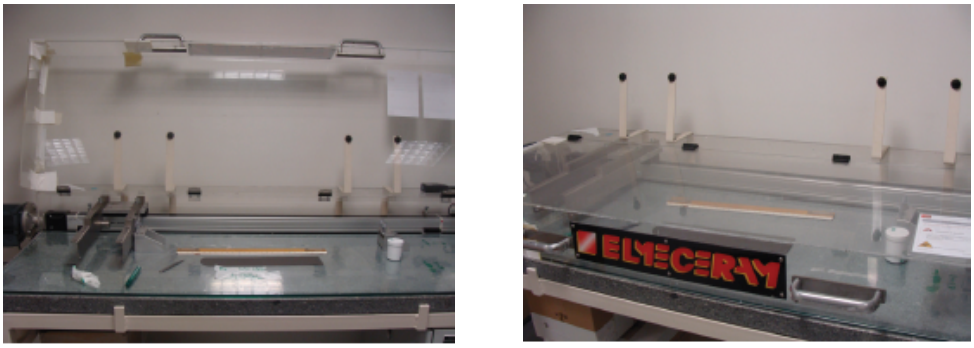


Figure 3.23 – Photographies du banc de coulage du LMA

Finalement, le séchage a une influence sur l'aspect final de la bande. Il doit être allongé au maximum pour éviter les apparitions spontanées de fissures. Pour cela il est nécessaire de saturer l'atmosphère de séchage en solvant et de maintenir une température relativement basse (autour de 20 °C).
Les photographies de la figure 3.24 montrent des bandes après séchages. Elles seront découpées et positionnées sur le prototype. Les recettes élaborées et testées pour la mise en forme directe des composés d'Erasteel contiennent entre 4 et 7 % en masse de polymère, correspondant à des pourcentages en volume entre 15 et 25 %. L'EMC des

composés est donc atténué d'autant.

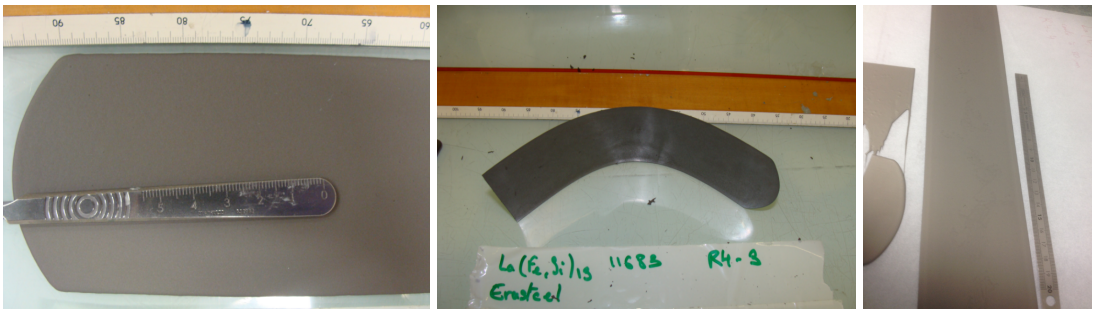


Figure 3.24 – Mise en forme des composés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$ fournis par Erasteel.

Ce procédé peut être entrepris pour une mise en forme du matériau sous forme de film composite. Le polymère doit dans ce cas être résistant thermiquement, le matériau magnétocalorique a en effet pour vocation de subir des oscillations thermiques autour de la T_C. La température de fusion ou de transition vitreuse du polymère doit être supérieure à la température de travail (aucune étude de fatigue aux cycles thermique n'a été réalisée).
Le coulage en bande peut aussi être une étape préalable au frittage du matériau, lorsque la forme visée s'y prête (fine épaisseur ou lamelles). Le polymère est alors qualifié de sacrificiel, car il sera nécessaire de s'en débarrasser lors de l'étape du traitement thermique : on parle de déliantage. Le polymère assure la tenue mécanique du film avant l'étape finale du frittage, permettant de viser des formes plus complexes et des épaisseurs plus fines que lors du simple frittage après compression à froid (où l'on doit se limiter à la forme du moule...). Nous n'avons pas exploité cette deuxième utilisation du coulage en bande pour la mise en forme des alliages fournis par Erasteel.

3.6 Conclusion sur la mise en forme

La mise en forme par technique de métallurgie des poudres des composés dérivés de la phase $LaFe_{13-x}Si_x$ a été particulièrement explorée dans la littérature. Les principales difficultés viennent de la métastabilité de la phase à température ambiante et des effets magnétovolumiques liés à la transition magnétique du premier ordre. Plusieurs processus sont actuellement exploités dans la littérature ou protégés par des brevets : exploitation de la décomposition/recomposition thermique de la phase $NaZn_{13}$, frittage réactif (compression à froid et élévation de température), frittage flash (en appliquant une différence de potentiel), impression couche par couche laser, mélange avec un polymère...

Lors de nos essais de mise en forme des alliages fournis par Erasteel, l'élévation thermique s'est avérée rédhibitoire. En effet, nous nous sommes heurtés à la désorption de l'hydrogène et à la décomposition de la phase $NaZn_{13}$. Nous n'avions pas la possibilité de tremper les pièces en fin de recuit.
Le four de *melt-spinning* du LMA, qui a été mis en service après la fin de ces travaux, sera pour ce laboratoire une technique phare pour la fabrication de composés dérivés de $LaFe_{13-x}Si_x$ sous forme de rubans.

Pour la mise en forme des poudres d'Erasteel, nous avons exploité la technique du coulage en bande. Cette technique permet de former des films de composite (mélange de composé magnétocalorique et de polymère : environ 5 % en masse de polymère, 25 % en volume). La modification des paramètres de fabrication (quantité de plastifiant, de solvant) en fonction de l'épaisseur de la bande, permet d'ajuster la résistance au déchirement et la souplesse des films. Ces derniers ont ensuite été découpés pour être disposés sur le prototype de roue de Curie (voir chapitre 7).

3.7 Références

Balli, M., D. Fruchart et D. Gignoux. 2008, «The $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}C_x$ carbides for magnetic refrigeration close to room temperature», *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 23, doi :10.1063/1.2939098, p. 232 505–232 505–3, ISSN 0003-6951. 57, 58

Barcza, A., M. Katter, V. Zellmann, S. Russek, S. Jacobs et C. Zimm. 2011, «Stability and magnetocaloric properties of sintered La(Fe, Mn, Si)$_{13}$ H_z alloys», *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 47, n° 10, doi :10.1109/TMAG.2011.2147774, p. 3391–3394, ISSN 0018-9464. 55, 56

Erasteel. 2017, «Pearl blue», URL http://www.erasteel.com/content/powder. 53, 55, 60

Fujieda, S., Y. Hasegawa, A. Fujita et K. Fukamichi. 2004, «Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, Part 3, n° 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.968, p. 2365 – 2366, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303019073, proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). 53, 55

Han, M.-K. et G. J. Miller. 2008, «An application of the "coloring problem" : Structure−Composition−Bonding relationships in the magnetocaloric materials $LaFe_{13-x}Si_x$», *Inorganic Chemistry*, vol. 47, n° 2, doi :10.1021/ic701311b, p. 515–528. URL https://doi.org/10.1021/ic701311b, pMID : 18154289. 52

Hu, F. X., X. L. Qian, J. R. Sun, G. J. Wang, X. X. Zhang, Z. H. Cheng et B. G. Shen. 2002, «Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.2}Si_{1.8}$», *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 7, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.1502919, p. 3620–3623. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/92/7/10.1063/1.1502919. 53, 54, 55, 56, 62

Hu, J., L. Guan, S. Fu, Y. Sun et Y. Long. 2014, «Corrosion and latent heat in thermal cycles for La(Fe,Mn,Si)$_{13}$ magnetocaloric compounds», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 354, n° 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.025, p. 336 – 339, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885313008299. 57

Jasinski, M., J. Liu, S. Jacobs et C. Zimm. 2010, «La(Fe,Co,Si)$_1$3 bulk alloys and ribbons with high temperature magnetocaloric effect», *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 9, doi :10.1063/1.3335892, p. 09A953–09A953–3, ISSN 0021-8979. 54, 59, 73

Jia, L., J. R. Sun, J. Shen, Q. Y. Dong, J. D. Zou, B. Gao, T. Y. Zhao, H. W. Zhang, F. X. Hu et B. G. Shen. 2009, «Magnetocaloric effects in the La(Fe,Si)$_{13}$ intermetallics doped by different elements», *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n° 7, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.3072021, 07A924. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/7/10.1063/1.3072021. 54, 58, 59, 65

Katter, M. 2008, «Article for magnetic heat exchange and method of manufacturing the same», URL https://www.google.fr/patents/WO2008099234A1?cl=en, wO Patent App. PCT/IB2007/050,449. 74

Katter, M., V. Zellmann et A. Barcza. 2010, «Sintering behaviour and thermally induced decomposition and recombination (TDR) process of $LaFe_{13-x-y}Co_xSi_y$ alloys», dans *Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature Baotou, China*. 76, 77

Katter, M., V. Zellmann et A. Barcza. 2012, «Working component for magnetic heat exchange and method of producing a working component for magnetic refrigeration», URL https://www.google.fr/patents/US20120043497, uS Patent App. 13/026,137. 74, 76

Katter, M., V. Zellmann, G. Reppel et K. Uestuener. 2008, «Magnetocaloric properties of La(Fe, Co, Si)$_{13}$ bulk material prepared by powder metallurgy», *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 44, n° 11, doi :10.1109/TMAG.2008.2002523, p. 3044–3047, ISSN 0018-9464. 76

Krautz, M., K. Skokov, T. Gottschall, C. S. Teixeira, A. Waske, J. Liu, L. Schultz et O. Gutfleisch. 2014, «Systematic investigation of Mn substituted La(Fe,Si)$_1$3 alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 598, n° 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.015, p. 27 – 32, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814003430. 57, 65

Löwe, K., J. Liu, K. Skokov, J. D. Moore, H. Sepehri-Amin, K. Hono, M. Katter et O. Gutfleisch. 2012, «The effect of the thermal decomposition reaction on the mechanical and magnetocaloric properties of La(Fe,Si,Co)$_{13}$», *Acta Materialia*, vol. 60, n° 10, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.027, p. 4268 – 4276, ISSN 1359-6454. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412002832. 73, 75

Lyubina, J., O. Gutfleisch, M. D. Kuz'min et M. Richter. 2009, «La(Fe,Si)$_{13}$-based magnetic refrigerants obtained by novel processing routes», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, n° 21, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.063, p. 3571 – 3577, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/

science/article/pii/S0304885308007762, current Perspectives : Magnetocaloric Materials. 73

Moore, J. D., D. Klemm, D. Lindackers, S. Grasemann, R. Träger, J. Eckert, L. Löber, S. Scudino, M. Katter, A. Barcza, K. P. Skokov et O. Gutfleisch. 2013, «Selective laser melting of La(Fe,Co,Si)$_{13}$ geometries for magnetic refrigeration», *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 4, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4816465, 043907. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/4/10.1063/1.4816465. 78, 79

Nakajima, K. 2006, «melting alloy raw materials at 1,200 to 1,800 degrees C. and solidifying by rapidly quenching the molten metal produced through the above step to thereby form the RE-containing alloy», URL https://www.google.fr/patents/US20060076084, uS Patent App. 10/531,480. 53

Nguyen, H. Y., T. T. Pham, H. D. Nguyen, D. T. Tran, T.-L. Phan, C. Y. Seong et H. D. Nguyen. 2013, «Magnetic and magnetocaloric properties in La–(Fe–Co)–Si», *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, n° 2, p. 025 018. URL http://stacks.iop.org/2043-6262/4/i=2/a=025018. 73

Patissier, A. 2014, *Synthèse, caractérisation et mise en forme de matériaux magnétocaloriques La(Fe, Si, Co)$_{13}H_y$ pour l'utilisation dans une pompe à chaleur magnétique*, thèse de doctorat, Université de Paris-Est. 51, 73, 78

Pulko, B., J. Tušek, J. D. Moore, B. Weise, K. Skokov, O. Mityashkin, A. Kitanovski, C. Favero, P. Fajfar, O. Gutfleisch, A. Waske et A. Poredoš. 2015, «Epoxy-bonded La–Fe–Co–Si magnetocaloric plates», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 375, n° 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.074, p. 65 – 73, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007732. 80

Rosca, M. 2010, *Matériaux de type $LaFe_{13-x}Si_x$ à fort pouvoir magnétocalorique : Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertrempés, Caractérisations fondamentales*, thèse de doctorat, Université de Grenoble. 51, 53, 55, 57

Seeler, F., G. Degen, B. Reesink et J. Kaczun. 2012, «Printing method for producing thermomagnetic form bodies for heat exchangers», URL https://www.google.fr/patents/US20120033002, uS Patent App. 13/259,882. 78

Vacuumschmelze. 2017, «Calorivac», URL http://www.vacuumschmelze.de/de/unternehmen/qualitaet/informationsblaetter-msds/calorivac.html. 55, 60, 76

Zhang, H., Y. Sun, E. Niu, F. Hu, J. Sun et B. Shen. 2014, «Enhanced mechanical properties and large magnetocaloric effects in bonded La(Fe, Si)$_{13}$-based magnetic refrigeration materials», *Applied Physics Letters*, vol. 104, n^{o} 6, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4865236, 062407. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/104/6/10.1063/1.4865236. 79, 80

Chapitre 4

Synthèse et étude thermomagnétique de Y_2Fe_{17} et de ses dérivés

Sommaire

4.1 Introduction 89
4.2 Données de la littérature 89
4.2.1 Diagramme de phases et structures cristallines 89
4.2.2 Substitution du fer par du cobalt 94
4.3 Synthèse et caractérisation du composé Y_2Fe_{17} et de ses dérivés . 95
4.3.1 Étude du composé Y_2Fe_{17} 95
4.3.2 Étude de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ pour $x < 0,55$ 99
4.3.3 Analyse des propriétés magnétocaloriques 105
4.4 Conclusion sur la sélection de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ 109
4.5 Références 110

4.1 Introduction

Les composés R_2Fe_{17}, R_2Ni_{17} ou encore R_2Co_{17} (avec R une terre rare) cristallisent dans des structures isotypes de Th_2Zn_{17} (Pr-Sm, Y, Gd-Dy) ou Th_2Ni_{17} (Y, Gd-Lu) que nous décrirons plus loin. Ces phases ont été particulièrement étudiées pour leurs propriétés magnétiques, avec notamment une forte anisotropie cristalline [Chen et collab., 1989]. Certains de ces alliages intermétalliques ont été envisagés ou sont employés pour la fabrication d'aimants permanents [Buschow, 1991], particulièrement les composés à base de cobalt, comme Sm_2Co_{17} [Satyanarayana et collab., 1982].
Dans les composés à base de fer (R_2Fe_{17}), la valeur des moments portés par les atomes de fer est proche de celle observée pour le fer métal. Il faut par contre souligner la mise en ordre anti-ferromagnétique du sous réseau de terre rare avec les sous réseaux de fer dans le cas des terres rares lourdes (Gd-Yb)[Buschow, 1991].
Le composé Y_2Fe_{17} est un matériau ferromagnétique avec un important moment à saturation qui présente l'avantage d'avoir une T_C proche de l'ambiante, autour de 30 ℃. De plus, les études magnétiques des composés R_2T_{17} présentées plus haut, laissent entrevoir une grande plage de T_C accessible par substitution (T'-T). Y_2Fe_{17} a été pressenti comme bon candidat pour réaliser des moteurs thermomagnétiques dès les années 1980, avec surtout des études théoriques de systèmes et de simulations, comme dans le travail de Solomon [1991].
Il faut enfin souligner la grande proportion de fer dans le composé Y_2Fe_{17}, ce qui est un atout en terme de coût.
Une première partie de notre étude fut donc, sur les bases de la littérature, de caractériser précisément les variations de T_C et d'EMC des composés dérivant de Y_2Fe_{17}, afin de sélectionner une famille capable de répondre au cahier des charges et permettant notamment d'obtenir une plage élargie de température (entre 50 et 150 ℃).

4.2 Données de la littérature

4.2.1 Diagramme de phases et structures cristallines

Diagramme de phases

Le diagramme de phases fer-yttrium est présenté figure 4.1. Le composé Y_2Fe_{17} est à fusion congruente et présente deux variantes structurales en fonction de la température [Kardellass et collab., 2014 ; Zhang et collab., 1992].

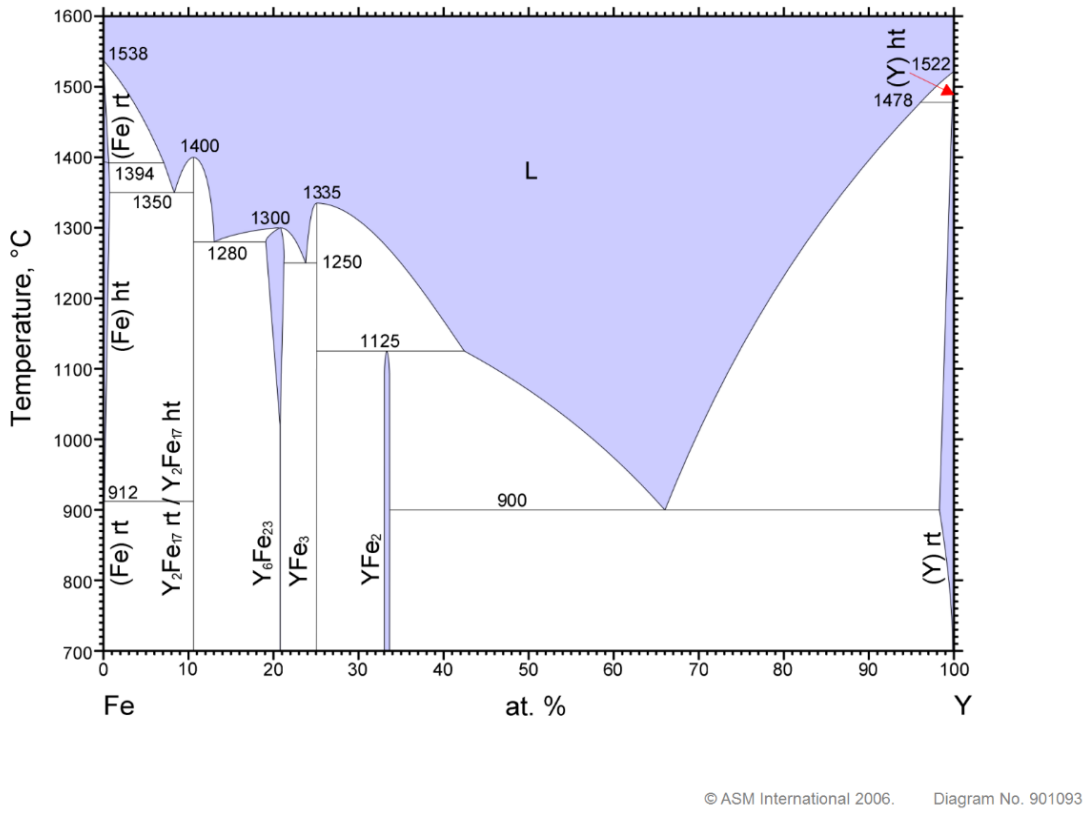


Figure 4.1 – Diagramme de phases fer-yttrium [Zhang et collab., 1992].

Structures cristallographiques et diffraction des rayons-X sur poudre

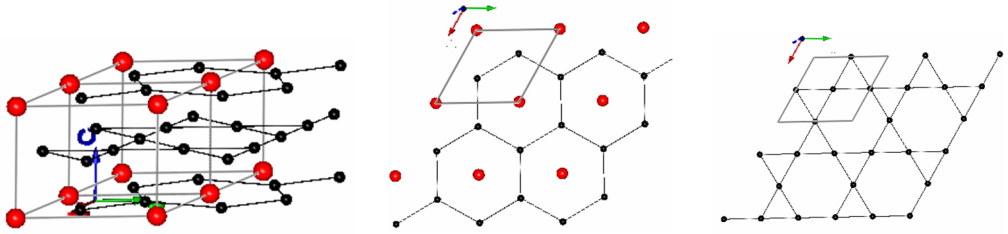
Buschow [1966] a montré que Y_2Fe_{17} existe sous deux formes structurales : hexagonale ($P6_3/mmc$), isotype de Th_2Ni_{17} (haute température-HT) et rhomboédrique ($R\bar{3}m$), isotype de Th_2Zn_{17} (basse température - *room temperature*-RT) comme indiqué dans le diagramme de la figure 4.1 (issu de la publication de [Zhang et collab., 1992]).
La température de transition structurale n'est pas bien déterminée. Le diagramme de la figure 4.1 met en effet en évidence le changement de forme allotropique du fer à 912 ℃ [1], mais ne précise pas de température pour le composé Y_2Fe_{17}. La publication de Kardellass et collab. [2014], qui se penche sur l'évaluation numérique du diagramme Fe-Y, propose une température de transition structurale Y_2Fe_{17}HT–Y_2Fe_{17}RT autour de 910 ℃, donc très proche de celle du fer. Ces deux types structuraux sont des dérivés du type $CaCu_5$.

La structure $CaCu_5$ ($P6/mmm$) se décrit comme un empilement, le long de c, de plans hexagonaux d'atomes de cuivre (T). Ces hexagones sont vides ou centrés par les atomes de calcium (R), avec la séquence

$$..(R/T) - T - (R/T)...$$

1. Le fer cristallise sous forme de fer-α dit *ferrite* pour des température inférieures à 912 ℃, et sous forme de fer-γ dit *austénite* pour des températures comprises entre 912 et 1394 ℃

La figure 4.2 présente la structure $CaCu_5$ et sa construction.



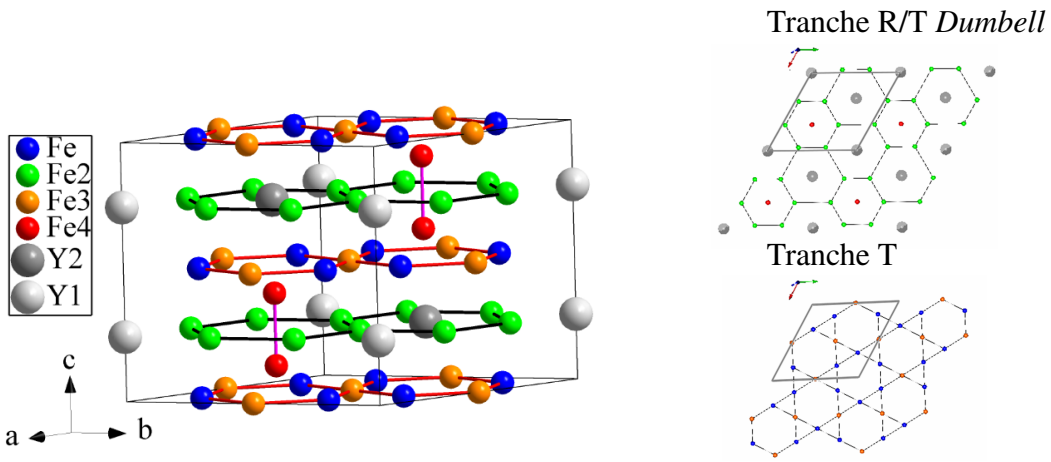
(a) Structure type $CaCu_5$ (b) Plan R/T (c) Plan T

Figure 4.2 – Le type $CaCu_5$

Une substitution ordonnée d'un tiers des atomes Ca (R) par un haltère (*dumbell*) de deux atomes T conduit à la composition R_2T_{17} suivant le schéma :

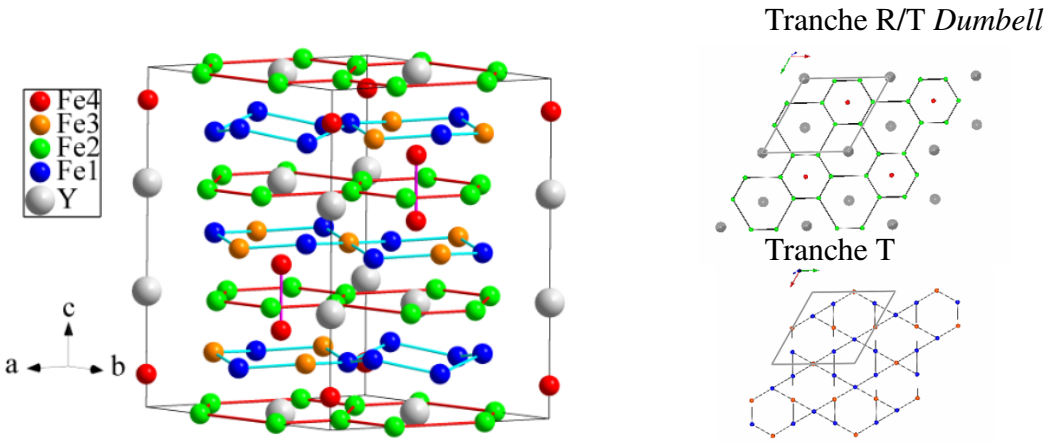
$$3RT_5 - R + 2T = R_2T_{17}$$

Les deux types structuraux R_2T_{17} se décrivent ainsi comme un empilement, le long de *c*, de tranches [RT-*dumbell*] alternées avec des plans de T, avec une séquence A-T-B ($P6_3/mmc$, figure 4.3b) pour Th_2Ni_{17} ou A-T-B-T-C ($R-3m$, figure 4.4a) pour Th_2Zn_{17}.



(a) Y_2Fe_{17} – haute température – type Th_2Ni_{17} (b) Plans hexagonaux

Figure 4.3 – Le type Th_2Ni_{17} (structure hexagonale, groupe d'espace $P6_3/mmc$)



(a) Y_2Fe_{17} – basse température – type Th_2Zn_{17} (b) Plans hexagonaux

Figure 4.4 – Le type Th_2Zn_{17} (structure rhomboédrique, groupe d'espace R$-3m$).

Les deux polymorphes Th_2Ni_{17} ($P6_3/mmc$) et Th_2Zn_{17} (R-3m) sont donc étroitement apparentées.

Les diffractogrammes rayons X, simulés sur la figure 4.5, sont similaires mais certains pics caractéristiques permettent néanmoins de différencier les deux phases.

Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les coordonnées atomiques des deux polymorphes de Y_2Fe_{17}. On note la présence de quatre sites de fer non équivalents dans chaque maille.

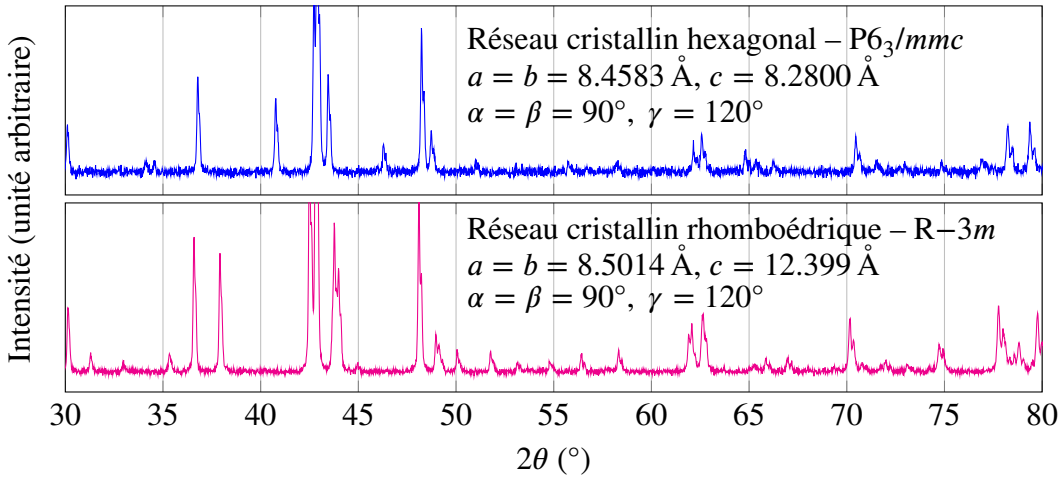


Figure 4.5 – Simulation des diffractogrammes rayons X sur poudre du composé Y_2Fe_{17} pour les structures de type Th_2Ni_{17}(hexagonal, phase haute température) et Th_2Zn_{17} (rhomboédrique, phase basse température)

Tableau 4.1 – Coordonnées atomiques du composé Y_2Fe_{17} isotype Th_2Ni_{17} (structure $P6_3/mmc$)

Atome	Position	x	y	z
Fe1	12k	1/6	1/3	0
Fe2	12j	0	1/3	1/4
Fe3	6g	1/2	0	0
Fe4	4f	1/3	2/3	0,61
Y2	2c	1/3	2/3	1/4
Y1	2b	0	0	1/4

Tableau 4.2 – Coordonnées atomiques du composé Y_2Fe_{17} isotype Th_2Zn_{17} (structure R-3m)

Atome	Position	x	y	z
Fe1	18h	1/2	1/2	1/6
Fe2	18f	1/3	0	0
Fe3	9d	1/2	0	1/2
Fe4	6c	0	0	0,097
Y1	6c	0	0	1/3

Les distances Fe-Fe sont de l'ordre de 2,45 Å dans les plans et de 2,60 Å entre plan pour les deux structures. La distance Fe-Fe dans les *dumbells* est de 2,38 Å dans la phase HT et 2,40 Å dans la forme BT.

Plus succinctement, le système R_2T_{17} peut également être analysé comme une intercroissance des types structuraux $CaCu_5$ (ne présentant pas de *dumbells*, voir figure 4.2) et Zr_4Al_3 (avec des *dumbells* formée par Zr_2 soit $[Zr_2]$-$[Al_3Zr_2]$, voir figure 4.6).

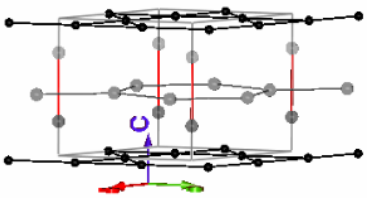


Figure 4.6 – Le type Zr_4Al_3.

Masse volumique théorique

La masse volumique théorique du composé Y_2Fe_{17} reste pratiquement la même d'une structure à l'autre, voisine de 7,25 $g \cdot cm^{-3}$. Celles des composés que nous avons synthétisés ont été estimées à l'aide des paramètres de maille issus des affinements des diffractogrammes rayons X. Ces données sont indispensables pour l'évaluation de l'EMC, notamment pour la conversion de Δs_{isoth} massique $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ vers Δs_{isoth} volumique $mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$.

Structure magnétique

La diffraction neutronique sur le composé Y_2Fe_{17}, menée dans le travail de Givord et Lemaire [1974], a permis de résoudre la structure magnétique. L'étude a été réalisée sur le composé sous sa forme structurale haute température (type Th_2Ni_{17}). Elle indique un alignement ferromagnétique des moments magnétiques des atomes de fer[2]. Givord et Lemaire montrent que ces derniers sont contenus dans le plan basal de la structure hexagonal, en accord avec le plan de facile aimantation relevé par Chen et collab. [1989].

4.2.2 Substitution du fer par du cobalt

Les propriétés magnétiques des composés de la famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ sont décrites dans les travaux de Taylor et Poldy [1975] et Chen et collab. [1989]. L'anisotropie magnétocristalline de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ est remarquable puisque la direction de facile aimantation est influencée par le taux de cobalt (4.7).
L'évolution de la température de Curie en fonction de la quantité de cobalt est accessible dans le document Chen et collab. [1989], nous la reportons figure 4.7. D'après ce diagramme, la température de Curie connaît une nette augmentation dès les faibles taux de substitutions du fer par le cobalt, avec une T_C supérieure à 523 K (250 ℃) pour le composé $Y_2(Fe_{0,9}Co_{0.1})_{17}$ (correspondant à $Y_2Fe_{15,3}Co_{1,7}$).
Le système $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ est considérée comme une série intéressante pour la conversion magnétocalorique de la chaleur, Solomon [1991] le choisit comme matériau de travail pour ses analyses théoriques de la conversion thermomagnétique. Pour compléter les données de la bibliographie, et pouvoir synthétiser cette famille à plus grande échelle afin de l'intégrer à un démonstrateur, il nous est nécessaire de caractériser plus finement l'évolution de la T_C et de Δs_{isoth} en fonction de la quantité de cobalt substituée à du fer.
Ce travail s'est concentré sur des faibles taux de substitution, où les données de la littérature étaient trop lacunaires (voir figure 4.7) afin de respecter la plage de température visée pour notre application (entre 50 et 150 ℃).

2. Certaines résolutions de la structure magnétique de Y_2Fe_{17} donnent un moment non nul de l'yttrium, induit par la liaison avec le fer, mais il reste très faible (moins de 0,2 μ_B [Armitage et collab., 1989])

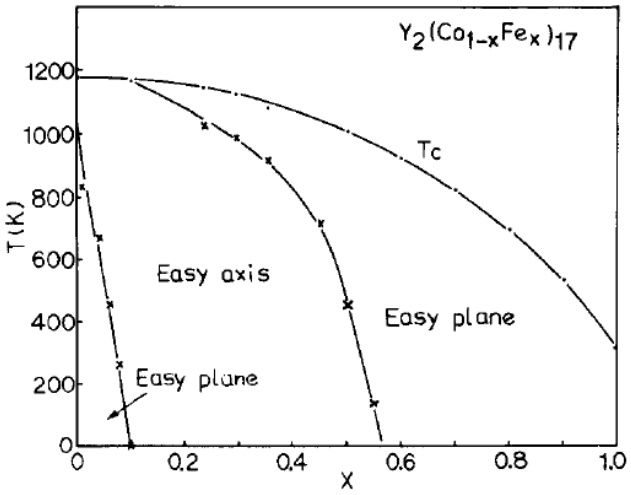


Figure 4.7 – Diagramme de phase composition-température de l'anisotropie magnétique de la famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ [Chen et collab., 1989]. Les alliages sont tous ferromagnétiques. La substitution du fer par le cobalt s'accompagne d'une évolution de la T_C et de la direction de facile aimantation.

4.3 Synthèse et caractérisation du composé Y_2Fe_{17} et de ses dérivés

4.3.1 Étude du composé Y_2Fe_{17}

Protocole expérimental de synthèse du composé Y_2Fe_{17}

La synthèse [3] des échantillons passe par la fusion d'un mélange en quantité stœchiométrique des éléments purs (yttrium, fer, cobalt et manganèse purs à 99,9 %) sous forme de morceaux irréguliers. L'ajustement stœchiométrique se fait par pesée.
Le composé Y_2Fe_{17} est impossible à synthétiser à l'aide du four à arc. En effet, quelques secondes après l'éloignement de l'arc électrique de l'échantillon, ce dernier se fissure. Une pulvérisation violente est observée, conduisant à l'éparpillement de l'échantillon dans le four [4], la sole n'étant pas confinée.
Pour cette synthèse il est nécessaire d'œuvrer dans le four haute fréquence ou four à induction. La forme du creuset, avec un fond plus profond, permet d'éviter la dispersion de l'échantillon. La fusion du composé nécessite une montée en température pour atteindre la phase liquide à plus de 1400 °C. Elle est suivie d'un refroidissement non contrôlé en coupant soudainement la puissance. Ce refroidissement dans le creuset en cuivre peut être assimilé à une trempe. L'échantillon est retourné [5] et fondu trois fois,

3. Pour plus d'informations sur les méthodes de synthèse, se référer en annexe à la section E.1

4. Ce phénomène est associé au refroidissement rapide de l'échantillon au contact de la sole en cuivre. Le four à Arc ne permet pas de maîtriser le refroidissement de l'échantillon. Le four HF permet de les maîtriser un peu mieux, mais pas assez pour éviter le phénomène.

5. Le retournement de l'échantillon est réalisé grâce à une montée instantanée de la puissance du four, créant une variation de champ magnétique brutale. Ceci évite de devoir à nouveau retraiter (balayage d'argon et pompage) l'atmosphère de fusion.

de façon à bien homogénéiser le composé.
La pesée de l'échantillon en fin de fusion permet de s'assurer de la non-variation de masse au cours de la fusion.
Les synthèses du composé Y_2Fe_{17} et de ses dérivés dopés présentent le gros avantage de ne nécessiter aucun recuit après fusion. Ceci est discuté au paragraphe suivant.

Identification de la structure

Comme indiqué dans le diagramme Y-Fe (figure 4.1) la phase haute température est la phase hexagonale, c'est en effet elle que l'on identifie après synthèse et sans recuit, par diffraction des rayons X (figure 4.8).
Par affinement du diffractogramme grâce à la suite de logiciels FullProf (méthode de Rietvield), nous trouvons des paramètres de maille $a = 8{,}4583$ Å et $c = 8{,}3230$ Å. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 – Comparaison entre les paramètres de maille du composé Y_2Fe_{17} (structure type Th_2Ni_{17}), mesurés par diffraction des rayons X et relevés dans des publications

Y_2Fe_{17} – Structure type Th_2Ni_{17}			
Ref.	mesure	[Buschow, 1991]	[Otani et collab., 1991]
a (Å)	8,458(2)	8,466	8,48
c (Å)	8,323(1)	8,300	8,26
V (Å^3)	515,68(2)	515,2	514
M_v (g · cm^{-3})	7,25	7,27	7,28

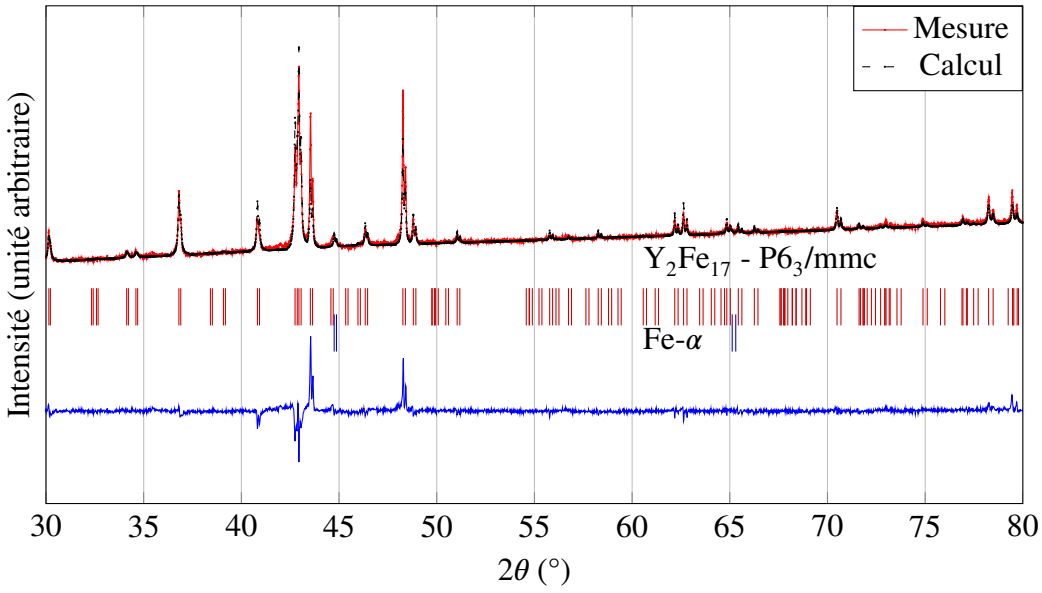


Figure 4.8 – Diffractogramme rayons-X sur poudre du composé Y_2Fe_{17} après synthèse dans le four HF de l'IJL. L'échantillon est cristallisé dans une structure hexagonale ($P6_3/mmc$), correspondant au type Th_2Ni_{17} (haute température).

Le travail de synthèse et d'analyse aux rayons X permet de justifier l'absence de recuit dans le protocole de synthèse. Le composé Y_2Fe_{17} est en effet à fusion congruente, comme illustré sur le diagramme fer-yttrium de la figure 4.1. La diffraction des rayons X sur poudre permet de vérifier que le composé est bien formé après simple fusion, et cristallise alors sous sa forme HT type Th_2Ni_{17} (structure hexagonale). Quelques pour cents de fer-α reste dans l'échantillon. Identifié par ses pics caractéristiques, le fer est un résidu de la synthèse.
Nous avons mené des essais de recuit en ampoules de silice scellées sous atmosphère d'argon afin d'obtenir la seconde phase (structure rhomboédrique de type Th_2Zn_{17}– basse température). Deux températures de recuit ont étés visées 900 °C et 500 °C pendant une semaine. Les essais montrent une croissance de la phase de type Th_2Zn_{17} et la persistance d'une partie de type Th_2Ni_{17}. Nous n'avons jamais réussi à isoler la phase RT, des essais de plus longue durée sont à envisager. Les travaux de Zhang et collab. [1992] aboutissent à la même observation et ils en tirent la conclusion que la phase type Th_2Ni_{17} est bien la phase haute température.
La phase HT a pu être formée directement à la solidification, lors des synthèse par four HF. Elle présente l'avantage de ne pas être limitée par le recuit. C'est la phase que nous avons décidé de retenir lors de ces travaux.

Propriétés magnétiques

Nous avons donc synthétisé le composé Y_2Fe_{17} sous sa forme HT. La pureté de l'échantillon a été vérifiée par diffraction des rayons X (par la méthode de *pattern maching*).
Sur la figure 4.9 est tracée l'aimantation du composé sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\text{mT}$ en fonction de le température. La T_C est de 305 K (32 °C).
La figure 4.10 illustre le comportement magnétique en fonction du champ appliqué, à une température de 5 K. Cette mesure permet de déduire l'aimantation à saturation du composé Y_2Fe_{17}, qui est de 34,7 μ_B/u.f., soit 2,04 μ_B en moyenne par atome de fer.

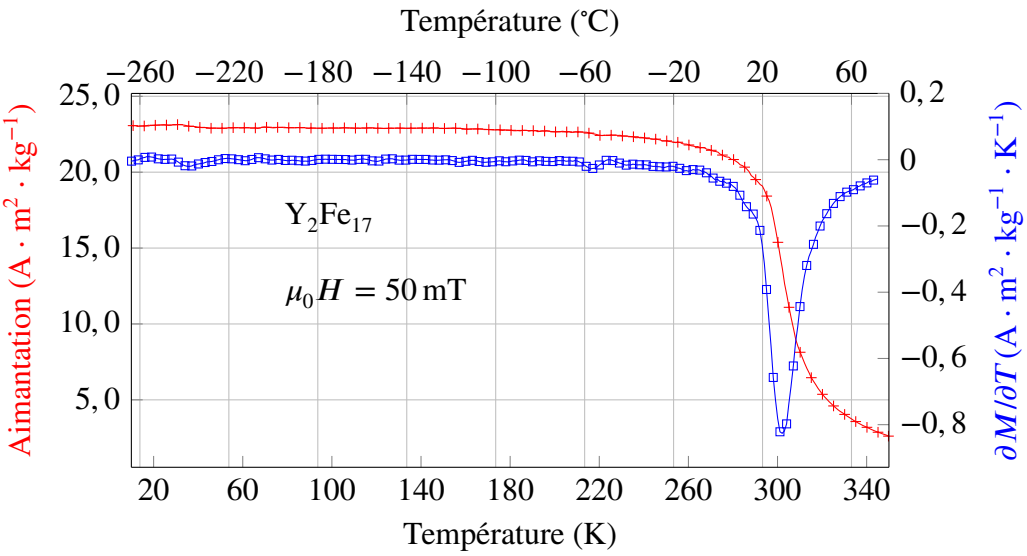


Figure 4.9 – Aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\mathrm{mT}$.

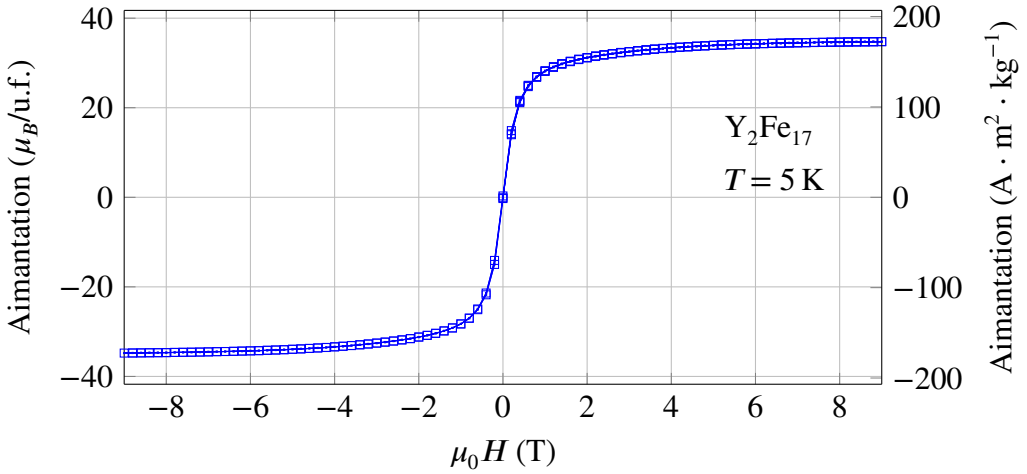
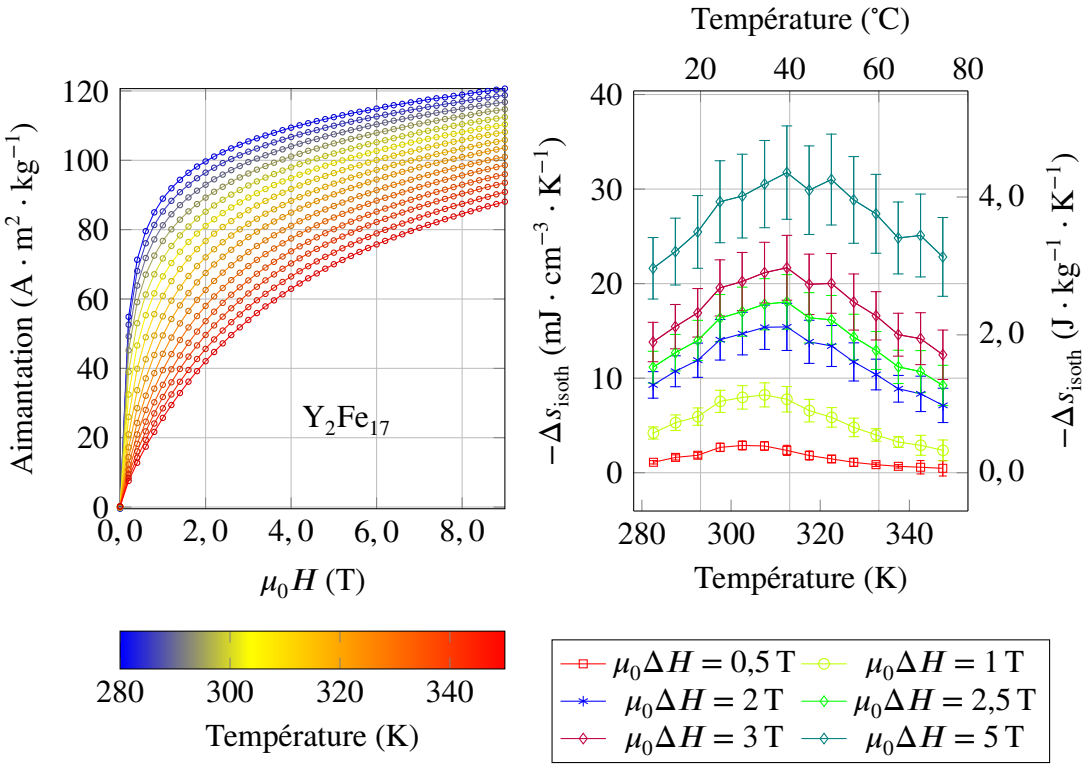


Figure 4.10 – Cycle d'hystérésis du composé Y_2Fe_{17} à 5 K.

Propriétés magnétocaloriques

Les courbes d'aimantation isothermes de l'échantillon sont tracées sur la figure 4.11a et les mesures de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ en fonction de la température et de la différence de champ magnétique appliqué sur la figure 4.11b. Les pics de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ sont très larges, ce qui est caractéristique des transitions magnétiques du second ordre. Pour comparaison avec la littérature nous avons tracé $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ pour $\mu_0 \Delta H = 5\,\mathrm{T}$: pour cette variation de champ magnétique, notre mesure de l'entropie magnétique maximale ($4{,}2\,\mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$) est inférieure à celle publiée par Mandal et collab. [2004] ($5{,}1\,\mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$). Cet écart est supérieur à l'erreur sur la mesure de $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$. Il peut s'expliquer par la pureté des échantillons ou encore une légère différence de composition liée à la méthode de synthèse : Mandal et collab. prennent le temps d'homogénéiser leurs échantillons, par un recuit de sept jours à 1000 °C, tandis que nos mesures ont été réalisés sur des échantillons non

recuits.



(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, avec T variant de 280 à 350 K avec un pas de 5 K.

(b) Δs_{isoth} en fonction de T et de $\mu_0 \Delta H$. Mesures réalisées au sein de l'IJL.

Figure 4.11 – Propriétés magnétocaloriques du composé Y_2Fe_{17}.

4.3.2 Étude de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ pour $x < 0,55$

Synthèse des alliages

Nous avons synthétisé [6] cinq échantillons de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ ($x = 0,15, 0,25, 0,35, 0,45$ et $0,55$) en plus du composé Y_2Fe_{17}. Les mesures par micro-sonde de Castaing (tableau 4.4), sur de la poudre grossièrement concassée (entre 10 et 100 µm), permettent de vérifier la composition des alliages. Les compositions sondées sont très proches des compositions visées, ce qui permet de valider la méthode de synthèse et de s'assurer de la pertinence de l'étude..

L'affinement des diffractogrammes rayons X, révèle la présence de fer libre (Fe-α), représentant environ 3% massique maximum des échantillons. Le pic caractéristique du Fe-α est repéré sur le diffractogramme de la figure 4.12.

6. Pour plus d'informations sur les méthodes de synthèse, se référer en annexe à la section E.1

Tableau 4.4 – Composition chimique quantifiée par micro-sonde de Castaing des échantillons $Y_2Fe_{17-x}Co_x$.

	$Y_2Fe_{17-x}Co_x$				
x (visé)	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55
Fe (at · %)	88,9	88,3	88,8	87,5	86,9
Co (at · %)	0,874	1,38	1,88	2,41	3,01
x (mesure EPMA)	0,17	0,26	0,35	0,46	0,57

Diffraction des rayons X et paramètres de maille

Les cinq échantillons synthétisés ($x = 0,15$, $0,25$, $0,35$, $0,45$ et $0,55$) adoptent tous la structure type Th_2Ni_{17}.

La figure 4.13 montre l'évolution des paramètres et du volume de maille des échantillons. Le paramètre a augmente linéairement tandis que le paramètre c présente un comportement non monotone. Le volume de la maille reste constant jusqu'à $x = 0,35$, puis augmente nettement.

Il faut remarquer que les taux de substitutions que nous visons sont plus faibles (au maximum $(0.55/17) \times 100 \approx 3.24\%$ de cobalt) que les études de la littérature [Chang et collab., 1985 ; Otani et collab., 1991 ; Perkins et Nagel, 1975]. Les résultats sont en accord avec la littérature.

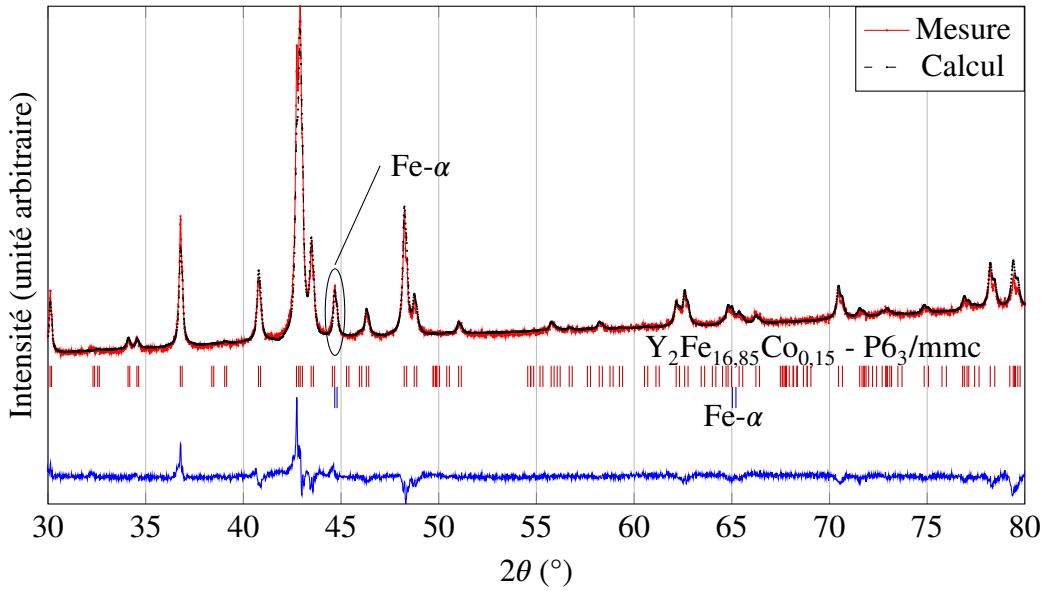


Figure 4.12 – Diffractogramme rayons-X sur poudre du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ après synthèse dans le four HF de l'IJL. L'échantillon est cristallisé dans une structure hexagonale ($P6_3/mmc$), correspondant au type Th_2Ni_{17} (haute température).

Tableau 4.5 – Paramètres de maille définis par diffraction des rayons X des échantillons $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ synthétisés par fusion dans le four HF. Les données pour $x = 0,85$ sont indiquées à titre de comparaison [Otani et collab., 1991].

	$Y_2Fe_{17-x}Co_x$						
$x =$	0	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,85
a (Å)	8,458(1)	8,459(1)	8,462(1)	8,464(1)	8,470(1)	8,473(1)	8,47
c (Å)	8,323(1)	8,320(1)	8,315(1)	8,311(1)	8,323(1)	8,315(1)	8,28
							Otani et collab.
V (Å^3)	515,7(1)	515,6(1)	515,7(1)	515,7(1)	516,7(1)	517,2(1)	514
ρ (g · cm^{-3})	7,25	7,26	7,26	7,26	7,25	7,24	7,30

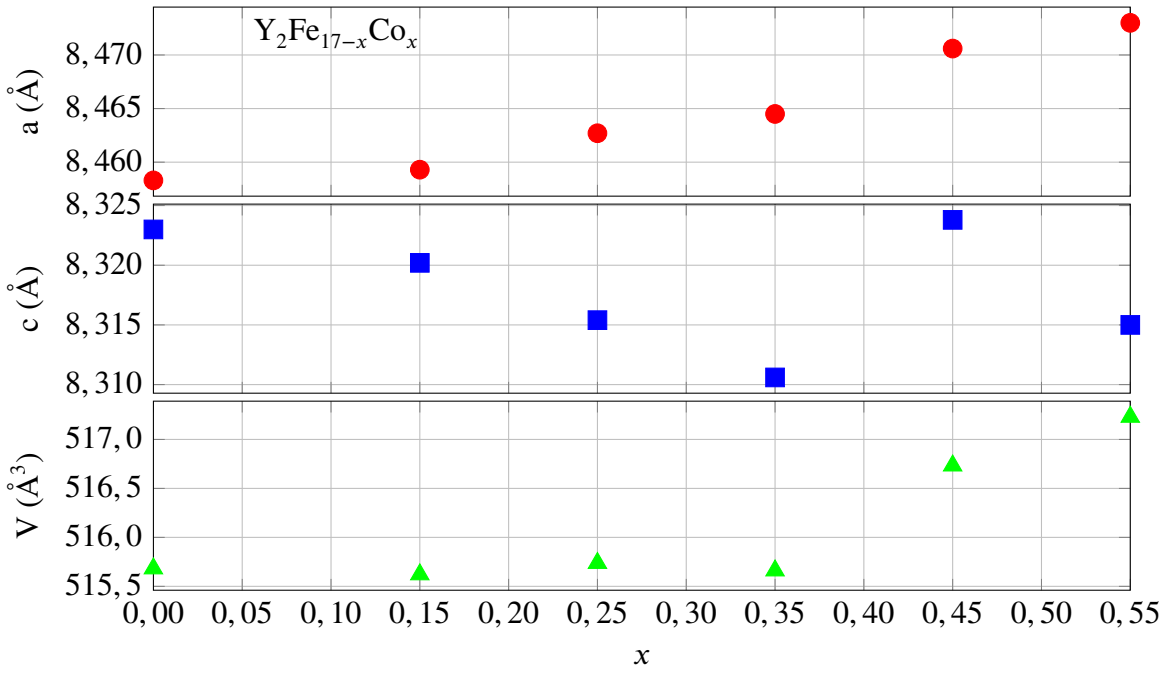


Figure 4.13 – Évolution des paramètres de maille des composé de la famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, avec x allant de 0 à 0,55

Compte tenu de l'évolution non linéaire des paramètres de maille, nous concluons que leur suivi **ne constitue pas un moyen pour évaluer précisément la teneur en cobalt pour de si faibles taux de substitution**. D'après les travaux de Chen et collab. [1989] et Perkins et Nagel [1975], la T_C de ces composés devrait elle être beaucoup plus sensible au taux de substitution du fer par le cobalt, permettant ainsi de les différencier nettement.

Températures de Curie

L'aimantation des échantillons sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\mathrm{mT}$ en fonction de la température est représentée sur la figure 4.14. Les T_C (prises au minimum de $\partial M/\partial T$) sont rassemblées dans le tableau 4.6. Elles évoluent fortement avec le taux de

substitution du fer par le cobalt et de manière quasi-linéaire entre Y_2Fe_{17} et $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$ (figure 4.15). Pour $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ une régression linéaire a été réalisée sur la valeur de la T_C, et nous en avons déduit l'expression :

$$T_C(\mathrm{K}) = 166,7 \cdot x + 305,2 \tag{4.1}$$

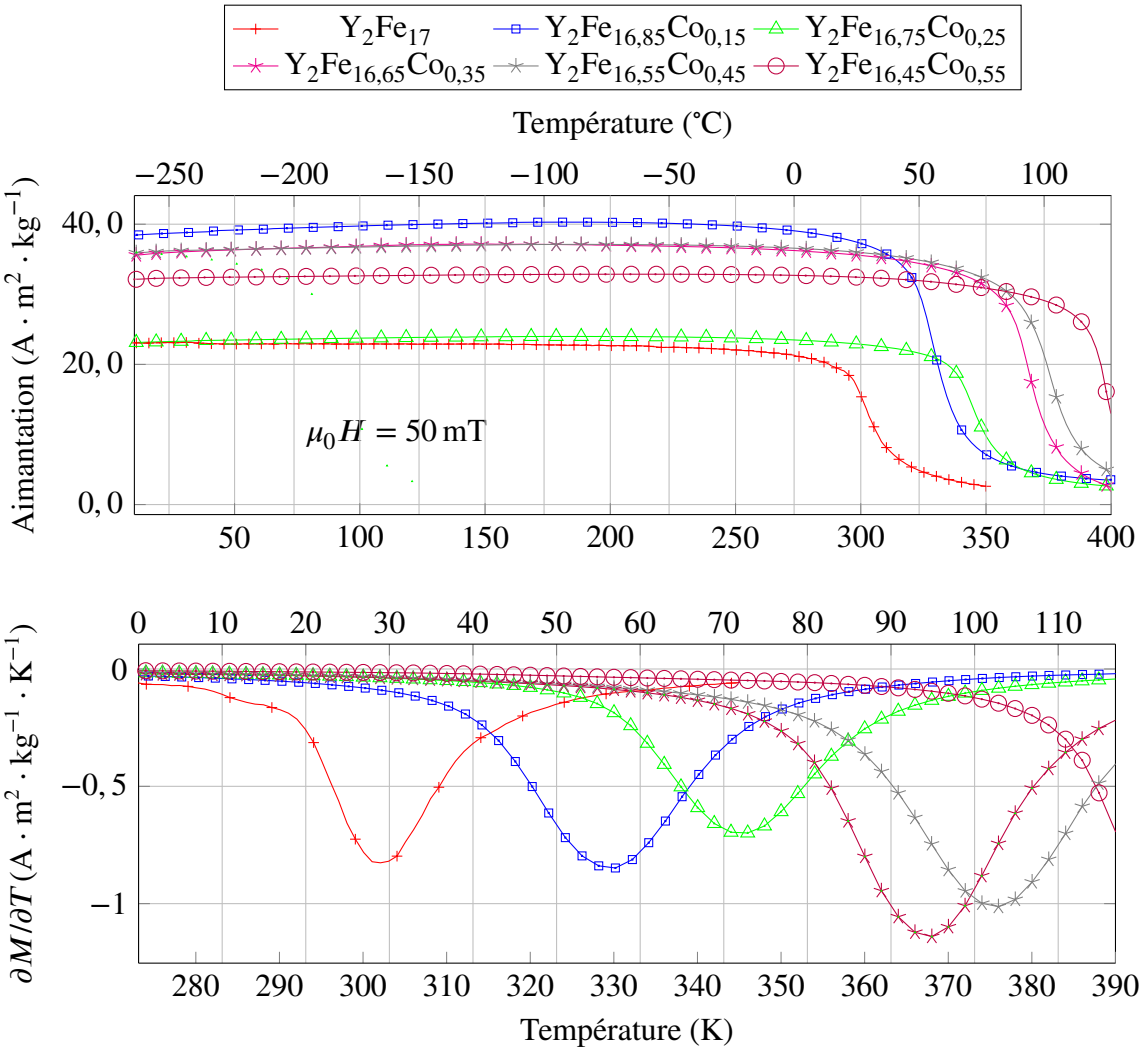


Figure 4.14 – Aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\mathrm{mT}$.

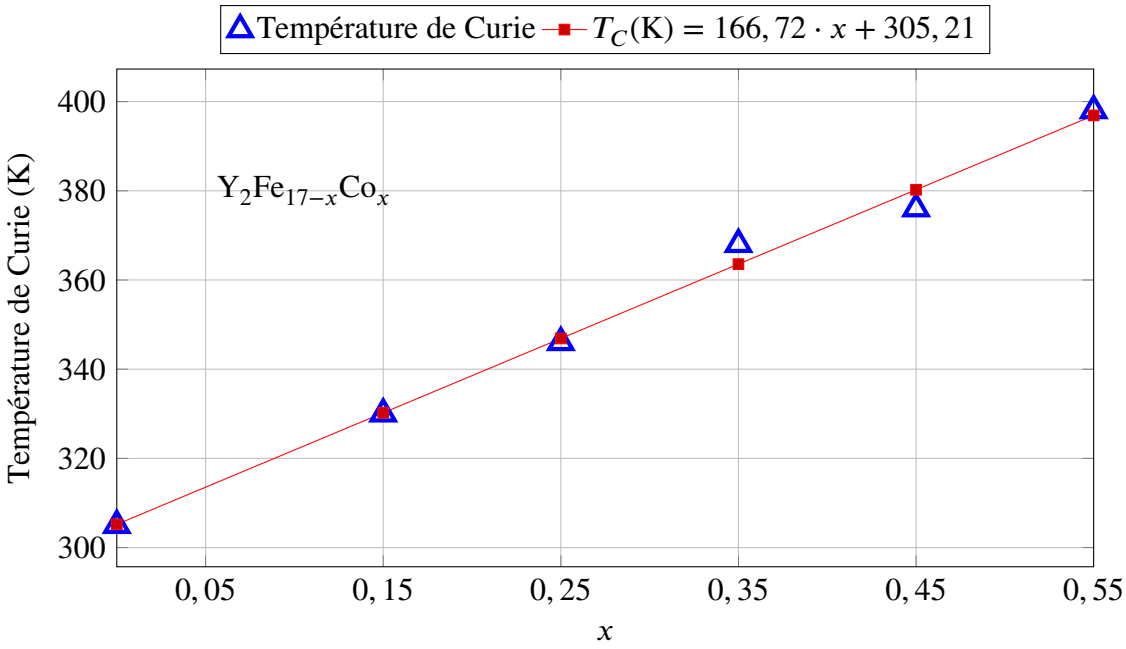


Figure 4.15 – Régression linéaire des températures de Curie de la famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

Moments à saturation

Les aimantations à saturation (M_{sat}) des composés sont évaluées au travers de l'étude de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à très basse température. La figure 4.16 rend compte des mesures pour les composés $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$ à une température de 5 K. Toutes les courbes d'aimantation n'ont pas été représentées car elles sont très similaires pour l'ensemble des composés synthétisés.
Les valeurs des M_{sat} sont indiquées dans le tableau 4.6. On remarque que pour les faibles taux de substitution étudiés ($x \leq 0,55$) M_{sat} reste pratiquement constant ($\sim 34,5\mu_B$).

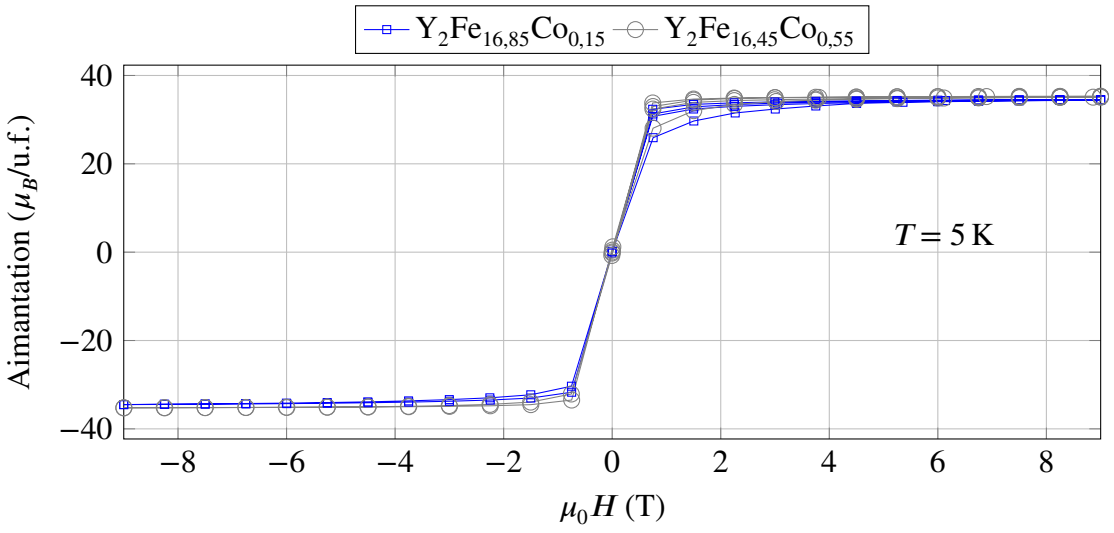


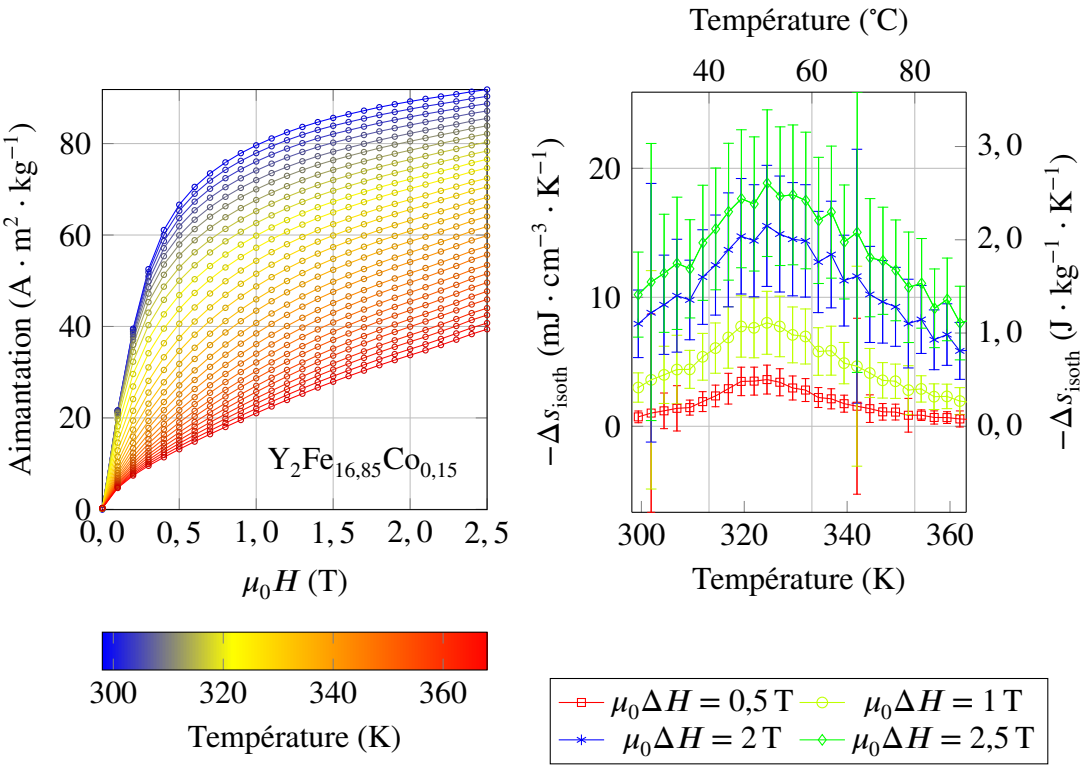
Figure 4.16 – Cycle d'hystérésis des composés $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$ à 5 K.

Tableau 4.6 – Moments à saturation et T_C famille $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

		$Y_2Fe_{17-x}Co_x$				
$x =$		0	0,15	0,25	0,45	0,55
M_{sat}	$(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$	172,0	170,5	170,4	173,3	173,58
	$(\mu_B/u.f.)$	34,69	34,42	34,42	35,00	35,09
T_C	(K)	305	330	346	375	397
	(°C)	32	57	73	102	124

Propriétés magnétocaloriques

Sur la figure 4.17a sont tracés les isothermes magnétiques du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$, à partir desquelles sont calculées les Δs_{isoth} en fonction de T (figure 4.17b).



(a) Courbes d'aimantation isothermes en fonction de $\mu_0 H$, avec T variant de 25 à 95 °C avec un pas de 2,5 °C.

(b) Δs_{isoth} du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ en fonction de T.

Figure 4.17 – Propriétés thermomagnétiques du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$

La température de Δs^{max}_{isoth} des composés varie fortement, puisqu'elle atteint pratiquement 398 K (125 °C) pour $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$. Ceci est cohérent avec l'évolution de la T_C en fonction du taux de substitution de fer par le cobalt.
La figure 4.18 permet de comparer les variations de Δs_{isoth} de cette série avec x allant de 0 à 0, 45. L'intensité de l'EMC n'est que très faiblement impactée par la substitution du

fer par le cobalt, avec une diminution relative de approximativement 6,5 %. Ce résultat est en accord avec M_{sat} qui reste quasi-constant pour ces compositions ($x \leq 0,55$).

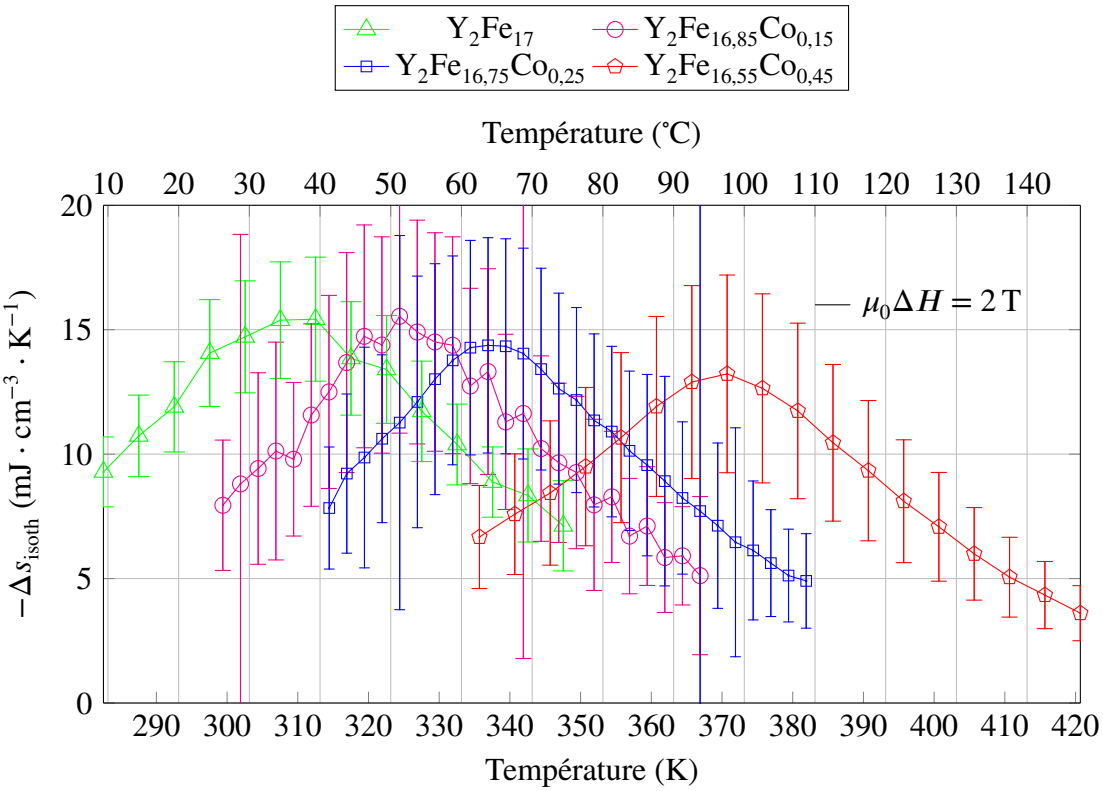


Figure 4.18 – Variation d'entropie en fonction de la température de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ avec $0 \leq x \leq 0,35$

4.3.3 Analyse des propriétés magnétocaloriques

Le calcul du travail thermomagnétique et de Δs^{max}_{isoth} des différents alliages synthétisés sont présentés dans le tableau 4.7. En cohérence avec l'évolution de l'EMC (voir section 4.3.2), l'augmentation du taux de substitution du fer par le cobalt amène une légère diminution de Δs^{max}_{isoth} et e_{TM}.

Tableau 4.7 – Travail thermomagnétique des composés de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

	$Y_2Fe_{17-x}Co_x$			
$x =$	0	0,15	0,25	0,45
$\mu_0\Delta H = 2\,\mathrm{T}$				
e_{TM} [$\Delta T = \pm 20\,\mathrm{K}$] (mJ · cm^{-3})	542	513	495	465
e_{TM} [$\Delta T = \pm 10\,\mathrm{K}$] (mJ · cm^{-3})	289	287	274	253
Δs^{max}_{isoth} (mJ · cm^{-3} · K^{-1})	15,4	15,5	14,4	13,2

La figure 4.19 illustre l'évolution du travail magnétique et de Δs^{max}_{isoth} du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$. Des mesures de chaleur spécifique par calorimétrie ont été menées sur

ce dernier composé (tableau 4.8). Aucun champ magnétique n'était appliqué lors de ces mesures. Les énergies thermomagnétiques centrées sur la T_C présentent les valeurs les plus importantes.

Tableau 4.8 – Chaleur spécifique du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ mesurée sous champ nul

	$Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$	
Température	c_P $(J \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$	$(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$
$T = 320\,K$	3,6	500
$T = 330\,K$	3,7	515
$T = 360\,K$	3,5	483

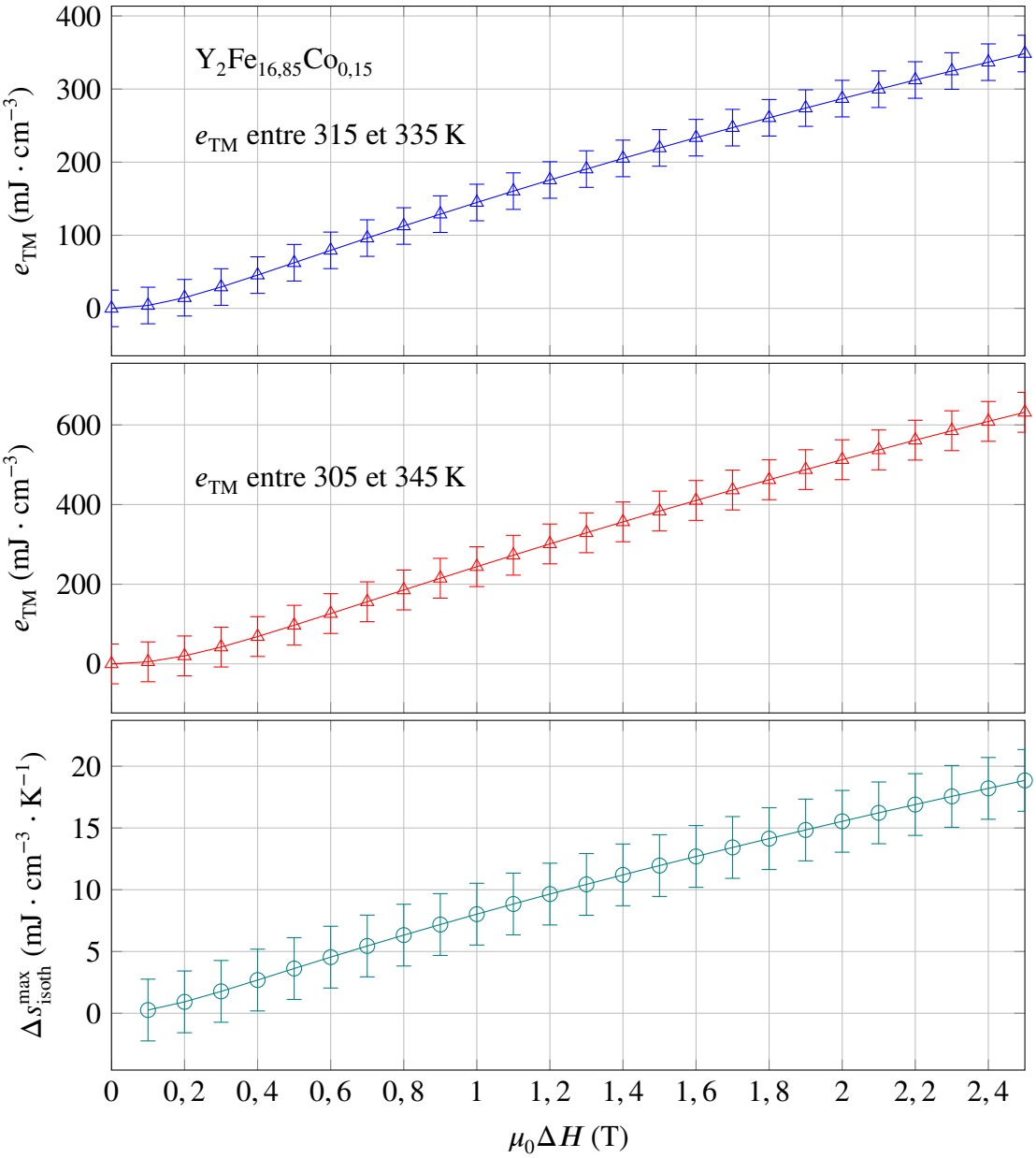


Figure 4.19 – Travail thermomagnétique (e_{TM}) autour de la T_C (325 K) et ΔS_{max} du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ en fonction de la variation de champ appliquée (à partir d'un champ nul).

Le graphique de la figure 4.20 trace le travail magnétique d'un cycle de conversion de chaleur s'étalant sur une plage de température de 20 K, pour un champ magnétique minimum de $\mu_0 H = 0{,}05$ T, toujours pour le composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$. L'évolution du travail est suivie en fonction de la température médiane du cycle et de la variation de champ magnétique considérée.
Les valeurs obtenues, sont tout à fait comparables à celles données par Solomon [1989] pour des variations de température et de champs équivalentes. Le cycle qui présente le travail le plus important a une température proche de la T_C de $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ (325 K, pour une T_C de 330 K).

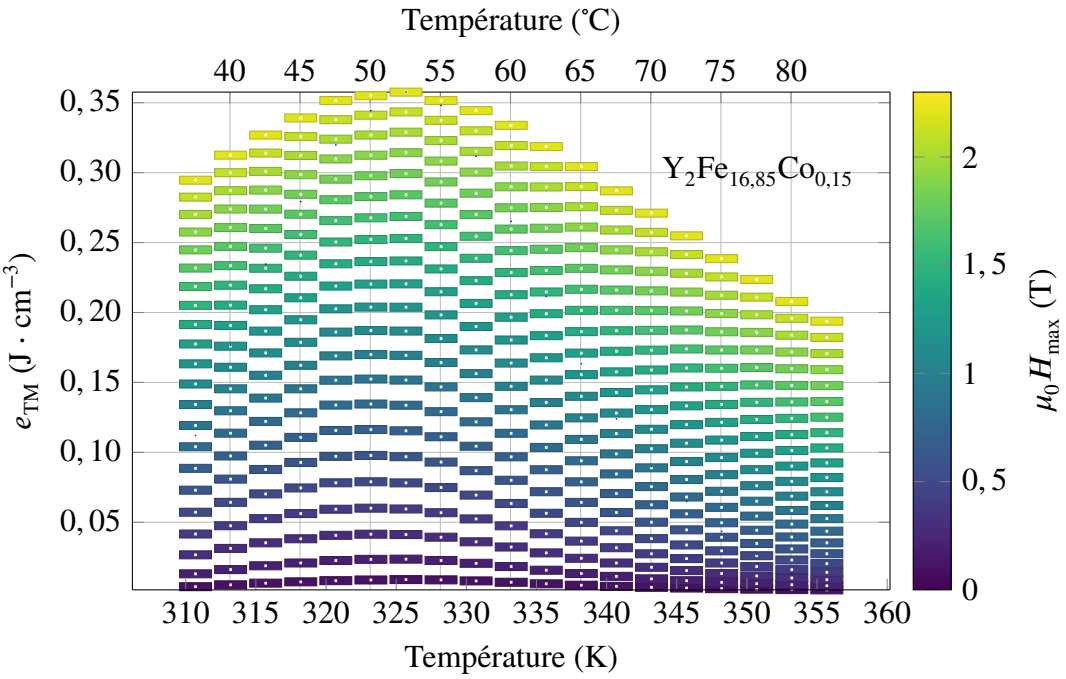


Figure 4.20 – Variation du travail magnétique en fonction de l'induction magnétique et de la température, pour le composé $Y_2Fe_{16.85}Co_{0.15}$. Le travail est calculé sur un cycle thermodynamique avec $\mu_0 H_{min} = 0{,}05$ T et T variant entre +10 °C et −10 °C autour de la température indiqué en abscisse.

L'efficacité du cycle, qui fait donc intervenir le travail thermique à fournir au matériau au cours du cycle, est présentée sur la figure 4.21. Elle est très faible, proche de 0,45 % par cycle, supposant que le champ appliqué puisse atteindre 2 T.

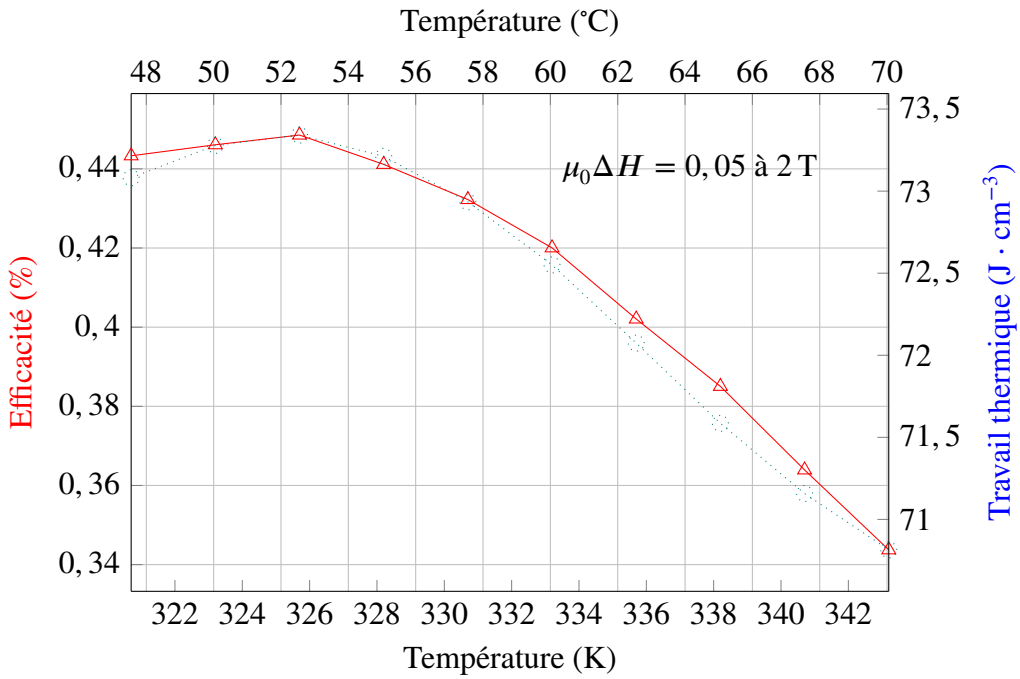


Figure 4.21 – Travail thermique et efficacité d'un cycle thermomagnétique générateur du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$. Le cycle correspond à des températures variant de ± 10 K autour de la température en abscisse et à des champs magnétiques $\mu_0 H$ allant de 50 mT à 2 T.

4.4 Conclusion sur la sélection de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

Le composé Y_2Fe_{17} et ses dérivés avaient déjà été identifiés comme intéressants pour la conversion thermomagnétique de la chaleur. Les synthèses et les mesures magnétiques ont permis de préciser les propriétés magnétiques et magnétocaloriques dans la cible de température. Ceci a nécessité une étude précise pour des variations très faibles de composition.

La substitution par du cobalt est intéressante, puisque de faibles variations de la teneur en cobalt ont une forte influence sur la T_C et laisse M_{sat} quasi-inchangée. Nous avons pu déduire de nos mesures que l'évolution de la T_C est quasiment linéaire pour la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ avec $0 \leq x \leq 0,55$. La difficulté est de transposer notre méthode de synthèse à une plus grande échelle, ce qui est évoqué dans le chapitre 5. La présence de fer libre résiduel doit être évitée, elle conduit à un décalage de la T_C par rapport aux valeurs attendues et pourrait générer des problèmes de corrosion.

4.5 Références

Armitage, J. G. M., T. Dumelow, P. C. Riedi et J. S. Abell. 1989, «The magnetic moment at the yttrium site in Y-Fe compounds : pressure dependence of the magnetisation and hyperfine field», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, n° 25, p. 3987. URL http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=25/a=010. 94

Buschow, K. H. J. 1966, «The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17}, R_2Co_{17} and R_2Fe_{17}», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 11, n° 3, p. 204–208. 90

Buschow, K. H. J. 1991, «Next developments in hard magnetic materials», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 54, p. 1123–1213. 89, 96

Chang, Y., J. Jiang et Y. Chuang. 1985, «Mössbauer effect study of $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ compounds», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 107, n° 1, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(85)90235-8, p. 1 – 9, ISSN 0022-5088. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022508885902358. 100

Chen, H., W.-W. Ho, S. Sankar et W. Wallace. 1989, «Magnetic anisotropy phase diagrams of $R_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ compounds (R=Y, Pr, Sm, Gd, Dy, Er)», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 78, n° 2, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(89)90268-0, p. 203 – 207, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885389902680. 89, 94, 95, 101

Givord, D. et R. Lemaire. 1974, «Magnetic transition and anomalous thermal expansion in R_2Fe_{17} compounds», *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 10, n° 2, p. 109–113. 94

Kardellass, S., C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M. A. Amar et L. Bouirden. 2014, «A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.010, p. 598 – 606, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813016113. 89, 90

Mandal, K., A. Yan, P. Kerschl, A. Handstein, O. Gutfleisch et K.-H. Müller. 2004, «The study of magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} (R = Y, Pr) alloys», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, n° 19, p. 2628. URL http://stacks.iop.org/0022-3727/37/i=19/a=002. 98

Otani, Y., D. Hurley, H. Sun et J. Coey. 1991, «Magnetic properties of a new family of ternary rare-earth iron nitrides $R_2Fe_{17}N_3$ - δ», *Journal of Applied Physics*, vol. 69, n° 8, p. 5584–5589. 96, 100, 101

Perkins, R. et H. Nagel. 1975, «The magnetocrystalline anisotropy of $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$», *Physica B+C*, vol. 80, n° 1–4, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(75)90060-1, p. 143 – 152, ISSN 0378-4363. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436375900601. 100, 101

Satyanarayana, M., H. Fujii et W. Wallace. 1982, «Magnetic properties of substituted $Sm_2Co_{17-x}T_x$ compounds (T = V, Ti, Zr, and Hf)», *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 3, p. 2374–2376. 89

Solomon, D. 1989, «Thermomagnetic mechanical heat engines», *Journal of Applied Physics*, vol. 65, n° 9, doi :10.1063/1.342595, p. 3687–3693. URL https://doi.org/10.1063/1.342595. 108

Solomon, D. 1991, «Design of a thermomagnetic generator», *Energy Conversion and Management*, vol. 31, n° 2, doi :https://doi.org/10.1016/0196-8904(91)90068-T, p. 157 – 173, ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/019689049190068T. 89, 94

Taylor, K. N. R. et C. A. Poldy. 1975, «Structural and magnetic properties of pseudobinary phases in the yttrium-3d transition metal phase diagrams», *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 5, n° 8, p. 1593. URL http://stacks.iop.org/0305-4608/5/i=8/a=018. 94

Zhang, B. W., G. Liu et K. Han. 1992, «The Fe-Y (iron-yttrium) system», *Journal of Phase Equilibria*, vol. 13, n° 3, doi :10.1007/BF02667560, p. 304–308, ISSN 1054-9714. URL https://doi.org/10.1007/BF02667560. 89, 90, 97

Chapitre 5

Mise en forme de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

Sommaire

5.1 Introduction 113
5.2 Étude de la température de fusion du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ . . 114
5.3 Synthèse et étude pour la mise en forme 115
5.4 Étude du broyage 121
5.5 Étude de la densification au cours du frittage 128
5.6 Frittage de pastilles dans un four industriel 134
5.7 Réactivité chimique lors des frittages 140
5.8 Frittage SPS 143
5.9 Mesures thermomagnétiques et thermiques des échantillons frittés 150
5.9.1 Propriétés thermomagnétiques 150
5.9.2 Mesures de diffusivité et conductivité thermique des échantillons frittés 153
5.10 Conclusion sur la mise en forme par frittage de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ . . 153
5.11 Références 156

5.1 Introduction

Les travaux de ce chapitre font directement suite à ceux du chapitre précédent. Les synthèses et les mesures thermomagnétiques ont abouti à la sélection de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. L'étude suivante présente nos efforts de mise en forme de cette série sous forme de pastilles et de fines lamelles.
Dans la littérature, peu de travaux sur la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ s'intéressent à sa mise en forme. Récemment Karpenkov et collab. [2016] ont réalisé un échangeur thermique en Y_2Fe_{17}, présenté sur la figure 5.1. Le composé Y_2Fe_{17} a été solidifié sous forme de rubans par la méthode du *melt-spinning*. Cette méthode présente l'avantage d'une production en grande quantité, mais les propriétés magnétocaloriques obtenues dépendent fortement des paramètres de solidification, principalement la vitesse de la roue de trempe Karpenkov et collab. [2012]. Les rubans ont ensuite été assemblés pour former l'échangeur.

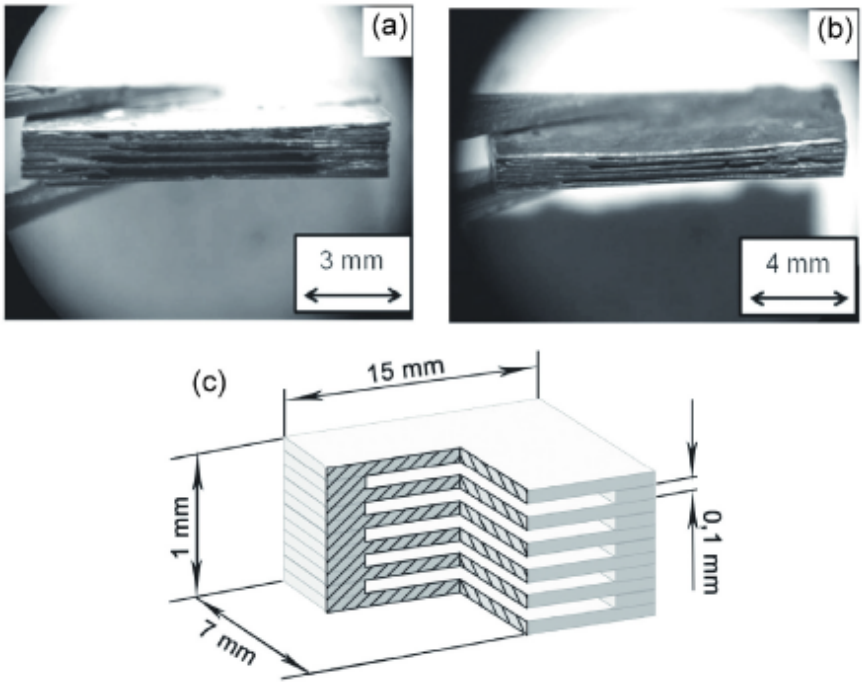


Figure 5.1 – Échangeur thermique présenté dans le travail de Karpenkov et collab. [2016]. Les rubans de Y_2Fe_{17} sont soit collés ensemble grâce à une résine époxy *(a)*, soit soudés par frittage à 1200 °C *(b)*

Il est intéressant de se pencher sur la mise en forme du composé Sm_2Co_{17}, cristallisant sous les mêmes structures que Y_2Fe_{17} [Buschow, 1966]. Des aimants permanents Sm_2Co_{17} sont aujourd'hui fabriqués et commercialisés. Ils présentent l'avantage d'une T_C élevée proche de 1190 K (917 °C) [Satyanarayana et collab., 1982], permettant des applications hautes températures. La mise en forme de ces aimants se fait par frittage [Li et collab., 2009 ; Zhu et collab., 2013].

5.2 Étude de la température de fusion du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

D'après le diagramme de phases fer-yttrium de la figure 4.1 le point de fusion du composé Y_2Fe_{17} est de 1400 °C. Il est nécessaire de s'assurer que l'insertion, même faible, de cobalt, ne modifie pas la température de fusion du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$.
Nous avons réalisé une analyse thermique différentielle (ATD) sur les composés Y_2Fe_{17}, $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$ [1]. Cette mesure permet de déterminer la température de début de changement de phase (solide-liquide) des composés. Le résultat de l'ATD est présenté figure 5.2 pour le composé $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$, les valeurs sont récapitulées dans le tableau 5.1.

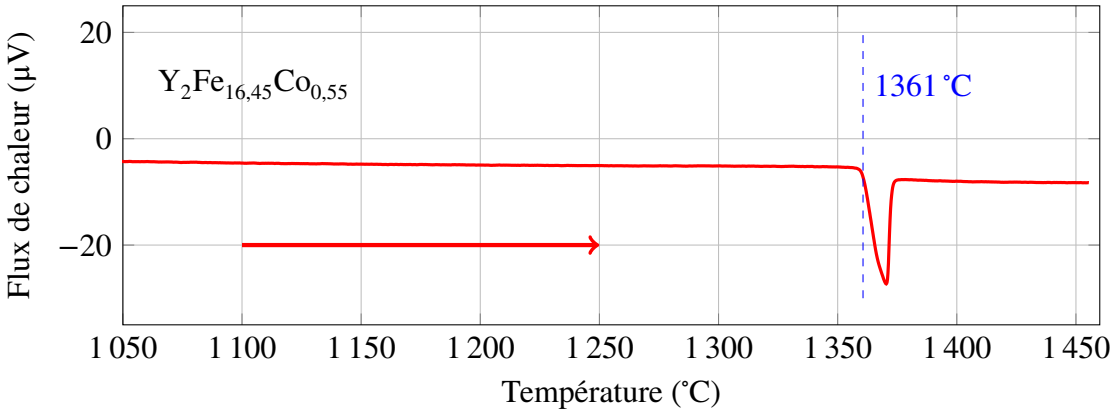


Figure 5.2 – Courbe thermique différentielle du composé $Y_2Fe_{16.45}Co_{0.55}$. Le pic de liquéfaction correspond au pic endothermique (valeurs négatives). Le début du pic est mis en évidence, à 1361 °C. Vitesse de chauffe de 5 °C · min^{-1}

Tableau 5.1 – Valeurs caractéristiques des pics de fusion des composés Y_2Fe_{17}, $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et $Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$. Les mesures sont relevées sur des résultats d'ATD, comme sur la figure 5.2.

Composé	Y_2Fe_{17}	$Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$	$Y_2Fe_{16,45}Co_{0,55}$
Début de fusion	1360 °C	1363 °C	1361 °C
Maximum du Pic	1370 °C	1372 °C	1370 °C

Les essais d'ATD montrent que le début de fusion, pour les trois nuances, intervient pour des températures inférieures aux valeurs du diagramme 4.1. Cette température ne varie que très peu pour les taux de substitution du fer par le cobalt envisagés. Cette étude préliminaire permet avant tout de déterminer la température maximale des essais futurs de frittage.
Il est probable que la composition exacte des échantillons utilisés ne soit pas $Y_2Fe_{17-x}Co_x$,

1. L'étude ATD a été menée sur les échantillons synthétisés en petite quantité, selon le protocole de la section 4.3.

mais qu'un excès de fer soit présent(voir les pics caractéristiques du Fe-α sur les DRX des figures du chapitre précédent). Ainsi, la température mesurée correspondrait à l'eutectique L $\leftrightarrow$ Y_2Fe_{17} + Fe.
Enfin, aucune analyse métallographique de ces échantillons n'a été menée. Elle permettrait de s'assurer de la non apparition d'oxydes au cours de la mesure et d'étudier la réactivité avec le creuset en alumine.

5.3 Synthèse et étude pour la mise en forme

Protocole

Il a été nécessaire d'utiliser un four HF de l'IJL de grosse capacité, où des fusions d'un volume de 4 L sont possibles. Ceci correspond à des synthèses d'environ 2 kg de composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, en considérant le volume occupé par les morceaux massifs d'éléments purs.

Étant donné son caractère de phase à fusion congruente, le composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ s'adapte bien à un tel mode d'élaboration. Nous avons reproduit le protocole de synthèse de la section 4.3.1. Les fusions réalisées sont composées de plusieurs cycles thermiques d'environ 5 min avec une montée en température jusqu'à la fusion du composé, le maintien pendant 3 min, puis l'arrêt de la puissance pour refroidissement et solidification. L'échantillon est trop imposant pour être retourné par une remise rapide de la puissance.
Le boulet d'environ 2 kg obtenu par fusion (figure 5.3) ne nécessite aucun recuit. L'analyse par diffraction des rayons X nous assure que nous avons bien la phase attendue, en mélange avec environ 2,6 % massique de fer (figure 5.4).

Figure 5.3 – Photographies du boulet de 2 kg de composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ synthétisé dans le four HF de l'IJL

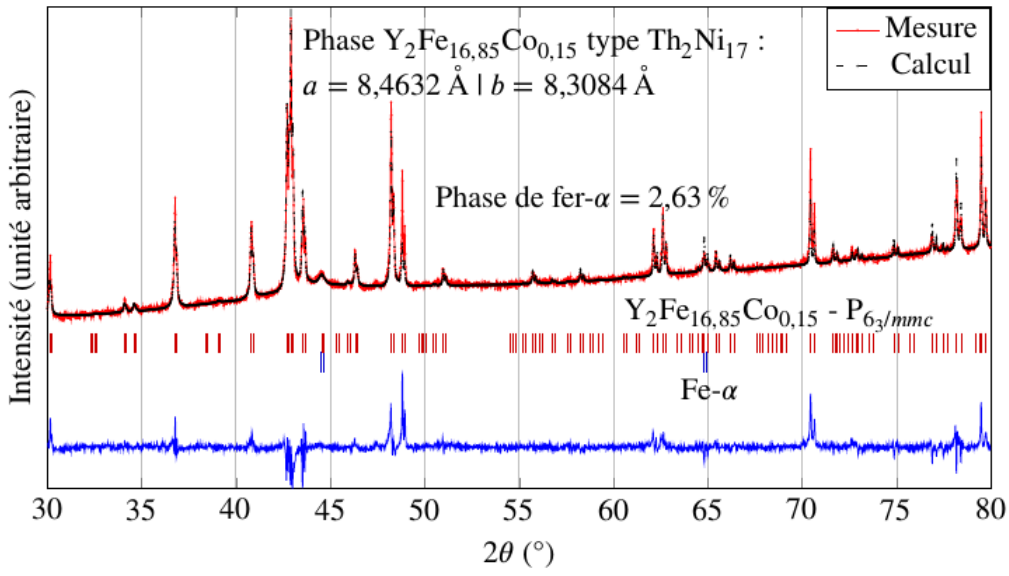


Figure 5.4 – Diffractogramme des rayons X sur poudre du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ après synthèse dans le four HF de l'IJL. L'échantillon est constitué principalement de la phase $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ cristallisée dans une structure hexagonale ($P6_3/mmc$), correspondant au type Th_2Ni_{17} (haute température) mélangée à 2,6 % de phase fer-α.

Caractérisation et propriétés magnétiques des synthèses

Compte tenu des délais, de la quantité de matière nécessaire et des coûts, nous n'avons réalisé que trois fusions dans le four HF de 4 L. Ces synthèses nous ont permis d'étudier le frittage du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. Trois compositions différentes ont été synthétisées, afin de pouvoir utiliser des matériaux ayant différentes T_C. Les compositions visées, ainsi que les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages synthétisés en grande quantité sont récapitulées dans le tableau 5.2. Dans la suite de l'étude nous retiendrons les appellations synthèse 1, 2 et 3 de ce tableau.
Des infondus de fer sont généralement présents après fusion. En modifiant les conditions de travail (tableau 5.2) nous avons réussi à limiter leur présence. Ceci est primordial, car comme il est montré dans la partie précédente, la présence de Fe-α fait dévier la composition réelle de la composition visée. Ceci explique la T_C élevée de la synthèse 1, valeur qui n'est pas en accord avec la loi linéaire déduite dans la section 4.3.2.

Tableau 5.2 – Synthèses de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ dans le four HF avec creuset de 4 L

Fusion		1	2	3
Masse (kg)		1,8	2	2,4
Nombre de cycles de fusion		2	6	6
Durée de fusion(min)		10	30	30
% Y supplémentaire		0	0	1
Présence d'infondus		≈ 200 g	faible (≤ 40 g)	Non
Composition visée $[\mu_0 H = 500\,\text{mT}]$		$Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$	$Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$	$Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$
T_C	(K)	418	358	335
	(°C)	145	85	62
a (Å)		8,4583	8,4610	8,4643
c (Å)		8,3230	8,3161	8,3089
V (Å^3)		515,68	515,62	515,74
M_v (g · cm^{-3})		7,25	7,25	7,26

Les dernières synthèses, en prenant soin d'allonger la durée de fusion et en ajoutant un faible excès d'yttrium (tableau 5.2), se caractérisent par une absence d'infondus et les mesures magnétiques confirment les propriétés magnétocaloriques voulues.
Après synthèse, il est maintenant nécessaire de mettre en forme le composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. Ce dernier est un matériau fragile : il est aisé de le réduire en poudre grossière à l'aide d'un creuset et d'un mortier en agate. Sa mise en forme par laminage ou matriçage n'est donc pas envisageable. L'utilisation de techniques de métallurgie des poudres (frittage) est nécessaire.

Premiers essais de mise en forme

Le boulet de la synthèse 1 a été réduit en poudre grossière par broyage en jarre scellée sous argon. Trois granulométries ont été sélectionnées : avec des dimensions de particules supérieures à 64 µm, comprises entre 25 et 64 µm et inférieures à 25 µm. Les deux dernières ont été retenues pour les essais de frittage par paliers isothermes (figures 5.6, 5.7 et 5.8). Les poudres ont été compactées sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre dans des presses uni-axiales. La température optimum de frittage a été recherchée dans un dilatomètre, en suivant le retrait de la pastille et sa vitesse lors d'une rampe en température.
Pour ne pas endommager le dilatomètre, il faut éviter l'apparition de phase liquide. Ceci nous oblige à considérer des températures de frittage inférieures à la température de liquidus (1360 °C) des composés $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, déterminée précédemment.

Tout d'abord, lors d'une rampe de température jusqu'à 1350 °C (figure 5.6) nous observons un retrait plus important pour la granulométrie la plus faible (≤ 25 µm). Cet essai montre néanmoins que le retrait est inférieur à la dilatation thermique. Les observations au microscope optique témoignent de la faible densification avec de nombreuses porosités dans le matériau fritté (figure 5.5).

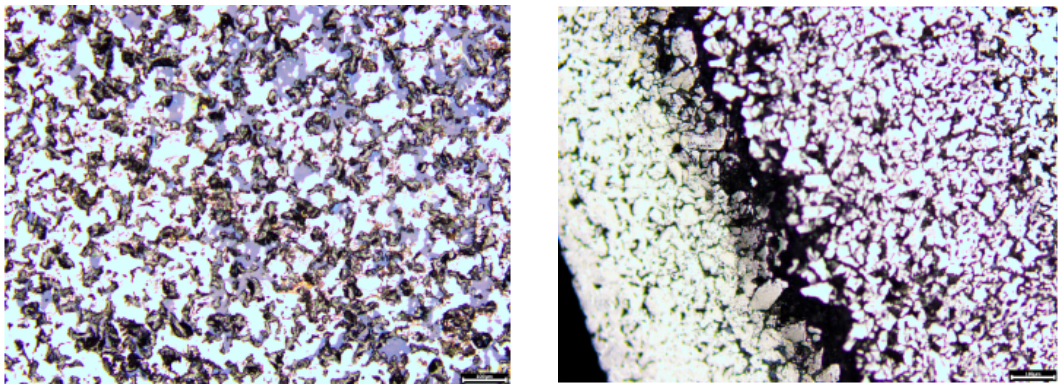


Figure 5.5 – Micrographie d'une coupe de pastille du composé $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$, après frittage en dilatométrie (palier de 10 h à 1350 °C). L'échelle est de 100 µm.

Cette tendance est confirmée par des essais de frittage avec un palier de 10 h (figures 5.7 et 5.8) à des températures de 1250 °C, 1300 °C et 1350 °C. Les résultats ne sont pas intéressants en termes de retrait de la pastille. On retiendra juste le retrait un peu plus important d'environ 6,5 % dans le cas de la granulométrie ≤ 25 µm, pour un palier de 10 h à 1350 °C (figure 5.8).

Cette première étude de frittage démontre la nécessité d'abaisser la granulométrie

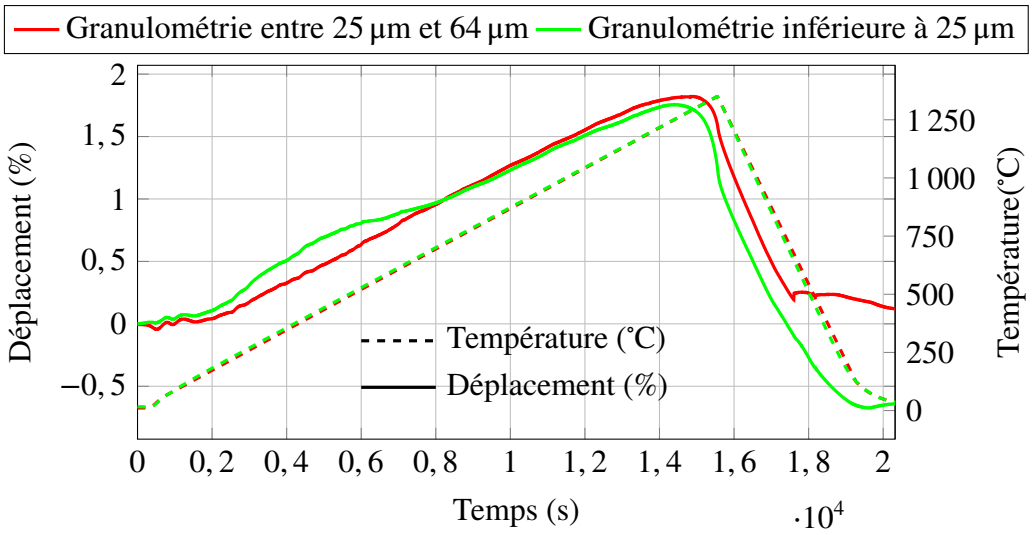


Figure 5.6 – Frittage après pastillage (compression uniaxiale) de composé $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$. Le composé synthétisé dans le four HF de l'école des mines (contenu de 4 L), a été broyé dans des jarres en acier dur, par broyeur planétaire. Deux granulométries ont été retenues pour ces essais, une première composée des particules de dimension comprise entre 25 et 64 µm et une seconde composée des particules passantes à 25 µm.

des poudres. En effet, nous n'avons plus de marge de manœuvre sur la température de frittage, l'augmenter ferait apparaître la phase liquide en grande quantité.

Le broyage pour atteindre des granulométries de l'ordre de la dizaine de micromètres nécessite de travailler en boîte à gant, sous gaz neutre. Ceci permet de protéger la poudre de toute oxydation superficielle et surtout de protéger l'opérateur de tout effet pyrophorique.

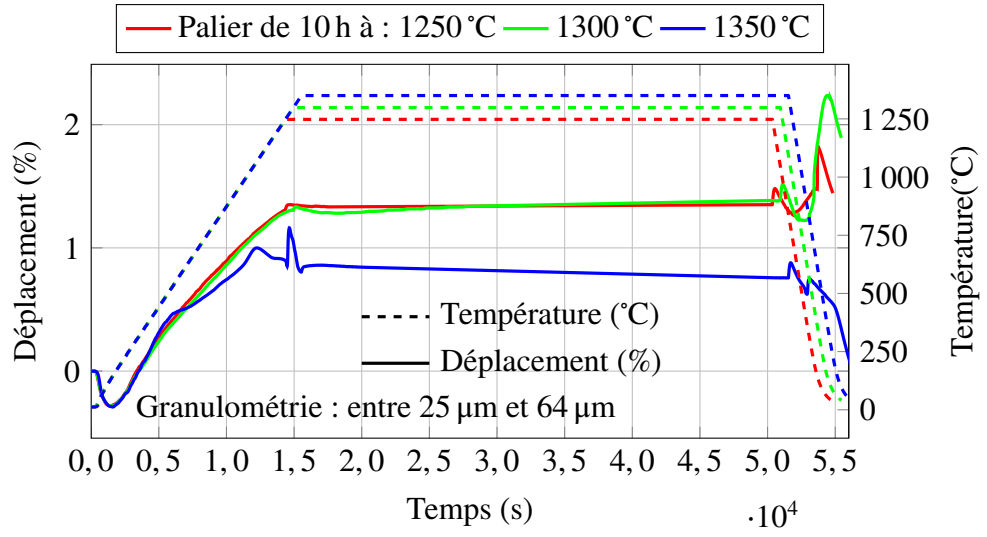


Figure 5.7 – Frittage après pastillage (compression uni-axiale) de composé $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$ avec une granulométrie comprise entre 25 µm et 64 µm. Comparaison entre l'évolution de la densité des échantillons durant des paliers de 10 h à différentes températures.

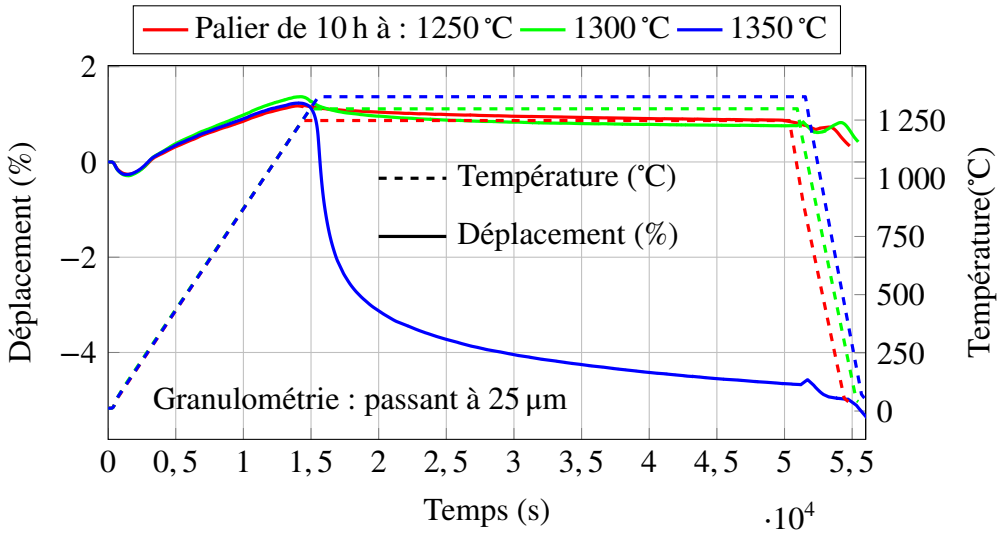


Figure 5.8 – Frittage après pastillage (compression uni-axiale) de composé $Y_2Fe_{16,55}Co_{0,45}$ avec une granulométrie inférieure à 25 µm.

5.4 Étude du broyage

Nous avons étudié dans cette partie l'abaissement, par broyage, de la taille des particules. Deux procédés étaient disponibles, le broyage dans une jarre par broyeur planétaire et le broyage par jet de gaz neutre de haute énergie (Jet Mill).

Broyage en jarre, dans un broyeur planétaire

La technique de broyeur planétaire nécessite de petites quantités de matériau (une dizaine de grammes maximum). Cette étude de broyage a été réalisée sur des prélèvements de la synthèse 2 en four HF avec creuset de 4 L.
Plusieurs paramètres interviennent lors de l'utilisation du broyeur planétaire. Il est possible de déterminer une durée de broyage, une taille de billes et un ratio billes/quantité de matière produisant la granulométrie voulue. Notre étude a été réalisée dans une jarre de 80 mL, avec des billes de 10 mm de diamètre. Au cours des différents broyages (récapitulés dans le tableau 5.3) le broyeur planétaire était réglé à une vitesse de 400 tours/minute et nous avons utilisé un nombre constant de billes (35).
Les expériences rendent compte que, par voie sèche (sous argon), l'augmentation de la durée de broyage n'est pas intéressante pour des temps supérieurs à 15 min. Le tableau 5.3 liste les caractéristiques granulométriques de la poudre (diamètre premier décile $\varnothing_{10}$, diamètre médian $\varnothing_{50}$ et diamètre neuvième décile $\varnothing_{90}$) pour les différents essais. On constate alors une tendance à l'agglomération des particules de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ entre elles (voir la micrographie de la figure 5.9) en fond de jarre. Cette agglomération conduit à un collage en fond de jarre des agrégats. Comme évoqué dans les explications sur le broyage par broyeur planétaire (section E.3.1), cette méthode fait entrer en jeu deux phénomènes : les chocs billes-particules et les chocs particules-particules. Ce deuxième type doit être limité au maximum pour éviter les phénomènes d'agglomération, en jouant sur deux paramètres. Soit augmenter le ratio nombre de billes/quantité de matière, soit passer en voie humide.
L'étude montre (voir figure 5.10) l'absence totale d'agglomération pour les broyages se déroulant sous hexane (C_6H_{14}). La forme des particules composant la poudre broyée sous voie humide (micrographie 5.10) en témoigne. Cependant, en comparant les résultats pour des durées de 15 min, le broyage en voie humide semble moins efficace que celui en voie sèche. Enfin, les durées longues, accessibles dans ce cas, n'améliorent pas le broyage puisqu'on constate une augmentation du diamètre médian ($\varnothing_{50}$) des particules.
Finalement, le paramètre le plus intéressant pour diminuer le $\varnothing_{50}$ des particules est le rapport nombre de billes/quantité de matière.

Il résulte de ce type de broyage une poudre de diamètre médian d'environ 6 µm au mieux en voie sèche et 9 µm en voie humide. La phase n'est pas dégradée par le

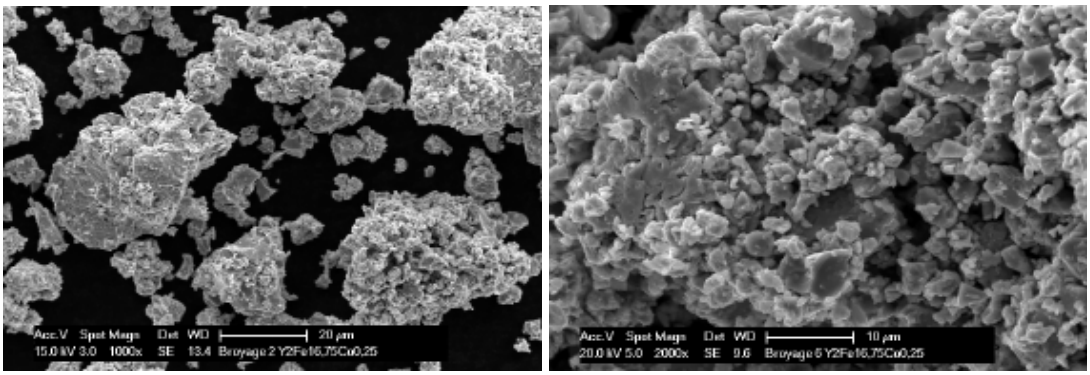


Figure 5.9 – Micrographies de poudre de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ issue d'un broyage par broyeur planétaire, en voie sèche, durée 30 min

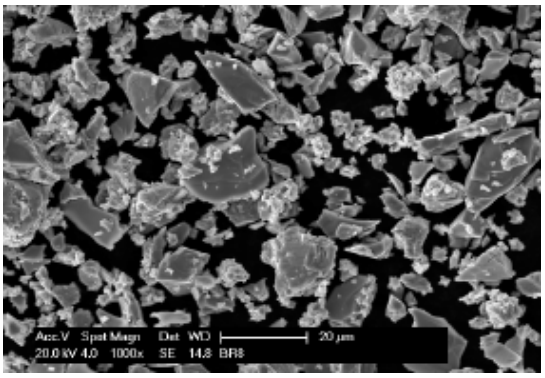


Figure 5.10 – Micrographies de poudre de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ issue d'un broyage par broyeur planétaire, en voie humide, durée 30 min

broyage et les propriétés magnétiques sont conservées. Malheureusement la productivité est faible puisque cette granulométrie correspond à 3 g de matière broyée en voie sèche ou 6 g en voie humide.

Pour abaisser encore plus la granulométrie nous aurions pu diminuer la dimension des billes. Cependant, compte tenu de notre échelle de production de matériau (de l'ordre du kilogramme de matière) il n'est pas raisonnable d'appliquer ce type de broyage. C'est pourquoi nous avons mis en œuvre un broyage par jet mill.

Tableau 5.3 – Récapitulatifs des résultats de broyage par la méthode du moulin à billes. La voie sèche correspond à un broyage sous argon, la voie humide à un broyage sous hexane. Les broyages ont été réalisé dans le broyeur planétaire du LMA, dans des jarres de 80 mL, avec 35 billes de 10 mm de diamètre et à 400 tours par minute.

Durée (min)	Matière (g)	Voie	Agglomérats	$\varnothing_{10}$ (µm)	$\varnothing_{50}$ (µm)	$\varnothing_{90}$ (µm)
15	9	sèche	non	2,17	6,27	17,2
30	9	sèche	oui	4,66	17,6	66,2
30	4,5	sèche	oui	6,48	49,6	184,6
5	3	sèche	non	1,84	5,94	14,9
5	9	sèche	non	3,73	13,1	35.0
15	9	humide	non	6,45	13,5	26,1
30	9	humide	non	6,52	13,2	28,0
60	9	humide	non	8,40	16,2	29,8
30	6	humide	non	4,34	8,81	17,9
120	9	humide	non	9,91	19,1	36,0

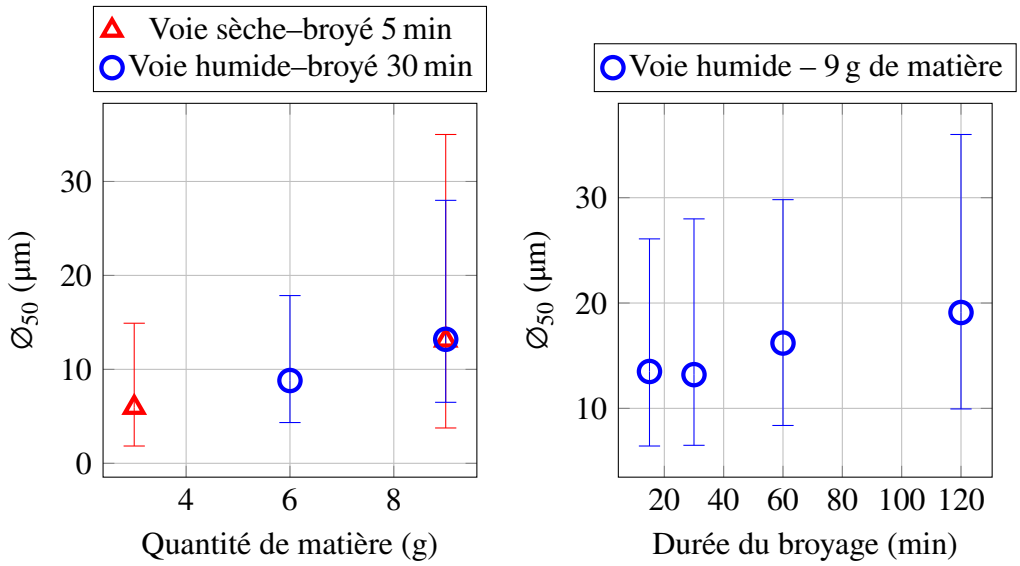


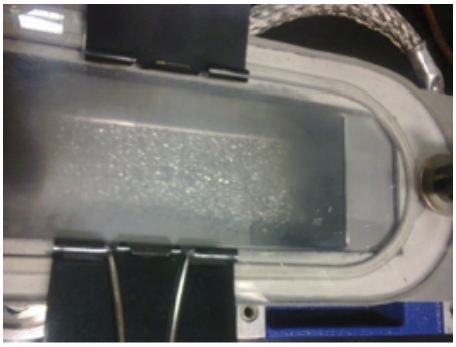
Figure 5.11 – Comparaison des résultats du broyage planétaire de la poudre de composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. Les paramètres intervenant dans cette analyse sont, la quantité de matière broyée, la durée du broyage et la voie de broyage (humide ou sèche). Les symboles correspondent à la valeur du diamètre médian et les barres d'erreurs à l'écart inter-quartile. Sur les poudres considérées 80 % de la distribution se trouve donc dans l'intervalle des barres d'erreur.

Jet Mill

Cette méthode repose sur le choc des particules entre elles à l'aide d'un puissant jet de gaz neutre (dans notre cas de l'azote) à haute énergie. Le matériau, après un concassage grossier (particules de moins de 1 mm), est placé dans des bonbonnes (figure 5.12b) contenant un gaz inerte (azote). Par gravité, il tombe sur un plateau vibrant (figure 5.12c), amenant les particules jusqu'à la chambre de broyage (figure 5.12a). Des jets d'azote de haute énergie réduisent les particules, qui sont alors triées par granulométrie par un sélecteur tournant. La granulométrie sortante est mesurée directement par laser.

(a) Chambre de broyage

(b) Bonbonne de stockage



(c) Plateau vibrant

Figure 5.12 – "Jet Mill" ou broyage par jets de gaz.

Les avantages de l'application du jet mill dans le cas du broyage du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ pour la production de pièces sont :

— la vitesse du procédé (quelques heures suffisent à broyer les 2 kg)

— la sélectivité de la granulométrie (par mesure laser en continu), permettant de maîtriser en temps réel la granulométrie moyenne de la poudre (figure 5.13).

— La qualité des particules de la poudre prélevée, ne présentant aucune trace d'agglomération (figure 5.14)

Cette technique nous a permis de broyer très rapidement (comparativement au broyage en jarre) le matériau synthétisé (synthèses 2 et 3), d'en prélever une partie ayant une granulométrie avec un diamètre médian autour de 5 µm et de conserver la poudre à

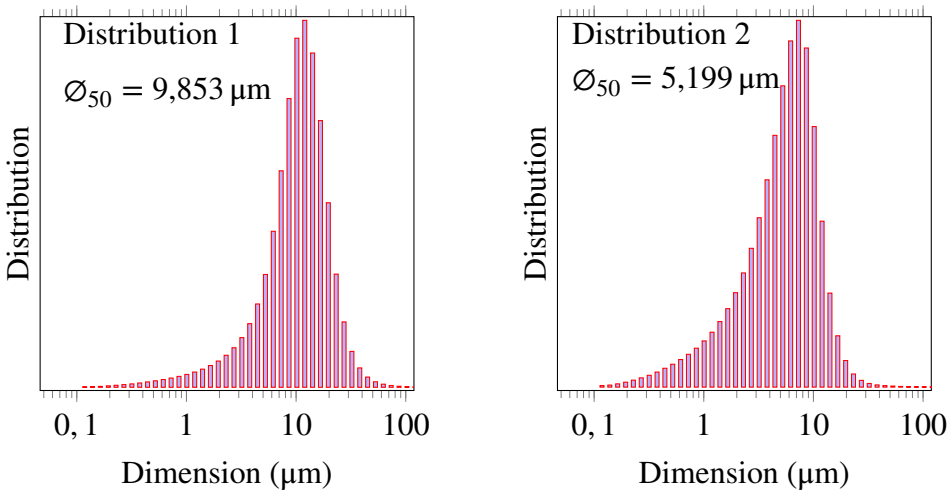


Figure 5.13 – Exemple de deux distributions de dimensions de particules du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, mesurées directement au cours du broyage Jet Mill. Les mesures se font en continu par laser, juste après le sélecteur.

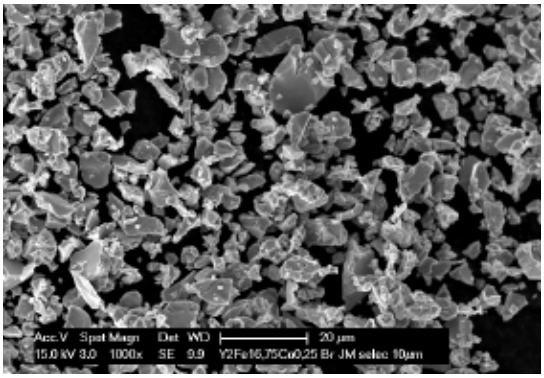


Figure 5.14 – Micrographie de la poudre de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ issue du broyage par Jet Mill. Le diamètre médian des particules sélectionnées est de 10 µm.

l'abri de l'oxygène.

Ce type de broyage est réalisé nécessairement sous voie sèche (dans notre cas sous azote). Trois défauts principaux sont à relever :

— Certaines particules ne se réduisent pas en poudre, elles prennent la forme de petites sphères comme sur la photographie 5.15.

— Une forte agglomération du matériau en fond de cuve et sur les têtes d'injections d'azote (photographies de la figure 5.16) entraîne la perte d'une partie du matériau. Le broyage de 2 kg de matière a amené une perte de 278 g, soit 13,9 %.

— En plus de l'agglomération du composé, il faut noter une baisse du rendement de ce procédé lorsque les granulométries visées sont faibles. Lors des broyages réalisés, la sélection d'une distribution des particules avec un diamètre médian de 5,2 µm (figure 5.13) conduit au rejet d'à peu près 60 % de matière (778 g récupérés sur les 2 kg). Ce rejet n'est pas perdu, il peut être récupéré, mais sa granulométrie moyenne est supérieure aux 5 µm visés.

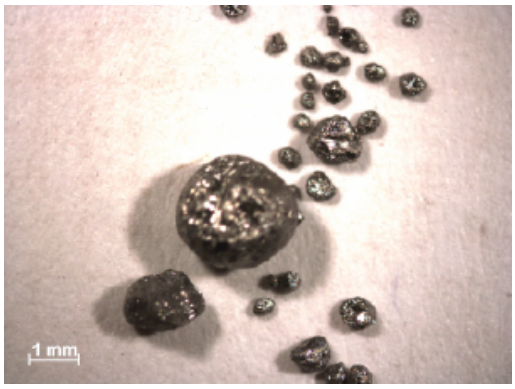
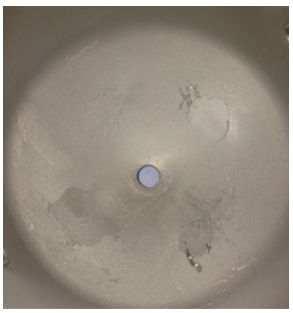


Figure 5.15 – Photographie de particules retrouvées dans la chambre du Jet Mill

(a) Buses du Jet Mill



(b) Agglomeration en fond de chambre du Jet Mill

Figure 5.16 – Composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ aggloméré en fond de cuve du Jet Mill.

La diffraction des rayons X sur poudre avant et après broyage (figure 5.17) montre que le broyage par jet d'azote ne modifie en rien la structure cristalline du composé. On aurait en effet pu supposer que des atomes d'azote viennent s'insérer dans la maille du cristal, modifiant ainsi les paramètres de maille. Le non-déplacement des pics des diffractogrammes des rayons X nous indique qu'aucune insertion n'a eu lieu.
Néanmoins, une augmentation de la phase de fer-α est observée (passage d'environ 2,6 % à 4 %). La figure 5.17 montre l'évolution du pic caractéristique du fer-α dans le diffractogramme après broyage.

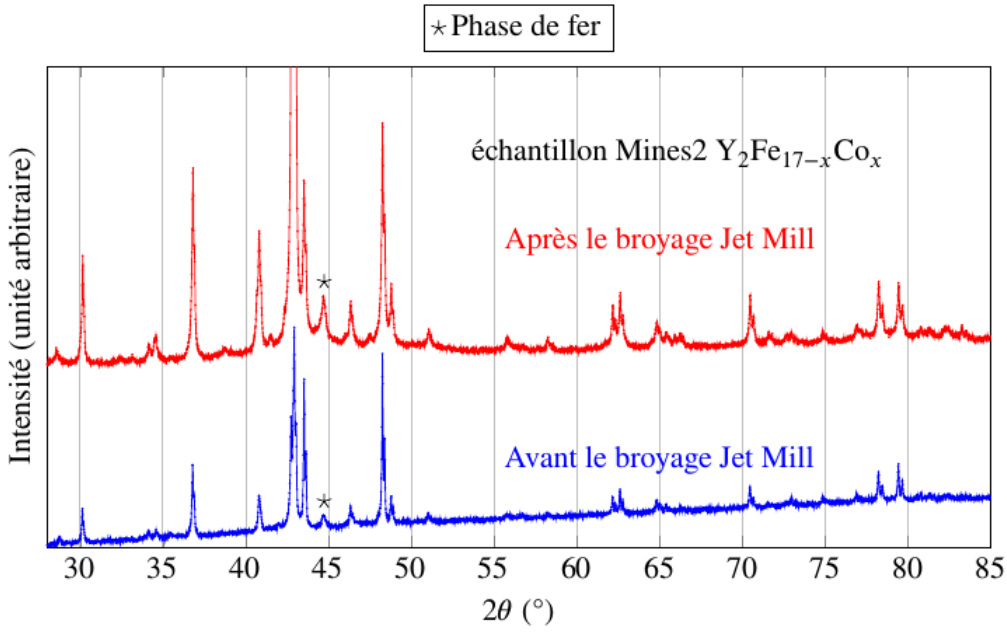


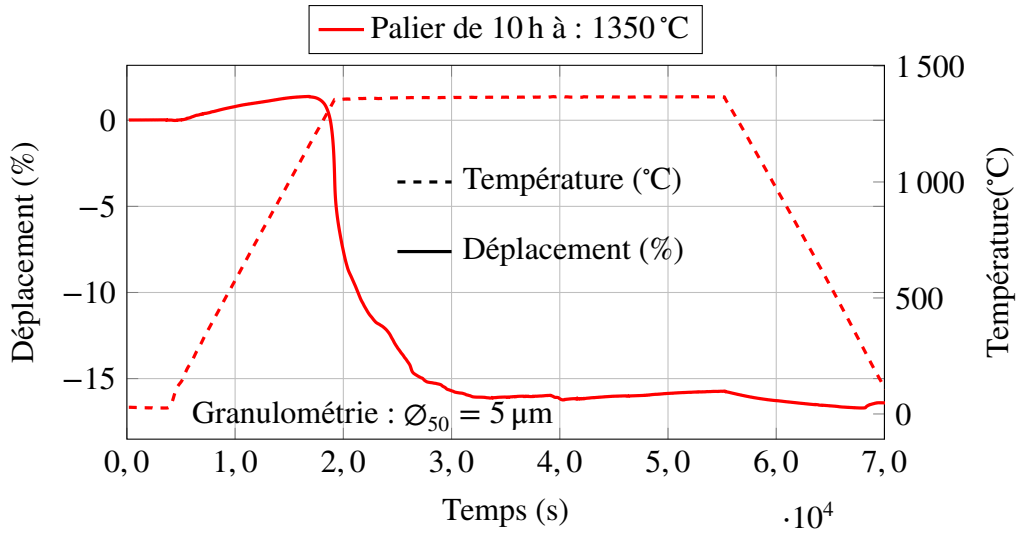
Figure 5.17 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X sur poudre du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ avant et après broyage par Jet Mill.

5.5 Étude de la densification au cours du frittage

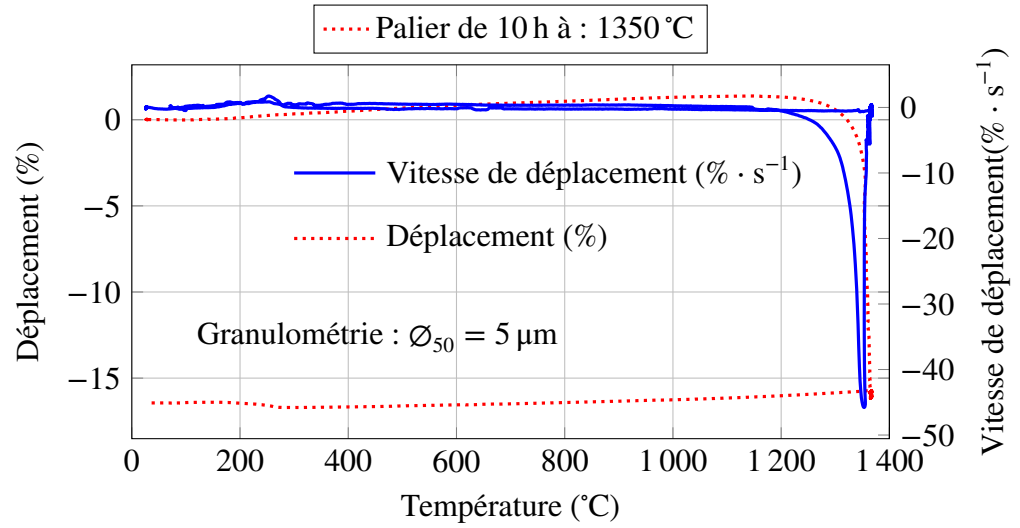
Une fois broyé, le matériau est prêt à subir l'étape cruciale de la mise en forme : le frittage. À ce stade nous avions à notre disposition une grande quantité de poudre de plusieurs compositions de l'alliage $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ (synthèses 2 et 3), avec différentes granulométries issues des broyages au Jet Mill ou broyage par jets de gaz : certaines sélectionnées autour de 10 µm et 5 µm et d'autres supérieures issues des différentes vidanges et passages par tamis.
Les essais de frittage suivants ont été réalisés sur des échantillons pastillés dans la presse isostatique du LMA. En fin de frittage on constate des variations relatives de masse faibles (inférieures au pour-cent) et une altération superficielle (50 µm maximum) des pastilles. Les caractérisations des échantillons, ainsi que l'analyse des mécanismes d'oxydation et de réaction sont présentées plus loin (section 5.7).

Influence de l'abaissement de la granulométrie

Nous avons mené une étude du frittage par dilatométrie, sur la poudre issue de la synthèse 2 (section 5.3) et broyée par Jet Mill. Cette poudre présentait une composition de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$, et une T_C autour de 358 K (85 ℃).
Un premier frittage composé d'un palier de 10 h à 1350 ℃ sur une poudre de diamètre moyen de 5 µm (figure 5.18) montre une nette amélioration de la densification. Comparativement à la poudre de granulométrie inférieure à 25 µm frittée dans les mêmes conditions, le retrait de la pastille passe de 6,5 % à environ 17 %.
De plus la courbe de retrait (figure 5.18) montre que la densification atteint un plateau au bout d'environ 3 h de maintien à 1350 ℃.



(a) Evolution de la densité de l'échantillon en fonction du temps, lors d'un traitement thermique composé d'un palier à 1350 °C.



(b) Vitesse de retrait de l'échantillon en fonction de température.

Figure 5.18 – Frittage sous une atmosphère contrôlée d'argon et après pastillage (compression isotrope) de composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ pour une granulométrie de diamètre médian de 5 µm.

Influence de la température de frittage et énergie d'activation

Les frittages isothermes permettent de caractériser les mécanismes de densification mis en jeu. Des essais de frittage, composés d'une montée rapide en température suivie d'un palier ont été menés sur la poudre issue de la synthèse 3 (section 5.3), présentant une composition $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et une T_C autour de 335 K (62 °C).

Des mesures à blanc ont été réalisées pour chaque température afin de soustraire la composante de l'outillage au signal brut. Les différentes courbes d'évolution du retrait, corrigées de la dilatation thermique de l'outillage et de la pastille, sont tracées en fonction du temps sur la figure 5.19.

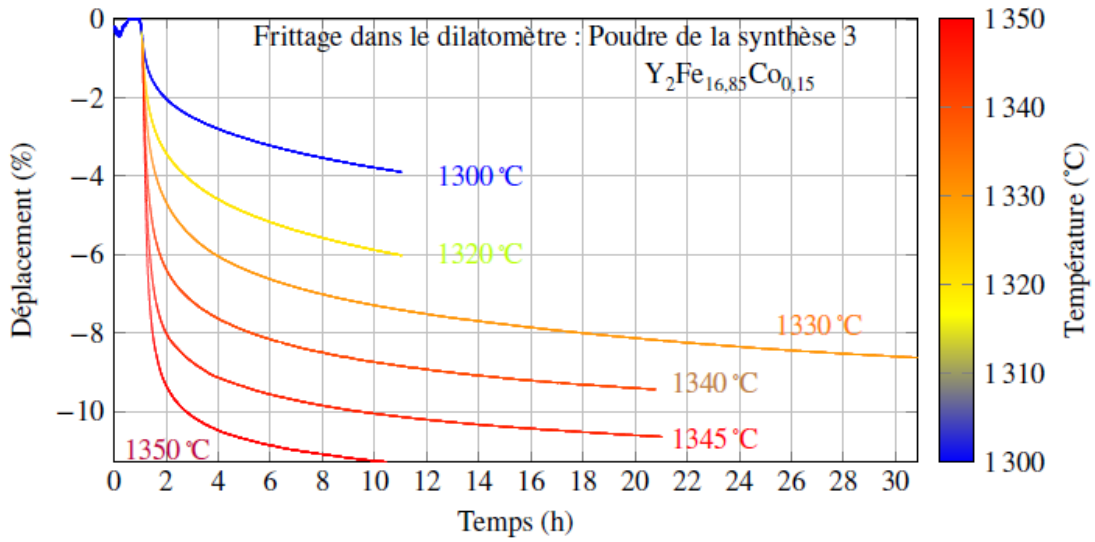


Figure 5.19 – Courbes de retrait lors de frittages isothermes dans le dilatomètre. La poudre est issue de la synthèse 3, broyée au jet mill avec un diamètre moyen final de 5 µm. Elle a été pastillée dans des moules de silicone, par compaction isostatique.

La figure 5.19 montre la forte influence de la température sur la densification de la poudre. Même après 20 h à 1345 °C ou 10 h à 1350 °C, le retrait n'a pas atteint de plateau.

Avec la poudre du composé plus riche en cobalt $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ broyée à 5 µm, la courbe de retrait (voir figure 5.18) avait atteint un plateau au bout de 3 h à 1350 °C. Il semble donc que l'augmentation de la teneur en cobalt substitué au fer accélère la cinétique de densification. Ce point mériterait d'être confirmé par des essais complémentaires.

Modélisation de type loi d'Arrhénius Le frittage est un processus thermiquement activé. L'évolution de la vitesse de retrait ($\dot{\epsilon}$) peut donc être modélisée par une loi de type Arrhénius en fonction de la température (T) :

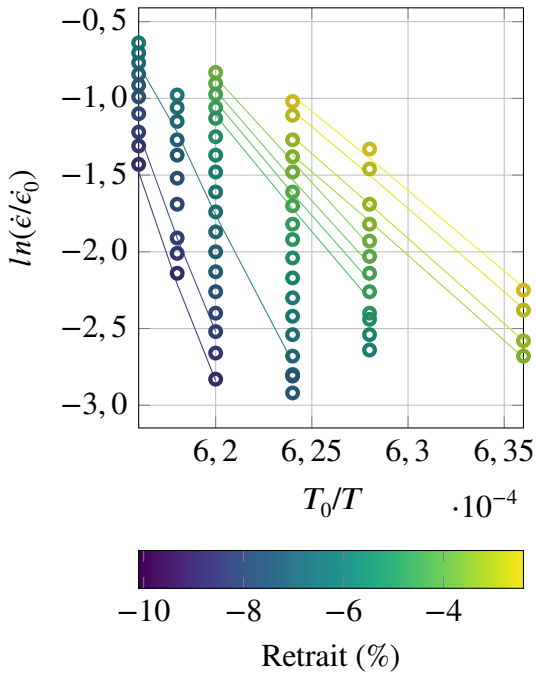
$$\dot{\epsilon} = A(\epsilon)\ \exp(\frac{-Q}{RT}) \tag{5.1}$$

Ce modèle fait apparaître une constante A dépendant uniquement du retrait (ϵ), la constante des gaz parfait $R \sim 8{,}314\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ et l'énergie d'activation apparente Q. Cette dernière est caractéristique de la suite des mécanismes intervenant lors du frittage, on la qualifie donc d'« apparente ».

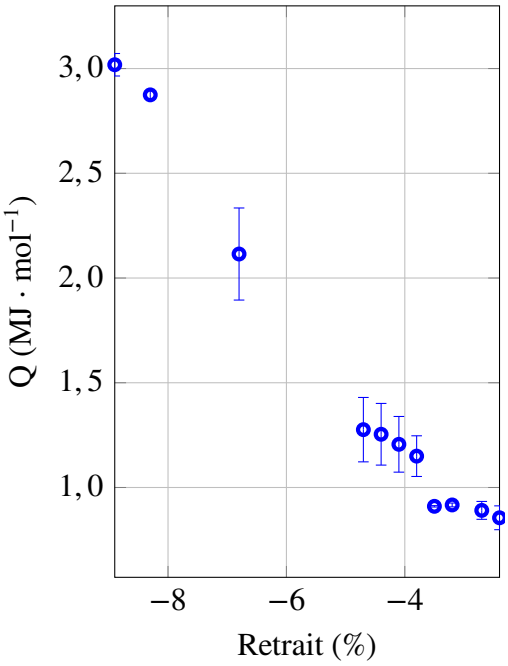
Les paliers de frittage présentant des valeurs de retrait communes peuvent être exploitées pour déterminer les constantes du modèle. Des valeurs de retrait ont été sélectionnées, puis la vitesse de retrait correspondante a été déterminée pour chaque traitement thermique. Évidemment, ont été retenu uniquement les paliers présentant le retrait recherché dans la zone de stabilité thermique (sélection réalisée grâce au tracé de la figure 5.19).

Pour les points exploitables, le logarithme de la vitesse du retrait en fonction de l'in-

verse de la température a été tracé sur la figure 5.20a. Pour un même retrait, la vitesse de retrait peut être linéarisée en fonction de l'inverse de la température. D'après la formule (5.1) les énergies d'activations sont proportionnelles aux coefficients directeurs des droites tracées sur la figure 5.20a. Elles sont représentées sur la figure 5.20b, en fonction du retrait.



(a) Vitesse de retrait ($\dot{\epsilon}$) à retrait constant, en fonction de la température. $\dot{\epsilon}_0$ et T_0 sont des constantes égales à 1 de façon à respecter l'homogénéité des grandeurs.



(b) Énergies d'activation en fonction du retrait. Elles correspondent aux coefficients directeurs des droites de la figure 5.20a.

Figure 5.20 – Détermination des énergies d'activation dans le modèle de loi d'Arrhénius pour le composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$

Le mécanisme de retrait au frittage semble dépendre du taux de retrait avec un mécanisme de densification qui présente une énergie d'activation proche de 1 MJ · mol^{-1} pour des retraits compris entre 2 et 5 %. L'énergie d'activation apparente augmente ensuite très fortement pour atteindre 3 MJ · mol^{-1} pour un retrait de 8 %. L'étude de l'évolution de la microstructure au cours des paliers de frittage permettrait de comprendre cette augmentation, notamment par l'observation de la taille des grains.

Modélisation selon une loi cinétique Une seconde méthode d'analyse des frittages isothermes repose sur la représentation des courbes de retrait en paliers isothermes (figure 5.19) selon l'équation [Pinteau, 1966] :

$$L + L_0 = K(t + t_0)^n \tag{5.2}$$

où L est le retrait en mm, t le temps, K une constante dépendant de la température du frittage et n une constante caractéristique du mécanisme de frittage.
L_0 et t_0 sont deux constantes permettant de prendre en compte les erreurs intrinsèques à l'expérience. Tout d'abord le temps est compté depuis le début de l'expérience et non depuis le début du palier. De même, la montée en température n'étant pas instantanée ($20\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$), le frittage débute avant que la température de palier ne soit atteinte.
On peut montrer aisément, à partir de l'équation (5.2), que :

$$\epsilon + \epsilon_0 = K'(t + t_0)^n \tag{5.3}$$

avec K' une constante et ϵ le retrait en pourcent (ie : $\epsilon = \frac{L-L_i}{L_i} \times 100$). L'équation (5.3) représente, d'après le modèle, les courbes de la figure 5.19 sur une partie de l'intervalle de temps considéré (correspondant au palier isotherme).
Nous nous sommes limités à la détermination de l'exposant n pour chaque frittage (voir figure 5.21) par la méthode de Running. Cette méthode consiste à prendre des abscisses en progression géométrique (de raison 2 par exemple). Soit deux abscisses t_1 et t_2, sélectionnés sur la figure 5.19, de façon que $(t_2 - t_0) = 2 \times (t_1 - t_0)$.
Pour chaque abscisse considérée les ordonnées correspondantes (ϵ_1 et ϵ_2) sont mesurées et les différences entre les ordonnées prises successivement sont déterminées :

$$\begin{cases} \epsilon_1 - \epsilon_0 &= K'(t_1 + t_0)^n \\ \epsilon_2 - \epsilon_0 &= K'(t_2 + t_0)^n = K'2^n(t_1 + t_0)^n \end{cases}$$

d'où

$$\epsilon_2 - \epsilon_1 = K'[2^n(t_1 + t_0)^n - (t_1 + t_0)^n] = K'(2^n - 1)(t_1 + t_0)^n \tag{5.4}$$

Le passage au logarithme permet d'obtenir une relation affine :

$$\ln(\epsilon_2 - \epsilon_1) = \ln(K'(2^n - 1)) + n\ln(t_1 + t_0) \tag{5.5}$$

Un grand nombre d'abscisses t_1 et t_2 peut être sélectionnés, en respectant la raison géométrique choisie. La constante n, caractéristique du mécanisme de frittage, est alors le coefficient directeur de la droite obtenue par le tracé de $\ln(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ en fonction de $\ln(t_1 + t_0)$.
Pinteau [1966] décrit précisément comment obtenir les constantes cinétiques K', L_0 et t_0. Ces dernières ont moins d'importance pour notre analyse puisqu'elles dépendent des conditions d'expérience.
La figure 5.21 trace les exposants n pour chaque palier isotherme. Les valeurs ne sont pas constantes, contrairement au cas du frittage de l'uranium, étudié par Pinteau. Ces variations de n traduisent, selon le modèle, une évolution des mécanismes de frittage en fonction de la température du palier (n est une constante caractéristique du mécanisme de frittage).
Des modèles de loi cinétiques plus complexes sont proposés dans la littérature [John-

son et Cutler, 1963], faisant intervenir la forme des particules (notamment l'évolution de leur rayons). La non constance de l'exposant *n*, du modèle exploité précédemment, pourrait traduire une variation des dimensions des particules en fonction de la température des paliers. Il aurait été nécessaire de réaliser des essais avec différentes durées de traitements thermiques, afin de caractériser, par observation microscopique, l'évolution des particules.

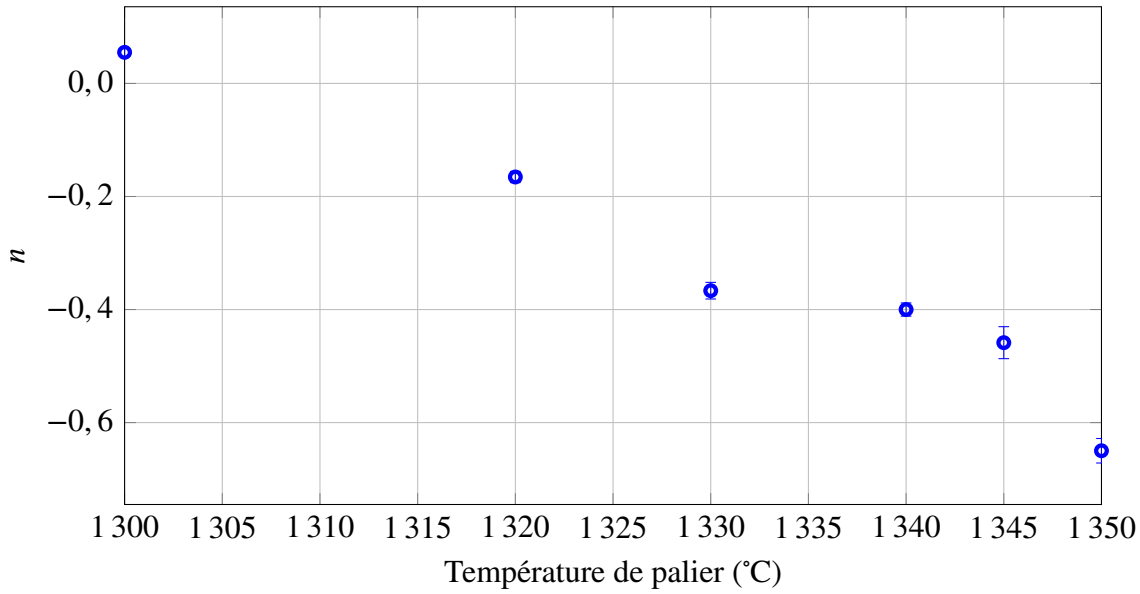
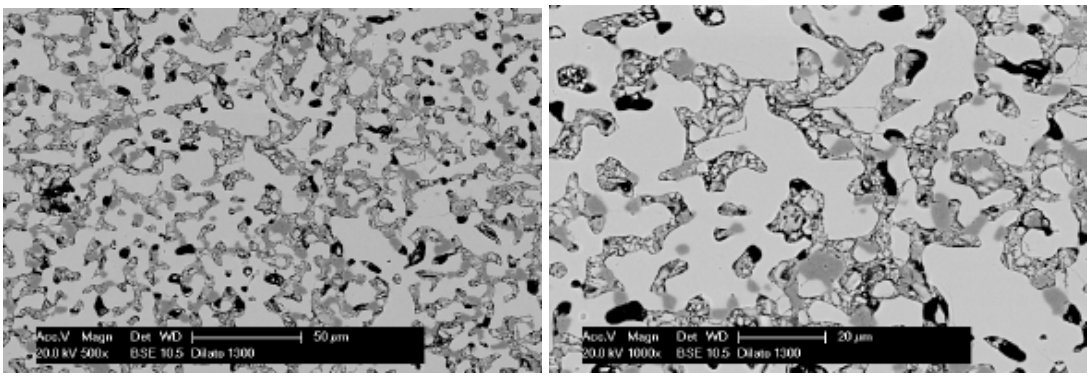


Figure 5.21 – Loi cinétique $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$

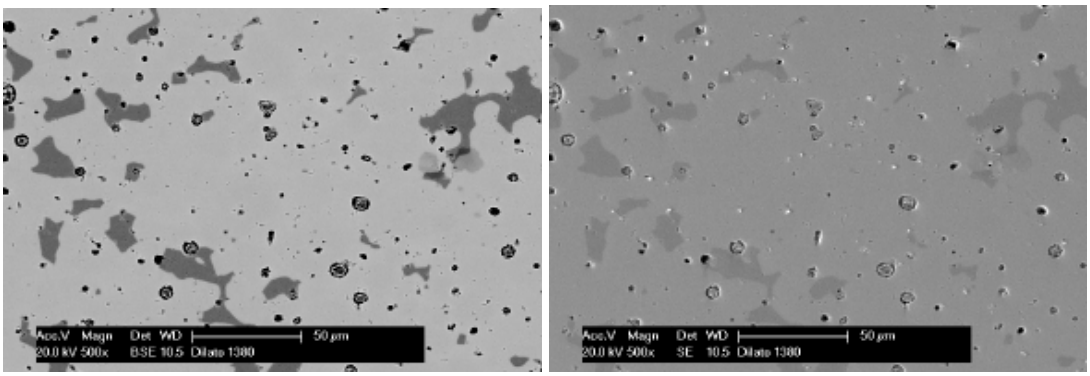
Observation microscopique des échantillons frittés au dilatomètre

Pour les essais de 1300 °C à 1350 °C, les échantillons sont tous constitués de la phase de composition Y_2Fe_{17}, de fer et de quelques pourcents d'oxyde d'yttrium. La microstructure ne témoigne pas de la formation de phase liquide au cours du frittage (voir la figure 5.22a).
En revanche, l'observation de la microstructure au MEB (figure 5.22b) d'un échantillon fritté jusqu'à 1380 °C, qui s'est fortement déformé au cours du frittage, montre :

1. une densification très importante
2. que le fer épouse les grains avec une forme suggérant qu'il s'est formé par solidification d'une phase liquide qui mouillait les grains de Y_2Fe_{17} (hypothèse d'un frittage en phase liquide).



(a) Micrographies sous électrons rétro-diffusés. $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ (synthèse 3) fritté dans le dilatomètre, par un palier de température de 10 h à 1300 ℃. Les taches sombres correspondent à une phase plus riche en fer. ($M_v = 4{,}7\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$[64 %])



(b) Micrographies sous électrons rétro-diffusés (gauche) et secondaires (droite). $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ (synthèse 2) fritté dans le dilatomètre, par une rampe en température de $20\ ℃ \cdot \mathrm{min^{-1}}$ montant jusqu'à 1380 ℃. Les taches sombres correspondent à une phase plus riche en fer. ($M_v = 7{,}1\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$[97 %])

Figure 5.22 – Micrographies des pastilles de composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ (poudre de la synthèse 2, broyé à un diamètre médian de 10 µm), frittées en creuset d'alumine, dans un dilatomètre, sous une atmosphère d'argon.

5.6 Frittage de pastilles dans un four industriel

Protocole

Le four MIM permet de passer à une échelle semi-industrielle. Il est possible de fritter un grand nombre de pièces (capacité de $1\ \mathrm{m^3}$), tout en contrôlant précisément l'atmosphère.

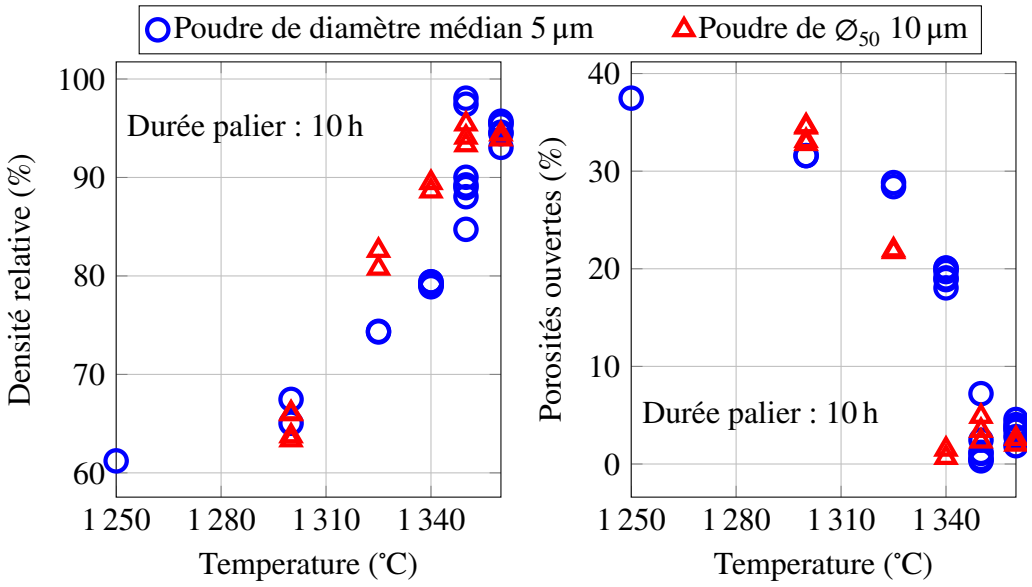
L'étude du frittage dans le four MIM a été réalisée sur le composé de la synthèse 2, de composition $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$. Nous avons ensuite pu fritter le composé de la synthèse 3, offrant une nouvelle T_C pour les systèmes de récupération de chaleur.

Peu de différences sur le résultat final ont été observées entre des frittages sous vide et des frittages sous argon. Dans la suite nous avons préféré opter pour des frittages sous argon, de façon à éviter au maximum la volatilisation de l'yttrium des échantillons dans le four. Les résultats de frittage présentés ici ont été réalisés sur un support en alumine. La pesée des échantillons avant et après frittage révèle une perte de masse

très légère, inférieure à une dizaine de milligrammes pour des pastilles pesant autour de 1,5 g. L'influence du support et l'analyse des mécanismes d'oxydation et de réaction sont discutées plus loin (section 5.7).

Densité des pastilles

Après frittage, la densité des pastilles a été mesurée par la technique de la balance d'Archimède. Les résultats sur l'ensemble des échantillons sont présentés sur la figure 5.23. On pourrait déduire de ces essais que la poudre de granulométrie 10 µm donne de meilleures densités finales. Les densités relatives des pièces frittées sont en effet plus élevées, en regardant la granulométrie de 10 µm comparativement à la granulométrie de 5 µm, pour les paliers de 10 h à 1325 °C, 1340 °C et 1350 °C.



(a) Densité relative à la masse volumique théorique du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ de 7,26 g · cm^{-3}.

(b) Pourcentage de porosité ouverte après frittage du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$

Figure 5.23 – Résultats du frittage simple du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ pour 10 h de traitement thermique à différentes températures.

Nous observons (figure 5.24) des défauts importants après frittage (cavités de quelques centaines de microns au cœur de la pastille) qui faussent grandement les résultats de densité des échantillons finaux.

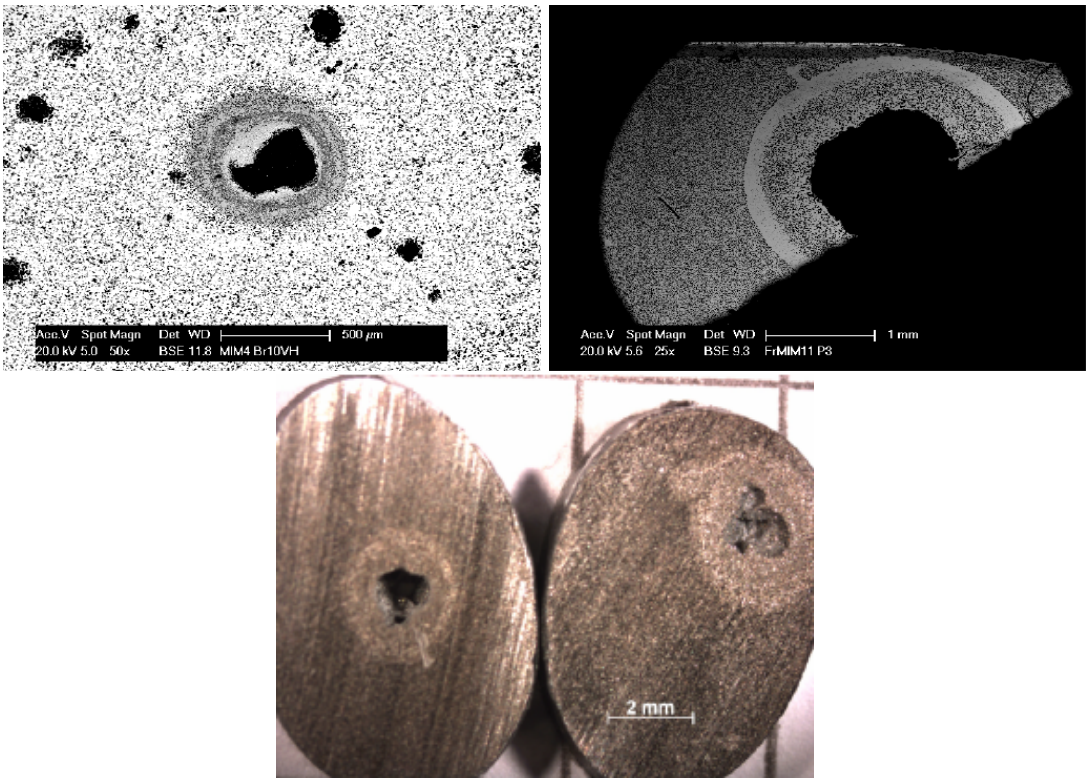
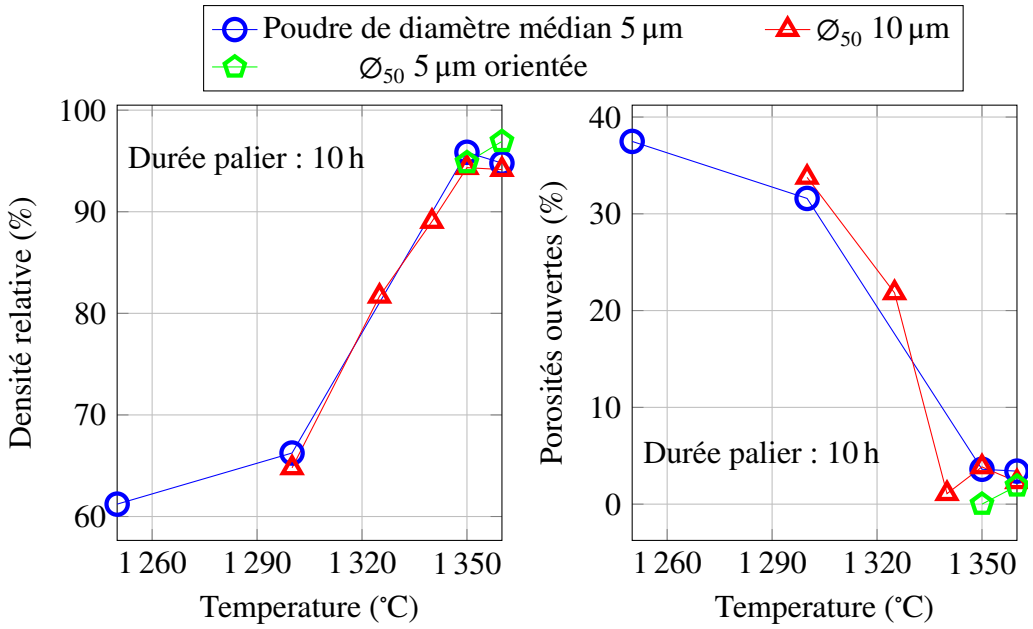


Figure 5.24 – Micrographies de défauts récurrents observés sur les pastilles de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ après frittage

Les mesures de densification, en ne prenant plus en compte les échantillons où des défauts sont rencontrés, sont présentés sur la figure 5.25.
Cette étude montre que la différence de densité finale entre des granulométries médianes de 5 µm et de 10 µm est pratiquement nulle.
Ensuite, certaines pastilles ont été orientées magnétiquement avant d'être compressées (voir le protocole d'aimantation de la section E.3.2). Ce procédé ne semble pas avoir d'influence sur la densité obtenue après frittage.

Il faut également souligner que les essais de frittage au delà de 1380 °C ont conduit à des échantillons déformés (figure 5.26). Une part trop importante du matériau s'est transformée en phase liquide, entrainant un ramollissement des pièces. Ce test témoigne des températures à ne pas dépasser pour fritter les pièces.



(a) Densité relative à la masse volumique théorique du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ de 7,26 g · cm^{-3}.

(b) Pourcentage de porosité ouverte après frittage du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$

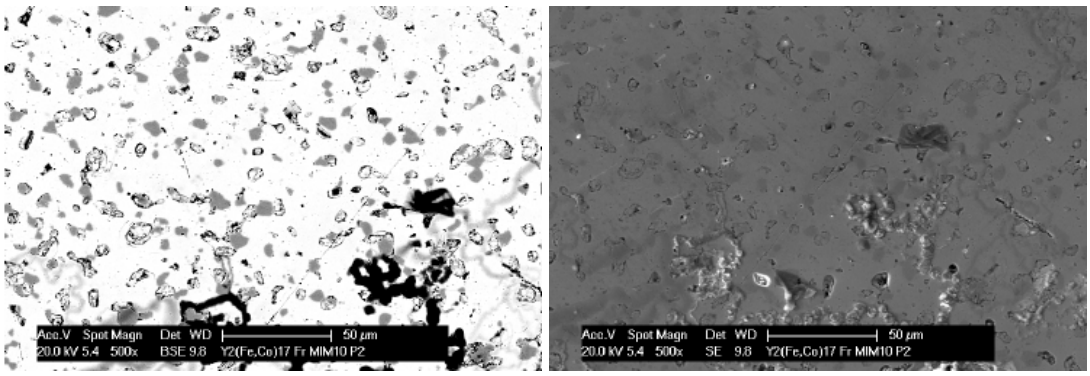
Figure 5.25 – Résultats de densité du frittage simple du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ pour 10 h de traitement thermique à différentes températures.

Figure 5.26 – Composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ fritté 10 h à 1360 °C

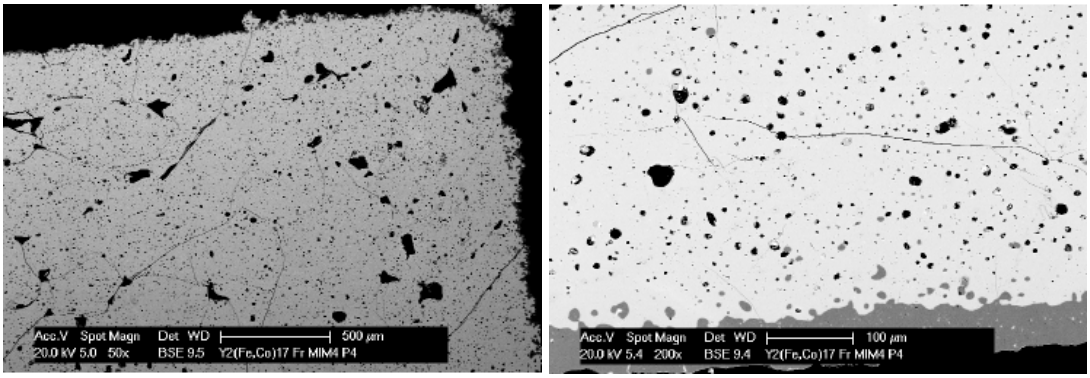
Observation microscopique des pastilles

Les observations au Microscope électronique à balayage (MEB) (figures **??**) ont été réalisées sur les échantillons frittés issus de la poudre de la synthèse 2, broyée avec un diamètre médian de 10 µm. Les pastilles frittées ont été découpées afin de réaliser des observations au MEB (figure 5.22). De nombreux arrachements et fissures témoignent de la découpe.

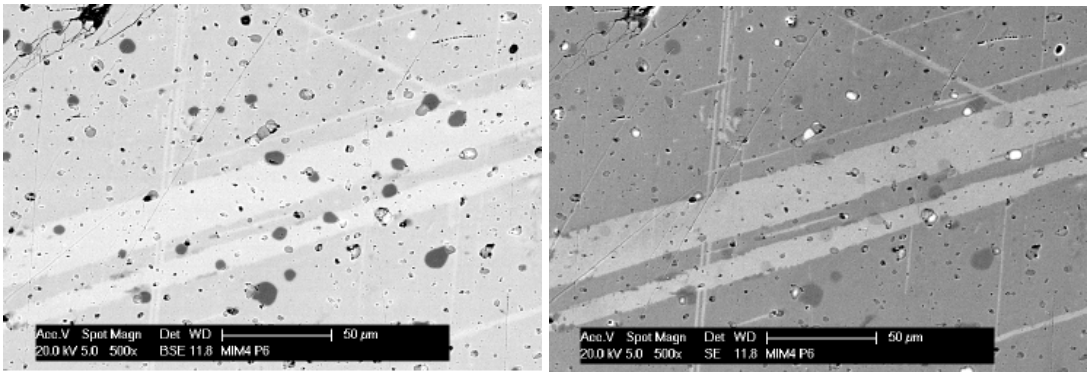
Les observations en électrons rétro-diffusés montrent la présence de grains de fer. La diffraction des rayons X sur les surfaces polies montrent la présence d'environ 10 % de fer ferritique.



(a) Micrographies sous électron rétro-diffusés (gauche) et secondaires (droite). Les taches sombres correspondent à une phase plus riche en fer. ($M_v = 6{,}43\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}[88{,}0\,\%]$)



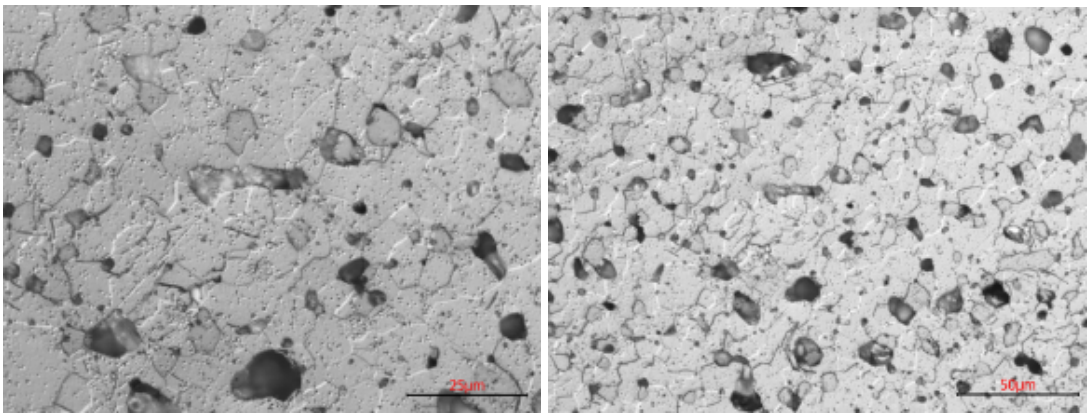
(b) Micrographies sous électron rétro-diffusés. Mise en avant des fissures et arrachements dus à la découpe des échantillons.($M_v = 6{,}87\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}[94{,}1\,\%]$)



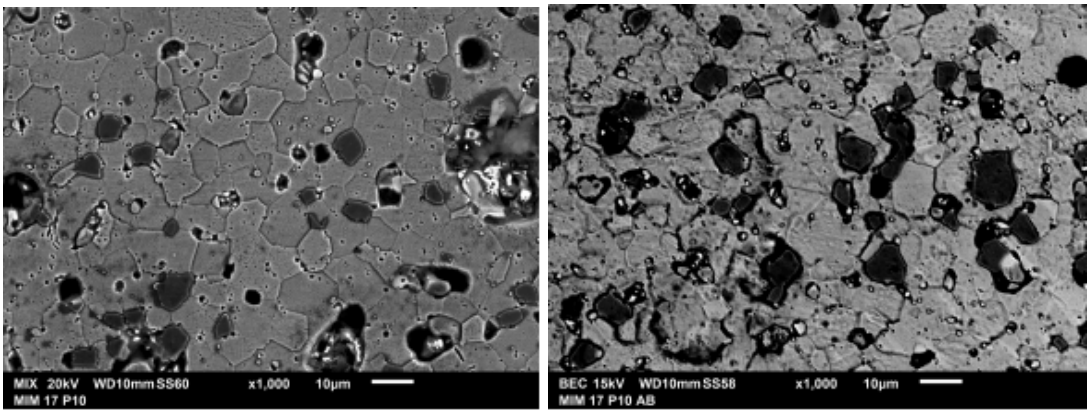
(c) Micrographies sous électron rétro-diffusés (gauche) et secondaires (droite). Les taches sombres correspondent à une phase plus riche en fer. ($M_v = 7{,}15\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}[97{,}9\,\%]$)

Figure 5.27 – Micrographies des pastilles de composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ (poudre de la synthèse 2, broyé à un diamètre médian de 10 µm), frittées dans le four semi industriel du CEA dans les même conditions : palier de 10 h à 1350 ˚C sous une atmosphère d'argon, positionnées sur un support en alumine.

De courtes attaques chimiques (environ 10 s) par le réactif de Villela, ont permis de révéler les joints de grains des faces polies. La figure 5.28 présente les micrographies optiques et électroniques de pastilles issues de la synthèse 3 broyée à $\varnothing_{50} = 5\,\mu m$ et frittées dans le four MIM durant 10 h à 1350 °C sous une atmosphère d'argon, positionnée sur un support en alumine.
La microstructure présente des grains de fer-α de dimensions variables, inférieures à 20 µm. Les grains de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ sont majoritairement bien supérieurs au $\varnothing_{50}$ médian (5 µm) de la poudre. Il semble que les grains aient donc commencé à grossir lors du frittage à 1350 °C pendant 10 h dans le four industriel.



(a) Micrographies au microscope optique d'une pastille de composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ (synthèse 3) broyé à $\varnothing = 5\,\mu m$, frittée dans le four MIM durant 10 h à 1350 °C sous une atmosphère d'argon, positionnée sur un support en alumine. Une attaque chimique au réactif de Villela permet de révéler les grains.($M_v = 7{,}00\,g \cdot cm^{-3}$[95,9 %])



(b) Micrographies MEB d'une pastille de composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ (synthèse 3) broyé à $\varnothing = 5\,\mu m$, frittée dans le four MIM durant 10 h à 1350 °C sous une atmosphère d'argon, positionnée sur un support en alumine. Une attaque chimique au réactif de Villela permet de révéler les grains.($M_v = g \cdot cm^{-3}$[%])

Figure 5.28 – Micrographies de pastilles de la synthèse 3 après attaque chimique.

5.7 Réactivité chimique lors des frittages

Oxydation du composé Y_2Fe_{17}

La publication de Kardellass et collab. [2014] récapitule les différents paramètres thermodynamiques des phases binaires Y-Fe. À 973 K (700 °C) le composé Y_2Fe_{17} possède une enthalpie de formation voisine de $-7\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.
Comme présenté sur la figure 5.29 (tirée du diagramme d'Ellingham interactif University of Cambridge [2017]), l'oxyde d'yttrium présente une enthalpie libre de formation très négative ($-1265\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$), beaucoup plus basse que celles des oxydes de fer.
Les valeurs thermodynamiques de stabilité et de formation des oxydes d'yttrium et de fer montrent que l'oxydation du composé Y_2Fe_{17} est inévitable en présence d'oxygène. Il semble que l'yttrium réagira en premier lieu. Il est donc nécessaire de travailler dans une atmosphère la plus propre possible pour limiter l'oxydation des échantillons.

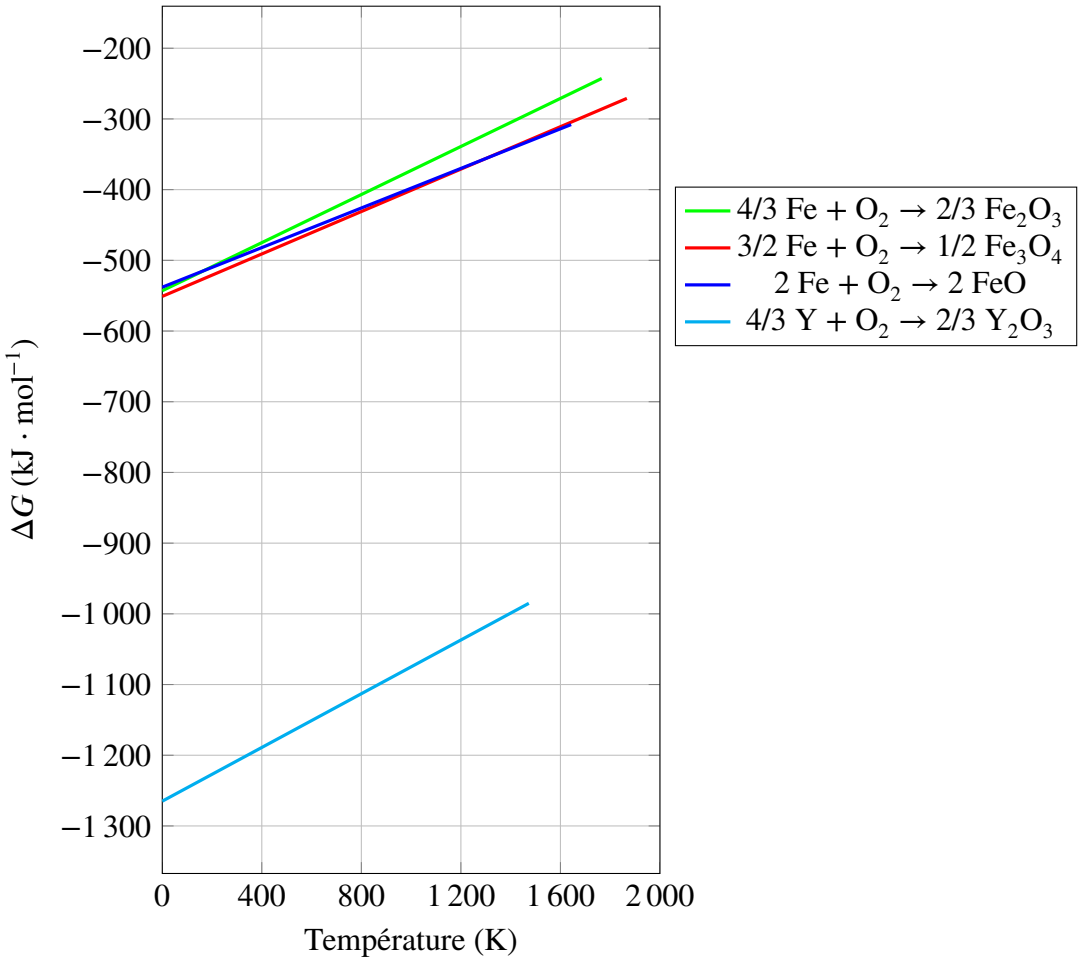


Figure 5.29 – Diagramme d'Ellingham présentant les enthalpies libres de formation des oxydes de fer et d'yttrium.

Réactivité avec le support

Dans le four MIM, les échantillons sont habituellement positionnés sur une plaque d'alumine, de façon à ne pas réagir avec les plaques de support en molybdène. De plus, l'alumine est déjà été utilisé comme matériau support lors des frittages précédents, réalisés dans les dilatomètres (section 5.5, l'ensemble de l'appareillage des dilatomètres est en alumine).
Le support de frittage est un composant important. Le principal défaut des échantillons frittés, observable sur la photographie de la figure 5.30, est un aspect brillant de la face en contact avec ce premier. Différents matériaux supports ont donc été testés, avec plus ou moins de succès.
Dans le cas de l'alumine, les découpes et observations au MEB des échantillons frittés mettent en avant une dégradation du matériau sur cinquante à cent microns au niveau du contact avec le support (figure 5.31). Pendant le frittage, l'yttrium semble avoir migré dans des zones plus claires lors de l'observation aux électrons rétro-diffusés. L'analyse EDX révèle la présence d'une matrice contenant principalement du fer (ainsi que des traces d'aluminium et de cobalt) et des zones plus claires, constituées d'oxygène et d'yttrium. Il semble donc que l'yttrium de la phase $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ capte l'oxygène du support entrainant la formation de fer, et la disparition de la phase magnétocalorique. L'épaisseur de cette couche est de quelques dizaines de microns. Son élimination par polissage de la zone de contact permet donc de limiter l'incidence de cette réaction. Ce défaut est plus difficile à éliminer dans le cas du frittage de plaques minces, ou le rapport des dimensions n'est plus négligeable.

Nous avons réalisé des frittages avec des supports d'autre nature : en zircone, en molybdène et en oxyde d'yttrium. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.4.

(a) Face non en contact avec le support d'alumine

(b) Face en contact avec le support d'alumine

Figure 5.30 – Photographies de pastilles frittées dans le four MIM durant 10 h à 1350 °C sous une atmosphère d'argon, positionnées sur un support en alumine. Mise en évidence de la différence d'aspect des faces en contact ou non avec le support en alumine.

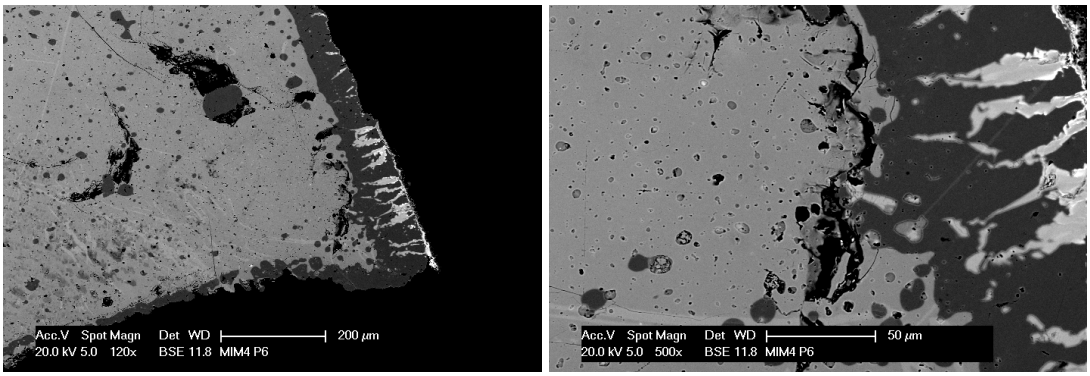
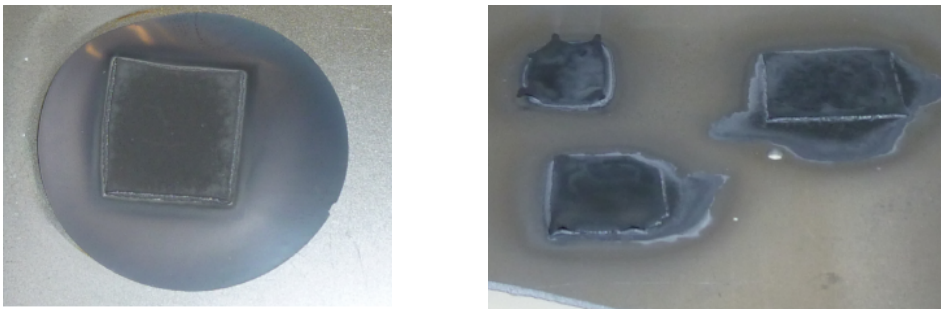


Figure 5.31 – Micrographies de pastilles de composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, frittées dans le four MIM durant 10 h à 1350 °C sous une atmosphère d'argon, positionnées sur un support en alumine. Mise en évidence du bord en contact avec le support en alumine. La zone sombre correspond à la phase de fer tandis que les zones blanches sont composées d'yttrium, d'aluminium et d'oxygène.



(a) Support en zircone (b) Support en molybdène

Figure 5.32 – Lamelles de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ frittées dans le four MIM à 1350 °C pendant 10 h

Tableau 5.4 – Comparaison de l'incidence des supports sur le frittage : les frittages ont été réalisés dans le four MIM à 1350 °C pendant 10 h

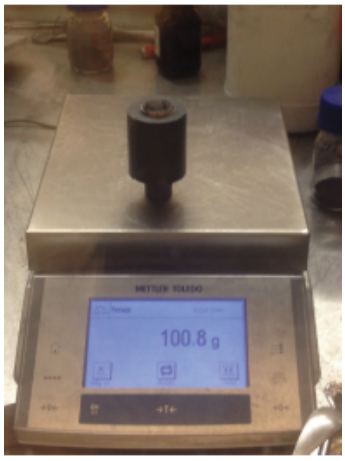
Type de Support	Formule chimique	Réactivité
Alumine	Al_2O_3	légère réactivité, aspect brillant de la pastille côté support et après frittage, destruction de la phase sur ≈ 50 µm
Zircone	ZrO_2	forte réactivité, soudage chimique du support avec l'échantillon (photographie 5.32a)
Molybdène	Mo	forte réactivité, noircissement de l'échantillon et du support, soudage chimique (photographie 5.32b)
Oxyde d'yttrium	Y_2O_3	noircissement du support au cours des frittages

Le support conservé à terme est l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), fritté en four SPS à une température de 1500 ˚C avec une pression appliquée de 35 MPa pendant 10 minutes.

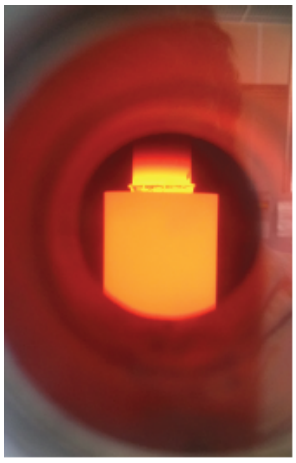
5.8 Frittage SPS

Description

La seconde technique de frittage exploitée lors de nos travaux est le frittage SPS. Ce frittage présente la particularité d'être réalisé avec une pression appliquée paramétrable. La figure 5.33 illustre les différentes composantes du système de frittage.
La poudre doit être placée dans une matrice en carbone. Des pistons sont insérés de part et d'autre et l'ensemble est placé dans le four SPS.
La chambre est mise sous vide et la pression est appliquée sur la matrice. Le chauffage se fait par différence de potentiel et la température est suivie par pyrométrie (analyse de l'émission de la matrice). Les mécanismes intervenant lors de la densification du matériau ne sont pas précisément connus [Estournes, 2014]. Un modèle explicatif fait intervenir des arc électriques entre les différentes particules de la poudre, justifiant l'appellation de frittage « flash ».



(a) Matrice du four SPS pendant le remplissage de la poudre



(b) Matrice du four SPS pendant le frittage

(c) Four SPS

(d) Intérieure du four SPS

Figure 5.33 – Four de frittage SPS.

Cette technique présente surtout l'avantage de sa rapidité de montée en température et de sa cinétique rapide, particulièrement grâce à la pression appliquée lors du frittage. Typiquement, pour nos matériaux, la durée du traitement thermique passe de 10 h pour le frittage simple à seulement 20 min pour le frittage SPS.
Il faut par contre noter la réaction inévitable du matériau fritté avec le support en carbone. Des papiers graphites sont placés entre la matrice et la poudre de façon à éviter les dégradations et à allonger la durée de vie de la matrice. Lors de nos frittages, un film de nitrure de bore a été projeté sur les papiers graphites, faisant office de lubrifiant solide pour faciliter l'extraction et limitant les réactions chimiques.

Protocole

L'application du frittage SPS à la mise en forme du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ permet d'obtenir des barreaux cylindriques de la phase pratiquement pure. Ces derniers sont ensuite découpés en fines rondelles d'environ 1,5 mm d'épaisseur, afin d'être installées sur le montage de roue de Curie, ou dans des régénérateurs magnétocaloriques plus

complexes.
Le frittage SPS de l'alliage se compose de trois phases distinctes :

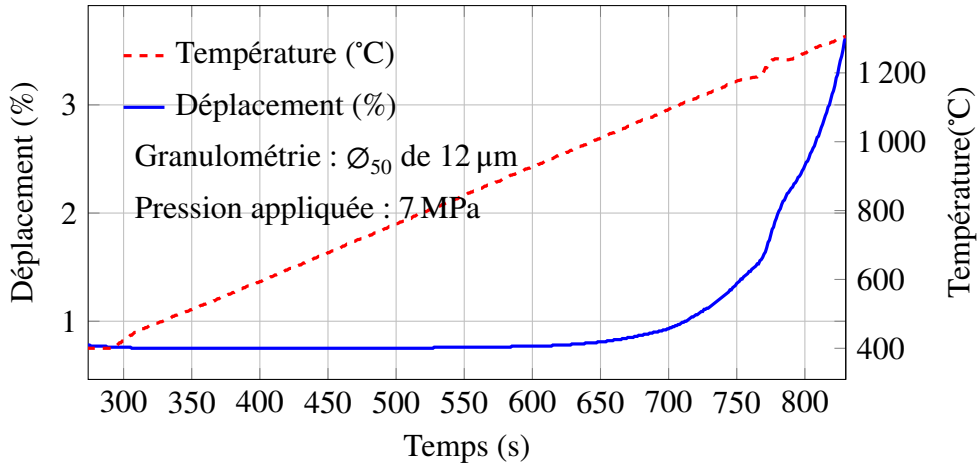
1. Une montée en température sous une charge déterminée, avec une vitesse moyenne d'environ $100\,^{\circ}\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$.
2. Un palier de durée paramétrable (de l'ordre de la dizaine de minutes), toujours sous charge (inchangée par rapport à l'étape précédente).
3. Un refroidissement après retrait de la charge. L'échantillon atteint la température ambiante en environ huit minutes.

Plusieurs campagnes de frittage SPS ont été menées sur les poudres synthétisées en grande quantité (voir section 5.3). Les influences de la durée, de la température du palier, ainsi que de la charge appliquée durant le frittage, ont été étudiées.

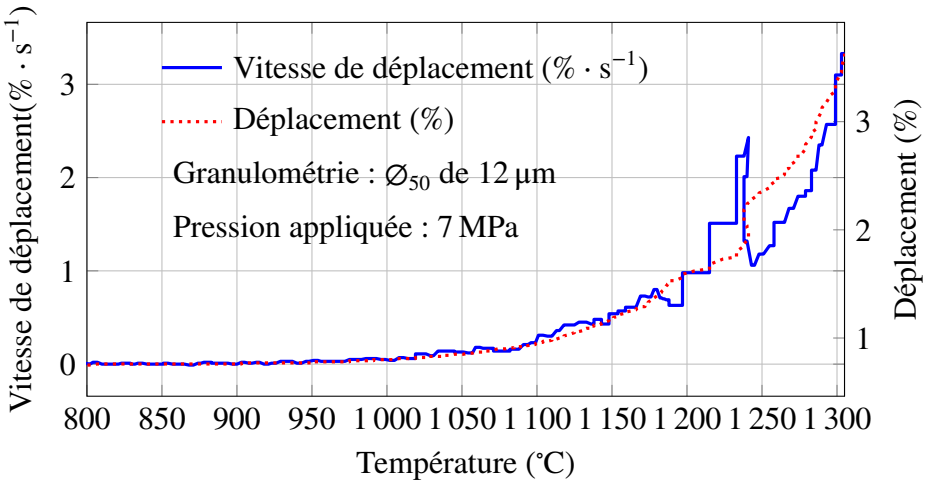
Essai rampe

Un premier essai a été mené sur le composé issu de la synthèse 1, broyé par broyeur planétaire jusqu'à une granulométrie inférieure à 25 µm. Il s'agit d'une rampe de montée en température, avec l'application d'une pression de 7 MPa, permettant de suivre le comportement du matériau en fonction de la température (figure 5.34). Le pic de la vitesse de déplacement semble traduire l'apparition de phase liquide pour des températures supérieures à 1200 °C.
L'apparition de phase liquide pour cette température est étonnante. Comparativement, lors des mesures ATD, l'apparition du liquide est intervenu au delà de 1360 °C. La pression appliquée lors de ce frittage SPS rampe était encore modeste par rapport à la capacité du four SPS (pression maximum de 47 MPa). Les gouttelettes semblent provenir de poudre de composé en périphérie de la pastille. Deux explications peuvent être avancées : Soit une chauffe locale entraîne un dépassement de la température indiquée par le pyromètre, soit le carbone de la matrice et des papiers hex [2] réagit avec la poudre abaissant localement le point de fusion.
Ce phénomène oblige à limiter la température du frittage, de façon à ne pas dépasser une valeur de 1200 °C mesurée par le pyromètre.

2. Les papiers hex sont des papiers en carbone qui peuvent être placés entre la poudre et le moule afin de protéger ce dernier et de faciliter le démoulage.



(a) Retrait de l'échantillon en fonction du temps, lors d'un frittage SPS montant jusqu'à 1350 °C



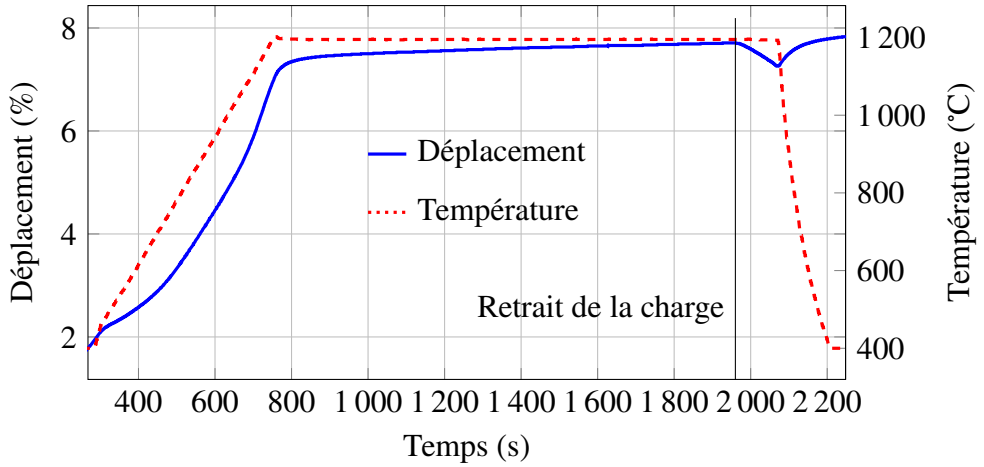
(b) Vitesse de retrait de l'échantillon en fonction de la température.

Figure 5.34 – Frittage SPS pour une poudre de 5 µm. Rampe en température jusqu'à 1350 °C avec une pression appliquée de 7 MPa.

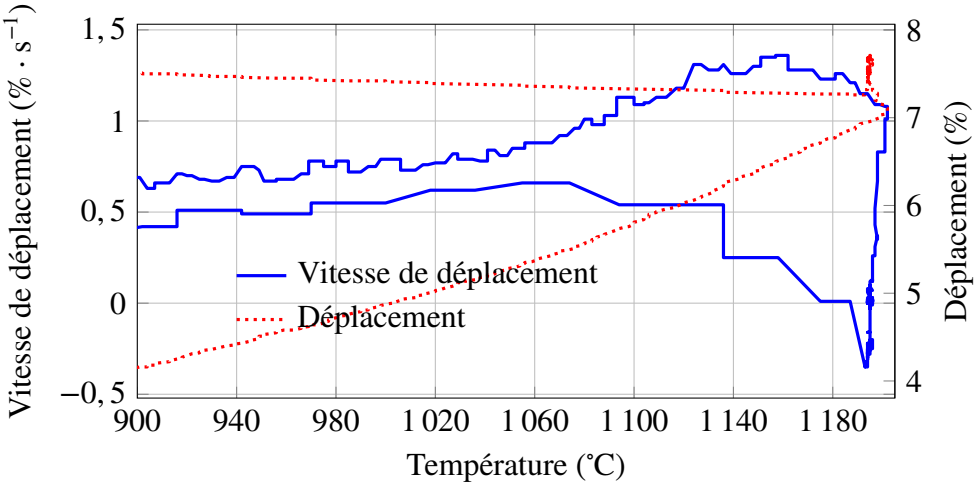
Essai de frittage par palier isotherme

Les frittages suivants, réalisés avec des paliers en température, nous ont permis d'observer l'influence de la pression, de la température et de la durée de frittage. Ils ont été menés sur la poudre issue de la synthèse 2, broyée par Jet Mill. La figure 5.35 présente le profil de température, de retrait et de vitesse de retrait lors d'un frittage composé d'un palier de 20 min à 1195 °C.
Après frittage les barreaux ont été découpés, polis de façon à éliminer la périphérie en contact avec la matrice en carbone. Les densités des pièces obtenues ont été mesurées et sont données sur la figure 5.36.

En nous plaçant à une température de 1175 °C, nous avons tout d'abord recherché



(a) Retrait de l'échantillon en fonction du temps, lors d'un frittage SPS montant jusqu'à 1195 °C avec une pression appliquée de 48 MPa.



(b) Vitesse de retrait de l'échantillon en fonction de température.

Figure 5.35 – Frittage SPS pour une poudre de 5 µm. Palier de 20 min à 1195 °C avec une pression appliquée de 48 MPa.

l'optimum en terme de pression appliquée sur l'échantillon (figure 5.37). Cette dernière a pu être élevée jusqu'à 47 MPa, limite haute du four SPS du LMA.
En fixant la pression à 47 MPa nous avons pu augmenter la température jusqu'à 1195 °C. Au delà de cette limite nous avons observé des gouttelettes sortant de la matrice indiquant l'apparition de phase liquide.
Enfin, l'augmentation de la durée de frittage permet aussi d'améliorer la densité des échantillons. Un palier de frittage de 20 min à 1195 °C sous une pression de 47 MPa conduit à une masse volumique finale de 7,29 $g \cdot cm^{-3}$, très proche de la densité théorique du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$. L'ensemble des résultats sont reportés sur la figure 5.36.

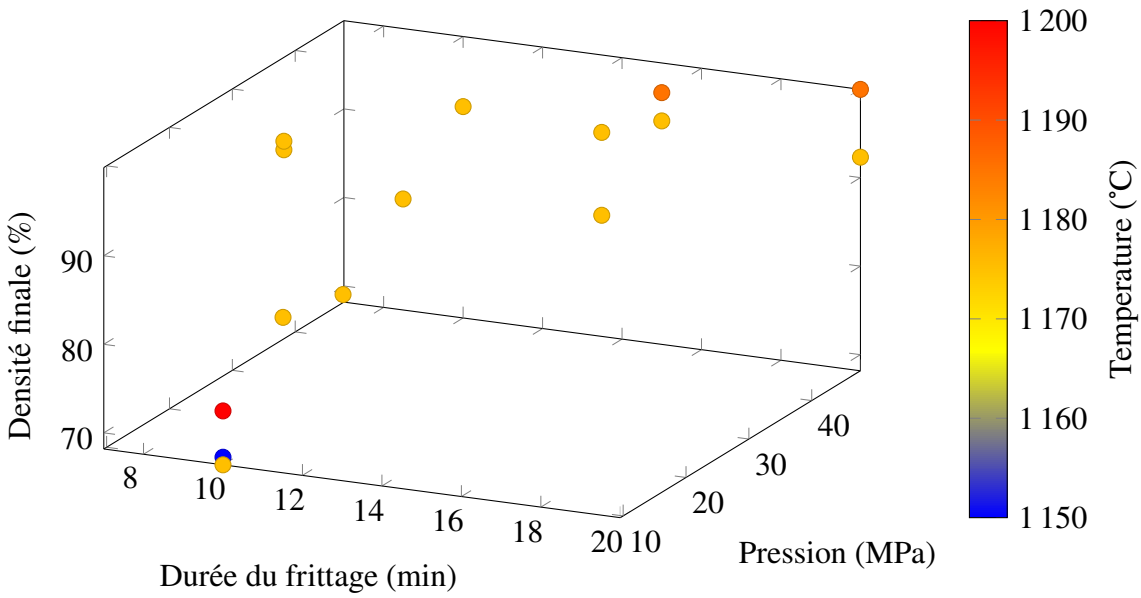


Figure 5.36 – Évolution de la densité finale des échantillons $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ en fonction de la durée du frittage, de la température de frittage et de la pression appliquées.

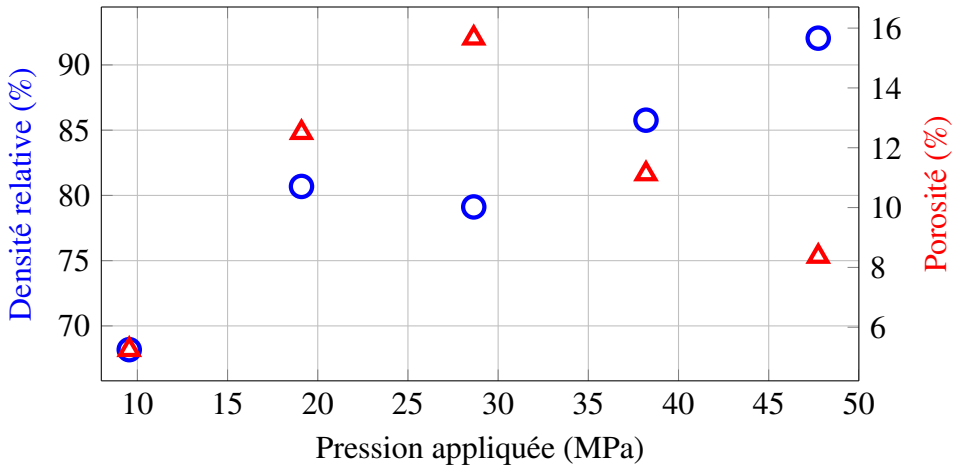


Figure 5.37 – Densité relative à la masse volumique théorique du composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$ de 7,3 g · cm^{-3} après frittage SPS avec un palier de 10 min à 1175 °C.

Les échantillons polis ont été analysés par DRX (figure 5.38). Les deux phases identifiées sont la phase Y_2Fe_{17} ainsi que du fer-α.

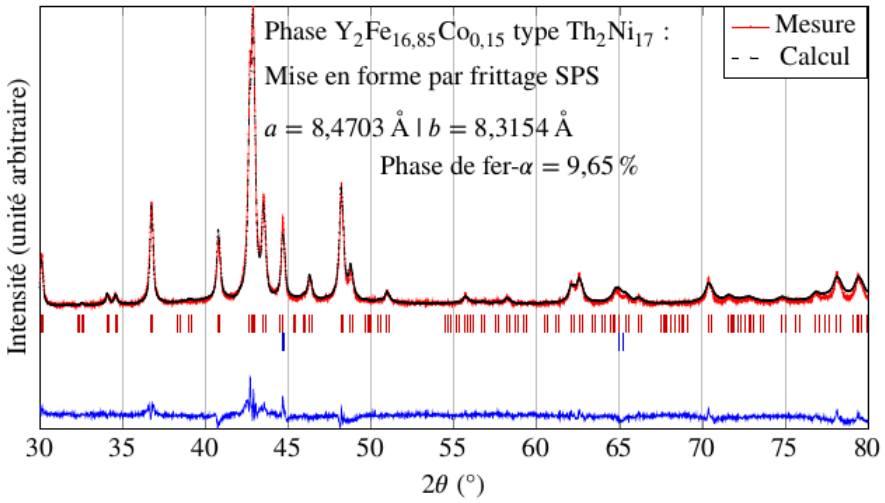
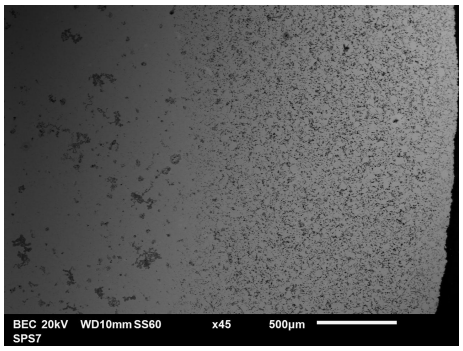
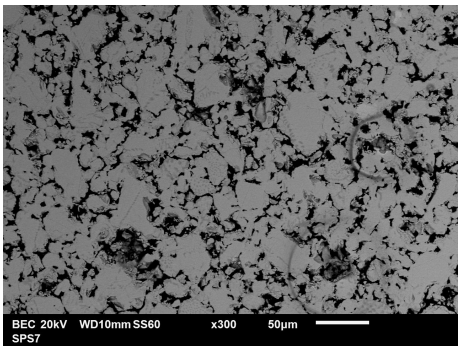


Figure 5.38 – Diffractogramme des rayons X sur pièce massive mise en forme par SPS. Composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ issu de la synthèse 3. L'échantillon est cristallisé dans une structure hexagonale ($P6_3/mmc$), correspondant au type Th_2Ni_{17} (haute température).

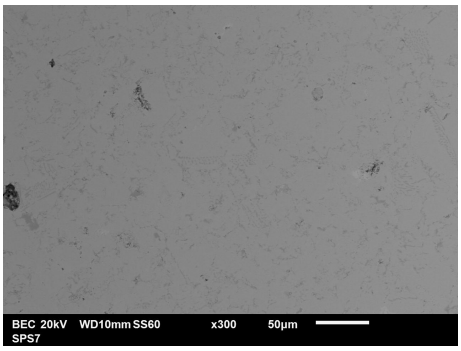
Les observations MEB des échantillons montrent une pollution en carbone très limitée du contour du cylindre de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. Les micrographies d'un échantillon peu densifié (masse volumique finale de 5,7 g · cm^{-3}, soit moins de 80 % de la densité théorique) sont présentées figure 5.39. On remarque nettement la différence d'aspect entre le cœur et la périphérie du cylindre, avec un bord poreux. Les échantillons deviennent de plus en plus homogènes avec l'augmentation de leur densité, semblables au cœur de la figure 5.39a.



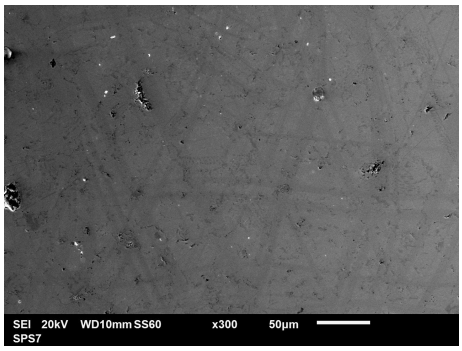
(a) Vue d'ensemble de la coupe perpendiculaire



(b) Vue du bord



(c) Vue du centre en électron rétro-diffusés



(d) Vue du centre en électrons secondaires (relief uniquement)

Figure 5.39 – Micrographies d'une section d'un barreau fritté en four SPS (composé $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$, fritté à 1175 ℃ pendant 10 min sous une charge de 29 MPa–masse volumique finale : 5,7 $g \cdot cm^{-3}$). Les micrographies (mis à part le cliché 5.39d) sont réalisées en électrons rétro-diffusés permettant de mettre en évidence les différences de composition de l'échantillon.

5.9 Mesures thermomagnétiques et thermiques des échantillons frittés

5.9.1 Propriétés thermomagnétiques

Une étude par DRX a permis, pour tous les échantillons frittés, de quantifier l'apparition de fer libre et de vérifier la non-apparition de la phase Th_2Zn_{17}. Le tableau 5.5 récapitule les pourcentages de fer libre avant et après frittage pour des échantillons choisis.

Des mesures magnétiques et magnétocaloriques ont été menées sur les échantillons frittés dans le four industriel ou dans le four SPS. Les résultats des mesures magnétiques et magnétocaloriques sont résumés et présentés dans le tableau 5.5 et sur les figures 5.40 et 5.41.

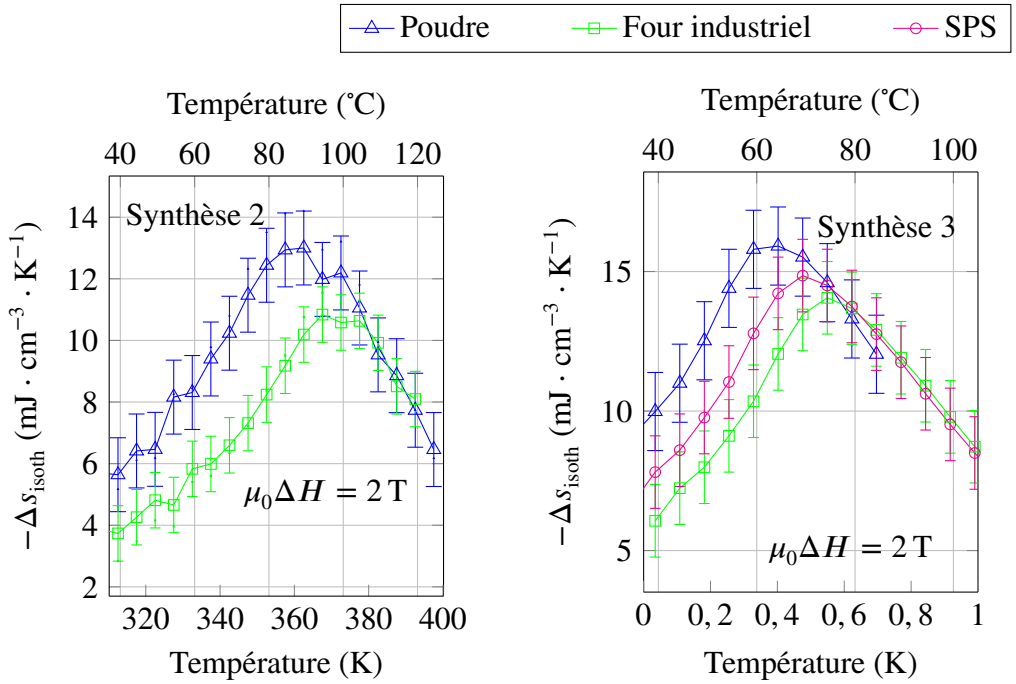
Les comparaisons entre les échantillons issus des synthèses 2 et 3, avant frittage (poudre) et après frittage, montrent une modification des propriétés thermomagnétiques à l'issue du frittage.

L'augmentation de la T_C comme la diminution de e_{TM} s'explique qualitativement par

Tableau 5.5 – Pourcentage de fer libre et T_C des composés $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ issus des synthèses 2 (S2) et 3 (S3), avant frittage, après frittage au four industriel (F.I.) et après frittage au four SPS

Échantillon		Fe	T_C		Δs_{isoth} $[\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}]$	e_{TM} $[\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}, \Delta T = 10\,°\text{C}]$
		(% mass.)	(K)	(°C)	($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3}$)
S2	Avant frittage	4,2	358	85	13	0,2
	Après frittage F.I. 1350 °C, 10 h sous argon	15,8	373	100	11	0,16
	Après frittage SPS 1195 °C , 10 min 9,5 MPa	12,4	364	91	Non mesuré	Non mesuré
S3	Avant frittage	2,6	335	62	16	0.24
	Après frittage F.I. 1350 °C, 10 h sous argon	12,3	348	75	14	0,20
	Après frittage SPS 1195 °C , 20 min 48 MPa	9,7	344	71	15	0,22

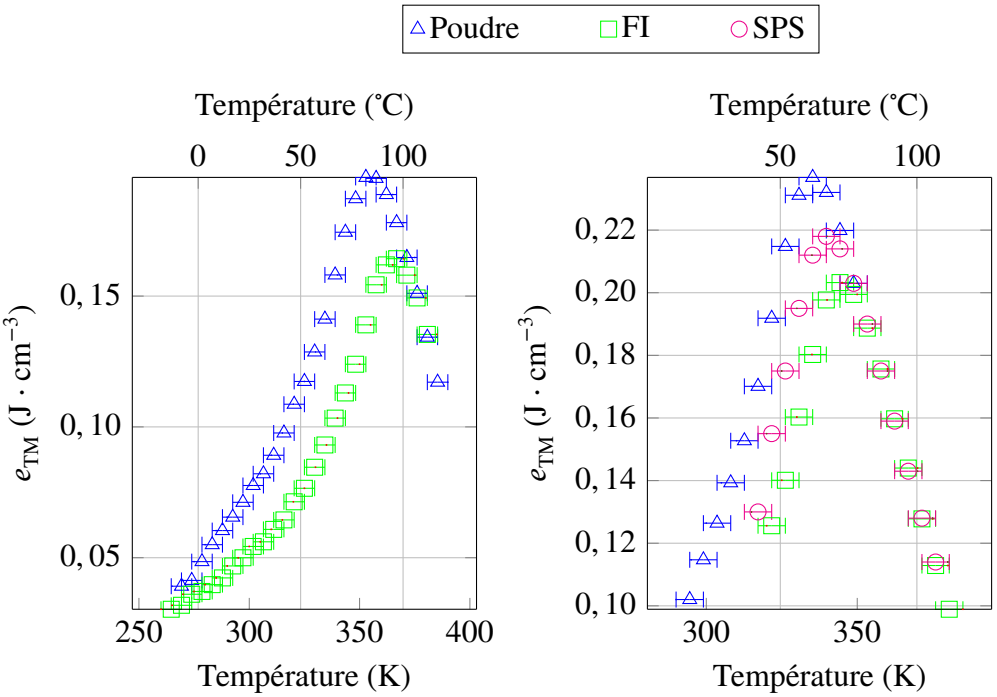
la formation de fer libre (et l'oxydation non quantifiée de l'yttrium) lors du frittage, correspondant à une augmentation de la teneur en cobalt de la phase majoritaire.



(a) $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$, synthèse 2.

(b) $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$, synthèse 3.

Figure 5.40 – Comparaison des Δs_{isoth} entre les composés frittés et non frittés



(a) $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$, synthèse 2.

(b) $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$, synthèse 3.

Figure 5.41 – Variation de e_{TM} en fonction de l'induction magnétique et de la température. Le travail est calculé sur un cycle thermodynamique avec $\mu_0 H_{\text{min}}$ variant de 0,05 T à 2 T et T variant de ±10 °C autour de la température indiquée en abscisse.

5.9.2 Mesures de diffusivité et conductivité thermique des échantillons frittés

L'objectif est de caractériser la réponse thermique des échantillons de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ dans un système de conversion magnétocalorique de la chaleur. Dans cette optique, des mesures par la méthode flash ont été menées à température ambiante, permettant d'accéder à la diffusivité thermique.

La méthode flash nécessite des échantillons sous forme de rondelles. Le diamètre doit être grand devant l'épaisseur de l'échantillon, de façon à négliger les déperditions thermiques perpendiculairement à l'axe du cylindre.

Il est possible, à partir de la diffusivité thermique, de remonter à la conductivité thermique de l'échantillon, si la capacité thermique est connue ($\lambda = a\rho C_p$, avec λ la conductivité thermique, a la diffusivité thermique, ρ la masse volumique et c_p la capacité thermique). Cette dernière a été mesurée par Mandal et collab. [2004] pour le composé Y_2Fe_{17}. Les poudres de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ des synthèses 2 et 3 ont été étudiées dans une calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) pour une température proche de l'ambiante. La valeur trouvée est proche de $470\,J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, en accord avec la littérature.

Le tableau 5.6 regroupe les différentes mesures, réalisées sur des échantillons frittés par SPS et de différentes masses volumiques. La tendance montre une augmentation significative des diffusivité et conductivité thermiques avec la densification. Ceci est à mettre en relation avec la diminution des porosités dans le matériau déjà révélée par les observations MEB.

Tableau 5.6 – Diffusivité et conductivité thermique d'échantillons frittés de $Y_2Fe_{16,75}Co_{0,25}$

Masse volumique de l'échantillon ($g \cdot cm^{-3}$)	Diffusivité thermique ($m^2 \cdot s^{-1}$)	Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
6,21	$2{,}68 \times 10^{-6}$	7,8
6,83	$2{,}84 \times 10^{-6}$	9,0
7,23	$2{,}95 \times 10^{-6}$	9,4

5.10 Conclusion sur la mise en forme par frittage de $Y_2Fe_{17-x}Co_x$

Nous avons mis en forme des composés de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ avec $0,15 \leq x \leq 0,25$ par frittage.

Deux évènements parasites peuvent venir modifier, suite au frittage, les propriétés magnétocaloriques de notre composé :

— L'apparition d'une phase de fer, décalant la composition en cobalt du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$. Nous avons observé par diffraction des rayons X une création de

phase de fer, entrainant un décalage de la T_C

— L'apparition de la phase type Th_2Zn_{17}, qui pourrait avoir des conséquences inconnues. Toutefois nous avons vérifié, par diffraction des rayons X sur nos échantillons frittés, que les pics caractéristiques de la phase rhomboédrique n'apparaissent pas.

Deux techniques de frittage ont été utilisées.

Tout d'abord un frittage naturel (traitement thermique isotherme de 10 h) de pastilles obtenues par compaction isostatique à 1500 bar. Le four industriel du LMA a pu être exploité pour réaliser un grand nombre de pièces en un seul traitement thermique. La compression est l'opération limitante du procédé (en temps).
Le suivi dilatométrique des échantillons au cours de traitements thermiques par palier isotherme et l'observation MEB de la microstructure montrent que les mécanismes de densification évoluent en fonction de la température de frittage. Les énergies d'activation apparentes ont été évaluées pour différents paliers isothermes entre 1300 et 1350 °C.

Ensuite le frittage flash (SPS) permet de fritter l'échantillon sous charge. Les pressions les plus importantes appliquées, de 47 MPa (correspondant à la limite de l'appareillage), ont donné les meilleurs résultats de densité sur l'échantillon final (99% de la densité théorique). Les essais sur le four SPS du CEA ont montré que sous de telles pressions il convenait de ne pas dépasser 1195 °C sous peine de former une phase liquide et de détériorer les matrices en carbone. Les cycles de frittage SPS sont très courts, au maximum d'une trentaine de minutes en comptant le refroidissement. Le démoulage est par contre difficile, le papier graphite restant accroché aux échantillons, il est nécessaire de polir les bords de l'échantillon sur une profondeur d'environ 1 mm.

Dans les deux cas, du fer libre apparaît lors de la mise en forme. Les micrographies au MEB ainsi que les analyses aux rayons X de la poudre blanche se formant montrent que l'yttrium réagit avec l'oxygène de l'atmosphère de frittage, libérant les atomes de fer. Cette oxydation est particulièrement marquée en périphérie de l'échantillon. Une couche de fer et des précipités d'oxyde d'yttrium se forment, allant de 20 µm pour les faces des échantillons qui ne sont pas en contact avec le support, à 100 µm pour les faces des échantillons en contact.
Au centre des échantillons des zones plus riches en fer sont observées. Les analyses DRX mettent en avant une légère dégradation du composé et permettent de la quantifier. L'augmentation globale de la phase de fer libre est de 7 à 8 points.

L'étude des propriétés magnétocaloriques des échantillons frittés montre elle aussi la légère dégradation des échantillons. La T_C augmente d'une dizaine de degrés et l'EMC ainsi que l'e_{TM} diminuent légèrement, variations qui sont suffisamment faibles

pour ne pas être rédhibitoires.

5.11 Références

Buschow, K. H. J. 1966, «The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17}, R_2Co_{17} and R_2Fe_{17}», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 11, nº 3, p. 204–208. 113

Estournes, C. 2014, «Mise en forme de matériaux par frittage flash», *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, vol. base documentaire : TIB186DUO., nº ref. article : in56. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/mise-en-forme-de-materiaux-par-frittage-flash-in56/, fre. 143

Johnson, D. L. et I. B. Cutler. 1963, «Diffusion sintering : I- initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts», *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, nº 11, doi :10.1111/j.1151-2916.1963.tb14607.x, p. 545–550, ISSN 1551-2916. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb14607.x. 132

Kardellass, S., C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M. A. Amar et L. Bouirden. 2014, «A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.010, p. 598 – 606, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813016113. 140

Karpenkov, D., A. Y. Karpenkov, K. P. Skokov, E. M. Semenova, R. F. Smirnov, E. Airiyan, A. I. Arefev et Y. G. Pastushenkov. 2012, «The magnetocaloric effect in two-phase y-fe nanocrystalline alloys», vol. 190, p. 323–326. 113

Karpenkov, D. Y., K. Skokov, J. Liu, A. Y. Karpenkov, E. Semenova, E. Airiyan, Y. G. Pastushenkov et O. Gutfleisch. 2016, «Adiabatic temperature change of micro- and nanocrystalline Y_2Fe_{17} heat-exchangers for magnetic cooling», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 668, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.209, p. 40 – 45, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816302109. 113

Li, A., W. Li, H. Wang, M. Zhu, W. Pan et D. Lee. 2009, «The study on thermal expansion of sintered Sm_2Co_{17} magnets», *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 45, nº 10, p. 4402–4404. 113

Mandal, K., A. Yan, P. Kerschl, A. Handstein, O. Gutfleisch et K.-H. Müller. 2004, «The study of magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} (R = Y, Pr) alloys», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, nº 19, p. 2628. URL http://stacks.iop.org/0022-3727/37/i=19/a=002. 153

Pinteau, B. 1966, *Contribution à l'étude des mécanismes de frittage de poudre d'uranium en phases α, β et γ*, thèse de doctorat, Commissariat à l'énergie atomique. 131, 132

Satyanarayana, M., H. Fujii et W. Wallace. 1982, «Magnetic properties of substituted $Sm_2Co_{17-x}T_x$ compounds (T = V, Ti, Zr, and Hf)», *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 3, p. 2374–2376. 113

University of Cambridge. 2017, «The interactive Ellingham diagram», URL https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php. 140

Zhu, M., W. Sun, H. Feng, Y. Li, Y. Fang, D. Zhou et W. Li. 2013, «Effects of Sm content on thermal stability of sm_2co_{17} sintered magnets», *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 63, n° 3, p. 784–786. 113

Chapitre 6

Exploration des propriétés magnétocaloriques de phases peu étudiées

Sommaire

6.1 Introduction 159
6.2 Les alliages $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 159
6.2.1 Données de la littérature 159
6.2.2 Étude de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 162
6.2.3 Propriétés magnétiques de $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 166
6.2.4 Propriétés magnétocaloriques 170
6.2.5 Conclusion sur la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ 173
6.3 Composé Fe_5Si_3 et ses dérivés 176
6.3.1 Synthèse 176
6.3.2 Structure cristalline et diffraction des rayons X 177
6.3.3 Propriétés magnétiques 179
6.3.4 Propriétés magnétocaloriques 180
6.3.5 Analyse des propriétés magnétocaloriques 181
6.3.6 Conclusion sur le composé Fe_5Si_3 184
6.4 Conclusions et perspectives 185
6.5 Références 186

6.1 Introduction

En s'appuyant sur les compétences historiques de synthèse et de cristallographie de l'équipe, nous avons, au cours de ce travail de thèse, exploré les propriétés magnétocaloriques de plusieurs composés intermétalliques. La sélection s'est faite selon les températures de transition magnétique des composés, puisque notre objectif est une gamme de température entre 50 et 150 ˚C, ainsi que sur le choix des éléments chimiques afin de limiter l'utilisation des terre rares et le coût des matériaux.
Ce travail exploratoire a abouti sur la sélection de deux séries intermétalliques, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$, dont les propriétés cristallographiques, magnétiques et magnétocaloriques font l'objet de ce chapitre.
Ces séries sont déjà étudiées dans la littérature et leurs propriétés magnétiques et magnétocaloriques sont en partie connues. Le but de notre travail a été de compléter les études antérieures, en s'intéressant à des composés susceptibles d'être testés sur un prototype de conversion thermomagnétique de la chaleur. Les lacunes concernent justement les composés à « T_C élevée », les travaux passés s'étant penchés sur les composés susceptibles de servir dans un système de réfrigération magnétocalorique, avec des T_C autour de l'ambiante, trop basses pour notre application.

6.2 Les alliages $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

6.2.1 Données de la littérature

Diagrammes de phases et cristallochimie

Nous nous sommes intéressés aux composés pseudo-binaire T_5Sn_3 (T = Mn ou Fe), phases notées aussi T_7Sn_4, $T_{2-x}Sn$ ou $T_{65}Sn_{35}$ [Murthy et collab., 1965 ; Shiraishi et collab., 2004 ; Stange et collab., 1997].
Ces alliages cristallisent dans une structure type Ni_2In lacunaire de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (voir figure 6.1). Le tableau 6.1 présente les coordonnées atomiques de la structure T_5Sn_3, les atomes métalliques (T) occupent les sites 2(*a*) et 2/3 des sites 2(*d*), tandis que les atomes d'étain occupent entièrement les sites 2(*c*).

Tableau 6.1 – Coordonnées atomiques du composé pseudo binaire T_5Sn_3 (structure $P6_3/mmc$, type Ni_2In lacunaire)

Atome	Position	x	y	z	multiplicité
T1	2(*a*)	0	0	0	1
T2	2(*d*)	1/3	2/3	3/4	2/3
Sn	2(*c*)	1/3	2/3	1/4	1

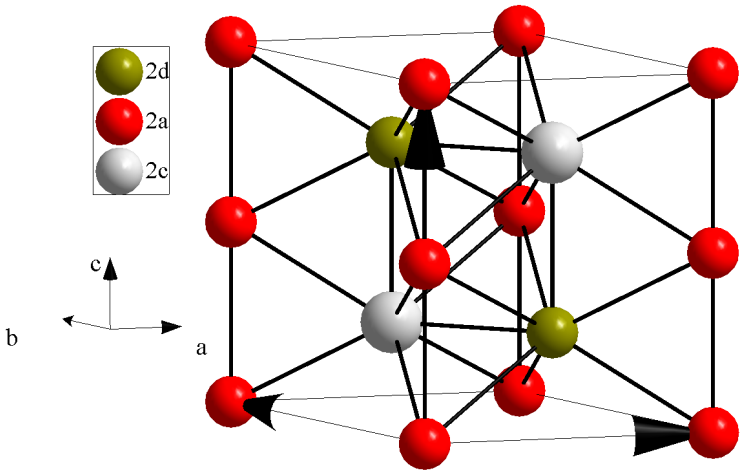
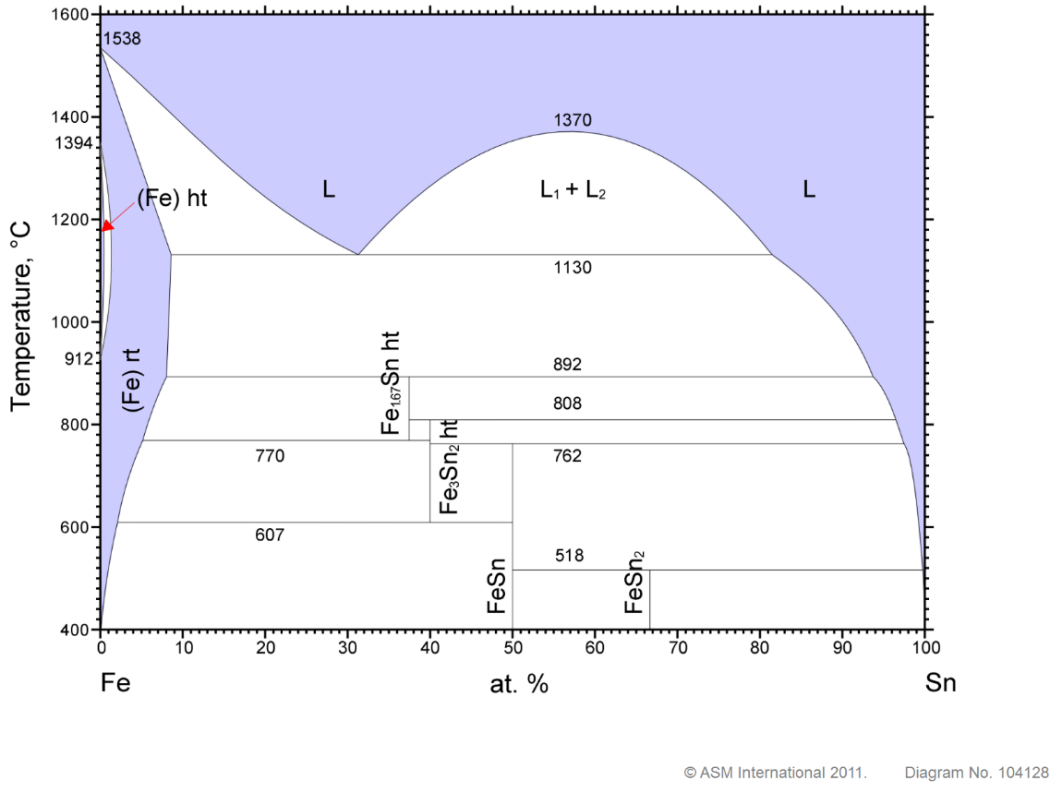


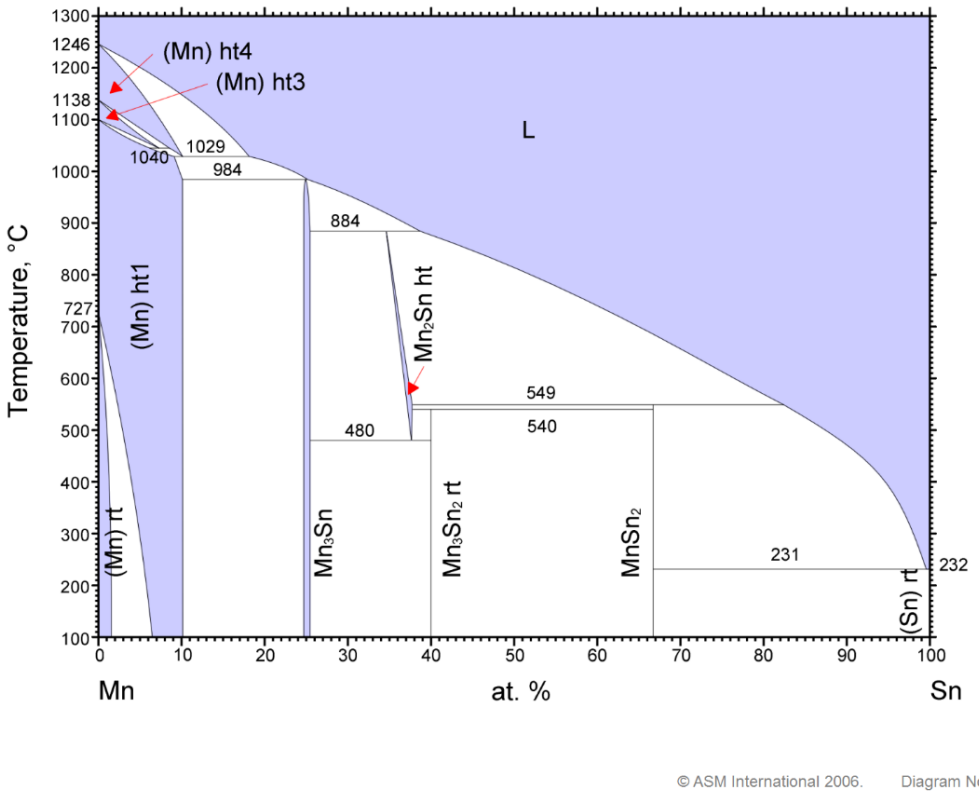
Figure 6.1 – Structure cristallographique type Ni_2In.

Le diagramme manganèse-étain (figure 6.2b) indique l'existence du composé non stœchiométrique $Mn_{2-x}Sn$ (stable entre 480 et 880 ˚C englobant donc la composition Mn_5Sn_3. Le diagramme fer-étain 6.2a rend compte lui du composé défini $Fe_{1,67}Sn$, stable à haute température (entre 770 et 892 ˚C).

Un ordre à grande distance, formé par l'alternance de lacunes et d'atomes de fer sur les sites 2(*d*), dépendant de la température et de la durée du recuit, peut alors apparaître. Ceci entraîne des pics de sur-structure dans le diffractogramme de rayons X. Yelsukov et collab. [1997] affinent cette super structure avec des paramètres de maille *a* et *b* multipliés par quatre par rapport à la maille Ni_2In de la figure 6.1.



(a) Publié par Okamoto [1991].



(b) Publié par Okamoto [1999].

Figure 6.2 – Diagrammes de phases fer-étain et manganèse-étain.

Propriétés magnétiques et magnétocaloriques $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

D'un côté, Fe_5Sn_3 est déjà connu pour son comportement ferromagnétique, avec une T_C autour de 590 K (317 ℃), dépendant fortement de l'arrangement des lacunes à grande distance [Trumpy et collab., 1970]. De l'autre côté, le composé Mn_5Sn_3 est signalé comme étant ferrimagnétique avec une T_C autour de 210 K [Xu et collab., 2013]. Aucune étude de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ entière n'est connue.
Les propriétés magnétocaloriques de $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, avec x allant 2,5 à 5, ont déjà été étudiées. Les T_C de ces alliages sont basses pour les applications visées, (350 K pour $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$ et 200 K pour $Fe_{0,5}Mn_{4,5}Sn_3$ [Xu et collab., 2013]). L'EMC est modeste, avec des variations maximales d'entropie magnétique autour de 1,2 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ($\sim$9,6 $mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$) pour $\mu_0 \Delta H = 2$ T [Xu et collab., 2013]. Notre étude complète donc ces travaux.

6.2.2 Étude de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

Synthèse

Nous avons réalisé dix alliages pseudo-binaires de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, pour

$$x = \{0 \quad 0,5 \quad 1 \quad 1,5 \quad 2 \quad 2,5 \quad 3 \quad 4 \quad 4,5 \quad 5\}$$

Les composés ont été synthétisés [1] par fusion en four à induction des éléments purs à 99,9 % sous forme de morceaux. Les lingots obtenus ont été recuits en ampoules scellées sous argon à une température de 850 ℃, pendant une semaine.

Composition chimique

Une analyse par micro sonde de Castaing nous a permis de vérifier la composition chimique des échantillons, notamment la quantité de Mn par rapport au Fe (voir tableau 6.2). L'observation par cette technique a révélé la présence du composé binaire visé et également de phases plus riches en étain (Sn à plus de 99 % atomique), largement minoritaires.

Structure

La structure des composés synthétisés a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre et sur éclats mono-cristallins. Ces techniques montrent que tous les échantillons cristallisent comme attendu dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec une structure type Ni_2In (figures 6.3 et 6.4).
Les paramètres de maille des composés sont présentés dans le tableau 6.3 et la figure

1. Pour plus d'informations sur les méthodes de synthèse, se référer en annexe à la section E.1

Tableau 6.2 – Analyse par microsonde de Castaing de la composition chimique des échantillons $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ synthétisés.

	$Fe_{5-x}Mn_xSn_3$							
$x =$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	4,5
Fe (at · %)	57,3	49,1	43,4	37,7	31,7	26,1	13,3	6,93
Mn (at · %)	6,40	13,9	19,9	25,6	31,6	37,6	50,6	57,0
x mesuré	0,53	1,13	1,63	2,09	2,59	3,11	4,21	4,73

6.5 montre leur évolution. Comme on peut l'attendre au vu de leur rayon atomique respectif, les paramètres de maille augmentent avec la substitution du fer par le manganèse. Le rapport c/a étant quasiment constant (tableau 6.3), nous en déduisons que cette dilatation est isotrope.

Ensuite, la diffraction sur poudre permet d'identifier les phases formées non désirées, qui sont Sn, $MnSn_2$ et pour l'échantillon $x = 0,5$ Fe_3Sn (figure 6.4). Le comportement magnétique de ces impuretés est connu : $MnSn_2$ est antiferromagnétique ($T_N = 325$ K) [Yasukōchi et collab., 1961] et Fe_3Sn est ferromagnétique ($T_C = 725$ K) [Sales et collab., 2014].

Enfin, de faibles tâches (figure 6.3) ou pics de diffraction (figure 6.4), ne correspondant pas à ceux de la structure Ni_2In, témoignent de la mise en ordre à grande distance des lacunes [Giefers et Nicol, 2006 ; Trumpy et collab., 1970] [2]. Ces pics de sur-structure tendent à être plus intenses avec les alliages les plus riches en fer. Les structures correspondantes n'ont pas pu être résolues.

Tableau 6.3 – Paramètres de maille des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$.

	$Fe_{5-x}Mn_xSn_3$									
$x =$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	4,5	5
a (Å)	4,220(1)	4,236(1)	4,252(1)	4,265(1)	4,284(1)	4,294(1)	4,314(1)	4,356(1)	4,382(1)	4,404(1)
c (Å)	5,248(1)	5,272(1)	5,304(1)	5,334(1)	5,359(1)	5,387(1)	5,412(1)	5,459(1)	5,487(1)	5,516(1)
c/a	1,244	1,244	1,248	1,251	1,251	1,254	1,255	1,253	1,252	1,252
V ($Å^3$)	80,93(1)	81,91(1)	83,01(1)	84,05(1)	85,16(1)	86,01(1)	87,23(1)	89,70(1)	91,24(1)	92,66(1)
ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	8,69	8,58	8,46	8,35	8,24	8,15	8,03	7,80	7,66	7,54

2. Une distribution complètement aléatoire des lacunes serait synonyme de désordre et donc invisible par diffraction.

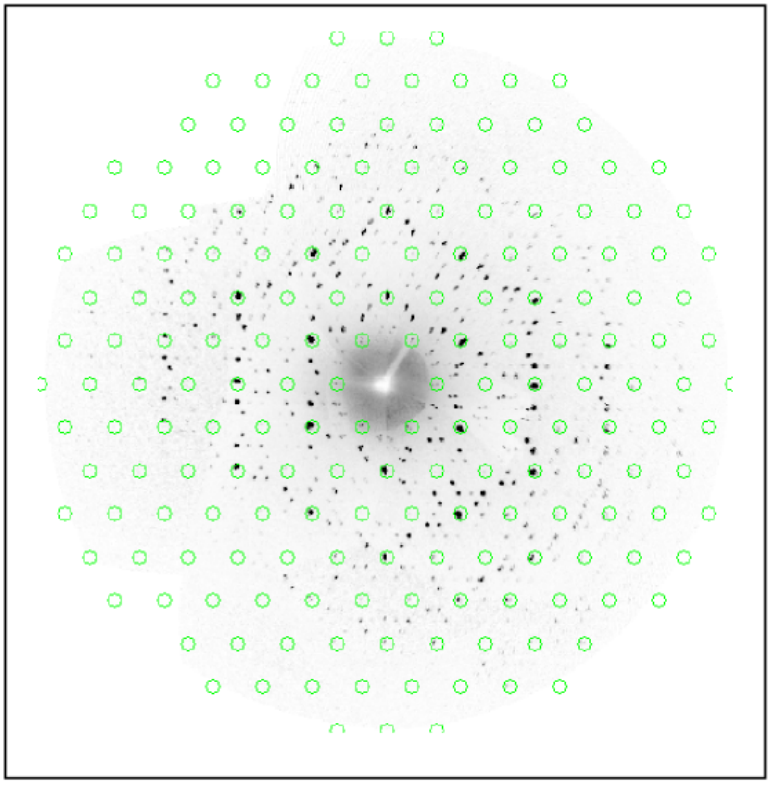


Figure 6.3 – Diffraction des rayons X sur un mono-cristal de Fe_5Sn_3. Les points noirs correspondent aux tâches de diffraction des plans $hk0$ et les cercles verts les zones prises en compte pour un affinement avec une structure de type Ni_2In.

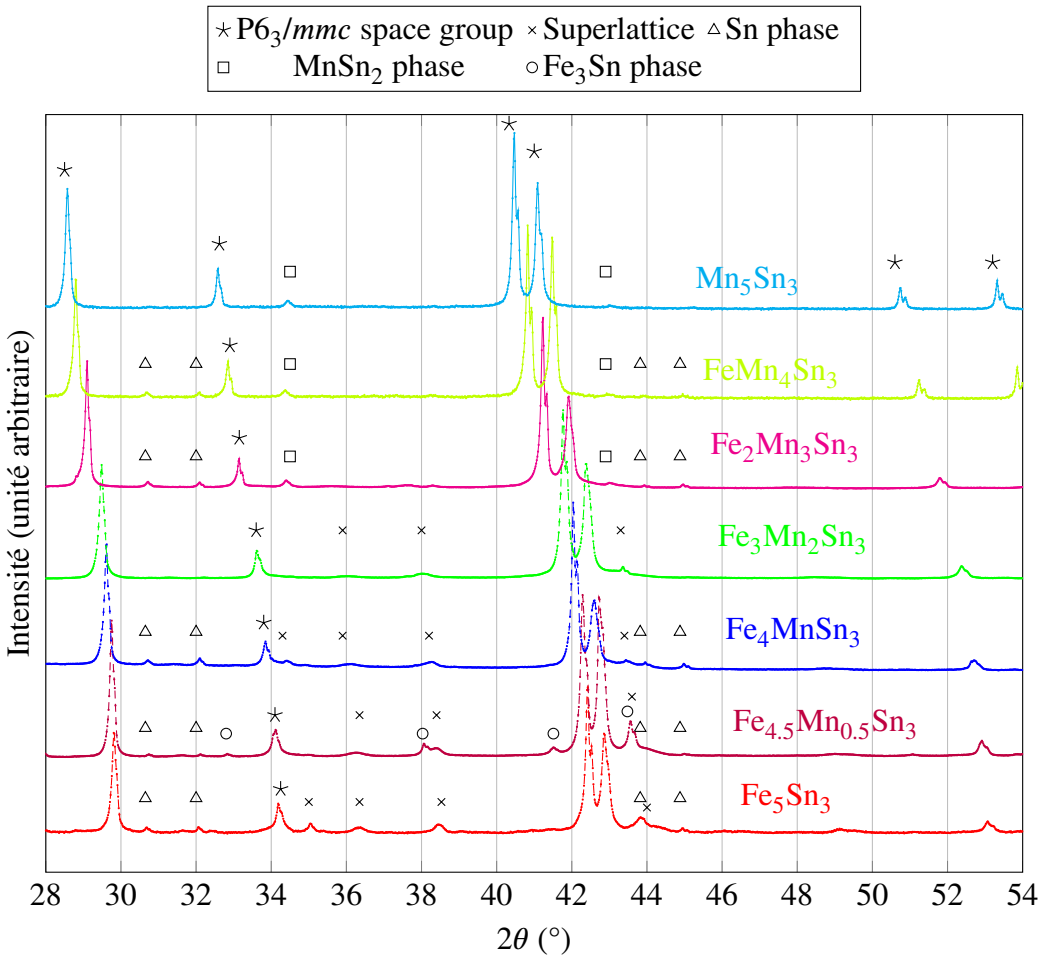


Figure 6.4 – Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

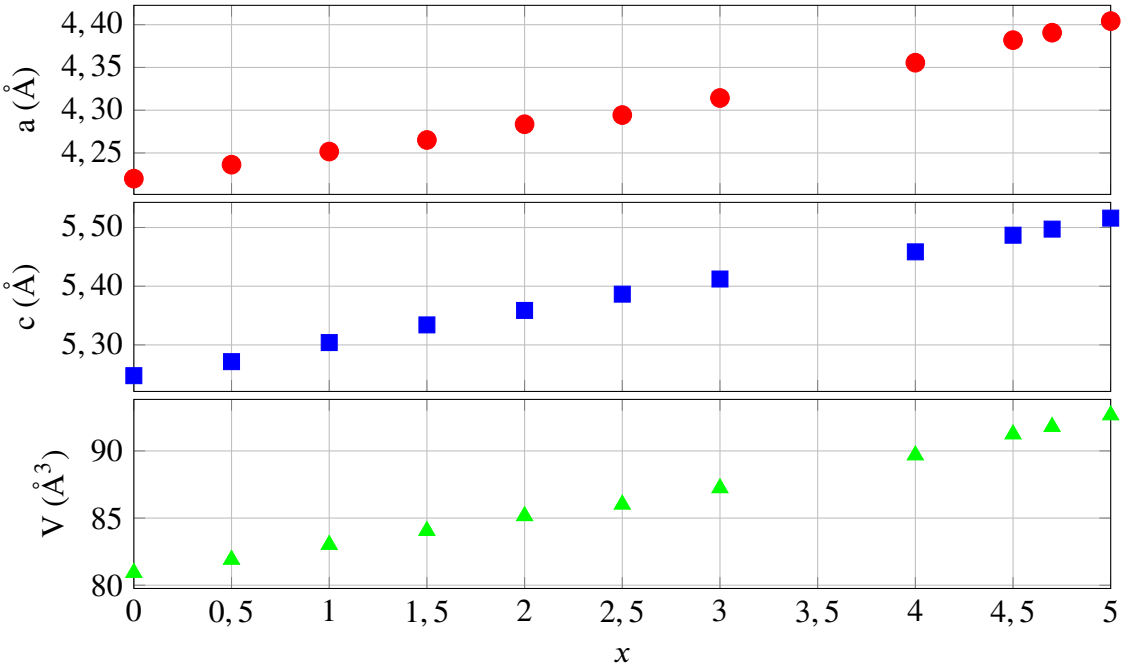


Figure 6.5 – Évolution des paramètres de maille des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$.

6.2.3 Propriétés magnétiques de $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

Nous avons mené des mesures magnétiques sur les échantillons de $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ ($0 \leq x \leq 5$), afin de les caractériser et de sélectionner les candidats potentiels pour la conversion thermomagnétique.

Courbes thermomagnétiques ZFC sous champ magnétique faible (≤ 25 mT)

L'aimantation en fonction de la température enregistrée sous champs magnétiques faibles (≤ 25 mT) est tracée figure 6.6. Les mesures ont été menées sur les échantillons en suivant une procédure ZFC (*zero-field cooled*, voir section 2.2) et les résultats sont présentés pour trois compositions représentatives ($x = 2$, $x = 2,5$ et $x = 3$). Il faut noter que pour les compositions riches en fer ($x < 2,5$) ou riches en manganèse ($x > 3$), les alliages se comportent comme des ferromagnétiques simples, tandis que les alliages $x = 2,5$ et $x = 3$ présentent deux transitions magnétiques successives (voir tableau 6.4).

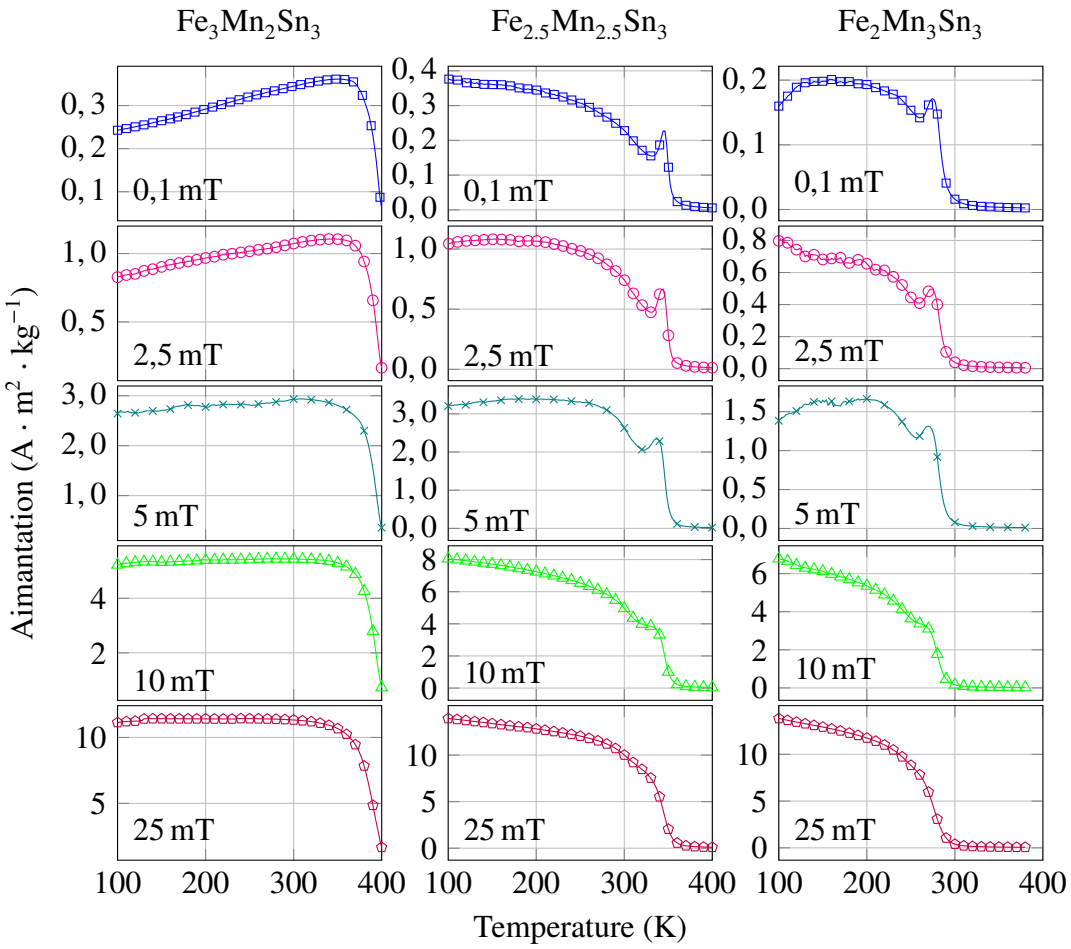


Figure 6.6 – Aimantation (procédure ZFC) à champ magnétique constant $\mu_0 H = 5$ mT en fonction de la température, pour les composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ avec $x = 2$, $x = 2,5$ et $x = 3$.

Avec l'augmentation du champ magnétique, les deux transitions s'élargissent (cf. figure 6.6). Ainsi, ces dernières deviennent indiscernables pour $\mu_0 H \geq 25$ mT, et les

données thermomagnétiques enregistrées sous un champ magnétique de 50 mT (figure 6.7) présentent toutes une seule transition magnétique.

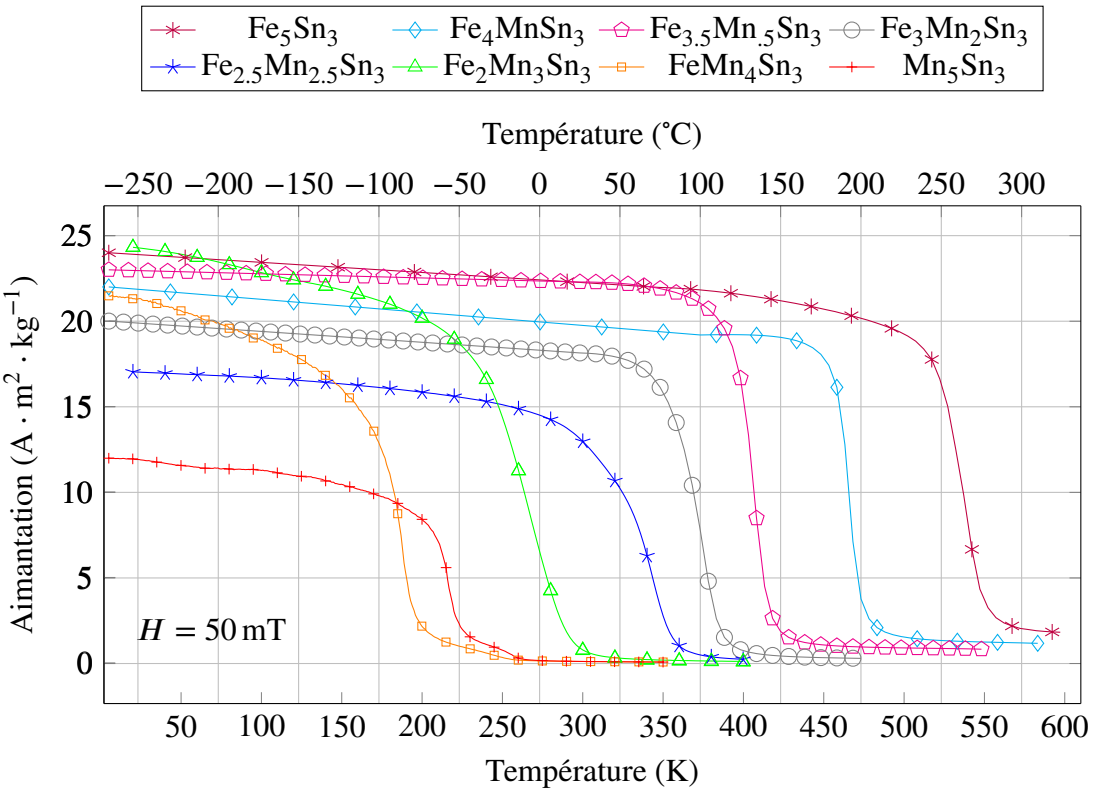


Figure 6.7 – Aimantation (procédure FCW) des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ sous un champ magnétique de $\mu_0 H = 50$ mT.

Xu et collab. [2013] ont exploré $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ pour $x \leq 2,5$, sous un champ magnétique $\mu_0 H = 5$ mT. Leurs résultats montrent des doubles transitions pour tous leurs alliages, pratiquement imperceptibles pour $x = 0$ et $x = 0,75$, mais particulièrement marquées pour $x = 1,5$, 2,25 et 2,5. Les différences de comportement par rapport à nos échantillons résultent probablement de légères différences de composition ou d'arrangement des lacunes sur les sites 2(d).
L'existence de deux transitions magnétiques successives rappelle le comportement du composé Mn_3Sn_2 [Mazet et collab., 2006, 2010]. Ce composé cristallise dans la structure orthorombique Ni_3Sn_2 qui peut être vue comme une surstructure ordonnée de la maille lacunaire type Ni_2In. Les deux sites de Mn de Mn_3Sn_2 s'ordonnent successivement à $T_{C1} \sim 262$ K (Mn site 4(s)) et à $T_{C2} \sim 227$ K (Mn site 8(d)).
Par analogie, les deux transitions magnétiques visibles pour certaines compositions $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ correspondraient aux mises en ordre successives des sites 2(d) et 2(a).

Evolution des T_C en fonction de la substitution de manganèse

Les T_C de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, en cohérence avec le travail de Xu et collab. [2013], n'évoluent pas linéairement avec x (cf. tableau 6.4) : On observe d'abord une dimi-

nution depuis 544 K (271 ℃) pour Fe_5Sn_3, jusqu'à 190 K pour $Fe_1Mn_4Sn_5$, puis une augmentation pour atteindre 219 K pour Mn_5Sn_3. Nous notons que les valeurs de T_C sont proches de celles de la littérature pour $x \geq 2,5$ [Xu et collab., 2013], tandis que la valeur pour Fe_5Sn_3 est significativement plus faible que celle rapportée dans les travaux de Trumpy et collab. [1970] ou plus récemment de Sales et collab. [2014] (544 K mesuré pour ∼600 K dans la littérature). Trumpy et collab. [1970] soulignent cependant que la T_C de Fe_5Sn_3 dépend fortement de la procédure de synthèse et particulièrement de la température et de la durée du recuit. Nous n'avons pas eu le temps d'étudier nous-mêmes l'influence de ces paramètres.

Aimantation à saturation

Nous avons déterminé les aimantations à saturation (M_{sat}) des composés, à une température de 5 K, sous un champ croissant jusqu'à 9 T. Tous les alliages ont un comportement ferromagnétique simple et réversible. M_{sat} a été converti en μ_B par unité formulaire (voir figure 6.8 et tableau 6.4).

M_{sat} est pratiquement constant pour $x \leq 2$, proche de $10,5\mu_B$/u.f., ce qui correspond à un moment atomique moyen par atome 3(d) (T=Mn ou Fe) de 2,1 μ_{B}. Pour les compositions plus riches en manganèse, M_{sat} diminue constamment jusqu'à $6,2\mu_B$/u.f pour Mn_5Sn_3 ($m_T \sim 1,25\mu_B$). Xu et collab. [2013] associent cette variation de M_{sat} à un changement de la structure magnétique qui de ferromagnétique ($x \leq 4$) devient ferrimagnétique ($x > 4$). Ces auteurs soulignent aussi l'occupation préférentielle des sites 2(d) par les atomes de fer, de moments magnétiques plus faibles, phénomène antagoniste expliquant l'évolution non linéaire de M_{sat} en fonction de la substitution du fer par le manganèse.

Par analogie avec le comportement magnétique de $Mn_{3-x}Fe_xSn_2$ [Mazet et collab., 2010 ; Recour et collab., 2008] nous expliquons cette évolution de M_{sat} avec x.

Dans Mn_3Sn_2 ($\sim 1,8\mu_B$/Mn), le site Mn 4(c) adopte un arrangement ferromagnétique classique alors que Mn 8(d) adopte un arrangement ferromagnétique canté. Il est probable que ce passage en arrangement de type canté (*canting*) intervienne pour le site 2(a) des alliages $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$. La diminution de M_{sat} lorsque x augmente pourrait alors s'expliquer par l'ouverture de l'angle de *canting*. Cette hypothèse doit pouvoir être confirmée par diffraction neutronique.

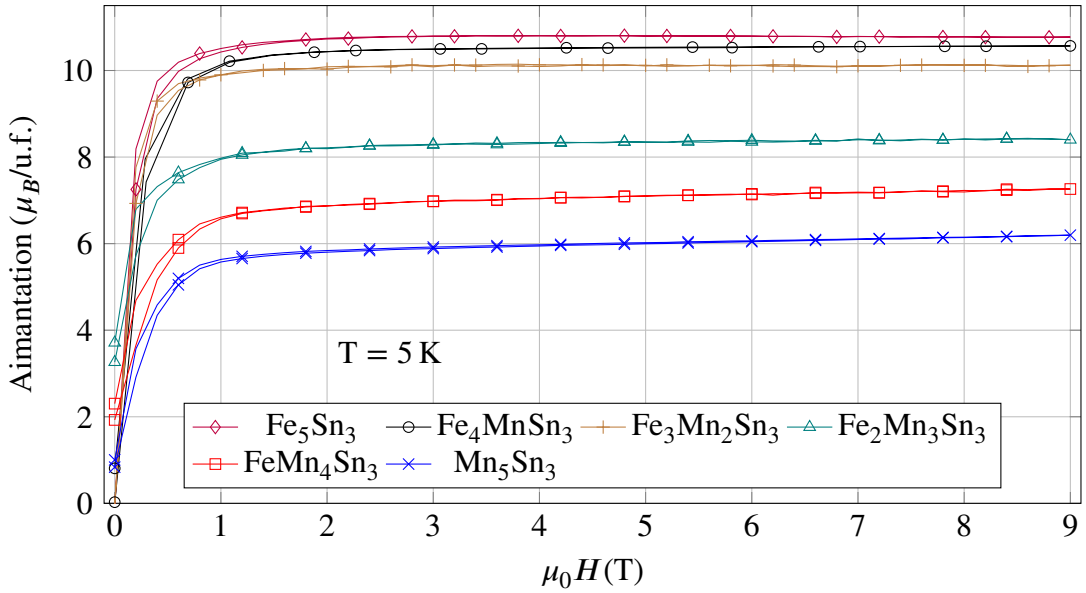


Figure 6.8 – Aimantation à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué.

Tableau 6.4 – Aimantation à saturation et températures de transition magnétique de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

	$Fe_{5-x}Mn_xSn_3$								
$x =$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
M_{sat} ($A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$)	94,8	98,5	93,0	89,2	89,2	85,0	74,3	64,2	54,8
M_{sat} (μ_B/u.f.)	10.8	11.2	10.6	10.1	10.1	9.6	8.4	7.3	6.2
	[μ_0H = 5 mT]								
T_{C1} (K)	544	488	443	390	363	347	282	190	219
T_{C2} (K)	–	–	–	–	–	303	242	–	–

Chute de l'aimantation ZFC à basse température

Sur la figure 6.9 sont tracées les courbes thermomagnétiques enregistrée sous un champ magnétique appliqué constant $\mu_0 H = 50$ mT pour $x = 2$, 3 et 5. Pour ces trois composés les mesures ont été réalisées selon les procédures ZFC (*zero field-cooled*), FCC (*field-cooled cooling*) et FCW (*field-cooled warming*).

L'absence d'hystérèse thermique (courbes FCC et FCW) confirme que les transitions magnétiques sont bien du second ordre, comme reporté par Xu et collab. [2013]. On constate que les courbes ZFC et FC (*field-cooled*) sont très nettement séparées à basse température (l'aimantation mesurée par la procédure ZFC chute). Ces mesures montrent que ce dernier comportement n'est présent que pour les compositions riches en manganèse ($x > 2,5$).

Xu et collab. [2013] ou Hagiwara et collab. [1993] expliquent ces phénomènes par une transition d'un état ferrimagnétique vers un état de type *spin glass*.

De tels comportements pour des matériaux ferromagnétiques simples peuvent être ex-

pliqués par un blocage des parois des domaines magnétiques [Griffith et collab., 1985 ; Jr. et collab., 1979]. En cohérence avec les observations de Joy et Date [2000], la chute d'aimantation ZFC intervient uniquement pour des champs magnétiques appliqués inférieurs à une valeur limite.

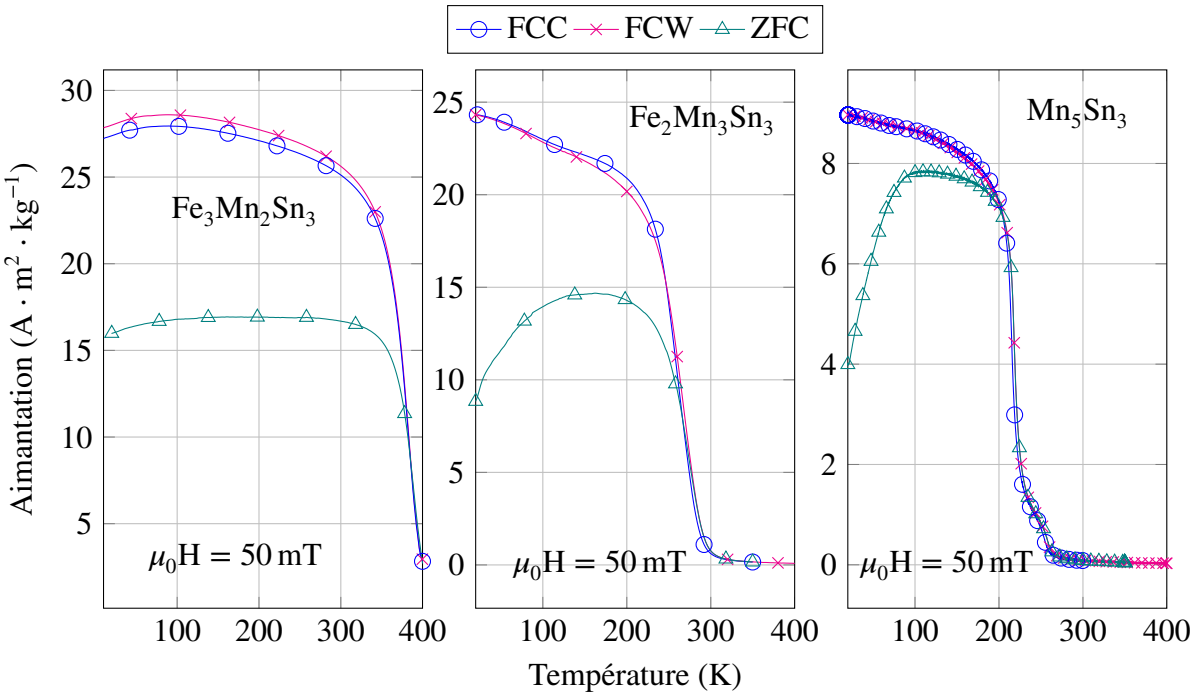


Figure 6.9 – Aimantation sous un champ magnétique appliqué constant μ_0H = 50 mT en fonction de la température pour les composés Mn_5Sn_3, $Fe_2Mn_3Sn_3$ and $Fe_3Mn_2Sn_3$. Les échantillons ont été mesurés selon les procédures FCC, FCW et ZFC.

6.2.4 Propriétés magnétocaloriques

Mesure de l'effet magnétocalorique

Nous avons mené des mesures magnétocaloriques sur les composés allant de $x = 1$ à $x = 3$. L'évolution de Δs_{isoth} en fonction de la température, pour une variation de champ magnétique $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$ est présentée sur la figure 6.10. Les pics de Δs_{isoth} des composés ayant des doubles transitions ($x = 2, 5$ and 3) sont plus étalés, pour des faibles champs, mais nous n'observons pas l'apparition de deux pics nettement distincts comme pour le composé Mn_3Sn_2 [Mazet et collab., 2006].
Les EMC de ces composés sont modérés, proches de 9 mJ · cm^{-3} · K^{-1} pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$, ce qui est une valeur habituelle pour de tels composés binaires ayant une transition magnétique du second ordre.

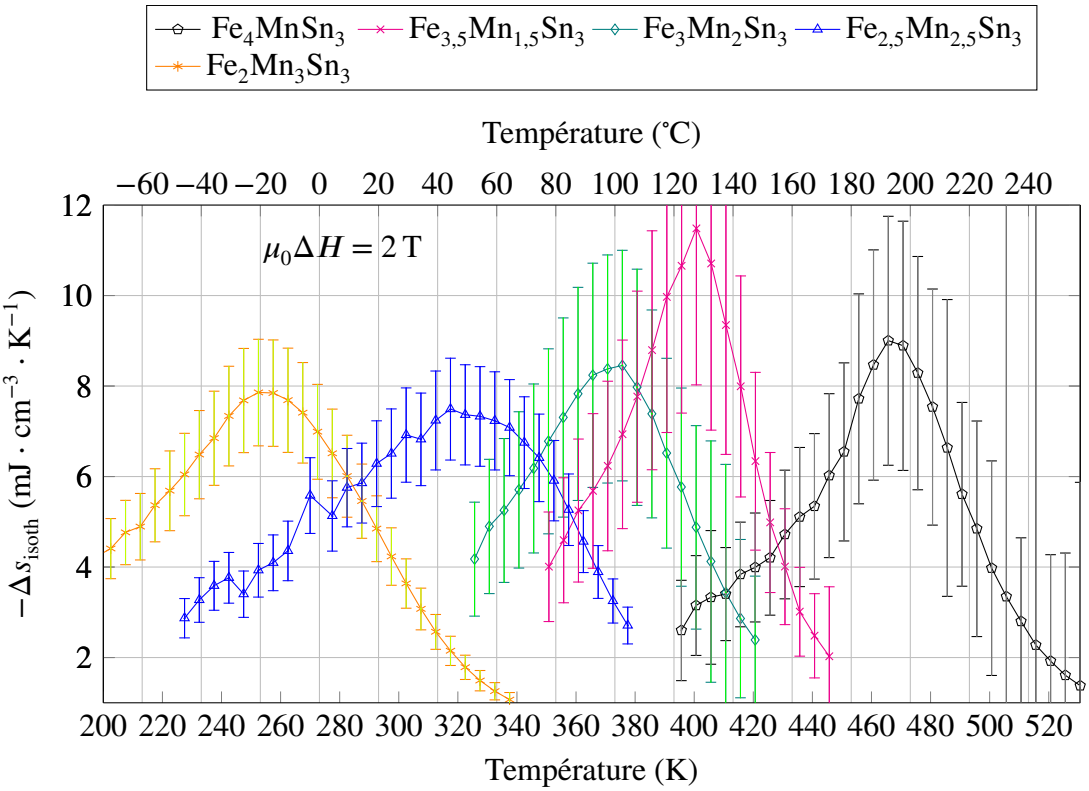


Figure 6.10 – Evolution thermique de Δs_{isoth} de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$.

Travail magnétique sur un cycle d'Ericsson

Pour caractériser les propriétés thermomagnétiques nous avons calculé, pour les alliages synthétisés, le travail magnétique récupérable lors d'un cycle idéal d'Ericsson (e_{TM}). Nous avons considéré des intervalles de température avec des ΔT de 20 K et 50 K autour de la T_C. Le tableau 6.5 présente les e_{TM} pour ces deux ΔT ainsi que $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ pour les alliages de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$. La figure 6.11 trace l'évolution de ces trois grandeurs magnétocaloriques en fonction de $\mu_0 \Delta H$, pour le composé $Fe_3Mn_2Sn_3$.

Tableau 6.5 – $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ et e_{TM} calculés pour des plages de température ±25 K et de ±10 K autour de la T_C.

	$Fe_{5-x}Mn_xSn_3$						
$x =$	1	1,5	2	2,5	3	4	5
$\mu_0 \Delta H = 2$ T							
e_{TM} 50 K (mJ · cm^{-3})	373	446	370	351	363	340	341
e_{TM} 20 K (mJ · cm^{-3})	172	213	164	159	155	158	141
$\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ (mJ · cm^{-3} · K^{-1})	9,00	11,5	8,45	7,49	7,86	8,27	8,37

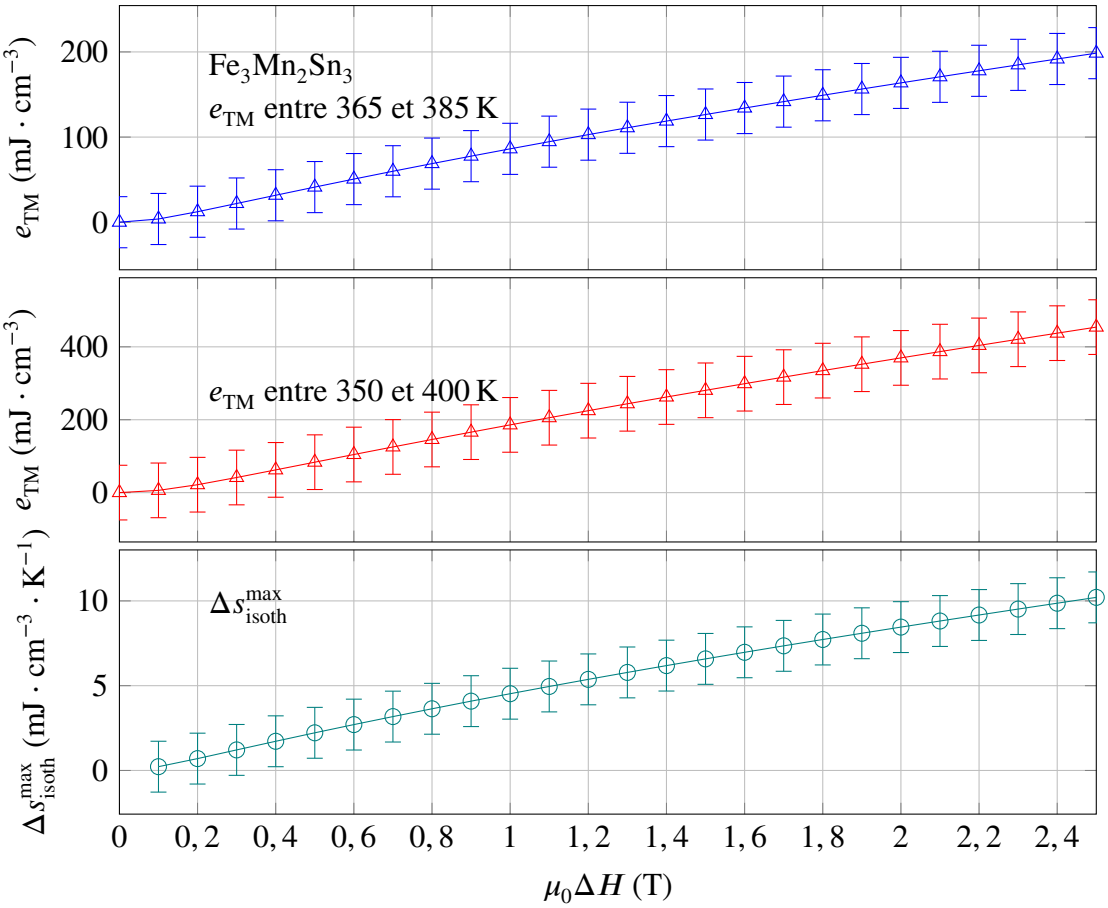


Figure 6.11 – e_{TM} autour de 375 K et ΔS_{max} du composé $Fe_3Mn_2Sn_3$ en fonction de la variation de champ appliquée (à partir d'un champ nul).

Efficacité de cycles thermodynamiques générateurs

L'étude des cycles thermodynamiques générateurs a été appliquée aux composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$, $Fe_3Mn_2Sn_3$ et $Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$, qui ont des températures de Curie dans la gamme ciblée. Des mesures de capacité thermique à pression constante ont été menées par calorimétrie (voir tableau 6.6).

Tableau 6.6 – Chaleurs spécifiques des composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$, $Fe_3Mn_2Sn_3$ et $Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$ mesurées sous champ nul, pour $T = 350$ K

Composé	$c_P\,[T = 350\,\mathrm{K}]$	
	(J · cm^{-3} · K^{-1})	(J · kg^{-1} · K^{-1})
$Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$	3,0	380
$Fe_3Mn_2Sn_3$	3,2	399
$Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$	2,9	352

Le graphique de la figure 6.12 trace le travail magnétique d'un cycle de conversion de chaleur s'étalant sur une plage de température de 20 K, pour un champ magnétique

minimum de $\mu_0 H = 0{,}05\,\mathrm{T}$. L'évolution de e_{TM} est suivie en fonction de la température médiane du cycle et de la variation de champ magnétique considérée.

L'efficacité du cycle, qui fait donc intervenir le travail thermique à fournir au matériau au cours du cycle, est présentée sur la figure 6.13. Elle est très faible, proche de 0,35 % par cycle, supposant que le champ appliqué puisse atteindre 2 T.

6.2.5 Conclusion sur la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$

Malgrès les difficultés pour déterminer la structure cristallographique des composés de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, les synthèses sont reproductibles. Elles nécessitent un recuit de deux semaines à 850 ℃.
Les T_C sont très flexibles, la substitution du fer par le manganèse permettant de l'abaisser significativement. Les composés de la série $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ sont intéressants pour la récupération de chaleur, pour x allant de 1 à $2,5$ avec des T_C allant de 320 K à 460 K (47 ℃ à 187 ℃). L'effet magnétocalorique associé présente une $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ autour de $9\,\mathrm{mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}}$ ($\sim 1{,}2\,\mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$) pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\mathrm{T}$. Toujours pour des $\mu_0 \Delta H = 2\,\mathrm{T}$, ces composés montrent des valeurs de e_{TM} autour de $390\,\mathrm{mJ \cdot cm^{-3}}$ pour $\Delta T = 50\,\mathrm{K}$ et $160\,\mathrm{mJ \cdot cm^{-3}}$ pour $\Delta T = 20\,\mathrm{K}$.
Enfin, il serait intéressant de mesurer par diffraction des neutrons à basse température les alliages riches en manganèse, pour résoudre leur structure magnétique.

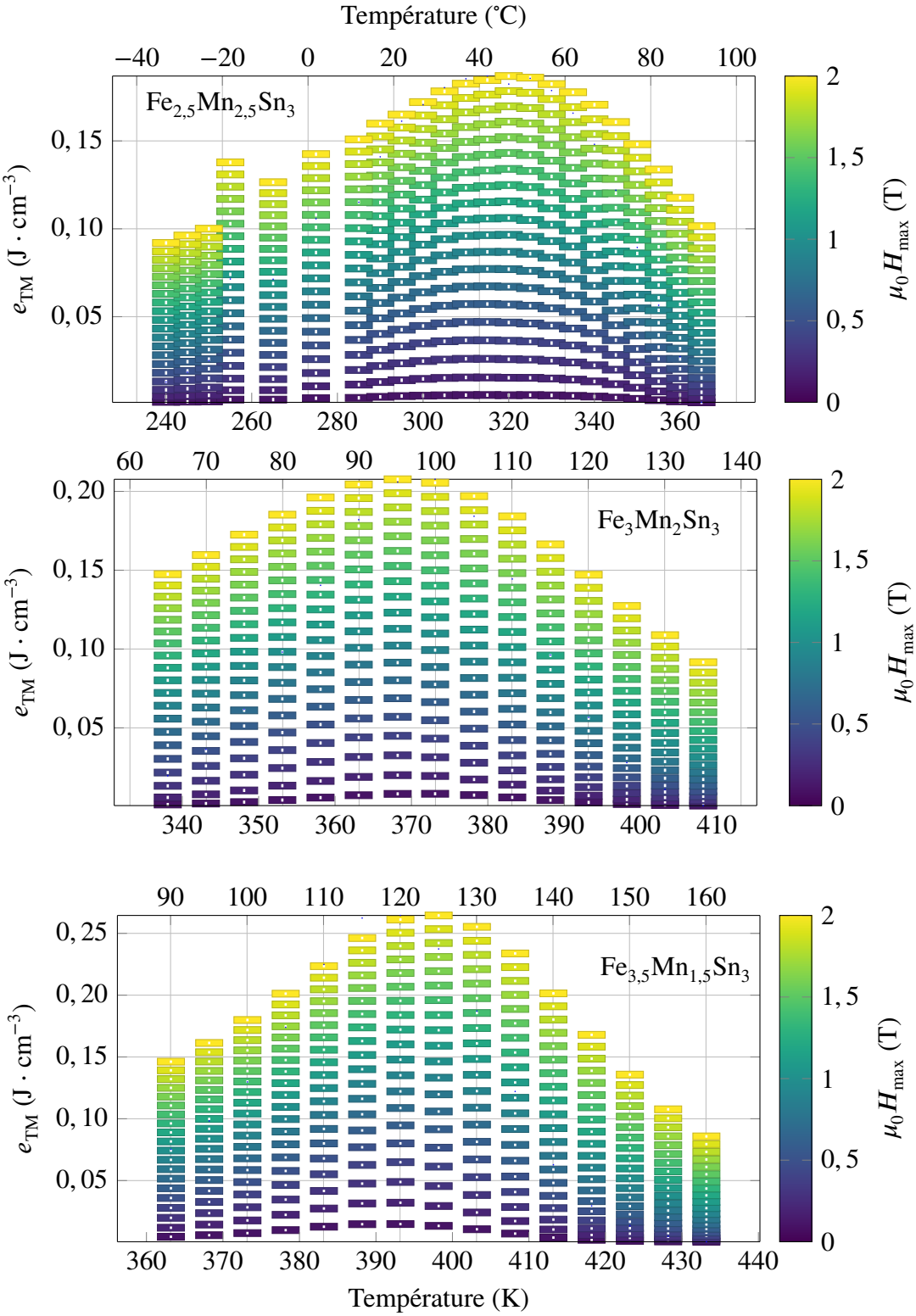


Figure 6.12 – Variation du travail magnétique en fonction de l'induction magnétique et de la température, pour les composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$, $Fe_3Mn_2Sn_3$ et $Fe_{3,5}Mn_{1,5}Sn_3$. Le travail est calculé sur un cycle thermodynamique avec $\mu_0 H_{min} = 0{,}05\,\mathrm{T}$ et T variant de $\pm 10\,\mathrm{K}$ autour de la température indiquée en abscisse.

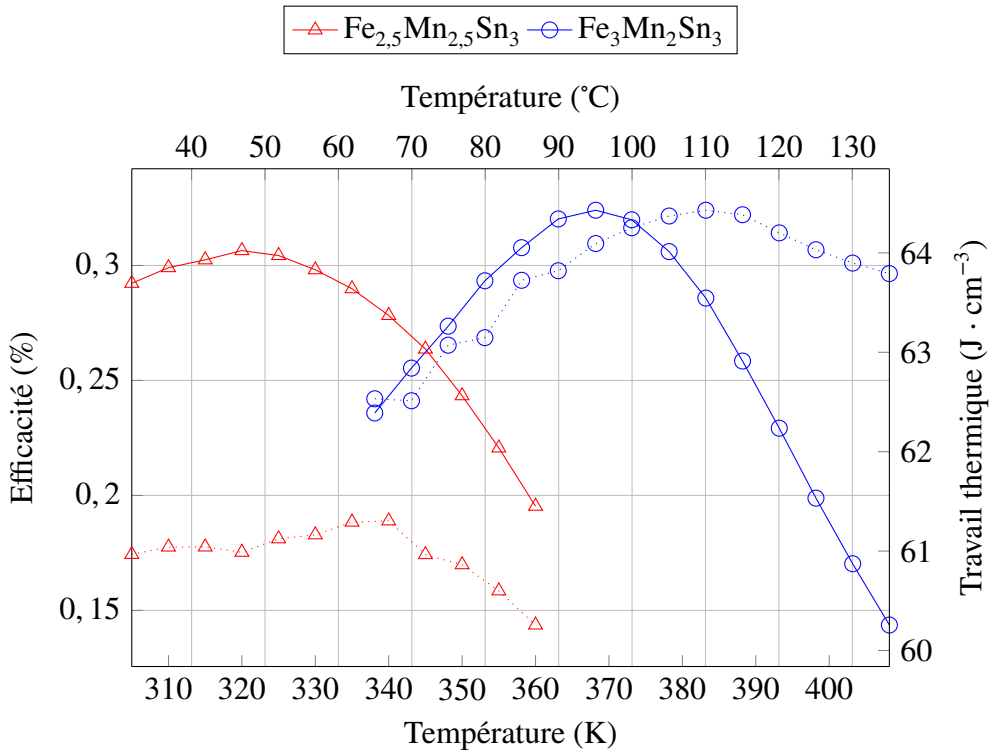


Figure 6.13 – Travail thermique (en pointillé) et efficacité d'un cycle thermomagnétique générateur (en trait plein) des composés $Fe_{2,5}Mn_{2,5}Sn_3$ et $Fe_3Mn_2Sn_3$. Le cycle correspond à des températures variant de ± 10 K autour de la température en abscisse et à des variations de champs magnétiques $\Delta\mu_0 H$, de 50 mT à 2 T.

6.3 Composé Fe_5Si_3 et ses dérivés

Le binaire Fe_5Si_3 est ferromagnétique, avec une température de Curie autour de 380 K(107 ℃) [Johnson et collab., 1968 ; Lecocq et collab., 1964]. Son principal atout est le faible coût des matières premières.

$Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ forme une solution solide, ayant une T_C décroissante avec x. Les propriétés magnétiques (diagramme de phases magnétiques) de la série $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ sont étudiées dans la publication de Candini et collab. [2004]. La substitution du fer par le manganèse diminue la T_C et modifie la structure magnétique, avec un ordre hélimagnétique et/ou antiferromagnétique qui apparaît pour les composés riches en manganèse ($x \geq 2$).

Des mesures magnétocaloriques sur certains composés de la série $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$, avec comme application visée la réfrigération magnétocalorique à température ambiante, ont été menées. La publication de Hering et collab. [2015] rapporte des mesures de Δs_{isoth} sur un mono-cristal du composé Fe_4MnSi_3, avec le champ magnétique orienté selon différents axes. L'anisotropie magnétique du cristal influence manifestement l'EMC puisqu'ils relèvent, pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$, une $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ de $2{,}7\,\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec un champ orienté selon la direction [100] et de $1{,}4\,\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec un champ orienté selon la direction [001]. Leurs mesures sur un échantillon poly-cristallin conduisent à une valeur de $\Delta s^{\text{max}}_{\text{isoth}}$ autour de $2{,}0\,\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ toujours pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$.

Pour la conversion thermomagnétique de la chaleur, seuls les composés avec $x \leq 1$ sont pertinents. Le composé Fe_4MnSi_3 présente déjà une T_C abaissée, de 300 K. Pour compléter les mesures de la série et sélectionner des matériaux, nous nous sommes penchés sur le composé Fe_5Si_3.

6.3.1 Synthèse

D'après le diagramme de la figure 6.14, le composé Fe_5Si_3 est métastable à température ambiante. Il se forme à haute température avec une plage de stabilité comprise entre 820 ℃ et 1090 ℃.

Le protocole de synthèse [3] comprend trois étapes :

— fusion dans le four HF des éléments purs sous forme de lingots, en proportion stœchiométrique.

— recuit en ampoule de silice sous atmosphère d'argon, pendant une semaine à 950 ℃.

— sortie du four et trempe à l'eau.

3. Pour plus d'informations sur les méthodes de synthèse, se référer en annexe à la section E.1

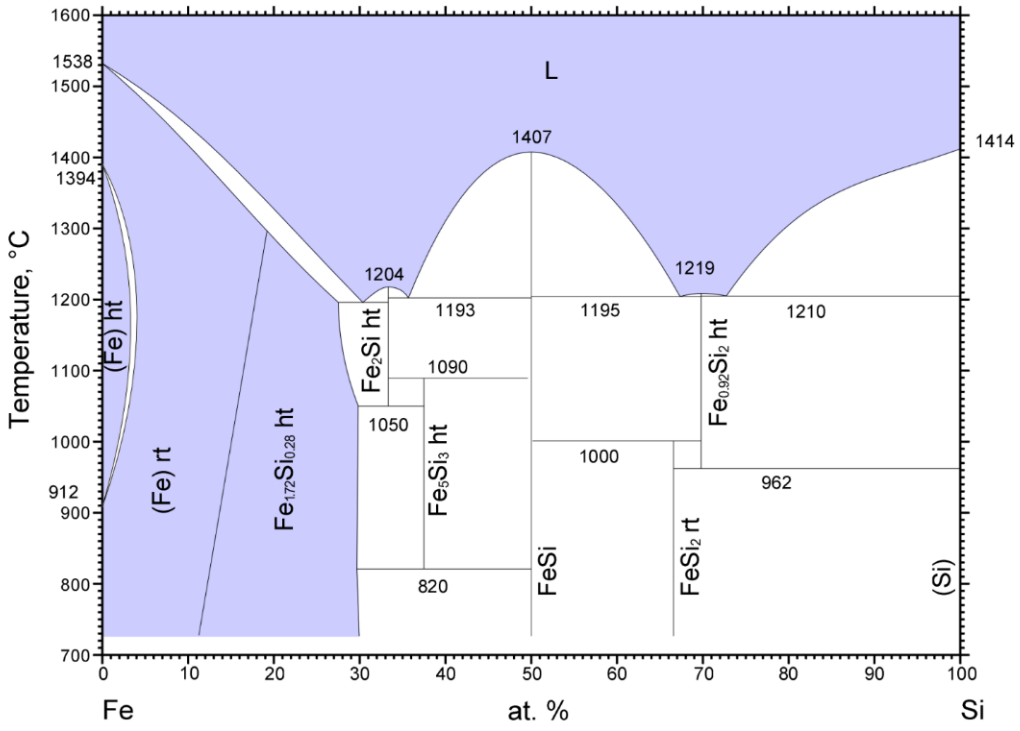


Figure 6.14 – Diagramme de phases fer-silicium [Lindholm, 1997].

6.3.2 Structure cristalline et diffraction des rayons X

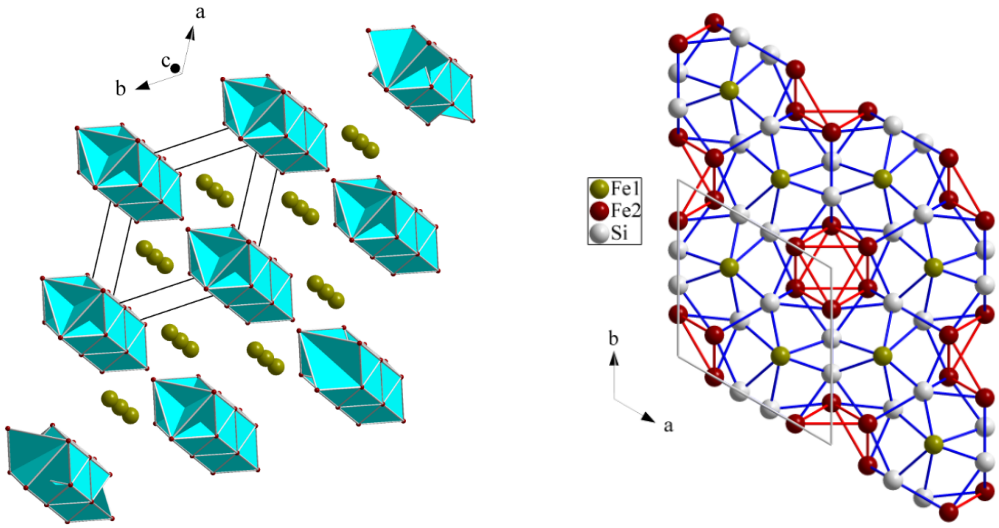
La structure cristalline du composé Fe_5Si_3, de type structural Mn_5Si_3, est décrite précisément dans la publication de Johnson et collab. [1972]. Elle est hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/mcm$ avec des atomes métalliques dans deux sites inéquivalents [Fe1 en 4(d) et Fe2 en 6(g)] (cf. tableau 6.7).

Tableau 6.7 – Coordonnées atomiques du composé Fe_5Si_3 (structure $P6_3/mcm$, type Mn_5Si_3)

Atome	Position	x	y	z
Fe2	6(*g*)	0,237	0	1/4
Si	6(*g*)	0,605	0	1/4
Fe1	4(*d*)	1/3	2/3	0

La projection de la structure sur le plan (001) fait apparaître l'environnement métalloïdique de type octaédrique de l'atome de Fe1 (CN=14). Les atomes Fe1 forment des chaînes le long de l'axe c (d(Fe-Fe) = 2,36 Å), mises en évidence sur la figure 6.15a. La coordination des atomes de Fe2 est complexe. Les atomes sont entourés d'une bipyramide trigonale fortement déformée de cinq atomes de silicium et ont deux voisins proches Fe2 (d(Fe-Fe) = 2,75 Å) dans le même plan (cf figure 6.15b), huit autres atomes de fer complètent son polyhèdre de coordination (CN=15).
On peut enfin noter que les six atomes Fe2 les plus proches forment des files d'octa-

èdres (lacune octaèdrique), partageant des faces, le long de c et centrés sur l'axe 6_3. Les atomes de silicium sont coordonnés par quatre atomes Fe1 et cinq atomes Fe2 dans un arrangement prismatique triangulaire déformé (CN=9).



(a) Visualisation des chaînes d'octaèdres Fe2 et des chaines de Fe1.

(b) Vue de la structure de Fe_5Si_3 perpendiculairement au plan (001)

Figure 6.15 – Structure cristalline du composé Fe_5Si_3

[Johnson et collab., 1972] indiquent que la série $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ est complète. Par ailleurs, la diffraction des neutrons montre que pour $x \leq 1,5$, les atomes de manganèse occupent préférentiellement le site 6(g) [Candini et collab., 2004].
La figure 6.16 correspond au diffractogramme rayons X sur poudre de l'échantillon (voir annexe E pour plus d'informations sur cette méthode et son exploitation). Le traitement du diffractogramme rayons X par la méthode de *pattern matching* montre l'absence d'autres phases. Le composé Fe_5Si_3 a été identifié et ses paramètres de maille, déterminés par la méthode Rietveld, sont rapportés tableau 6.8.

Tableau 6.8 – Comparaison entre les paramètres de maille du composé Fe_5Si_3 (structure type Mn_5Si_3), mesurés par diffraction des rayons X et relevés dans des publications

Fe_5Si_3 – Structure type Mn_5Si_3		
Ref.	mesure	Lecocq et collab. [1964]
a (Å)	6,760(1)	6,741
c (Å)	4,720(1)	4,712
V (Å^3)	186,8(1)	185,4
M_v (g · cm^{-3})	6,46	6,51

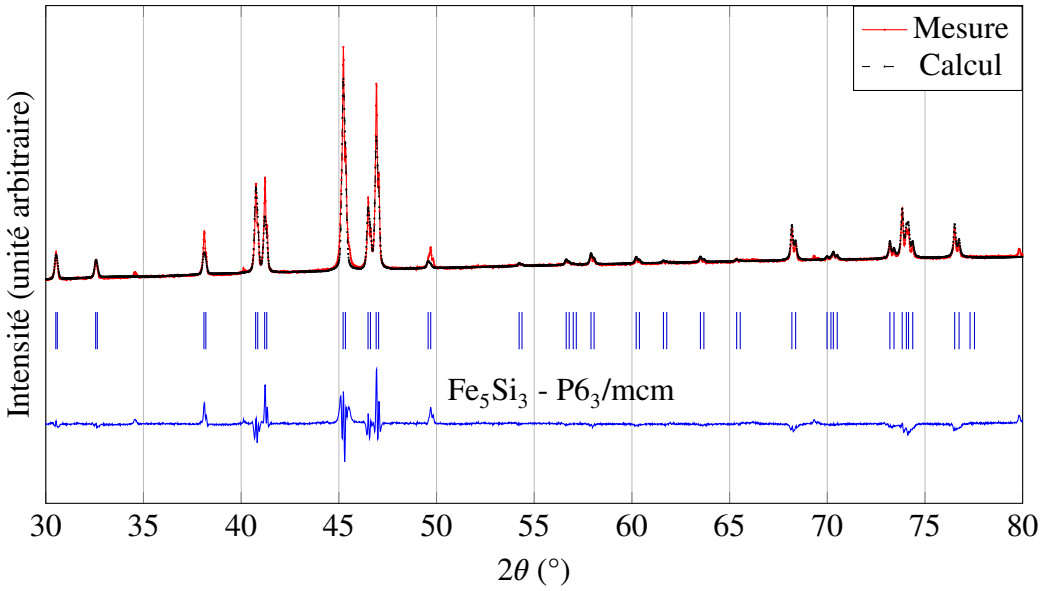


Figure 6.16 – Diffractogramme rayons X sur poudre du composé Fe_5Si_3.

6.3.3 Propriétés magnétiques

Nous avons mesuré l'aimantation de Fe_5Si_3 en fonction de la température sous champ constant (figure 6.17) et en fonction du champ magnétique appliqué à température constante (figure 6.18). Ces mesures montrent une T_C pour $\mu_0 H = 50\,\text{mT}$ d'environ 366 K (93 ˚C), et une aimantation à saturation de 6,7 μ_B par unité formulaire, soit un moment de 1,34 μ_B par atome de fer. Ce moment est faible comparé aux valeurs habituelles du moment magnétique porté par le fer dans les composés intermétalliques, plus proches de 2 μ_B.
L'aimantation à température constante (figure 6.18) est mesurée pour un champ magnétique appliqué augmentant de 0 à 9 T puis pour un retour à 0 T. Le composé présente un comportement ferromagnétique simple et réversible, avec une différence d'aimantation non significative (de l'ordre de 5 % de la valeur), visible entre les mesures lors de l'augmentation et lors de la diminution.

Johnson et collab. [1972] déduisent de la diffraction des neutrons pour $T = 5\,\text{K}$ que le moment magnétique porté par les atomes de fer dépend du site occupé. Il semble que les atomes de fer des sites 6(g) (voir tableau 6.7) portent un moment d'environ 1,55 μ_B tandis que le moment des atomes des sites 4(d) est proche de 1,05 μ_B. Ceci est cohérent avec la mesure moyenne du moment porté par les atomes de fer ($\sim 1,3\mu_B$).
Quant à la T_C relevée, elle est 10 à 15 K inférieure aux valeurs rapportées [Candini et collab., 2004 ; Johnson et collab., 1972].

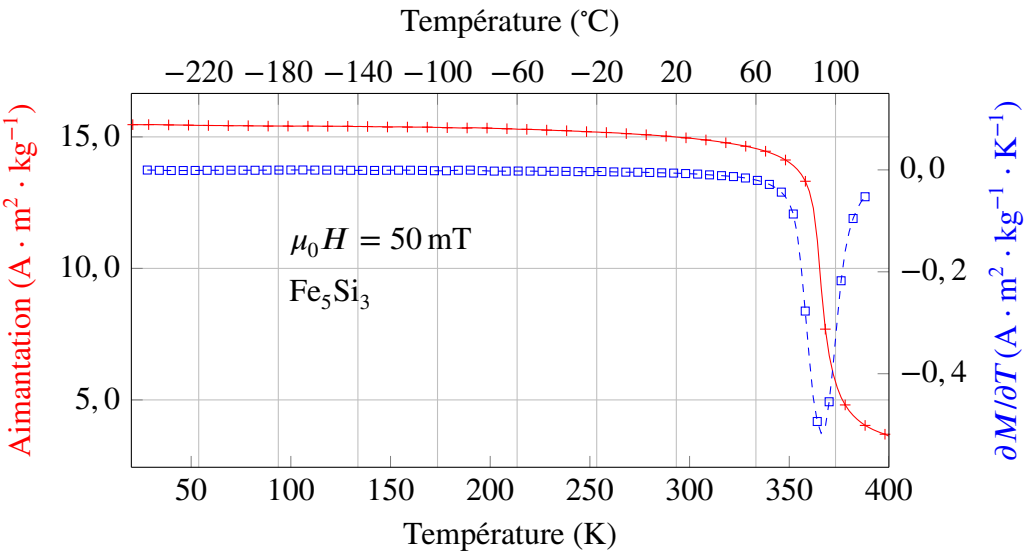


Figure 6.17 – Aimantation (courbe rouge) et dérivé de l'aimantation (courbe bleu) du composé Fe_5Si_3, en fonction de la température, sous un champ appliqué $\mu_0 H = 50\,\text{mT}$.

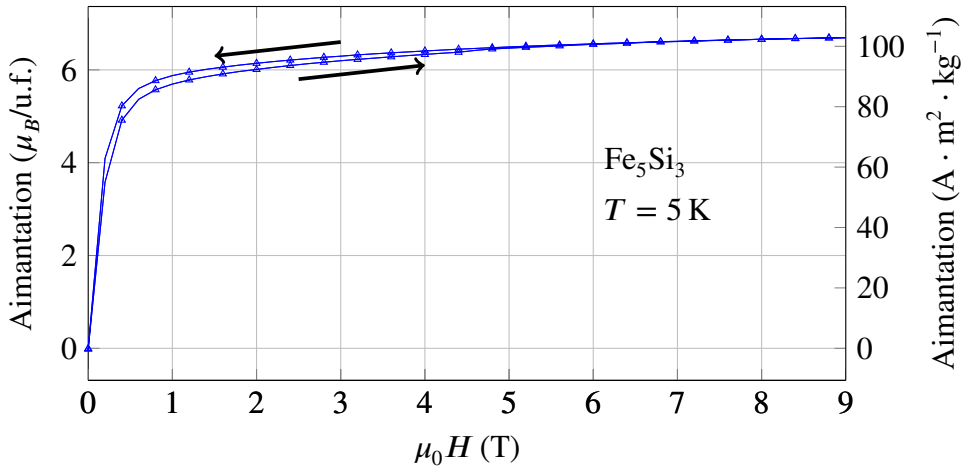
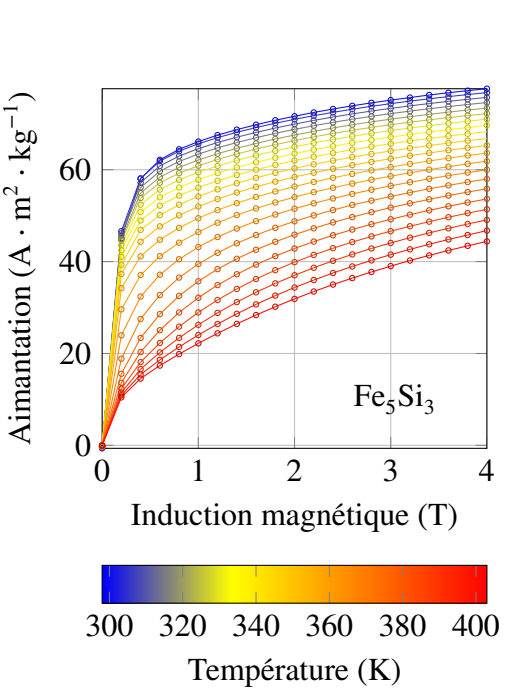


Figure 6.18 – Aimantation du composé Fe_5Si_3, en fonction du champ appliqué, sous une température de 5 K. Les flèches indiquent si la courbe correspond à l'augmentation ou à la diminution du champ magnétique.

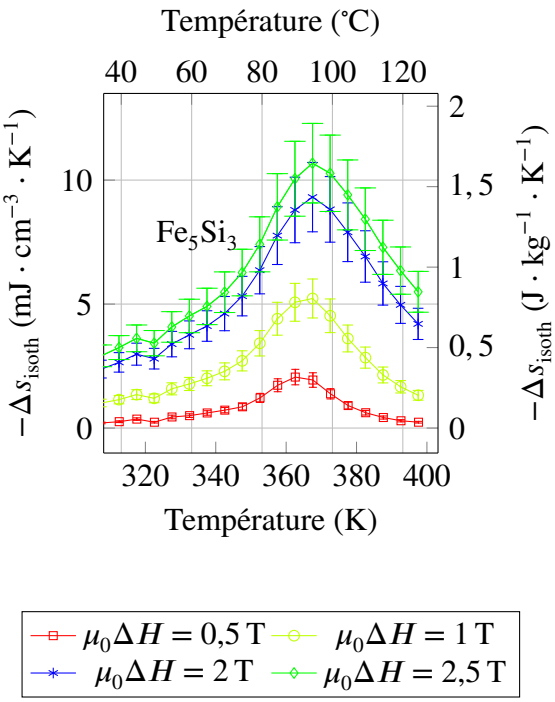
6.3.4 Propriétés magnétocaloriques

Aucune mesure magnétocalorique n'avait été menée sur la série $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ pour $x < 1$. Nous avons donc mesuré Δs_{isoth} du composé Fe_5Si_3 entre 300 et 400 K (entre 27 et 127 °C). La mesure montre que $\Delta s_{\text{isoth}}^{\max}$ vaut environ $10{,}5\,\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ (soit $1{,}5\,\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$ (figure 6.19).

Finalement, l'étude magnétocalorique complète les travaux déjà menés sur la série $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ pour $0 \leq x \leq 1$. Ces alliages ont des T_C allant de 300 K (27 °C) pour Fe_4MnSi_3 [Candini et collab., 2004], jusqu'à 366 K (93 °C) pour le composé Fe_5Si_3 que nous avons synthétisé et mesuré. De plus les $\Delta s_{\text{isoth}}^{\max}$ atteignent au moins $10\,\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ pour $\mu_0 \Delta H = 2\,\text{T}$. Ces matériaux sont donc intéressants pour l'application visée.



(a) Courbes isothermes du composé Fe_5Si_3 en fonction de H, avec T variant de 300 K à 400 K (pas de 5 K).



(b) Δs_{isoth} du composé Fe_5Si_3 en fonction de T, pour des $\mu_0 \Delta H$ constantes.

Figure 6.19 – Propriétés thermomagnétiques du composé Fe_5Si_3

6.3.5 Analyse des propriétés magnétocaloriques

Travail magnétique sur un cycle d'Ericsson

Pour caractériser les propriétés magnétocaloriques de Fe_5Si_3 et pouvoir les comparer aux autres matériaux, nous avons calculé le travail magnétique sur un cycle d'Ericsson (e_{TM}). Nous avons considéré une variation de température du cycle autour du maximum du pic d'entropie (température de 367 K). La figure 6.20 présente l'évolution de $\Delta s_{\text{isoth}}^{\text{max}}$ ainsi que e_{TM} en fonction de la variation de champ magnétique pour des ΔT de 20 K et 50 K. Ces trois grandeurs évoluent linéairement pour des variations $\mu_0 \Delta H$ supérieures à 1,5 T ($\mu_0 H_{\text{min}} = 0$ T).

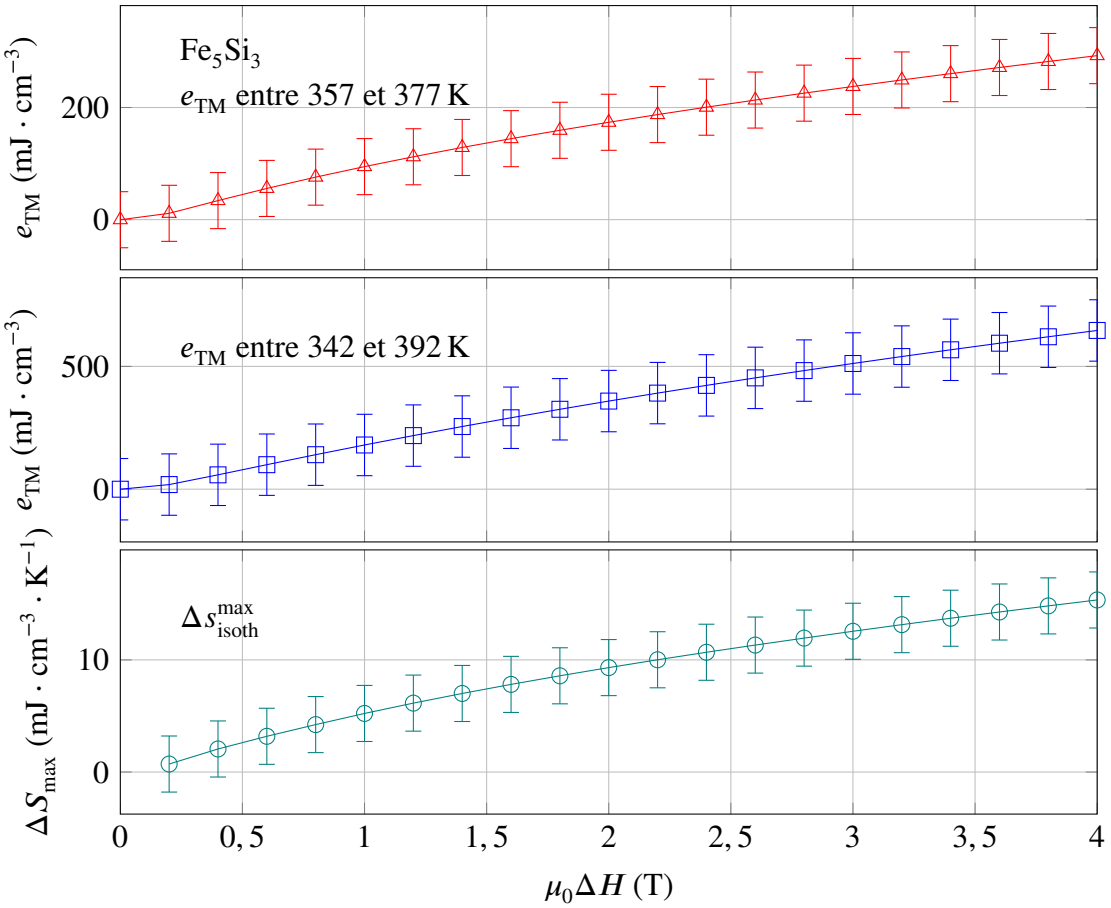


Figure 6.20 – e_{TM} autour de 367 K et ΔS_{max} du composé Fe_5Si_3, en fonction de la variation de champ appliquée (**à partir d'un champ nul**).

Efficacité des cycles thermodynamiques générateurs

Des mesures de chaleur spécifique ont été menées sur le composé Fe_5Si_3 (tableau 6.9). Comme attendu la valeur est maximale autour de la T_C.
Il serait nécessaire de suivre l'évolution de la capacité calorifique sous un champ magnétique appliqué constant, pour différents champs, mais les mesures sous champ magnétique de la chaleur spécifique sont peu évidentes, particulièrement pour des températures voisines ou supérieures à l'ambiante.
Le graphique de la figure 6.21 trace le travail magnétique (e_{TM}) d'un cycle de conver-

Tableau 6.9 – Chaleur spécifique du composé Fe_5Si_3 mesurée sous champ nul

	Fe_5Si_3	
Température	c_P $(J \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$	$(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$
$T = 340\,K$	4,0	615
$T = 370\,K$	4,3	665
$T = 400\,K$	4,2	655

sion de chaleur (cycle thermodynamique d'Ericsson) s'étalant sur une plage de température de 20 K, pour un champ magnétique minimum de $\mu_0 H = 50\,\mathrm{mT}$. L'évolution du travail est suivie en fonction de la température médiane du cycle et de la variation de champ magnétique considérée.

L'efficacité du cycle, qui fait donc intervenir le travail thermique à fournir au matériau

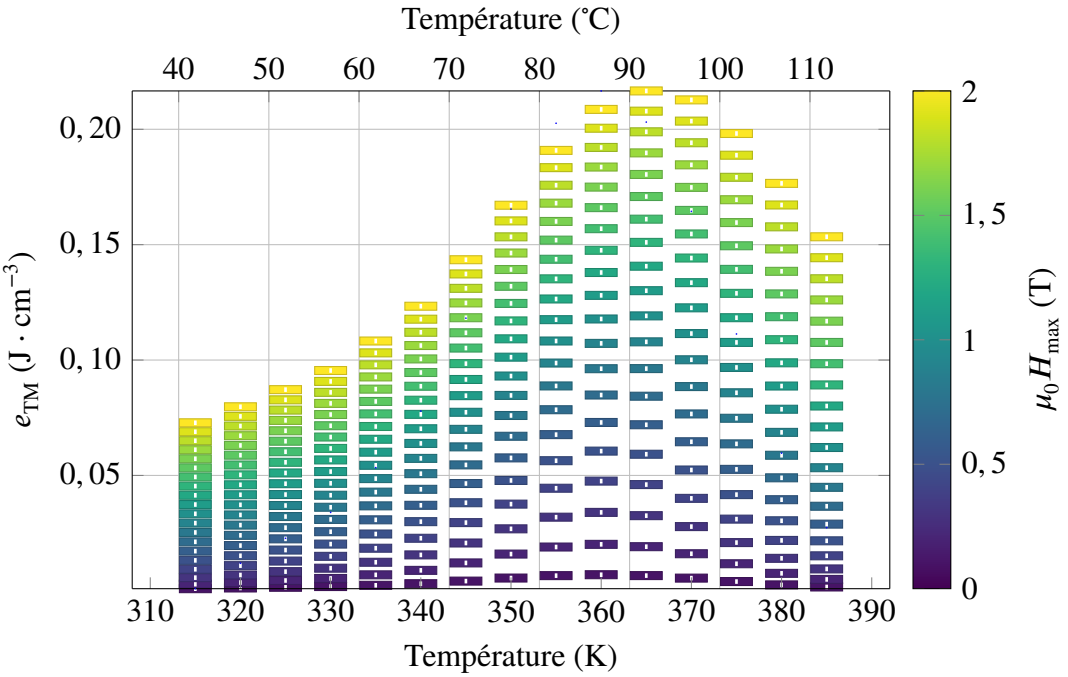


Figure 6.21 – Variation de e_{TM} en fonction de l'induction magnétique et de la température, pour le composé Fe_5Si_3. Le travail est calculé sur un cycle thermodynamique avec $\mu_0 H_{min} = 0{,}05\,\mathrm{T}$ et T variant de $\pm 10\,°\mathrm{C}$ autour de la température indiquée en abscisse.

au cours du cycle, est présentée sur la figure 6.22. Elle est proche de 0,25 % par cycle, supposant que le champ appliqué puisse atteindre 2 T.

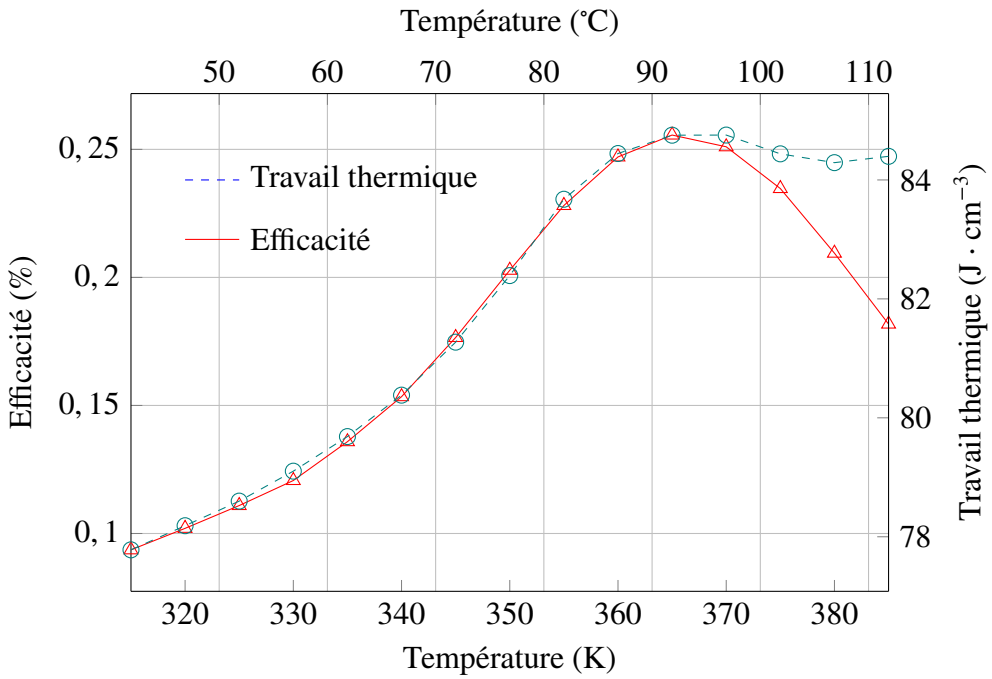


Figure 6.22 – Travail thermique et efficacité d'un cycle thermomagnétique générateur du composé Fe_5Si_3. Le cycle correspond à des températures variant de ± 10 K autour de la température en abscisse et à des champs magnétiques $\mu_0 H$ allant de 50 mT à 2 T.

6.3.6 Conclusion sur le composé Fe_5Si_3

Le composé Fe_5Si_3, exploité sur un cycle d'Ericsson avec des variations de température de ± 10 K autour de 365 K (92 °C) et des variations de champ de $\mu_0 \Delta H = 2$ T, permet d'obtenir e_{TM} autour de 200 mJ · cm^{-1}. L'efficacité de ce cycle d'Ericsson est évaluée à 0,26 %.

Nos mesures ont permis de compléter les connaissances des propriétés magnétocaloriques de cette série. Les alliages $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ sont dans notre cible de température pour $x \leq 1$.

6.4 Conclusions et perspectives

Pour pouvoir être placés dans notre démonstrateur, les composés des séries $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ doivent être synthétisés en grande quantité puis mis en forme. Ces alliages étant stable à haute température, il serait intéressant de tester une méthode de synthèse par trempe sur roue (*strip casting*). Une autre voie à explorer, toujours pour la synthèse, serait un frittage réactif à partir, soit directement de poudres de fer, de manganèse et d'étain ou de silicium, soit de poudres d'alliages Fe-Si et Mn-Si, ou Fe-Sn et Mn-Sn.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de nos composés à certaines températures. Ces valeurs, plus faibles que celles d'un composé comme Y_2Fe_{17}, améliorent l'efficacité potentielle d'un cycle thermodynamique appliqué au matériau. Il reste à évaluer la diffusivité thermique de ces alliages, ce qui n'est possible qu'après mise en forme.

Dernier point, mais pas des moindres, ces matériaux étant métastables à température ambiante, il serait nécessaire d'étudier leur vieillissement lors de cycles thermiques autour de la T_C.

6.5 Références

Candini, A., O. Moze, W. Kockelmann, J. M. Cadogan, E. Bruck et O. Tegus. 2004, «Revised magnetic phase diagram for $Fe_xMn_{5-x}Si_3$ intermetallics», *Journal of Applied Physics*, vol. 95, nº 11, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.1688219, p. 6819–6821. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/95/11/10.1063/1.1688219. 176, 178, 179, 180

Giefers, H. et M. Nicol. 2006, «High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 422, nº 1–2, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.061, p. 132 – 144, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805018104. 163

Griffith, G., F. A. Volkening et H. Claus. 1985, «Apparent spin-glass nature of an anisotropic ferromagnet», *Journal of Applied Physics*, vol. 57, nº 8, doi :10.1063/1.335106, p. 3392–3394. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.335106. 170

Hagiwara, N., M. Matoba, S. Fujii et S. Anzai. 1993, «A spin-glass-like state in the Ni_2In-type $mn_7(Sn_{1-x}Ge_x)_4$ below the ferrimagnetic state», *physica status solidi (b)*, vol. 176, nº 2, p. K71–K74. 169

Hering, P., K. Friese, J. Voigt, J. Persson, N. Aliouane, A. Grzechnik, A. Senyshyn et T. Brückel. 2015, «Structure, magnetism, and the magnetocaloric effect of $MnFe_4Si_3$ single crystals and powder samples», *Chemistry of Materials*, vol. 27, nº 20, doi : 10.1021/acs.chemmater.5b03123, p. 7128–7136. URL http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03123. 176

Johnson, C., J. Forsyth, G. Lander et P. Brown. 1968, «Magnetic moments and hyperfine interactions in carbon-stabilized Fe_5Si_3», *Journal of Applied Physics*, vol. 39, nº 2, p. 465–465. 176

Johnson, V., J. Weiher, C. Frederick et D. Rogers. 1972, «Magnetic and mössbauer effect studies of Mn_5Si_3 :Fe_5Si_3 solid solutions», *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 4, nº 2, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(72)90122-3, p. 311 – 323, ISSN 0022-4596. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459672901223. 177, 178, 179

Joy, P. et S. Date. 2000, «Comparison of the zero-field-cooled magnetization behavior of some ferromagnetic and ferrimagnetic systems», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 218, nº 2–3, doi :http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00405-4, p. 229 – 237, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885300004054. 170

Jr., D. W. C., C. J. Tranchita et H. Claus. 1979, «Transition from ferromagnetism to spin glass ordering», *Journal of Applied Physics*, vol. 50, nº B11, doi :10.1063/1.326942, p. 7318–7323. URL http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.326942. 170

Lecocq, Y., P. Lecocq et A. Michel. 1964, «Etude magnetique et structurale de Fe_5Si_3», *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, vol. 258, nº 23, p. 5655. 176, 178

Lindholm, M. 1997, «A thermodynamic description of the fe-cr-si system with emphasis on the equilibria of the sigma (σ) phase», *Journal of phase equilibria*, vol. 18, nº 5, p. 432. 177

Mazet, T., H. Ihou-Mouko et B. Malaman. 2006, «Mn3sn2 : A promising material for magnetic refrigeration», *Applied Physics Letters*, vol. 89, nº 2, doi :10.1063/1.2220541, p. 022 503. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.2220541. 167, 170

Mazet, T., Q. Recour et B. Malaman. 2010, «Neutron diffraction and ^{119}Sn mössbauer spectroscopy study of mn_3sn_2», *Phys. Rev. B*, vol. 81, doi :10.1103/PhysRevB.81.174427, p. 174 427. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.174427. 167, 168

Murthy, N. S., R. Begum, B. Srinivasan et M. Murthy. 1965, «Atomic and magnetic structure of $Mn_{1.74}Sn$», *Physics Letters*, vol. 15, nº 3, p. 225–227. 159

Okamoto, H. 1991, «Fe-sn (iron-tin)», *Binary Alloy Phase Diagram*. 161

Okamoto, H. 1999, «Mn-sn (manganese-tin)», *Journal of phase equilibria*, vol. 20, nº 5, p. 542–542. 161

Recour, Q., T. Mazet et B. Malaman. 2008, «Magnetic and magnetocaloric properties of mn3- xfexsn2 ($0.1 \leqslant x \leqslant 0.9$)», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, nº 18, p. 185 002. 168

Sales, B. C., B. Saparov, M. A. McGuire, D. J. Singh et D. S. Parker. 2014, «Ferromagnetism of fe3sn and alloys», *Scientific Reports*, vol. 4, doi :10.1038/srep07024, ISSN 2045-2322. 163, 168

Shiraishi, H., T. Hori, N. Ohkubo et K. Ohoyama. 2004, «Magnetic and neutron diffraction study on Ni_2In type $(Mn_{1-x}Fe_x)_{65}Sn_{35}$», *physica status solidi (c)*, vol. 1, nº 12, p. 3660–3663. 159

Stange, M., H. Fjellvåg, S. Furuseth et B. Hauback. 1997, «Crystal structure and phase relations for Mn_3Sn_2 and non-stoichiometric $Mn_{2-x}Sn$», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 259, nº 1, doi :http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00050-9, p.

140 – 144, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897000509. 159

Trumpy, G., E. Both, C. Djéga-Mariadassou et P. Lecocq. 1970, «Mössbauer-Effect studies of Iron-Tin alloys», *Physical Review B*, doi :10.1103/PhysRevB.2.3477. 162, 163, 168

Xu, J. H., X. M. Liu, Y. H. Xia, W. Y. Yang, H. L. Du, J. B. Yang, Y. Zhang et Y. C. Yang. 2013, «Magnetic properties and magnetocaloric effect of $(Mn_{1-x}Fe_x)_5sn_3$ (x=0–0.5) compounds», *Journal of Applied Physics*, vol. 113, nº 17, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4798308. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/17/10.1063/1.4798308. 162, 167, 168, 169

Yasukōchi, K., K. Kanematsu et T. Ohoyama. 1961, «Magnetic properties of intermetallic compounds in manganese-tin system : $Mn_{3.67}Sn$, $Mn_{1.77}Sn$, and $MnSn_2$», *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 16, nº 6, p. 1123–1130. 163

Yelsukov, E., E. Voronina, G. Konygin, V. Barinov, S. Godovikov, G. Dorofeev et A. Zagainov. 1997, «Structure and magnetic properties of $Fe_{100-x}Sn_x$ ($3.2 < x < 62$) alloys obtained by mechanical milling», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 166, nº 3, doi :http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00537-9, p. 334 – 348, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885396005379. 160

Chapitre 7

Modèles et réalisation du démonstrateur

Sommaire

7.1 Introduction 190
7.2 Sollicitation thermique sinusoïdale 191
7.2.1 Paramètres et équations du modèle 191
7.2.2 Résultats 193
7.3 Sollicitation thermique échelon 196
7.3.1 Paramètres et équations du modèle 196
7.3.2 Résultats 197
7.4 Modèle simplifié d'une roue de Curie 199
7.4.1 Modèle schématique 199
7.4.2 Calcul de la force d'attraction 200
7.4.3 Résultats du modèle 202
7.5 Démonstrateur : récupération thermomagnétique de la chaleur . 208
7.6 Conclusion 211
7.7 Références 212

7.1 Introduction

Ce chapitre traite des travaux de modélisation menés pour une meilleure compréhension des systèmes de récupération thermomagnétique de la chaleur et pour la réalisation d'un démonstrateur. Ces travaux ne sont pas en lien direct avec la synthèse et la mise en forme des matériaux magnétocaloriques, mais ils représentent une aide à la sélection, pour guider de futurs travaux de recherche. De plus, le démonstrateur était l'un des objectifs principaux du projet global dans lequel s'inscrivaient ces travaux de recherches sur les matériaux.

Ce chapitre présente d'abord les travaux de simulations analytiques et numériques, aussi bien thermiques que magnétiques. Ils ont permis d'identifier les conceptions les plus favorables du démonstrateur avec les matériaux synthétisés et mis en forme au cours de cette thèse. Le démonstrateur est présenté succinctement.

Peu de travaux s'intéressent au fonctionnement d'un système de récupération de chaleur par effet magnétocalorique. Deux principaux types de système de conversion thermomagnétique de la chaleur existent, le système dynamique ou le système stationnaire. Nous en avons décrit les principes dans le chapitre introductif (voir section 1.2.2). Le démonstrateur que nous avons développé reprend le principe de la roue du Curie, nos simulations visent donc à évaluer les profils de température et de force magnétique s'exerçant sur le matériau. Les modèles thermiques, réalisés avec l'aide du LEMTA (A. Kheiri et D. Maillet), peuvent tout aussi bien s'adapter au cas d'un matériau immobile et d'une source de chaleur variable qu'à une source de chaleur immobile et constante et un matériau mobile. Dans la littérature la réponse thermique du matériau magnétocalorique n'est pas le point principal traité, c'est avant tout une donnée d'entrée. On retrouve les réponses thermiques à une enchainement de sollicitations échelons dans les travaux de Karle [2001] ou Post et collab. [2013].
Les premières simulations des systèmes thermomagnétiques remontent au travail théorique de Brillouin et Iskenderian [1948]. Solomon [1991] calcule par un modèle numérique le travail magnétique récupérable sur des cycles idéaux, ce que nous avons réalisé par la mesure et présenté dans les chapitres précédents. Décrire par un modèle le principe de la roue de Curie est un peu plus complexe, il est nécessaire de coupler les réponses thermique et magnétique du matériau. Les articles de Alves et collab. [2014] et de Karle [2001] proposent des simulations permettant le calcul des forces magnétiques. Dans ces deux études, une roue de Curie exploitant l'énergie solaire est considérée. Les propriétés thermomagnétiques des matériaux sont approximées par des modélisations : Karle [2001] utilise les données d'un alliage de ferronickel et Alves et collab. [2014] les données du gadolinium. Le MMC est considéré continu et l'équation de la chaleur est résolue dans le matériau par la méthode des différences finies. Les conclusions de ces

deux articles condamnent les conceptions qu'ils ont simulées, notamment à cause des vitesses de rotation très faibles (0,4 mm $\cdot$ s^{-1} pour Karle [2001] et 0,2 tour par minute pour Karle [2001]).
Il faut souligner que l'analyse des systèmes thermomagnétiques est souvent réalisée par des méthodes numériques, sur des logiciels de simulation par éléments finis [Egolf et collab., 2009]. Nos simulations sont principalement analytiques.

7.2 Sollicitation thermique sinusoïdale

θ	Température relative dans le matériau (dépendant du temps et de la position)	℃
a	Diffusivité thermique du matériau	$m^2 \cdot s^{-1}$
λ	Conductivité thermique du matériau	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
ω	Pulsation de la sollicitation thermique	s^{-1}
h	Coefficient de convection fluide/matériau	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
L	Demi-épaisseur du matériau magnétocalorique	mm
A	Amplitude de la sollicitation thermique	℃

Tableau 7.1 – Glossaire

7.2.1 Paramètres et équations du modèle

Le MMC est modélisé par une lamelle d'épaisseur $2L$. Il subit des sollicitations thermiques sur ses deux faces, comme illustré sur le schéma de la figure 7.1. L'épaisseur du MMC étant petite devant sa longueur, le système est invariant par translation selon le vecteur $\vec{e}_x$.

Dans un système de récupération thermomagnétique de chaleur, le MMC est soumis un grand nombre de fois à un cycle thermique. De façon similaire aux études thermiques des moteurs, nous proposons d'approximer les sollicitations thermiques par des sinusoïdes non déphasées : $\theta_f(t) = A.\sin(\omega t)$, où ω et A correspondent respectivement à la pulsation et à l'amplitude de température du flux thermique. ω est dépendante de la géométrie du système thermomagnétique et A est la différence entre la température du flux chaud et du flux froid.
Pour une variation maximale de l'aimantation du MMC, il convient de centrer la sollicitation thermique sur une valeur moyenne égale à la T_C du matériau. Nous travaillerons par la suite avec θ_f, la température relative du flux thermique, c'est à dire : $\theta_f(t) = T_f(t) - T_C$, avec T_f la température du fluide caloporteur.

Nous supposons un échange de chaleur par convection, avec un coefficient de convection h supposé constant sur les deux faces du matériau.

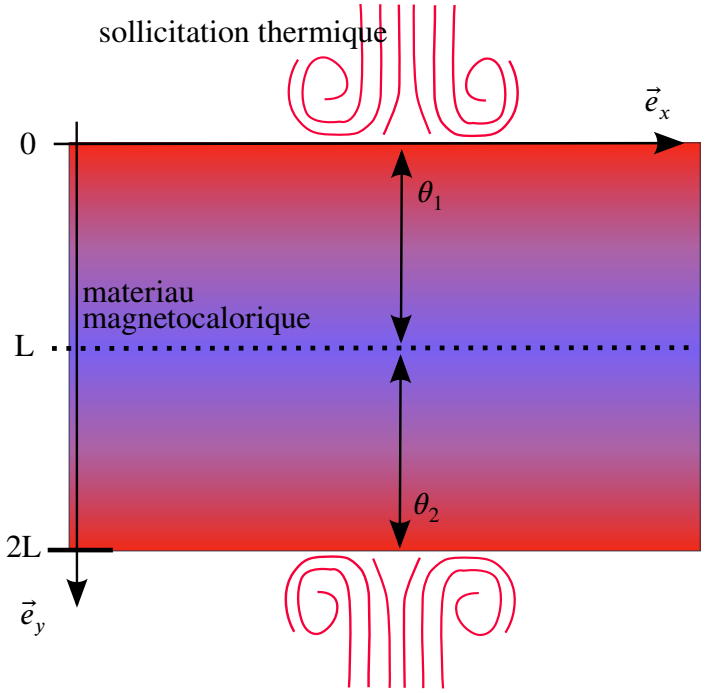


Figure 7.1 – Schéma du modèle avec des sollicitations thermiques identiques sur chacune des deux faces

L'hypothèse importante du modèle est que le transfert de chaleur ne se produit que perpendiculairement à la surface du matériau (selon l'axe z). Cette première est justifiée par les dimensions du matériau permettant de négliger les effets de bord.

Un bilan thermique au niveau des surfaces du matériau assure l'égalité entre le flux thermique dû au fluide ($\phi_{\text{entrée}} = h.(T_f - T_{materiau})$) et le flux thermique de conduction dans le matériau ($\phi_{\text{sortie}} = -\lambda.\vec{\nabla}T$ avec λ la conductivité thermique du matériau). D'après la géométrie simplifiée, cet équilibre des flux de convection et de conduction aboutit, aux surfaces du matériau (correspondant à $y = 0$ et $y = 2L$), à l'équation :

$$-\lambda \left(\frac{\partial \theta(t,y)}{\partial y} \right)_{\text{surfaces}} = h.[\theta_f - \theta_{\text{mmc}}(t, \text{surfaces})] \tag{7.1}$$

Où a est la diffusivité thermique du matériau.
Le matériau est donc sur ses surfaces à une température imposée par la convection du flux thermique. La fonction θ_{mmc} correspond à la température du matériau à l'instant t et à la profondeur y dans le matériau.

L'équation de diffusion de la chaleur dans le matériau donne selon la direction $\vec{e}_y$:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

Avec l'application de la contrainte thermique sinusoïdale aux deux faces du MMC, il

en ressort les conditions suivantes, issues de l'équilibre des flux thermiques projetés sur l'axe z :

$$\begin{cases} -\lambda \left(\frac{\partial \theta(t,y)}{\partial y} \right)_{y=0} = h.[\theta_f - \theta(0,t)] \\ \\ \lambda \left(\frac{\partial \theta(t,y)}{\partial y} \right)_{y=2L} = h.[\theta_f - \theta(2L,t)] \end{cases} \tag{7.2}$$

L'inversion de signe entre les deux équations s'explique par l'inversion de la direction du vecteur surface entre la face supérieure et la face inférieure.
La résolution mathématique est présentée en annexe (voir section F.3.2). La température est une somme de quatre termes sinusoïdaux, ayant des coefficients sous forme de fonctions exponentielles dépendant de la profondeur y et de l'épaisseur L :

$$\begin{aligned} \theta(t,y) = \quad & \Omega.M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(4L-y)}.\sin\left(\omega t - (\Phi_1 + \sqrt{\frac{\omega}{2a}}y)\right) \\ & +\Omega.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y)}.\sin\left(\omega t - (\Phi_2 - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y)\right) \\ & +\Omega.M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L+y)}.\sin\left(\omega t - (\Phi_1 + \sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y))\right) \\ & +\Omega.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y}.\sin\left(\omega t - (\Phi_2 - \sqrt{\frac{\omega}{2a}}y)\right) \end{aligned} \tag{7.3}$$

avec

$$\Omega = \frac{A.M_1.M_2}{{M_2}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L} + {M_1}^2 + 2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1 - \Phi_2 + \sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}$$

$$\frac{1}{M_1} = \sqrt{1 - 2\sqrt{\beta} + 2\beta}; \quad \Phi_1 = \arctan\left(\frac{1}{1-\frac{1}{\sqrt{\beta}}}\right)$$

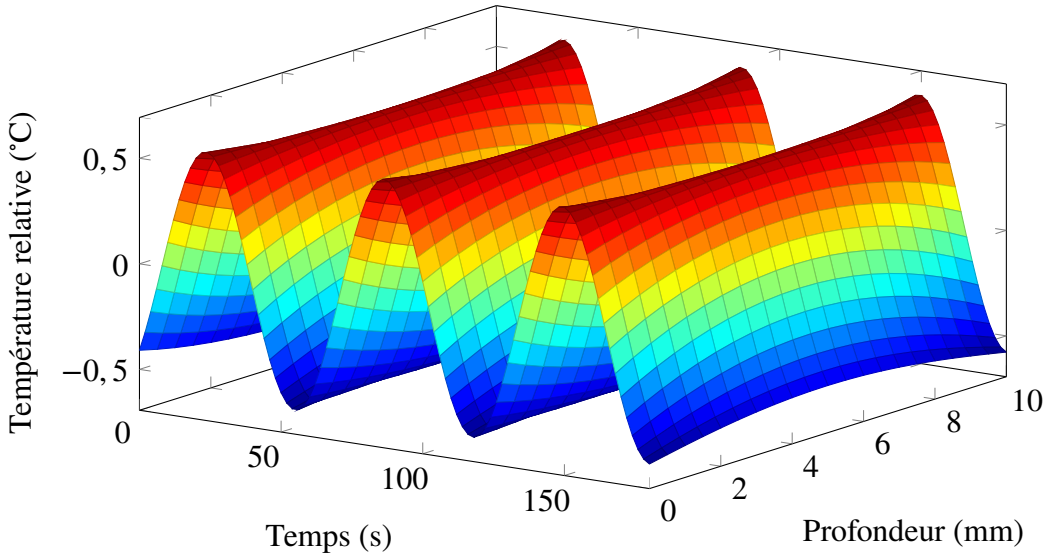
$$\frac{1}{M_2} = \sqrt{1 + 2\sqrt{\beta} + 2\beta}; \quad \Phi_2 = \arctan\left(\frac{1}{\frac{1}{\sqrt{\beta}}+1}\right)$$

$$\beta = \frac{\omega}{2a}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^2$$

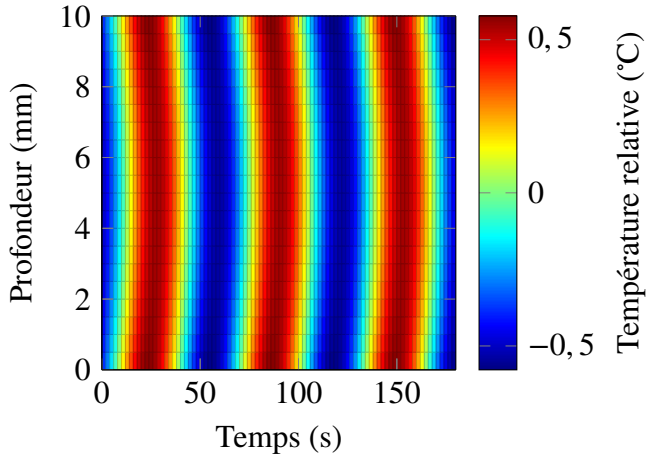
7.2.2 Résultats

Les figures 7.2 et 7.3 représentent les profils thermiques dans une lamelle de matériau suite à une sollicitation thermique sur les deux faces. Les paramètres à ajuster sont la diffusivité a, la conductivité λ et la profondeur du matériau, ainsi que le coefficient macroscopique rendant compte des échanges thermiques (coefficient de convection h) et la température maximale des sollicitations thermiques (l'amplitude A). Le but des systèmes de récupération de chaleur est bien évidemment d'obtenir une variation maximale de température dans le matériau, en un temps le plus court possible.

Les conductivité et diffusivité thermiques choisies sont celles mesurées sur les composés Y_2Fe_{17} mis en forme. Les tendances montrent que le choix technique de l'air



(a) Lamelle de MMC de 10 mm d'épaisseur. Caractéristiques de la simulation : propriétés du matériau : $a = 2{,}86 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ et $\lambda = 9\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; propriétés de la sollicitation thermique : $h = 10\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$, $\omega = 0{,}1\,\mathrm{s^{-1}}$ et $A = 100\,°\mathrm{C}$.

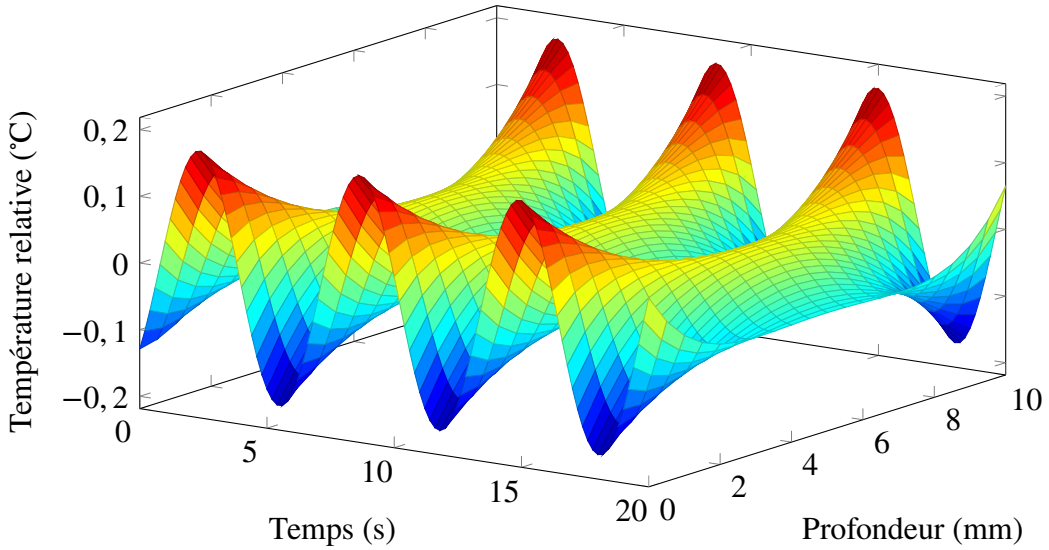


(b)

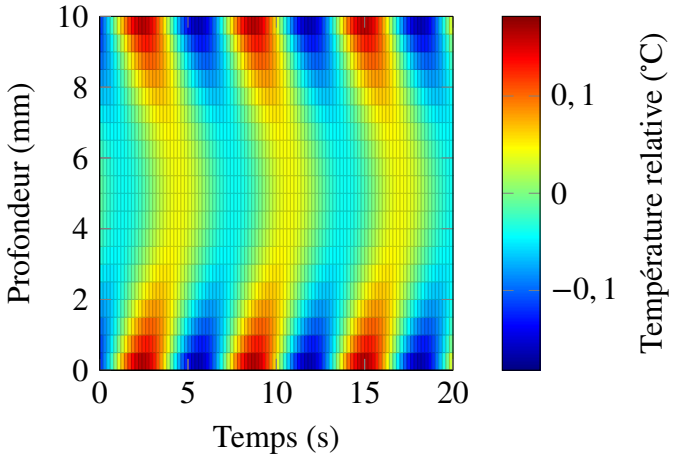
Figure 7.2 – Évolution de la température du MMC lors de sollicitations thermiques aux deux faces d'une lamelle.

comme fluide vecteur de chaleur n'est pas approprié. La variation de température est très limitée avec les coefficients de convections usuellement atteint avec l'air ($h \approx 10\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$). L'utilisation de l'eau permettrait d'augmenter le coefficient de convection (h dans la gamme 100-500 $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$) et donc les températures atteignables.

Un retard de phase de l'onde thermique dans le matériau apparait pour des coefficients d'échanges élevés et des épaisseurs importantes de matériau. Ce retard, gênant pour le bon fonctionnement du système de récupération de chaleur, est souligné par le profil thermique tracé sur la figure 7.3. Une grande partie du matériau (en profondeur particulièrement) sera froid lorsque la surface est chaude et vice-versas. L'amélioration du coefficient de convection peut être envisagée en changeant le fluide caloporteur ou



(a) Lamelle de MMC de 10 mm d'épaisseur. Caractéristiques de la simulation : propriétés du matériau : $a = 2{,}86 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ et $\lambda = 9\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; propriétés de la sollicitation thermique : $h = 10\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$, $\omega = 1\,\mathrm{s^{-1}}$ et $A = 100\,°\mathrm{C}$.



(b) Vue de dessus

Figure 7.3 – Évolution de la température du MMC lors de sollicitations thermiques aux deux faces d'une lamelle.

en forcant plus encore la convection. La mise en forme a un rôle à jouer pour maximiser la surface d'échange thermique et limiter le volume de « masse inutile ». Des lamelles fines forment par exemple une géométrie intéressante.
Le modèle thermique ci-dessus permet de déterminer les épaisseurs critiques de MMC en fonction des propriétés du matériau et des paramètres de sollicitation.

Dans le but d'expliquer le mouvement d'une roue de Curie, ce modèle ne décrit pas le régime transitoire, c'est à dire la mise en rotation de la roue. Cette phase est pourtant critique. Le choix a donc été fait de réaliser des modélisations en considérant d'autres formes de sollicitations thermiques.

7.3 Sollicitation thermique échelon

θ	Température relative dans le matériau	℃
θ_{chaud}	Température relative de l'échelon thermique/ température du fluide chaud	℃
a	Diffusivité thermique du matériau	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
λ	Conductivité thermique du matériau	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
h	Coefficient de convection fluide/matériau	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
L	Demi-épaisseur du matériau magnétocalorique	mm

Tableau 7.2 – Glossaire

7.3.1 Paramètres et équations du modèle

La modélisation précédente ne rend compte que du régime permanent établi de la sollicitation thermique. Le MMC est supposé avoir une température égale à T_C en $t = 0$, ce qui pourrait s'apparenter à une roue de Curie déjà en mouvement, avec une pulsation de ω (correspondant à la pulsation de la sollicitation thermique sinusoïdale). Le but est désormais de s'intéresser à l'initiation du mouvement de la roue.

Dans l'optique de modéliser la sollicitation thermique du MMC en périphérie de la roue de Curie, une sollicitation thermique brutale est maintenant considérée (fonction échelon), le matériau partant d'une température uniforme T_0.
La géométrie du modèle n'a pas changé. Nous considérons toujours une lamelle d'épaisseur $2L$, sollicitée aux deux faces.
Une nouvelle fois le système est considéré comme invariant par translation selon le vecteur $\vec{e}_x$. Ainsi nous pouvons conserver l'équation de la chaleur utilisée précédemment.

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial \theta}{\partial t}$$

les conditions aux limites restent les mêmes, seule la forme de la sollicitation, qui était sinusoïdale, change en une sollicitation échelon (constante à partir de $t = 0$, nulle avant). Pour la résolution thermique il est intéressant d'employer la même méthode que dans la partie 7.2. Ainsi le matériau est modélisé sous la forme d'une face subissant une sollicitation échelon et d'une seconde face adiabatique (correspondant au centre de la lamelle, voir figure 7.1).

$$\begin{cases} -\lambda \left(\frac{\partial \theta(y,t)}{\partial y} \right)_{z=0} = h.(\theta_{\text{chaud}} - \theta(0,t)) \\ \lambda \left(\frac{\partial \theta(y,t)}{\partial y} \right)_{y=L} = 0 \end{cases} \tag{7.4}$$

Dans ce cas transitoire, l'utilisation de la méthode de séparation des variables n'est

pas pertinente. La résolution de l'équation différentielle passe par une transformée de Laplace. La section F.4 en annexe présente la résolution mathématique, aboutissant à la solution suivante dans le domaine de Laplace :

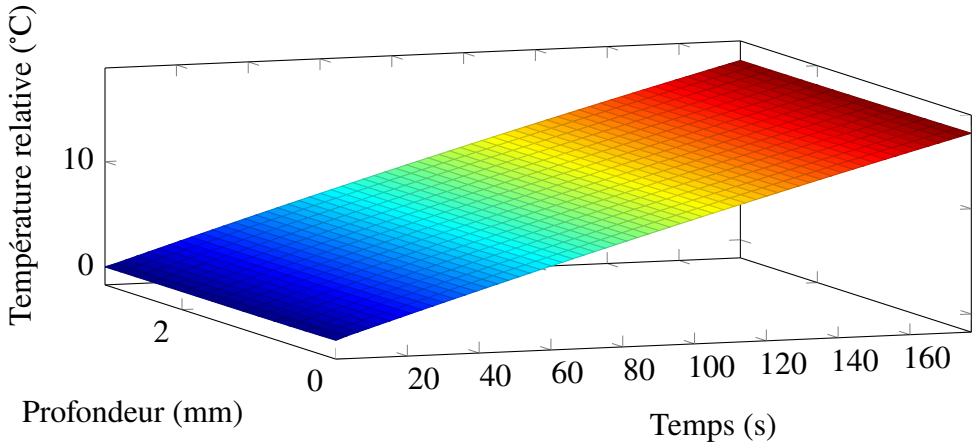
$$\bar{\theta}(y,p) = \frac{h.\theta_{\text{chaud}}}{p}.\frac{e^{\sqrt{\frac{p}{a}}(2L-y)} + e^{\sqrt{\frac{p}{a}}y}}{(h-\lambda.\frac{p}{a}) + (h+\lambda.\sqrt{\frac{p}{a}}).e^{\sqrt{\frac{p}{a}}2L}} \tag{7.5}$$

La transformée inverse de Laplace est réalisée numériquement par la méthode de Stefhest (voir en annexe la section F.2.1). La solution est invariante par le changement de variable $Y = 2L - y$, ce qui assure sa prolongation sur l'intervalle $[0, 2L]$.

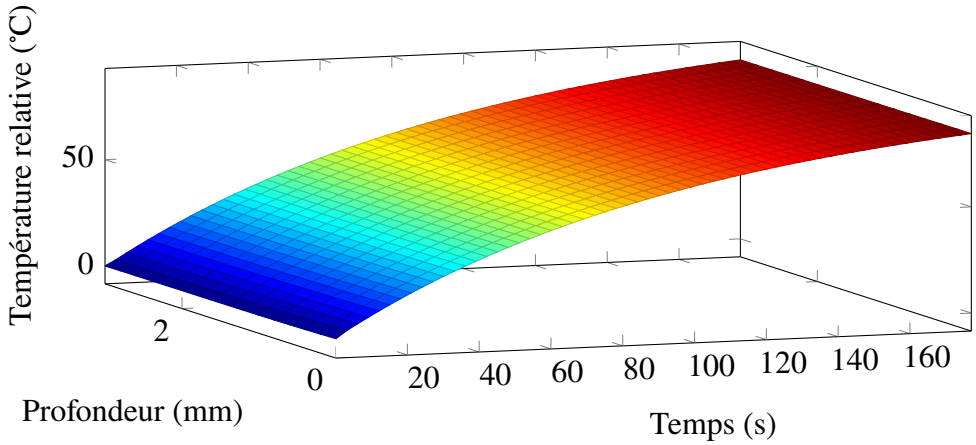
7.3.2 Résultats

Les figures 7.4a, 7.4b et 7.4c illustrent les résultats du modèle de sollicitation par un échelon brutal de température. Le profil thermique représente seulement la première moitié supérieur de la lamelle. La solution est symétrique par rapport à la droite délimitant la plus grande profondeur.
Comme attendu, la température dans le matériau augmente suite à la sollicitation, avec un certain temps de réponse. Cette augmentation de température va entrainer une chute de l'aimantation de la pastille et, si elle intervient localement sur la périphérie de la roue, un déséquilibre des forces d'attraction engendrées par l'aimant.
Dès lors que la résultante des forces est supérieure à la force de frottement (axe de la roue, roulement, etc), la roue est entrainée. Ces simulations simples rendent mieux compte de la thermique du démonstrateur présenté à la fin de ce chapitre. L'optimisation du système de récupération de chaleur (design, position des MMC) devra permettre d'atteindre un régime établi où les phénomènes thermiques seront proches des sollicitations thermiques sinusoïdales.

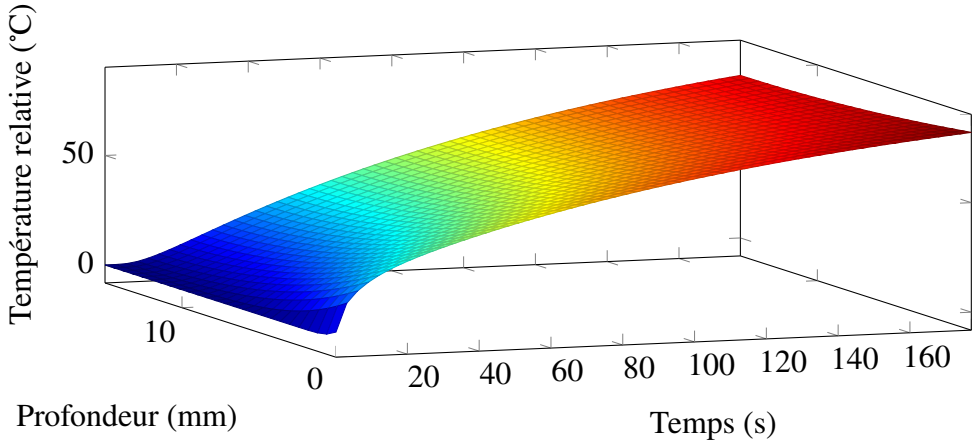
Comme lors des simulations précédentes, l'air se montre être un fluide non adapté pour la récupération de chaleur thermomagnétique. Avec une sollicitation constante de 100 °C, la température du matériau monte de 10 °C en pratiquement 80 s (voir figure 7.4a). Des coefficients de convection plus élevés permettent d'accélérer nettement l'élévation thermique (voir la figure 7.4b pour $h = 100\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$).
Pour les coefficients de convection faibles, aucun retard de l'onde thermique dans la profondeur du matériau n'apparaît. Par contre, dans le cas d'un matériau à grande profondeur (30 mm) et avec un bon coefficient de convection ($500\,\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), un gradient de température marqué persiste au cours du temps (voir la figure 7.4c).



(a) Lamelle de MMC de 6 mm d'épaisseur. Caractéristiques de la simulation : propriétés du matériau : $a = 2{,}86 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ et $\lambda = 9\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; propriétés de la sollicitation thermique : $h = 10\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$ et $\theta_{\mathrm{chaud}} = 100\,°\mathrm{C}$.



(b) Lamelle de MMC de 6 mm d'épaisseur. Caractéristiques de la simulation : propriétés du matériau : $a = 2{,}86 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ et $\lambda = 9\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; propriétés de la sollicitation thermique : $h = 100\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$ et $\theta_{\mathrm{chaud}} = 100\,°\mathrm{C}$.



(c) Lamelle de MMC de 30 mm d'épaisseur. Caractéristiques de la simulation : propriétés du matériau : $a = 2{,}86 \times 10^{-6}\,\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ et $\lambda = 9\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$; propriétés de la sollicitation thermique : $h = 500\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$ et $\theta_{\mathrm{chaud}} = 100\,°\mathrm{C}$.

Figure 7.4 – Évolution de la température lors d'une sollicitation thermique de type échelon, aux deux faces d'une lamelle de MMC.

7.4 Modèle simplifié d'une roue de Curie

7.4.1 Modèle schématique

Nous avons réalisé un modèle numérique 1D afin de mieux comprendre le mécanisme thermomagnétique entraînant la rotation d'une roue de Curie. Le but était, en parallèle de la réalisation du démonstrateur, de pouvoir prévoir les paramètres importants de la réalisation.
Nous considérons un MMC continu disposé tout au long de la roue. Cette configuration se rapproche du film polymère/MMC réalisé par coulage en bande (voir section 3.5.2). Le modèle propose d'évaluer la force d'attraction de l'aimant sur un volume élémentaire du MMC. Le schéma de la figure 7.5 représente le MMC à proximité de l'aimant, c'est une vue de l'esprit consistant à dérouler le film selon la direction tangente à la roue.
Le système est considéré comme invariant par translation selon la direction $\vec{e}_z$, correspondant à la largeur du MMC. Cette hypothèse se vérifie lorsque l'aimant est plus large que le matériau magnétocalorique et que l'influence des bords du matériau est négligeable. Le problème se limite d'abord à une résolution dans le plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$ comme illustré par la figure 7.5.
Le profil du champ magnétique et le profil thermique selon la direction $\vec{e}_x$ dépendent de la profondeur considérée (direction $\vec{e}_y$, voir schéma de la figure 7.5).

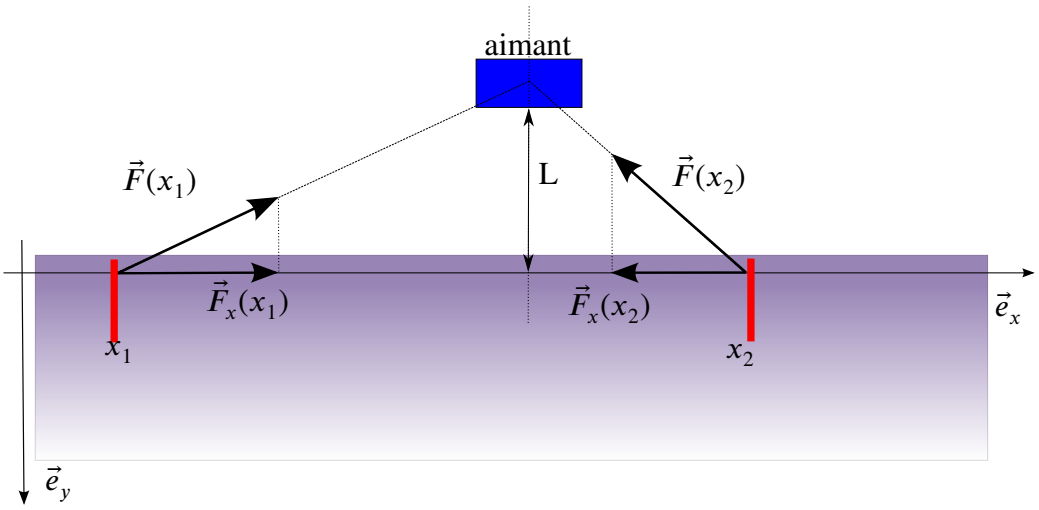


Figure 7.5 – Schéma de la roue de Curie à proximité de l'aimant. Pour simplifier le problème nous considérons la roue fixe selon les axes $\vec{e}_y$ et $\vec{e}_z$, ce qui implique que seules les composantes x de la force d'attraction vont entrainer la rotation. Dans un premier temps la résolution se fait en une dimension selon l'axe $\vec{e}_x$, le résultat sera intégré selon l'axe $\vec{e}_y$.

Le MMC est décomposé en une suite de volumes élémentaires δV, chacun caractérisé (dans le plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$) par une abscisse x et une ordonnée y.

La force d'attraction de l'aimant sur un volume élémentaire du MMC est colinéaire à l'induction magnétique $\vec{B}$. Les projections de cette force sur la direction $\vec{e}_x$ sont tracées sur le schéma de la figure 7.5. Seules ces composantes entraînent le mouvement de rotation de la roue.

7.4.2 Calcul de la force d'attraction

Modélisation du champ de l'aimant

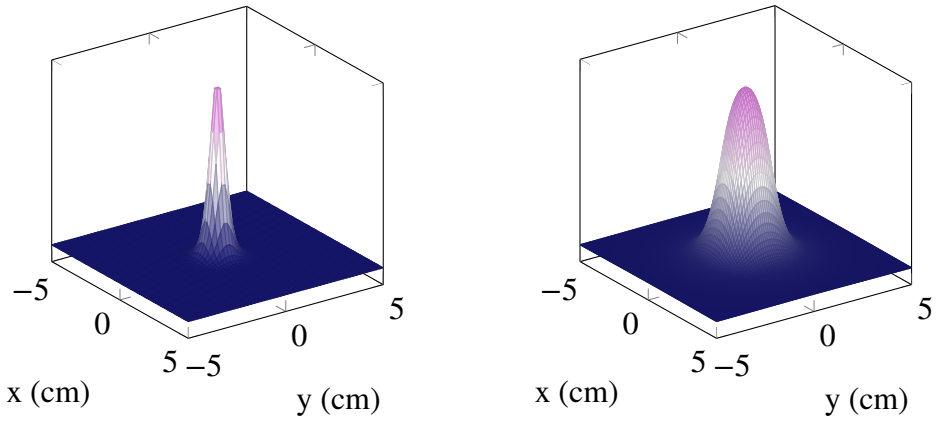
L'aimant est approximé par une suite continue de dipôles magnétiques. Cette simplification permet d'obtenir une approximation du profil du champ magnétique appliqué selon les coordonnées (x, y) (voir schéma de la figure 7.5). Le but est d'exprimer le champ pour une ordonnée y constante.

Le champ magnétique créé par un dipôle magnétique vérifie l'équation en coordonnées polaires :

$$\vec{H} = \frac{M_{\text{aimant}}}{4\pi\, r^3}[2\cos(\theta)\,\vec{e}_r + \sin(\theta)\,\vec{e}_\theta]$$

Le profil du champ magnétique créé sur un plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_z)$ à une distance de quelques millimètres du dipôle est tracé en coordonnées cartésiennes sur la figure 7.6a.

En considérant l'aimant comme un ensemble de dipôles magnétiques, une intégration sur le volume de l'aimant permet de retrouver le champ magnétique créé sur un plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_z)$. Ce profil est représenté sur la figure 7.6b, traçant le champ magnétique sur un plan $(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$ situé à quelques mm de l'aimant.
Sur les deux tracés de la figure 7.6 les valeurs de champ magnétique (axe vertical) ne sont pas exprimées. En effet, pour pouvoir modéliser différentes sollicitations magnétiques, nous nous ramenons aux variations présentées, à un facteur prêt (représentatif de l'intensité de l'aimant et de la distance MMC-aimant).



(a) Dipôle magnétique

(b) Aimant

Figure 7.6 – Surfaces représentatives de l'intensité du champ magnétique sur un plan situé à une distance ajustable de la source de champ.

Calcul de la force

La force volumique sur un volume élémentaire δV du MMC repéré par ses coordonnées (x, y, z) est noté $\vec{f}$. Cette première s'exprime selon l'aimantation du MMC $\vec{M}$ et l'induction magnétique $\vec{B}$ aux coordonnées considérées :

$$\vec{f} = \vec{\nabla}\ \vec{M}.\vec{B}$$

L'induction magnétique ($\vec{B}$) et l'aimantation ($\vec{M}$) sont considérées colinéaires (l'aimantation perpendiculaire au champ magnétique appliqué est négligeable). Ainsi $\vec{M}.\vec{B} = M \times B$, avec M et B les normes respectives de l'aimantation et de l'induction magnétique.
Seule la composante selon $\vec{e}_x$ de la force participe à la rotation de la roue. Cette composante, notée f_x, s'exprime par la formule :

$$f_x = \frac{\partial M}{\partial x} B + \frac{\partial B}{\partial x} M$$

L'induction magnétique dans le MMC s'exprime selon la perméabilité du vide μ_0, le champ magnétique $\vec{H}$ et l'aimantation du MMC : $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$.
Ainsi :

$$f_x = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial x} H + \mu_0 \frac{\partial H}{\partial x} M + 2\mu_0 \frac{\partial M}{\partial x} M$$

Le profil de l'aimantation en fonction de x n'est pas connu. Les profils de l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué sont par contre connus expérimentalement : ils correspondent aux mesures isothermes d'aimantation caractérisant les propriétés thermomagnétiques.
Le terme $\frac{\partial M}{\partial x}$ peut donc être estimé numériquement à partir des mesures thermomagnétiques. En effet, il est possible de linéariser les dérivées de l'aimantation par rapport à

la température et au champ (respectivement $\frac{\partial M}{\partial T}$ et $\frac{\partial M}{\partial H}$) :

$$\begin{cases} \frac{\partial M}{\partial T} \approx \frac{M(T+\Delta T,H)-M(T,H)}{\Delta T} \\ \frac{\partial M}{\partial H} \approx \frac{M(T,H+\Delta H)-M(T,H)}{\Delta H} \end{cases} \tag{7.6}$$

Une décomposition différentielle permet de remonter au terme $\frac{\partial M}{\partial x}$:

$$dM = \frac{\partial M}{\partial T}.dT + \frac{\partial M}{\partial H}.dH$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial H}.\frac{\partial H}{\partial x} \tag{7.7}$$

La force d'attraction projetée sur l'axe $\vec{e}_x$ de l'aimant sur le MMC devient :

$$f_x \approx \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}H + \mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}.\frac{\partial H}{\partial x}H + \mu_0 \frac{\partial H}{\partial x}M + 2\mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}.M + 2\mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}.\frac{\partial H}{\partial x}.M$$

$$\Rightarrow f_x \approx \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}(H+2M) + \mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}.\frac{\partial H}{\partial x}(H+2M) + \mu_0 \frac{\partial H}{\partial x}M \tag{7.8}$$

7.4.3 Résultats du modèle

Analyse de la force en fonction des profils thermiques et magnétiques

Pour simplifier l'analyse, nous proposons en entrée du modèle un profil de température linéaire décroissant en fonction de x. La figure 7.7 illustre les profils thermiques et magnétiques considérés pour la résolution numérique de l'équation (7.8).

Pour un matériau ferromagnétique simple, comme ceux étudiés au cours de cette thèse, la seconde partie de l'équation (7.8) (issue de la composante de l'induction venant de l'aimantation de la matière) est négligeable. Les formes des aimantations isothermes des mesures assurent $\frac{\partial M}{\partial T} < 0$ et $\frac{\partial M}{\partial H} > 0$. Dans la configuration considérée ici, la décroissance du profil thermique assure partout : $\frac{\partial T}{\partial x} < 0$.
Comme cela est illustré par le schéma de la figure 7.7, cinq zones distinctes peuvent être identifiées pour le comportement de la force :

— les deux zones les plus éloignées de l'aimant (zones **(1)** et **(5)** de la figure 7.7) où $\frac{\partial H}{\partial x} = 0$ donc $f_x = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}(H+2M) \approx 0$ car H est très faible.

— les deux zones de forte variation du champ magnétique (zones **(2)** et **(4)** de la figure 7.7) où $\frac{\partial H}{\partial x} > 0$.

— la zone centrale ou le champ magnétique est pratiquement constant (zone **(3)** de la figure 7.7) où l'on retrouve $\frac{\partial H}{\partial x} = 0$ donc $f_x = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}(H+2M)$ non nulle.

Au vu du découpage en zones distinctes il est intéressant de réécrire l'équation (7.8)

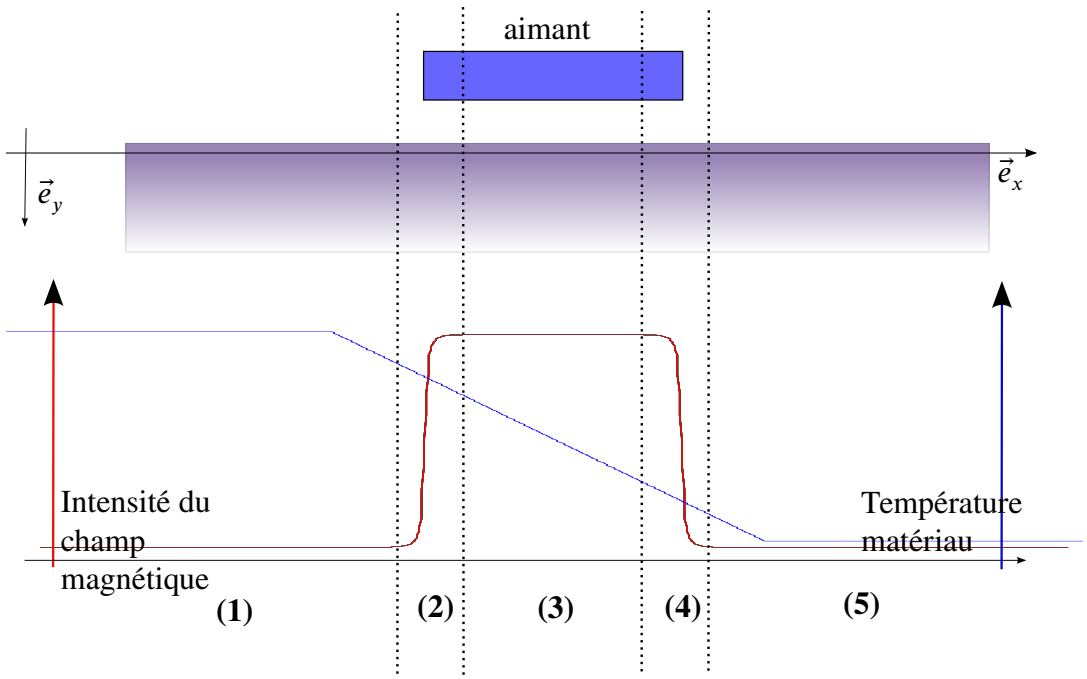


Figure 7.7 – Schéma des profils de champ et de température à proximité de l'aimant dans le matériau magnétocalorique.

sous la forme :

$$f_x \approx \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}(H+2M) + [\mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}(H+2M) + \mu_0 M]\frac{\partial H}{\partial x} \tag{7.9}$$

Cette écriture souligne la décomposition en deux termes de la force d'attraction :

— $\mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}.\frac{\partial T}{\partial x}(H+2M)$ toujours positif, que l'on retrouve lorsque H est constant. Ce terme dû au gradient de température crée une force entrainant la roue du chaud vers le froid.

— $[\mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}(H+2M) + \mu_0 M]\frac{\partial H}{\partial x}$ varie lui de part et d'autre de l'aimant, de façon non symétrique puisque la température du matériau n'est pas partout la même : il est positif du côté chaud (zone **(2)**) et négatif du côté froid (zone **(4)**). Le principe de la roue de Curie repose sur la décroissance de l'aimantation du MMC avec la température, assurant *a priori* une composante froide, en valeur absolue, supérieure à la composante chaude.

Le premier terme dû au gradient de température s'oppose donc au mouvement intuitivement attendu de la roue du matériau froid vers le matériau chaud, issu de l'asymétrie du second terme.

Résultats de la simulation

Les données thermomagnétiques des composés $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et Erasteel 11686 (les composés Erasteel sont des composés ternaires La-Fe-Si, phase $NaZn_{13}$, avec insertion d'hydrogène, voir chapitre 3) ont été exploitées.
Pour les simulations le MMC est représenté en 1D, avec une longueur de 10 cm. Les figures 7.8 et 7.9 présentent les profils magnétique et thermique ainsi que la force d'attraction volumique dans le MMC.
Sur le profil choisi, le champ magnétique est constant sur une zone très restreinte. Le terme $[\mu_0 \frac{\partial M}{\partial H}(H + 2M) + \mu_0 M]\frac{\partial H}{\partial x}$ est prépondérant au vu des profils de f_x.
Pour exprimer la résultante des forces capable de mouvoir la roue, la force volumique a été intégrée sur la longueur du profil. La valeur obtenue est représentative de la force appliquée dans le plan de la roue et tangentiellement à celle-ci, pour une longueur de MMC. Dans notre cas la longueur (selon l'axe $\vec{e}_x$) a été prise égale à 10 cm. Ceci n'est en rien restrictif car l'induction magnétique dans le MMC devient nulle sur une large partie de la longueur de part et d'autre de l'aimant. Avec les mêmes profils thermique et magnétique, la valeur de la force résultante serait la même pour n'importe qu'elle longueur plus grande. Enfin, la force résultante n'est plus volumique mais surfacique (selon $\vec{e}_y$ et $\vec{e}_y$) puisque l'intégration a été réalisée selon $\vec{e}_x$.
Les résultats montrent que le mouvement du froid vers le chaud n'est pas assuré pour toutes les températures. La sommation sur l'axe x donne aussi bien des valeurs négatives (sens de rotation du froid vers le chaud) que positives (du chaud vers le froid). Les maximums en valeur absolue ont lieu pour des forces résultantes négatives correspondant bien à un déplacement vers le chaud, déplacement observé expérimentalement.

L'intensité de cette force résultante a été étudiée, en fonction du profil de température, pour les composés $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ et Erasteel 11686. Les deux paramètres sont la température maximale (température à l'extrémité chaude du matériau) et le gradient thermique dans le matériau. Le profil du champ magnétique appliqué est le même que sur les tracés des figures 7.8 et 7.9. Il faut souligner que l'influence du gradient de température va dépendre du profil de champ magnétique et notamment de la forme imposée par la taille de l'aimant. Le profil considéré ici culmine à une induction magnétique dans le vide ($B = \mu_0 H$) de 0,8 T.
Les figures 7.10a et 7.10b représentent, en fonction du gradient de température et de la température chaude en extrémité du matériau, la résultante des forces. Des zones où la force de résultante est maximale, en valeur absolue, sont mises en évidence. Des zones à résultante positive sont aussi présentes, risquant de s'opposer au mouvement de la roue.

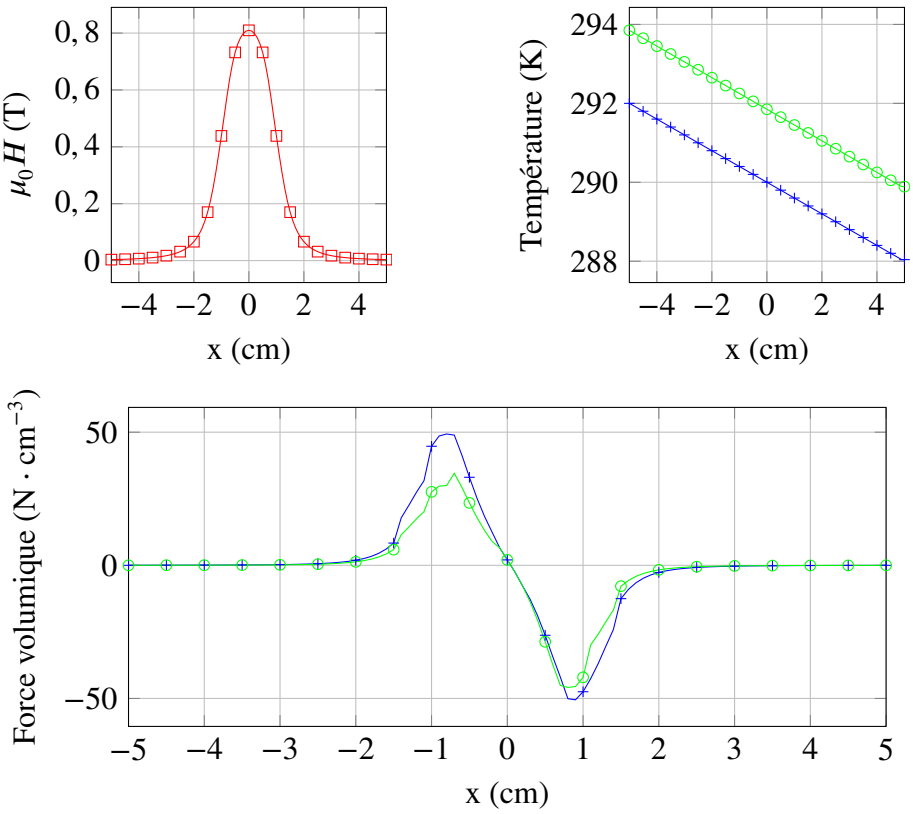


Figure 7.8 – Calcul du profil de la force volumique pour le composé 11686 d'Erasteel ($T_C = 289\,\mathrm{K}$). La résultante vaut $103\,\mathrm{N \cdot cm^{-2}}$ et favorise un mouvement du froid vers le chaud.

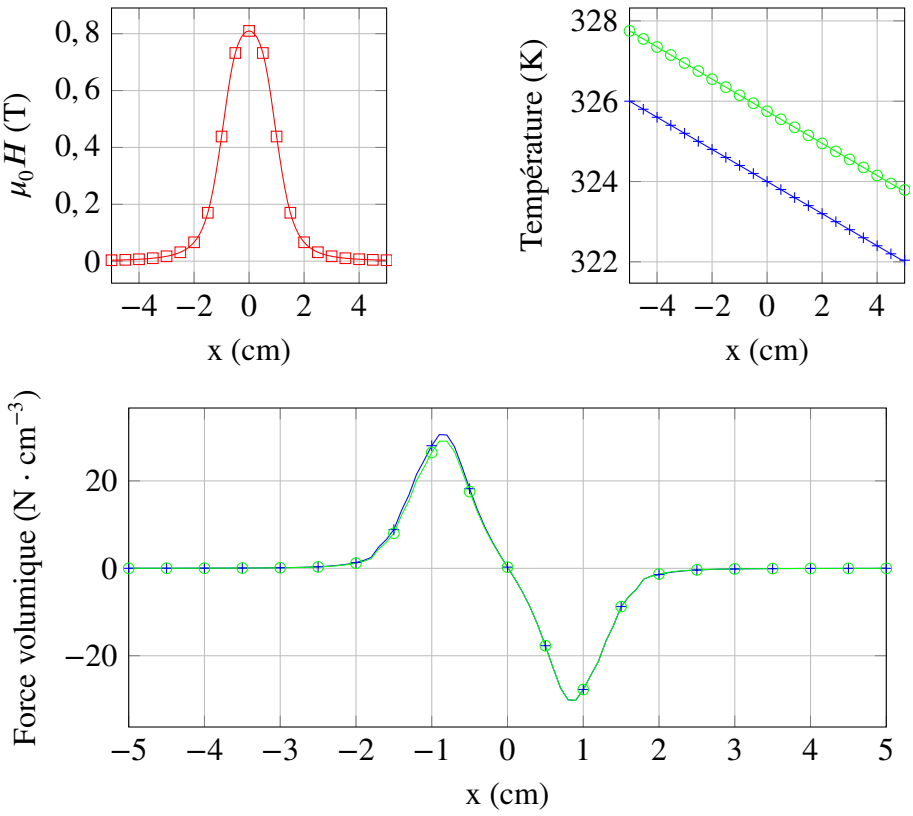
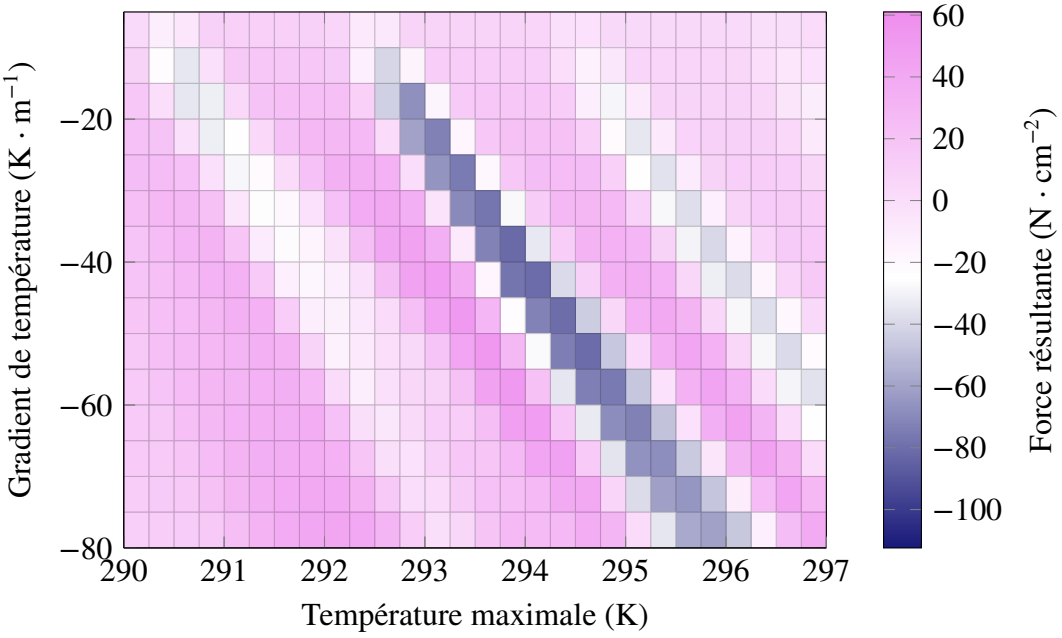
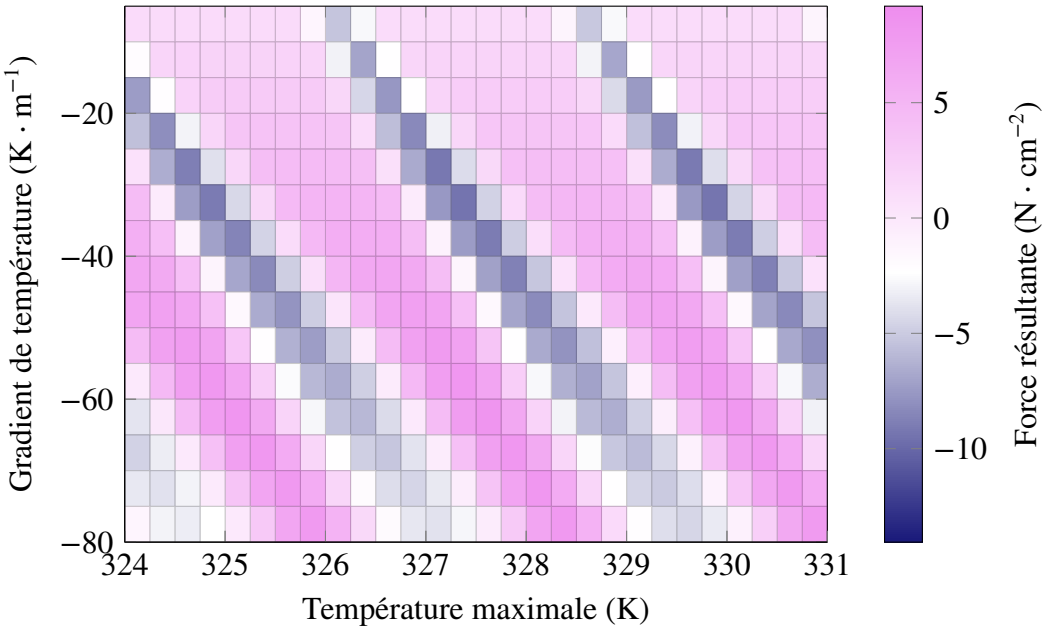


Figure 7.9 – Calcul du profil de la force volumique pour le composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$ ($T_C = 330\,\mathrm{K}$). La résultante vaut $10{,}4\,\mathrm{N \cdot cm^{-2}}$ et favorise un mouvement du froid vers le chaud.



(a) Erasteel11686



(b) $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$

Figure 7.10 – Plan représentatif de la force résultante en fonction de la température et du gradient thermique. Le profil magnétique considéré est celui des figures 7.8 et 7.9.

Les forces résultantes maximales développées pour ce profil magnétique sont comprises entre 10 et $150\,\mathrm{N}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$. Les simulations montrent que le composé Erasteel 11686, pour un même gradient thermique, permet de développer une force volumique dix fois plus grande que celle du composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$. Ces deux composés ayant des aimantations à saturation très proche, l'importance de la variation d'aimantation par rapport à la température ressort nettement.

Ce modèle numérique du calcul de la force résultante de la roue de Curie permet une meilleure compréhension du phénomène. Il permet, pour des MMC dont les propriétés thermomagnétiques ont été mesurées, d'estimer les zones de fonctionnement optimum. Un couplage avec les simulations thermiques permettra de définir le gradient thermique réalisable et de modifier le profil thermique simpliste (gradient linéaire) de ce modèle.

7.5 Démonstrateur : récupération thermomagnétique de la chaleur

Dans le même projet, un contrat post-doctoral avait pour objectif de réaliser un démonstrateur de conversion magnétocalorique de la chaleur. Durant mes travaux de thèse, j'ai participé activement à ce développement. L'objectif était double :

1. Placer un exemplaire de ce démonstrateur dans le *showroom* du CEA-Tech de Metz.
2. Pouvoir tester les MMC directement au sein de l'institut Jean Lamour.

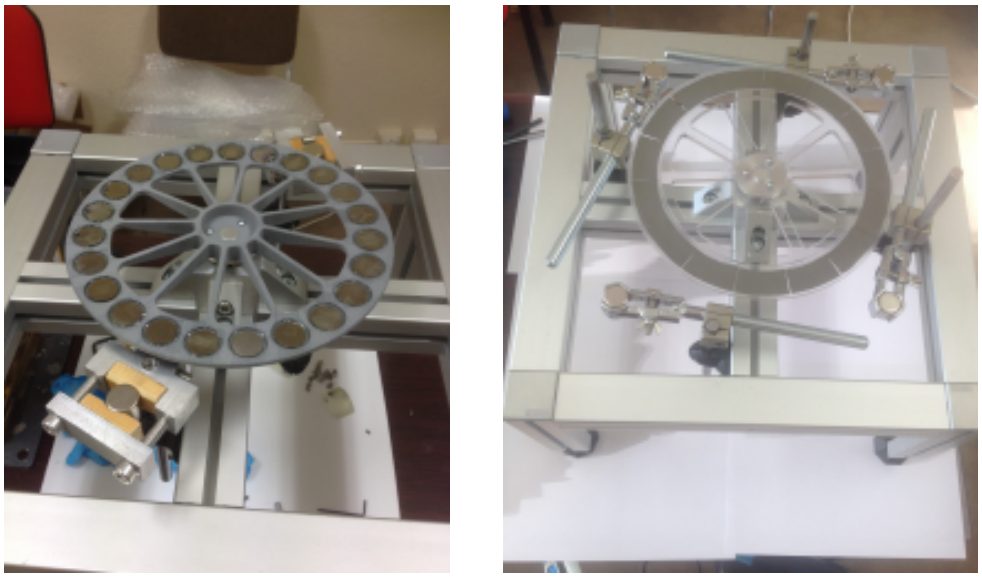
Le développement de ce démonstrateur a d'abord pris la forme d'un projet d'un an, réalisé par des étudiants ingénieurs de l'ESSTIN que nous avons encadrés. Un contrat post-doctoral, engagé parallèlement à ma thèse, pour développer et réaliser spécifiquement le démonstrateur, a pris la suite.
Les difficultés rencontrées au cours des travaux de synthèse et de mise en forme de matériaux, ainsi que les contraintes multiples sur la réalisation, ont uniquement permis l'exploitation du concept de la « roue de Curie ». La conception choisie est photographiée sur la figure 7.11. Elle consiste en une roue horizontale (de diamètre compris entre 200 et 300 mm) et des « pôles » thermomagnétiques situés en périphérie. Ces derniers sont constitués d'aimants maintenus au bâti par un système de pinces de laboratoire.
Les apports d'énergie aux MMC se font par convection forcée. Le fluide caloporteur choisi est l'air, pour des raisons pratiques : l'eau aurait été un choix plus judicieux, mais un système de pompage et de récupération de l'eau aurait alors du être prévu. Des souffleurs électriques chaud et froid simulent les sources d'énergie. Un système de tuyauterie permettant de focaliser les flux d'air a été conçu par l'atelier du LEMTA.

Le bâti est facilement modifiable, de façon à pouvoir accueillir un nombre variable de « pôle » (de 1 à 4 aimants).
Deux types de roue ont été fabriqués permettant d'accueillir :

— soit des échantillons sous formes de pastilles de quelques mm d'épaisseur. Cette forme correspond aux échantillons du composé $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ obtenus par frittage (barreaux cylindriques) après découpe à l'épaisseur adéquate.

— soit des échantillons sous forme de films de fine épaisseur (moins d'un millimètre). Cette forme correspond elle à la technique de coulage en bande utilisée pour mettre en forme les composés $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés commandés à Erasteel.

Les roues ont été fabriquées soit par usinage de plaques de polycarbonate ou de téflon, soit par impression 3D à partir d'une pâte constituée par un mélange de polymère et de billes d'aluminium. Les matériaux choisis pour fabriquer la roue devaient être le plus *amagnétiques* possibles, de façon à ne pas perturber la concentration du champ magnétique sur les MMC et mauvais conducteurs thermique pour ne pas homogénéiser la température de la roue et des MMC. Ces matériaux doivent de plus supporter de hautes températures (supérieures à 250 ˚C), les flux d'air soufflés sur le MMC imposant de fortes contraintes thermiques.



(a) À gauche : roue pouvant accueillir des pastilles de diamètre 20 mm ; À droite : roue pouvant accueillir des films

(b) Roue de Curie montée sur son bâtie. La tuyauterie correspond au système de soufflerie développé par l'atelier du LEMTA. Les aimants placés sous la roue sont en partie visibles.

Figure 7.11 – Photographies du démonstrateur de conversion thermomagnétique de la chaleur

7.6 Conclusion

Comprendre les phénomènes thermiques et magnétiques est crucial pour mettre en œuvre un système de récupération de chaleur.
Les simulations thermiques montrent l'importance du coefficient de convection, qui permettra d'assurer la variation de température nécessaire du matériau. Les cycles thermiques dans le MMC peuvent s'accompagner d'un retard conséquent de la réponse thermique en profondeur dans le matériau. Cette inertie thermique est marquée pour des cycles trop rapides ou pour des volumes importants. Des géométries de fine épaisseur sont à favoriser pour limiter ce phénomène.
La modélisation magnétique en une dimension de la roue de Curie permet le calcul de la force volumique à partir des profils de champ magnétiques et de température. Pour une induction magnétique avec un maximum de 0,8 T, les forces résultantes attendues pour les matériaux étudiés au cours de cette thèse sont comprises entre 10 et 150 $\mathrm{N \cdot cm^{-2}}$, ce qui est comparables aux résultats de la littérature [Alves et collab., 2014 ; Karle, 2001 ; Post et collab., 2013]. Le composé 11686 d'Erasteel (composé ternaire La-Fe-Si, phase $NaZn_{13}$, avec insertion d'hydrogène) développe une force environ dix fois plus importante que le composé $Y_2Fe_{16,85}Co_{0,15}$, ce qui souligne l'intérêt des phases avec des transitions magnétiques du premier ordre. Une originalité des simulations magnétiques que nous avons effectuées est de s'appuyer directement sur les mesures thermomagnétiques des matériaux menées en laboratoire et permet de les « tester » par simulation.

Les travaux théoriques permettent d'orienter les travaux de conception. La réalisation d'une roue de Curie a été menée en parallèle. Ce démonstrateur n'est pas optimisé, il présente un mouvement de rotation irrégulier, le temps de montée en température des pastilles ou du film magnétocalorique étant très long.

Au vu du comportement du démonstrateur et des résultats des simulations thermiques, il est clair que le choix d'un flux de chaleur par soufflage d'air est très défavorable. Pour pouvoir accélérer la fréquence des cycles thermiques et surtout l'amplitude de température, il est nécessaire d'utiliser un fluide caloporteur qui assurera un coefficient de convection plus élevé, tel que l'eau avec de l'anti-corrosif, choisi dans le concept de Swiss Blue Energy [2016].

7.7 Références

Alves, C., F. Colman, G. Foleiss, W. Szpak, G. Vieira et A. Bento. 2014, «Simulation of solar curie wheel using nife alloy and gd», *International Journal of Refrigeration*, vol. 37, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.09.031, p. 215 – 222, ISSN 0140-7007. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014070071300265X, new Developments in Magnetic Refrigeration. 190, 211

Brillouin, L. et H. Iskenderian. 1948, «Thermomagnetic generator», *Electrical Communication*, p. 300–312. 190

Egolf, P. W., A. Kitanovski, M. Diebold, C. Gonin et D. Vuarnoz. 2009, «Magnetic power conversion with machines containing full or porous wheel heat exchangers», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, nº 7, doi :https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.044, p. 758 – 762, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308012006, proceedings of the Forth Moscow International Symposium on Magnetism. 191

Karle, A. 2001, «The thermomagnetic curie-motor for the conversion of heat into mechanical energy», *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 40, nº 9, doi :https://doi.org/10.1016/S1290-0729(01)01270-4, p. 834 – 842, ISSN 1290-0729. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072901012704. 190, 191, 211

Post, A., C. Knight et E. Kisi. 2013, «Thermomagnetic energy harvesting with first order phase change materials», *Journal of Applied Physics*, vol. 114, nº 3, doi :10.1063/1.4815933, p. 033 915. URL https://doi.org/10.1063/1.4815933. 190, 211

Solomon, D. 1991, «Design of a thermomagnetic generator», *Energy Conversion and Management*, vol. 31, nº 2, doi :https://doi.org/10.1016/0196-8904(91)90068-T, p. 157 – 173, ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/019689049190068T. 190

Swiss Blue Energy. 2016, «The ingenious contribution to energy transition : Thermomagnetic motor (tmm)», URL http://www.swiss-blue-energy.ch/. 211

Conclusion générale

Chaque chapitre présente une conclusion synthétisant les résultats obtenus. Nous essayons ici de replacer ces résultats afin de répondre au mieux à la problématique de cette thèse : Quels matériaux pour la récupération thermomagnétique de la chaleur ?

Cahier des charges : matériau idéal pour la récupération thermomagnétique de la chaleur

Nous avons vu que l'effet thermomagnétique est un corollaire de l'effet magnétocalorique. Il correspond à la conversion de l'énergie thermique en énergie magnétique. Sélectionner des matériaux pour la récupération thermomagnétique de la chaleur peut s'inspirer des nombreux travaux réalisés sur la réfrigération magnétique (annexes C et D). Certains alliages, aujourd'hui candidats pour la refrigération magnétocalorique à température ambiante (RMCTA), présentent des T_C ajustables jusqu'à des températures suffisamment élevées pour la récupération thermomagnétique de la chaleur fatale. C'est notamment le cas des composés type $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés, que nous avons installés sur le démonstrateur final.
En s'inspirant de la littérature, un premier travail fut de définir le « cahier des charges » du matériau idéal pour la récupération thermomagnétique de la chaleur fatale de bas niveau.

— Température de Curie entre 50 °C et 150 °C.

— Intensité de l'EMC la plus importante possible (valeurs maximales de Δs_{isoth} ou ΔT_{ad})

— Étalement du pic d'intensité de l'effet magnétocalorique

— Facilité de la synthèse et stabilité du matériau (cycles thermique et d'aimantation).

— Facilité de la mise en forme, possibilité d'obtenir des formes complexes.

— Propriétés thermiques du matériau : bonne diffusivité thermique et faible capacité thermique.

— Prix et rareté des matières premières

Ce cahier des charges a servi de fil conducteur pour nos travaux de sélection des matériaux. La sélection s'est d'abord faite selon le critère de la T_C qui devait être dans la cible visée, les autres critères étant à déterminer en réalisant des caractérisations magnétiques et thermiques, ainsi que des essais de mise en forme.

Les grandeurs magnétocaloriques caractéristiques sont la variation d'entropie lors d'une variation isotherme du champ magnétique appliqué (ΔS_{isoth}) et la variation de température lors d'une variation adiabatique du champ magnétique appliqué (ΔT_{ad}). Ces grandeurs caractérisent l'intensité de l'effet magnétocalorique (EMC), elles sont maximales au voisinage de la température de transition magnétique du matériau, c'est à dire lorsque la variation de l'aimantation du matériau par rapport à la température est la plus importante.
Ces grandeurs peuvent être complétées pour la caractérisation de la récupération thermomagnétique de la chaleur. Il est intéressant de déterminer, pour tous les matériaux, le travail magnétique récupérable au cours d'un cycle thermomagnétique d'Ericsson (e_{TM}). Le cycle d'Ericsson est composé de deux transformations isothermes et deux transformations isochamps.
e_{TM} dépend des variations de champ magnétique et de température imposées par le cycle. Nous avons montré que e_{TM} correspond sur un cycle, à la grandeur $q_{\Delta T}$ utilisée en RMCTA, nommée capacité de réfrigération. e_{TM} est lui aussi maximale lorsque les températures du cycle d'Ericsson sont au voisinage de la T_C.

Grandes familles exploitées

Parmis les matériaux étudiés au cours de ces travaux de thèse, ceux qui nous paraissent les plus prometteurs ont été présentés dans ce document.

Tout d'abord les composés type $LaFe_{13-x}Si_x$ hydrurés, dont la synthèse et la mise en forme sont délicates. Nous avons commandé des poudres de trois nuances de cet alliage auprès d'Erasteel. Leur mise en forme a été réalisée par coulage en bande, technique dégradant leur EMC puisque au moins 15 % en volume du matériau est remplacé par un polymère.

Ensuite, la substitution du fer par le cobalt dans le composé Y_2Fe_{17} permet de faire varier la température de Curie sur une large gamme de température. Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques de la série $Y_2Fe_{17}Co_x$ ont été précisément caractérisées pour $0 \leq x \leq 0,55$. Ce travail est venu compléter les données déjà présentes dans la littérature, en précisant plus finement l'évolution de la T_C et de Δs_{isoth} en fonction de x notamment. Après synthèse, les composés les plus intéressants de cette série ont été broyés et mis en forme par deux techniques de métallurgie des poudres : pastillage à froid suivi d'un frittage naturel à haute température et frittage direct en four de frittage

SPS.

Enfin, nous avons décidé de sélectionner deux autres séries d'alliages $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$. Ces composés n'ont pas des propriétés thermomagnétiques aussi intéressantes que $LaFe_{13-x}Si_x$, ou même que Y_2Fe_{17}, mais présentent l'avantage d'être constitués d'éléments relativement peu chers et abondants. Leur mise en forme n'a pas été étudiée.

Pour résumer, les composés sélectionnés étaient déjà connus. Ce travail a permis d'affiner les connaissances magnétiques et magnétocaloriques de ces alliages. Certains ont été mis en forme et installés sur un démonstrateur. En perspective, la mise en forme des composés $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$ reste à réaliser.

Efficacité des cycles et intégration des matériaux aux systèmes de récupération de chaleur par magnétocalorie

D'un point de vue ingénierie, les efficacités [1] annoncées sur les cycles idéaux d'Ericsson, sont très faibles, de l'ordre de quelques dixièmes de pourcents. Néanmoins, il faut mettre cette efficacité au regard de la faible variation de température considérée (20 K) sur les cycles d'Ericsson. En effet, pour les températures de fonctionnement des cycles (environ 350 K), l'efficacité idéale du cycle de Carnot n'est alors que de l'ordre de 5,2 %. Il serait donc important de mesurer les capacités calorifiques sous champ, afin de caractériser les cycles d'Ericsson en termes d'efficacité relative à l'efficacité du cycle de Carnot. Il faut préciser que l'efficacité des cycles thermomagnétiques exploités par les systèmes de conversion de chaleur peut (et doit) être améliorée par des techniques de régénération thermique par exemple.

La conception du démonstrateur de récupération thermomagnétique de la chaleur a été fortement limitée par l'avancée des travaux de mise en forme. Les géométries réalisables conditionnent très fortement les conceptions possibles de roue de Curie.

Des simulations thermiques et magnétiques ont été réalisées. Elles montrent le rôle primordial de la thermique avec deux points cruciaux : optimiser les échanges de chaleur et la conduction dans la profondeur du matériau et limiter l'uniformisation de la température sur toute la périphérie de la roue.

Le calcul numérique de la force magnétique appliquée au matériau montre que :

— les transitions magnétiques du premier ordre sont avantageuses d'un point de vue de l'intensité de la force,

— les intensités maximales de la force résultante sont présentes pour des profils

1. Nous rappelons que ces efficacités sont approximées, puisque nous n'avons pas réalisé de mesures de capacité calorifique sous champ magnétique.

thermique et magnétique très précis, ce qui demande une conception minutieuse pour éviter au maximum le phénomène de frein magnétique.

Perspectives

Ce travail de thèse servira de base aux deux laboratoires porteurs du projet. Pour donner une suite directe à ces travaux, il est nécessaire de mettre en forme d'autres phases et de tester les matériaux sur le démonstrateur fabriqué. Rapidement, deux actions peuvent être poursuivies :

— En premier lieu tester la synthèse et mise en forme du $LaFe_{13-x}Si_x$ grâce au nouveau four de *melt spinning* du CEA.

— Ensuite, travailler sur la mise en forme des composés des séries $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$.

Plus globalement, la poursuite de l'activité sur la récupération thermomagnétique serait intéressante sur les points suivants :

— Continuer la recherche fondamentale de nouvelles phases intermétalliques et continuer la caractérisation systématique des propriétés magnétocaloriques des nouveaux alliages. Il est difficile de prédire à coup sûr si un type de composé aura une transition magnétique intéressante pour la conversion thermomagnétique.

— Optimiser et travailler la mise en forme des MMC, en réalisant des formes plus complexes (peignes, micro-canaux, etc.)

— Développer de nouvelles conceptions de démonstrateurs. Étudier de nouvelles géométries et

— Essayer de réduire les coûts de fabrication des systèmes, notamment en utilisant des ferrites en guise d'aimants et des MMC moins chers en limitant l'utilisation des terres rares.

Annexe A

Chronologie de la découverte de l'effet magnétocalorique

Sommaire

A.1 Début théorique de l'effet magnétocalorique III
A.2 Une erreur historique d'attribution IV
A.3 La véritable preuve expérimentale IV
A.4 Références VIII

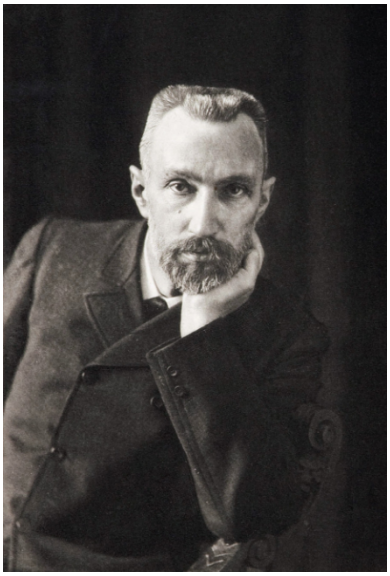
A.1 Début théorique de l'effet magnétocalorique

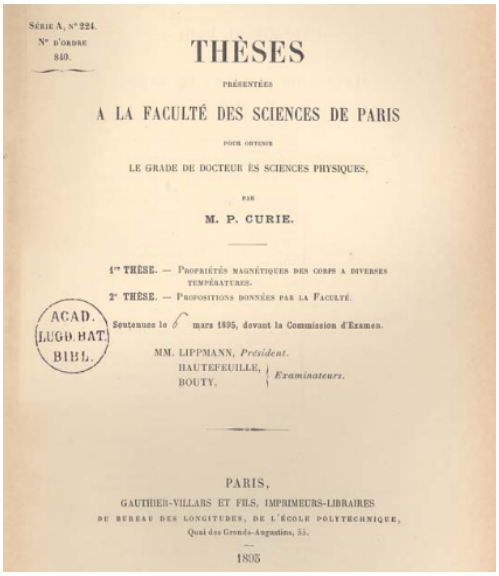
découverte de l'induction magnétique par M. Faraday et étude thermodynamique par W. Thomson (Lord Kelvin)

L'article de Smith [2013] revient sur la chronologie de la découverte de l'EMC. Les fondements de l'effet magnétocalorique sont à attribuer d'abord aux travaux de M. Faraday, qui met en avant en 1831 l'induction d'un courant électrique par l'application d'un champ magnétique variable. L'effet Joule découvert la décennie suivante [1] va rapidement être la justification de l'élévation de la température d'un matériau ferromagnétique lors d'une suite d'applications et de retraits du champ magnétique. Il faut bien sûr rappeler que la faible amplitude de l'EMC dans les composés étudiés à l'époque et les faibles champs accessibles alors, rendaient plus difficile la compréhension du phénomène.

Les débuts de la formalisation de l'évolution de l'aimantation des matériaux magnétiques en fonction de la température sont eux à rapprocher du nom de P. Curie, avec notamment des travaux menés dans une de ses thèses présentées en 1895 (figure A.1). Son nom sera attribué à la température de transition magnétique des matériaux ferromagnétiques (température de Curie (T_C)).

C'est finalement l'étude thermodynamique publiée par W. Thomson [2] une première





Série A, N° 224.
N° d'ordre
840.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. CURIE.

1re THÈSE. — Propriétés magnétiques des corps a diverses températures.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 mars 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*
HAUTEFEUILLE,
BOUTY, *Examinateurs.*

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

Figure A.1 – Portrait de Pierre Curie, et photographie de la première de couverture de ses thèses de doctorat présentées en 1895.

fois en 1860, puis en 1878, qui mis en évidence l'existence d'un effet magnétocalorique [Thomson, 1878]. Lord Kelvin, qui avait donc connaissance de la dépendance en température de la réponse des matériaux ferromagnétiques à l'application d'un champ

1. L'effet Joule est découvert en 1840 par J.P. Joule , faisant référence à la dissipation par pertes thermiques d'une partie du courant électrique passant dans un matériau conducteur

2. W. Thomson reçut le titre de noblesse de Lord Kelvin

magnétique (i.e. l'aimantation), fit la prédiction de l'élévation (ou diminution) de la température d'un morceau de fer lors de l'approche (ou respectivement du retrait) d'un aimant. En plus de la réversibilité de ce phénomène, il eu l'intuition de l'augmentation de son intensité autour de la température de transition magnétique. Malheureusement le contexte n'était encore une fois pas favorable pour des raisons techniques, la température de Curie du fer se situant autour de 770 ℃, température élevée pour l'utilisation d'aimants permanents. Ce travail se voit ainsi reprocher l'absence de preuve expérimentale ou d'estimation de l'effet.

A.2 Une erreur historique d'attribution

E. Warburg en 1881

L'article de Smith [2013] rappelle que, étonnamment, la découverte de l'EMC est dans l'introduction de nombreux articles de recherche (par exemple Muller et collab. [2014]) attribuée au physicien allemand Warburg [1881]. Il semble que, malgré l'apport considérable de ce dernier dans le cadre de la chaleur dissipée par les phénomènes magnétiques, cette attribution soit inexacte. E. Warburg travailla en effet sur la réponse d'un morceau de fer à l'approche d'un champ magnétique variable, mais il observa surtout la différence de réponse entre l'élévation et la diminution du champ, expliquée par la présence de la « force coercitive » du matériau. Cette force, très largement développée dans le cadre des aimants permanents, est à l'origine de la conservation d'une aimantation de la matière, même après que le champ magnétique appliqué soit redevenu nul. La différence d'aimantation, à laquelle il fut attribué le nom d'*hysteresis*, donne lieu à un cycle dans un diagramme champ magnétique–aimantation du matériau. Il est naturellement attribué un travail égal à cette aire. E. Warburg mis en avant cette dissipation d'énergie due à l'effet d'hystérésis et il prit soin de la différencier des énergies dissipées par effet Joule et par l'effet réversible (pour le moment encore théorique) pressenti par W. Thomson.

A.3 La véritable preuve expérimentale

1917 par P.Weiss et A.Piccard

Les travaux de P. Curie ont été repris pour un développement plus poussé de la théorie du magnétisme :

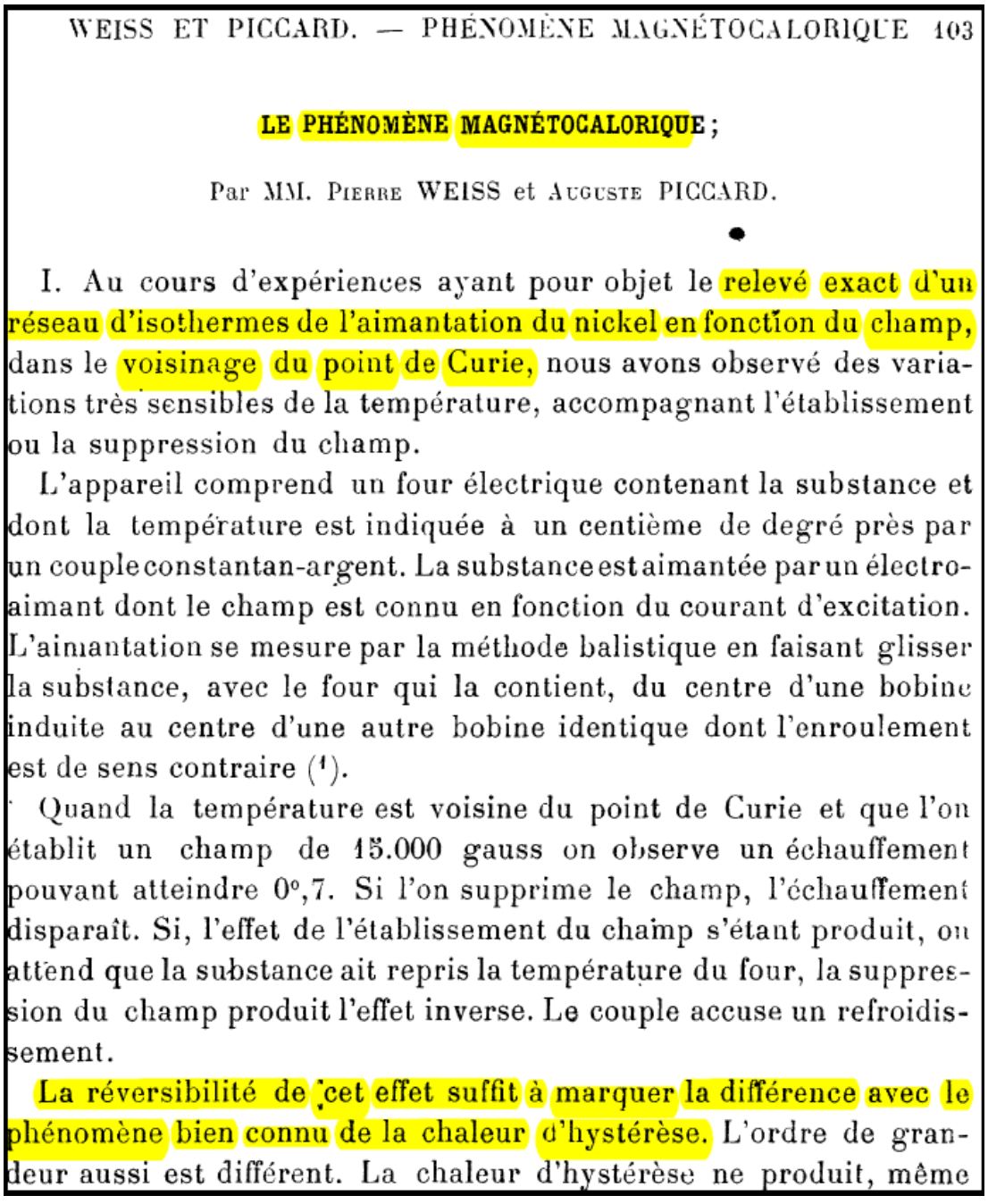
— par P. Langevin [3] d'abord, qui développa en 1905 une approche statistique du

3. P. Langevin fut l'élève de P. Curie au sein de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris (ESPCI Paris)

magnétisme avec l'étude théorique des gaz paramagnétiques.

— par P. Weiss ensuite, autre physicien français, avec l'application des travaux de P. Langevin aux matériaux ferromagnétiques, correspondant au développement de la théorie du champ moléculaire. On doit à P. Weiss l'explication de l'absence de moment résultant dans un matériau ferromagnétique quelconque sans champ appliqué, par l'introduction des domaines magnétiques.

Le travail théorique de P. Weiss est alors considérable, il prolongea ses travaux par des études expérimentales dans le but de précisément définir une fonction de l'aimantation du matériau en fonction du champ et de la température. Et c'est finalement en association avec un autre physicien francophone, le suisse A. Piccard, qu'il donna en premier la preuve expérimentale de l'effet magnétocalorique (dans l'article Weiss et Piccard [1917] présenté figure A.2). Cette découverte n'était pas en réalité le véritable but de P. Weiss et A. Piccard, mais leur étude de l'aimantation d'un échantillon de nickel proche de sa T_C (354 °C) permit de mesurer une élévation de température réversible de 0,7 °C dans une variation de champ de 1,5 T. Cet article de 1917 marque l'apparition du terme « magnétocalorique » et peut être cité comme la première preuve expérimentale, ainsi que la vérification des travaux de W.Thomson.



WEISS ET PICCARD. — PHÉNOMÈNE MAGNÉTOCALORIQUE 103

LE PHÉNOMÈNE MAGNÉTOCALORIQUE;

Par MM. PIERRE WEISS et AUGUSTE PICCARD.

I. Au cours d'expériences ayant pour objet le relevé exact d'un réseau d'isothermes de l'aimantation du nickel en fonction du champ, dans le voisinage du point de Curie, nous avons observé des variations très sensibles de la température, accompagnant l'établissement ou la suppression du champ.

L'appareil comprend un four électrique contenant la substance et dont la température est indiquée à un centième de degré près par un couple constantan-argent. La substance est aimantée par un électro-aimant dont le champ est connu en fonction du courant d'excitation. L'aimantation se mesure par la méthode balistique en faisant glisser la substance, avec le four qui la contient, du centre d'une bobine induite au centre d'une autre bobine identique dont l'enroulement est de sens contraire (1).

Quand la température est voisine du point de Curie et que l'on établit un champ de 15.000 gauss on observe un échauffement pouvant atteindre 0°,7. Si l'on supprime le champ, l'échauffement disparaît. Si, l'effet de l'établissement du champ s'étant produit, on attend que la substance ait repris la température du four, la suppression du champ produit l'effet inverse. Le couple accuse un refroidissement.

La réversibilité de cet effet suffit à marquer la différence avec le phénomène bien connu de la chaleur d'hystérèse. L'ordre de grandeur aussi est différent. La chaleur d'hystérèse ne produit, même

Figure A.2 – Premier article relatant l'observation de l'effet magnétocalorique [Weiss et Piccard, 1917]

Cette chronologie est un peu rapide et élude forcément beaucoup de travaux menés parallèlement sur le couplage entre la température et l'aimantation, par des physiciens sûrement moins célèbres. Il en ressort que l'on peut retenir P. Weiss et A. Piccard comme les explorateurs qui découvrirent le « phénomène magnétocalorique », dont l'intuition avait été soufflée quelques quarante années auparavant par W. Thomson. La figure A.3 présente les portraits de ces trois protagonistes de la découverte de l'EMC.

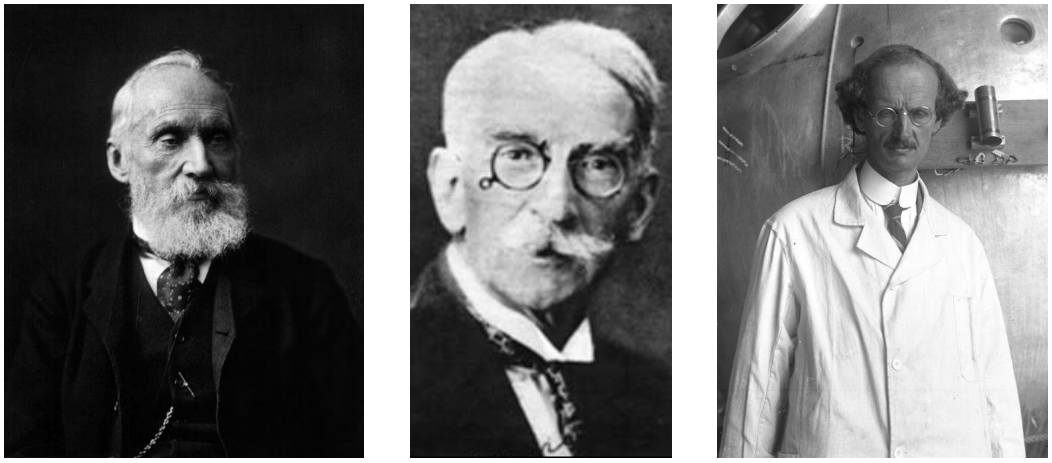


Figure A.3 – Portraits de gauche à droite de : William Thomson (Lord Kelvin), Pierre Weiss et Auguste Piccard.

A.4 Références

Muller, C., G. Brumpter, L. Elouad et J.-B. Polmard. 2014, «Systèmes de réfrigération magnétique», *Techniques de l'ingénieur Froid : cryogénie, applications industrielles et périphériques*, vol. base documentaire : TIB596DUO., nº ref. article : be9830. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/froid-cryogenie-applications-industrielles-et-peripheriques-42596210/systemes-de-refrigeration-magnetique-be9830/, fre. IV

Smith, A. 2013, «Who discovered the magnetocaloric effect ?», *The European Physical Journal H*, vol. 38, nº 4, doi :10.1140/epjh/e2013-40001-9, p. 507–517, ISSN 2102-6467. URL https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9. III, IV

Thomson, W. 1878, «II. on the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter», *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 5, nº 28, p. 4–27. III

Warburg, E. 1881, «Magnetische untersuchungen. ueber einige wirkungen der co¨ercitivkraft», *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 249, p. 141–164. IV

Weiss, P. et A. Piccard. 1917, «Le phénomène magnétocalorique», *J. Phys. Theor Appl*, vol. 7, nº 1, p. 103–109. URL https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300. V, VI

Annexe B

Couplage magnétique et thermique

Sommaire

B.1 Les principes de la thermodynamique X
B.2 Le travail magnétique en thermodynamique XI
B.3 L'expression de Maxwell-Weiss XI
B.4 La variation d'entropie lors d'une aimantation isotherme XIII
B.5 La variation de température lors d'une aimantation adiabatique XIV
B.6 Références XVI

B.1 Les principes de la thermodynamique

Introduire une description thermodynamique du magnétisme permet de mettre en avant le couplage de celui-ci avec les autres propriétés du matériau.
La thermodynamique repose sur plusieurs principes :

1. Lors d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie (ΔE) est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur. Les deux façons de transférer de l'énergie sont la chaleur (notée Q) et le travail (noté W).
   L'énergie d'un système se décompose en son énergie cinétique liée à sa quantité de mouvement (E_c), son énergie potentielle liée aux forces conservatives extérieures, comme par exemple la pesanteur sur Terre ($E_{p,f_{ext}}$) et enfin son énergie interne (U).
   Le premier principe se traduit donc par l'équation :

   $$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{p,f_{ext}} = Q + W$$

   Pour un système mécaniquement au repos sa variation d'énergie interne est donc égale aux transferts d'énergie avec le milieu extérieur :

   $$\Delta U = Q + W$$

2. Le second principe repose sur l'introduction d'une fonction d'état du système nommée entropie et notée S. Cette fonction est assimilée à une mesure du désordre du système et elle ne peut que croître au cours d'une transformation

   $$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

   où $S_{\text{création}} \geq 0$. Bilan qui s'exprime généralement dans le cas d'une variation infinitésimale, soit :

   $$\delta S = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{création}}$$

   avec la création infinitésimale d'entropie qui vérifie : $\delta S_{\text{création}} \geq 0$.
   L'entropie créée lors de la transformation est nulle uniquement dans la cas d'une transformation réversible, c'est à dire que la flèche du temps peut être retournée sans modification.

3. Un dernier principe qui postule que l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle. Ce principe est particulièrement mis en avant dans les applications de réfrigération magnétique à très basse température (quelques milli-degrés Kelvin).

B.2 Le travail magnétique en thermodynamique

À partir des équations du magnétisme de Maxwell, Almanza [2014] revient dans la première partie de sa thèse sur la définition de l'énergie d'aimantation qui dépend du système considéré [1] et aussi de l'application de la transformée de Legendre, que nous illustrerons plus loin en définissant des potentiels thermodynamiques à partir de l'énergie interne et des grandeurs extensive(s) et intensive(s).
Il n'est pas si évident de définir le travail magnétique en thermodynamique. En effet, cette interaction est plus difficile à appréhender que l'effet de la pression sur un volume ou même que la température sur l'entropie. Dans ces cas, les variables extensives (P et T) et intensives (V et S) sont nettement définies.
Nous noterons $\vec{H}$ le champ magnétique généré par la source de champ, qui engendre un moment $\vec{\mathfrak{M}}$ dans le matériau. Ce moment est décrit par une aimantation $\vec{M}$, définie en tout point du volume V_{tot} considéré. Ainsi :

$$\vec{\mathfrak{M}} = \int_{V_{tot}} \vec{M}\,\mathrm{d}V$$

Une induction magnétique résultante peut alors être définie en tout point de V_{tot} : $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$. Nous avons donc notre grandeur intensive $\vec{B}$ et notre grandeur extensive $\vec{\mathfrak{M}}$, qui sont intimement liées. Par analogie avec le travail de pression, on peut définir le travail magnétique :

$$\delta W_{\mathrm{mag}} = -\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{B} = -\int_{V_{tot}} \vec{M}\,\mathrm{d}\vec{B}\mathrm{d}V = -\left(\mu_0\frac{1}{2}\int_{V_{tot}} \mathrm{d}(\vec{M}^2)\mathrm{d}V + \mu_0\int_{V_{tot}} \vec{M}\,\mathrm{d}\vec{H}\mathrm{d}V\right)$$

Ce travail correspond bien à l'expression proposé par Almanza. Pour limiter la lourdeur des équations, le raisonnement peut s'établir sur un volume élémentaire :

$$\delta w_{\mathrm{mag}} = -\vec{M}\,\mathrm{d}\vec{B} = -\left(\mu_0\frac{1}{2}\mathrm{d}(\vec{M}^2) + \mu_0\vec{M}\,\mathrm{d}\vec{H}\right)$$

D'autant plus que nos mesures d'aimantation reposent sur l'approximation que cette dernière est homogène dans tout l'échantillon. Ceci sera discuté dans une autre partie (section 2.2), avec la description et la limitation de nos mesures magnétiques.

B.3 L'expression de Maxwell-Weiss

Les transitions magnétiques sont des transitions de phase. Deux types de transitions magnétiques existent (voir section 1.1.2). Il faut retenir que les dérivées premières du potentiel thermodynamique ne sont pas forcément continues (cas des transition du pre-

1. Il faut remarquer que l'on rencontre dans la littérature une grande disparité d'écriture du travail magnétique dans les équations de la Thermodynamique. Cela découle des définitions possibles du système. Il peut être composé uniquement du matériau magnétocalorique, ou alors du matériau et de la source de champ magnétique par exemple.

mier ordre). Ceci implique pour le raisonnement à suivre, qu'il n'est pas valable pour tous les matériaux. Pour assurer sa rigueur mathématique, il est nécessaire d'exclure le domaine de changement de phase.
Posons les hypothèses de notre étude : nous travaillons sur un système composé par le MMC. Les paramètres thermodynamiques à prendre en compte sont donc la pression P, le champ magnétique extérieur H et la température T. Le premier et le second principes de la thermodynamique (voir annexe B) aboutissent à :

$$\mathrm{d}U(S,V,\vec{B}) = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - \vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{B} = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - \mu_0\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{M} - \mu_0\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{H}$$

Dans un premier temps, il est plus simple de travailler sur la variable intensive $\vec{H}$ plutôt que $\vec{B}$. Il est nécessaire de redéfinir l'énergie du système, en mettant en évidence :

$$\mu_0\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{M} = \mu_0\int_{V_{\mathrm{tot}}}(M\mathrm{d}\vec{M})\mathrm{d}V = \frac{\mu_0}{2}\int_{V_{\mathrm{tot}}}\mathrm{d}(\vec{M}^2)\mathrm{d}V = \frac{\mu_0}{2}\mathrm{d}(\vec{\mathfrak{M}}\vec{M})$$

d'où :

$$\mathrm{d}(U + \frac{\mu_0}{2}\vec{\mathfrak{M}}\vec{M})(S,V,\vec{H}) = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - \mu_0\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{H}$$

L'approche la plus simple consiste à faire apparaître un nouveau potentiel thermodynamique, permettant de suivre l'évolution de ce système à partir des variables P, T et H [2] :

$$\Phi(P,T,\vec{H}) = U(S,V,\vec{B}) + \frac{1}{2}\mu_0\vec{\mathfrak{M}}\vec{M} - TS + PV \tag{B.1}$$

En exploitant la formule de Gibbs de la dérivation de l'énergie interne selon ses grandeurs thermodynamiques, on montre que la dérivation du potentiel thermodynamique Φ aboutit à :

$$\mathrm{d}\Phi(P,T,\vec{H}) = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T - \mu_0\vec{\mathfrak{M}}\mathrm{d}\vec{H} \tag{B.2}$$

Ici nous pouvons considérer que le système subit une pression constante, donc $\mathrm{d}P = 0$. De plus, nous considérons désormais les grandeurs volumiques que sont ϕ et s, afin de se débarrasser de l'intégration sur le volume.

$$\mathrm{d}\phi(P,T,\vec{H}) = -s\mathrm{d}T - \mu_0\vec{M}\mathrm{d}\vec{H} \tag{B.3}$$

Enfin, nous ne considérerons plus que la composante de $\vec{M}$ colinéaire au champ appliqué $\vec{H}$. Ceci permet de simplifier l'écriture avec $\vec{M}\mathrm{d}\vec{H} = M_{/\!/}\mathrm{d}H$. Ainsi, nous identifions les dérivées premières du potentiel thermodynamique ϕ :

$$\begin{cases} s &= \left.\frac{\partial\phi}{\partial T}\right|_H \\ \mu_0 M_{/\!/} &= \left.\frac{\partial\phi}{\partial H}\right|_T \end{cases} \tag{B.4}$$

2. Il est préférable de raisonner avec $\vec{H}$ plutôt que $\vec{B}$, le champ appliqué étant le plus aisé à piloter lors de nos mesures

Et en continuant les dérivations partielles nous aboutissons à :

$$\begin{cases} \left.\frac{\partial s}{\partial H}\right|_T = \left.\frac{\left.\frac{\partial \phi}{\partial T}\right|_H}{\partial H}\right|_T = \frac{\partial^2 \phi}{\partial T \cdot \partial H} \\ \mu_0 \left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_H = \left.\frac{\left.\frac{\partial \phi}{\partial H}\right|_T}{\partial T}\right|_H = \frac{\partial^2 \phi}{\partial H \cdot \partial T} \end{cases} \tag{B.5}$$

Par identification, l'équation précédente (B.5) assure

$$\left.\frac{\partial s}{\partial H}\right|_T = \mu_0 \left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_H \tag{B.6}$$

Cette expression correspond à l'équation de Maxwell-Weiss, pierre angulaire pour l'évaluation des grandeurs caractéristiques de l'EMC.

B.4 La variation d'entropie lors d'une aimantation isotherme

La variation d'entropie lors de l'application isotherme d'un champ magnétique variable découle immédiatement de l'équation de Maxwell-Weiss B.6 en considérant que seule la composante magnétique de l'entropie est sensible aux variations du champ extérieur H. On a en effet l'entropie totale du système qui résulte de plusieurs contributions : du réseau cristallin (s_R), des électrons de la matière (s_E) et du magnétisme (s_M). On propose donc d'estimer que :

$$\left.\frac{\partial s_R}{\partial H}\right|_T \approx 0 ; \left.\frac{\partial s_E}{\partial H}\right|_T \approx 0 \text{ et } \left.\frac{\partial s_M}{\partial H}\right|_T \approx \mu_0 \left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_H \tag{B.7}$$

expression qui, après intégration par rapport à H, donne la variation d'entropie magnétique pour la température du matériau et la variation de champ magnétique. Il faut noter qu'il s'agit bien d'une entropie volumique, ou massique, selon que l'aimantation ($\vec{M}$) est exprimée en unité de volume ou de masse. Habituellement cette dernière s'exprime en $\mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}}$, unité massique [3]. La densité théorique de l'échantillon permet d'exprimer $\Delta s_{\mathrm{isoth}}$ en $\mathrm{mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}}$(unité volumique), plus pertinente pour les aspects « système ».

$$\Delta s_{\mathrm{isoth}}(T, 0 \rightarrow H_{max}) = \int_0^{H_{max}} \left(\left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_{P,H} (T, H) \right) \mathrm{d}H \tag{B.8}$$

L'hypothèse réalisée en (B.7) est particulièrement justifiable dans le cas des très basses températures, à proximité du zéro absolu, siège de l'application aujourd'hui la plus répandue de l'effet magnétocalorique.

3. $\mathrm{A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}}$ correspond à des uem/g. Habituellement, pour des raisons techniques, nous prenons en compte la masse de l'échantillon dont le moment est mesuré en uem et non le volume. Nous aboutissons bien à une unité massique.

De cette expression de Δs_{isoth}, on peut déduire que sa valeur sera positive si l'aimantation augmente avec la température et négative dans le cas contraire. La transition classique d'un ferromagnétique en paramagnétique s'accompagne donc d'un Δs_{isoth} négatif. On parle d'EMC inverse lorsque Δs_{isoth} est positif, ce qui se produit par exemple pour des transitions antiferromagnétique vers ferromagnétique. Les signes de la variation d'entropie donnent donc une indication en soit sur la nature de la transition.

B.5 La variation de température lors d'une aimantation adiabatique

Pour exprimer la variation de température lors d'une aimantation adiabatique il est plus facile de replacer le problème en représentation entropie. Nous prenons uniquement en compte comme paramètres la température T et le champ magnétique H thermodynamiques, la pression étant constante :

$$\mathrm{d}s = \left.\frac{\partial s}{\partial u}\right|_{H,T} \mathrm{d}U + \left.\frac{\partial s}{\partial H}\right|_{u,T} \mathrm{d}H + \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_{u,H} \mathrm{d}T$$

Comme le système est dans ce cas considéré comme adiabate et sans échange avec l'extérieur sous forme d'autres travaux, la variation d'énergie interne et la variation totale d'entropie sont nulles.
On utilise alors l'équation de Maxwell-Weiss (B.6) :

$$\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_{H} \mathrm{d}T = -\mu_0 \left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_{H} \mathrm{d}H \tag{B.9}$$

Pour isoler le terme de variation de température il est nécessaire d'exprimer la dérivée partielle $\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_{H}$. Il est justement possible d'exprimer cette dernière à l'aide de la capacité thermique à champ magnétique constant c_H, fonction uniquement de la température :

$$\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_{H} = \frac{c_H(T)}{T} \tag{B.10}$$

On notera que $c_H(T)$ se mesure de façon analogue à $c_P(T)$, la capacité thermique à pression constante, par calorimétrie, mais avec application d'un champ magnétique constant.
L'intégration de l'équation (B.9) est désormais possible, ainsi :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, 0 \to H_{max}) = -\mu_0 \int_0^{H_{max}} \left[\frac{T}{c_H(T,H)} \left(\left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_{H}(T,H)\right)\right] \mathrm{d}H \tag{B.11}$$

Mesure indirecte de la variation adiabatique de la température

Il est possible d'évaluer la variation de température adiabatique, en connaissant l'évolution de l'aimantation par rapport à la température $\left.\frac{\partial M_{/\!/}}{\partial T}\right|_{H}$ et en connaissant la

capacité thermique à pression constante c_H.
Au cours de ces travaux il ne nous a malheureusement jamais été possible de mesurer une capacité thermique sous champ, aucune installation de l'institut Jean Lamour ou du LITEN n'étant adaptée. Cette évaluation de la variation adiabatique de température n'est accessible qu'en faisant l'approximation que le terme c_H est le même pour tous les champs. Cela permet d'avoir une idée de ΔT_{ad}, par la relation :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, 0 \rightarrow H_{max}) \approx \frac{T}{c_H(T)} \Delta s_{\text{isoth}}(T, 0 \rightarrow H_{max}) \tag{B.12}$$

en prenant pour Δs_{isoth} une évaluation indirecte précédente et pour c_H une mesure réalisée par DSC. Comme évoqué dans la partie précédente (cf section E.2.2), nous avons accès à des machines de mesure calorimétrique, mais elle ne peuvent pas fonctionner sous champ.
Le PPMS ACMS de l'IJL possède une option avec un un porte-échantillon spécifique permettant de mesurer la chaleur spécifique sous champ constant. La gamme de température de mesure est large, entre 2 et 300 K et entre 300 et 400 K (ces deux plages de mesures nécessitent des graisses de contact différentes). Sous champ magnétique les mesures sont particulièrement complexes à cause de la force s'exerçant sur l'échantillon (la bobine n'étant pas idéale, le champ magnétique n'est pas constant mais présente un gradient, entrainant une force magnétique). Les mesures sont très difficiles à réaliser, nous n'avons donc pas utilisé cette option.

B.6 Références

Almanza, M. 2014, *La Réfrigération Magnétique : Conceptualisation, Caractérisation et Simulation*, thèse de doctorat, Université de Grenoble. XI

Annexe C

La réfrigération magnétique

Sommaire

C.1 Réfrigération à très basse température XVIII
C.1.1 Publications et premières avancées XVIII
C.1.2 Technologies et réussites actuelles XIX
C.2 Réfrigération magnétocalorique à température ambiante XX
C.2.1 Pour remplacer les technologies actuelles de réfrigération . . XX
C.2.2 Publications et premières avancées XXI
C.2.3 Les années 2000 : un regain d'intérêt XXI
C.2.4 Les différents cycles thermodynamiques XXII
C.2.5 Critère de classification du pouvoir de réfrigération magnétique XXIII
C.2.6 La réfrigération magnétique active à récupération XXIV
C.3 Références XXVI

Au delà de la recherche fondamentale sur ce que nous nommons maintenant l'effet magnétocalorique, et dans certains cas avant même sa preuve expérimentale formelle par P. Weiss et A. Piccard, des recherches plus applicatives ont vu le jour. Les sections suivantes détaillent les horizons ouverts par l'EMC.

C.1 Réfrigération à très basse température

C.1.1 Publications et premières avancées

L'EMC accompagnant une variation de champ dans un matériau est relativement faible, avec des variations de température induites de seulement quelques kelvins. Mais ces faibles variations deviennent importantes, relativement à la température du matériau, lorsque l'on travaille aux très basses températures : ainsi Debye [1926] et Giauque [1927] rendirent compte indépendamment du potentiel de ce phénomène pour atteindre des températures inférieures à 1 K. La preuve expérimentale fut réalisée par Giauque et MacDougall [1933] par le retrait du champ magnétique appliqué à des sels $Gd_2(SO_4)_3$–H_2O. Il est intéressant de noter qu'à très basse température cette technologie utilise des matériaux paramagnétiques considérés comme parfaits. Leur aimantation (M) suit, selon les paramètres température (T) et champ appliqué (H), la loi de Curie :

$$M(T,H) = \frac{\mathscr{C}}{T}H \text{ avec } \mathscr{C} \text{ constante de Curie} \tag{C.1}$$

De plus la chaleur spécifique (c_P) est, à champ magnétique nul, de la forme :

$$c_p(T, H=0) = \frac{A}{T^2} \text{ avec } A \text{ constante} \tag{C.2}$$

Une dérivation de la définition littérale de C_p par le champ, suivie de l'utilisation de la relation de Maxwell-Weiss (B.6) nous donne alors :

$$c_P(T,H) = T\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_H \Rightarrow \left.\frac{\partial c_p}{\partial H}\right|_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H} = \mu_0 T\frac{\partial^2 M}{\partial T^2} = 2\mu_0 H\frac{\mathscr{C}}{T^2} \tag{C.3}$$

Ce qui après intégration nous donne l'expression de la chaleur spécifique :

$$\begin{gathered} c_P(T,H) - c(T,0) = \mu_0 H^2 \tfrac{\mathscr{C}}{T^2} \\ \Leftrightarrow \\ c_P(T,H) = \tfrac{\mu_0 H^2 \mathscr{C} + A}{T^2} \end{gathered} \tag{C.4}$$

À l'instar de ce que nous avons réalisé pour démontrer la relation de Maxwell-Weiss (section B.3), il nous faut poser un potentiel thermodynamique adéquat. Toujours dans le cas d'une variation nulle de pression et de volume, les variables nécessaires sont le champ magnétique H et l'entropie S. On pose ainsi le potentiel thermodynamique :

$$\begin{gathered} \psi(u,s,H) = u(s,M) - \mu_0 M H \\ \Rightarrow d\psi(s,H) = T\,ds - \mu_0 M\,dH \end{gathered} \tag{C.5}$$

De façon analogue au développement précédent (équations (B.4) et (B.5)) pour aboutir à la relation de Maxwell-Weiss (B.6), une identification des dérivées premières du potentiel thermodynamique Ψ, suivie de dérivations partielles conduit à :

$$\left.\frac{\partial T}{\partial H}\right|_s = -\mu_0 \left.\frac{\partial M}{\partial s}\right|_H = -\mu_0 \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right|_H \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_H = \frac{-\mu_0 T}{c_P(T,H)} \left.\frac{\partial M}{\partial T}\right|_H \tag{C.6}$$

Cette équation met en avant un véritable "coefficient thermomagnétique" qui rend compte de la variation de la température par rapport au champ appliqué [Trémolet de Lacheisserie et Schlenker, 1999]. Ramené à notre modèle de sels paramagnétiques à très basse température, nous sommes en mesure de donner l'expression de la variation de température dT pour un changement infinitésimal de champ magnétique dH par dérivation de M et le remplacement de c_P. On rassemble alors les variables température et champ magnétique de part et d'autre de l'égalité :

$$\frac{dT}{T} = \frac{\mu_0 \mathscr{C} H}{\mu_0 H^2 \mathscr{C} + A} dH \tag{C.7}$$

En intégrant cette relation on aboutit à la variation relative de température dans le matériau lors de la variation adiabatique et quasi-statique de champ magnétique (conditions isentropiques) :

$$\frac{T_f}{T_i} = \sqrt{\frac{\mu_0 {H_f}^2 \mathscr{C} + A}{\mu_0 {H_i}^2 \mathscr{C} + A}} \tag{C.8}$$

Trémolet de Lacheisserie et Schlenker [1999] font remarquer que dans le cas d'une diminution du champ, si $A << \mu_0 {H_f}^2 \mathscr{C}$ (ce qui est raisonnable du moment que le champ final n'est pas trop faible), on trouve :

$$\frac{T_f}{T_i} \approx \frac{H_f}{H_i} \Rightarrow \frac{M_f}{M_i} = 1 \tag{C.9}$$

avec M_i et M_f les aimantations respectivement initiale et finale qui se déduisent de la loi de Curie du paramagnétisme (C.1). Cette observation remet en cause le terme de « désaimantation magnétique ». Fortement répandu, il est en fait un abus de langage, puisque l'aimantation du matériau ne varie que très peu lors de cette transformation. Cette expression (« désaimantation magnétique ») se comprend en fait comme le retrait du champ magnétique appliqué au matériau et non comme la diminution de son aimantation.

C.1.2 Technologies et réussites actuelles

Les techniques de réfrigérations aux températures inférieures à 1 K ne sont pas nombreuses. Duband et Camus [2016] recensent deux techniques autres que le refroidissement magnétique, toutes deux impliquant de l'hélium ou ses isotopes (la dilution et le refroidissement par évaporation). L'intérêt du froid magnétique est actuellement relancé

par le coût de l'approvisionnement en hélium et la pénurie envisageable de cette ressource. On pourra citer aussi le développement du besoin des très basses températures pour des applications spatiales, pour lesquelles l'utilisation de champs magnétiques appliqués à des solides (insensibilité à la microgravité) et l'absence de pièces mobiles est un vrai atout.

Les matériaux utilisés aujourd'hui sont toujours des sels paramagnétiques utilisant plutôt le césium et le cérium en remplacement du gadolinium (exemples : $[CsCr(SO_4)_2, 12(H_2O)]$, $[Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} , 24(H_2O)]$ ...). Le choix du matériau est conditionné par la température initiale et bien sûr la température finale recherchée, le champ magnétique requis, la masse volumique et la tenue aux plus hautes températures (risque de déshydratation des sels paramagnétiques).

Les systèmes de réfrigération magnétique à très basse température sont constitués d'un nombre réduit de composants, avec, une bobine de champ (en général supraconductrice), le matériau magnétocalorique au centre, relié à un interrupteur thermique permettant de l'isoler ou de le coupler à la source froide et un écran magnétique qui limite « les champs de fuite » et permet d'assurer une meilleure homogénéité du champ à l'endroit du matériau. L'interrupteur thermique est aujourd'hui le point faible de la technologie, introduisant l'essentiel des irréversibilités du cycle de refroidissement magnétique.

Enfin Duband et Camus [2016] donnent des exemples de systèmes clés en main développés pour des missions spatiales où les températures atteintes sont autour de 50 mK par diverses laboratoires (NASA, CEA : service des basses températures...). Les systèmes actuellement développés semblent être hybrides, avec un étage assurant une interface de température autour de 350 mK par adsorption d'hélium 3, permettant de limiter les pertes et de protéger le sel paramagnétique de tout réchauffement.

C.2 Réfrigération magnétocalorique à température ambiante

C.2.1 Pour remplacer les technologies actuelles de réfrigération

Les technologies actuelles de réfrigération (et notamment la plus répandue, le cycle continu à vapeur) font intervenir des fluides qui sont compressés et détendus cycliquement. De façon plus ou moins discutable, ces technologies se voient reprocher leur bruit, leur fragilité (il est bien connu qu'un réfrigérateur ménager doit être mis au repos pendant quelques dizaines d'heures après avoir été transporté dans une position autre que la verticale) et aussi l'utilisation même de fluides frigorigènes, posant des problèmes de recyclage de l'appareil et de ses composants [1].

1. Interdiction depuis les années 2000 (proscrit depuis le protocole de Montréal en 1987) d'utiliser les CFC et HCFC comme fluides frigorigènes. Ceux ci menacent la couche d'ozone lorsqu'ils sont relâchés.

Nous ne discuterons pas ici de la pertinence de ces reproches. Ces appareils ne sont actuellement pas optimisés pour être plus silencieux ou plus robustes lors des transports, mais en terme de coûts. Le prix est en effet le facteur déterminant lorsque l'on vise un marché de masse comme les réfrigérateurs ménagers. Il serait nécessaire de suivre les recherches et les développements actuels en terme d'ingénierie sur les compresseurs, véritables cœurs de ces technologies, pour se tenir à jour des améliorations diminuant toujours plus les désagréments cités précédemment.
Toujours est-il que la découverte de composés magnétocaloriques avec des effets intenses et des T_C dans une plage intéressante de température (autour de l'ambiante, de $-10\,℃$ à $20\,℃$) ouvre un nouveau champ d'application pour l'EMC : la RMCTA. Les avantages attendus de ces technologies sont une meilleur efficacité énergétique, grâce à la plus grande réversibilité des transformations magnétiques et aussi une plus grande robustesse des systèmes, avec l'absence de détente de fluide.

C.2.2 Publications et premières avancées

Smith [2013] rappelle que la date de naissance de la RMCTA peut être fixée aux travaux de Brown [1976], qui présenta une "pompe à chaleur magnétique" utilisant du gadolinium et qui atteignit un écart de température de $47\,℃$ autour de l'ambiante (de $-1\,℃$ à $46\,℃$). Le gadolinium, malgré sa rareté et son coût, est actuellement l'élément de référence en RMCTA. Il est en effet le plus utilisé dans les prototypes, ce qui s'explique par son effet magnétocalorique considérable accompagnant une transition magnétique du second ordre et sa température de Curie (autour de $20\,℃$, mesurée par Urbain, Weiss et Trombe [1935]).
De ce point de départ, d'autres recherches vont voir le jour [Barclay, 1982 ; Schwarzschild, 1979 ; Steyert, 1978] sur l'utilisation de matériaux ferromagnétiques dans des appareils de réfrigération fonctionnant autour de la température ambiante. Les premiers prototypes (et brevets) voient alors le jour [Barclay et Steyert, 1982].

C.2.3 Les années 2000 : un regain d'intérêt

L'amélioration des performances des aimants permanents permettant d'atteindre de forts champs magnétiques sur des domaines plus étendus (découverte de la phase $Nd_2Fe_{14}B$ en 1982) et la forte industrialisation de leur production, ainsi que la découverte des premiers EMC géants et réversibles (découverte du composé $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997]) entrainèrent un regain d'intérêt pour la RMCTA. Depuis les années 2000, des *start-up* se sont développées (en France Cooltech Applications et en Angleterre Camfridge), proposant leur propre prototype de machine de

Leur remplaçant, les HFC, ont un fort pouvoir à effet de serre.

réfrigération magnétocalorique. De même de nombreux laboratoires à travers le monde collaborent sur ce sujet multi-disciplinaire, qui englobe de la recherche fondamentale sur les matériaux à l'ingénierie des systèmes de réfrigération, en passant par l'optimisation des sources de champ, des circuits magnétiques et des échanges thermiques.
La mise sur le marché de la RMCTA n'est pas encore d'actualité et sa date de première industrialisation difficile à estimer (quelques années, ou peut être dizaines d'années...). De grands groupes prospectent : comme BASF, par l'intermédiaire de sa branche *New Business*, et associé au fabricant d'appareil ménager Haier qui a présenté en 2014 un prototype de cave à vin [BASF, 2016] .
La conférence internationale Thermag – *international conference on magnetic refrigeration at room temperature*, fait régulièrement le point (tous les 3 ans environ) sur les dernières avancées sur les matériaux et les systèmes. La première a eu lieu en 2005 à Montreux (Suisse) et la plus récente, au moment d'écrire ces lignes, s'est déroulée à Turin (Italie) en septembre 2016.

C.2.4 Les différents cycles thermodynamiques

Une façon de visualiser l'effet magnétocalorique est de tracer dans un diagramme température-entropie deux "isochamps" (fonction d'état $H =$ constante) comme sur la figure 1.2a. Les deux chemins les plus simples pour le passage d'une isochamp à l'autre sont, soit parallèlement aux abscisses (donc à entropie constante) correspondant à la variation ΔT_{ad}, soit parallèlement aux ordonnées (donc à température constante) révélant ainsi Δs_{isoth}.
Les cycles thermodynamiques les plus simples exploitant l'EMC reposent sur l'une ou l'autre de ces transformations, entourée de deux ajustements de la température du matériau sous champ magnétique constant. Le cycle d'Ericsson (figure 1.2b) repose sur le processus isotherme (Δs_{isoth}), tandis que le cycle de Brayton (figure 1.2c) repose sur le processus adiabatique (ΔT_{ad}).
Le lecteur initié en thermodynamique verra l'analogie dans la figure 1.2 des cycles magnétiques avec les cycles couramment étudiés et utilisés de compression/décompression. La principale différence est que le travail se calcule ici le long d'isochamps, correspondant aux isochores (volume constant) habituels. Cette analogie illustrée par la figure C.1, permet de souligner un autre avantage de la réfrigération magnétocalorique : il serait plus accessible de travailler de façon réversible en utilisant des cycles magnétiques, ce qui assurerait un rendement plus élevé que la réfrigération exploitant les transformations isochores.

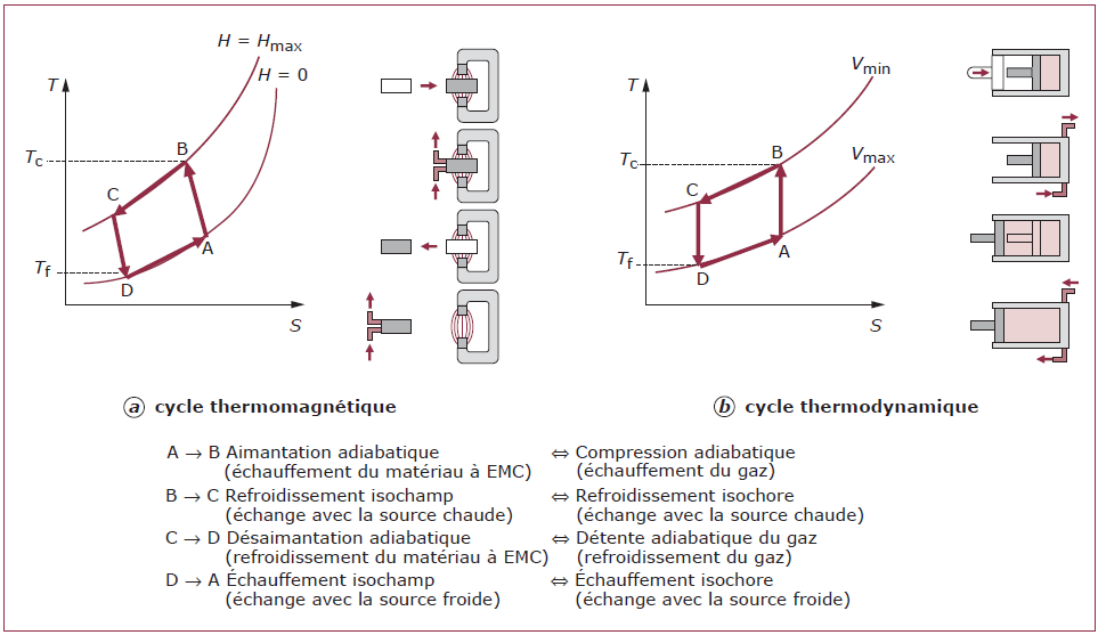


Figure C.1 – Analogie entre les cycles magnétiques et les cycles de compression/décompression [Yonnet et collab., 2005]

C.2.5 Critère de classification du pouvoir de réfrigération magnétique

Wood et Potter [1985] définissent la capacité de réfrigération $\Delta S_{\text{isoth}}(T_{\text{froid}}) \times \Delta T$, où $\Delta T = T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}$. La variation isotherme d'entropie considérée correspond à l'énergie absorbée par le réfrigérant à T_{froid} par cycle. À partir de cette grandeur ils donnent l'expression d'un coefficient de performance de réfrigération (*coefficient of refrigerant performance*–CRP) :

$$\text{CRP} = \frac{\text{Capacité de réfrigération}}{\text{Travail sur le réfrigérant}} \tag{C.10}$$

Le travail sur le réfrigérant (i.e. sur le matériau magnétocalorique) est plus difficile à définir, ceci fait en partie l'objet de la thèse de Almanza [2014].
Un critère plus répandu, car plus simple d'accès, mais sans signification thermodynamique s'est développé : le pouvoir de refroidissement relatif (*relative cooling power*–(RCP)) est défini comme le produit de la variation d'entropie maximale $\Delta s_{\text{isoth}}^{\text{max}}$ et de la largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} (voir figure 1.5) :

$$RCP = -\Delta s_{\text{isoth}}^{\text{max}} \cdot \delta T_{\text{FWHM}} \tag{C.11}$$

En considérant le RCP, l'écart de performance entre les matériaux à transition des différents ordres est nettement réduit, du fait de l'étroitesse des pics d'entropie du premier ordre. Mais il est à utiliser avec soin, en gardant en tête que le δT_{FWHM} doit correspondre à **une plage de température que connaîtra le matériau au cours du cycle**. Ainsi de nombreuses publications affichent un RCP très intéressant, souvent légèrement infé-

rieur à celui du gadolinium (600 mJ · cm^{-3} pour un ΔH de 2 T [Fruchart et Gignoux, 2014]) matériau de référence en réfrigération magnétocalorique. Cette envolée du RCP pour des matériaux en réalité très quelconques quant à leur pouvoir magnétocalorique est due à la faiblesse de leur pic et la difficulté de définition d'une largeur à mi-hauteur, conduisant à un δT_{FWHM} d'une centaine de degrés kelvin ! Le ΔT considéré pour le gadolinium est déjà de 40 K. Le RCP ainsi défini est donc imparfait.
Nous lui préférerons la mesure de la capacité de réfrigération $q_{\Delta T}$, définie par [Gschneidner Jr et Pecharsky, 2000] correspondant à :

$$q_{\Delta T}(\mu_0 \Delta H) = \int_{T_c-\Delta T}^{T_c+\Delta T} \Delta s_{\mathrm{isoth}}(T, \mu_0 \Delta H) \mathrm{d}T \tag{C.12}$$

La capacité de réfrigération est généralement calculée autour du maximum du pic d'entropie. Elle présente l'avantage de prendre en compte la forme du pic. Le ΔT est à fixer pour pouvoir comparer d'un matériau à l'autre les performances.
$q_{\Delta T}$ correspond, dans le cas d'un cycle thermodynamique d'Ericsson, à l'aire du cycle dans le diagramme entropie-température. Sa valeur est donc égale au travail électromagnétique.

C.2.6 La réfrigération magnétique active à récupération

Comme le rappellent Yonnet, Lebouc, Allab et Fournier [2005] ou encore Feidt [2005], l'exploitation directe de l'EMC autour de la température ambiante ne permet pas d'atteindre des écarts de température élevés (la variation de température n'est que de 2 K par tesla, pour le gadolinium). Il est alors nécessaire de recourir à des cycles magnétothermiques pour amplifier le ΔT, nommés cycles à régénération. Cette technologie repose sur le stockage de la chaleur du fluide chaud dans un « régénérateur », pour être transférée au fluide froid.
Barclay [1994] envisage le premier la solution de réfrigération magnétique active à récupération (*active magnetic regenerative refrigeration* – AMRR). Le matériau magnétocalorique joue directement le rôle de régénérateur (en plus du rôle de réfrigérant donc), le cycle est illustré par la figure C.2. Le MMC subit la variation de champ magnétique extérieur tandis que les échanges de chaleur entre la source froide et la source chaude sont assurés par un fluide entraîné alternativement par deux pistons. Le gradient de température apparaît dans le matériau magnétocalorique lui-même.

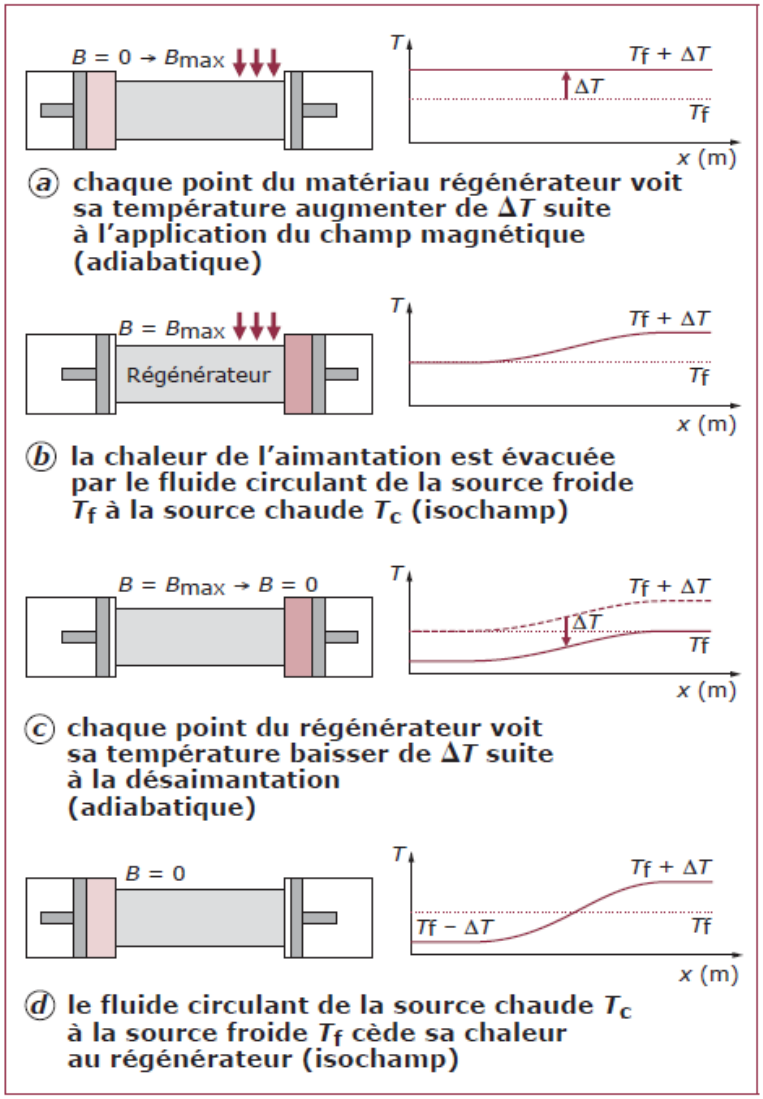


Figure C.2 – Cycle de réfrigération magnétique active à récupération [Yonnet et collab., 2005]

C.3 Références

Almanza, M. 2014, *La Réfrigération Magnétique : Conceptualisation, Caractérisation et Simulation*, thèse de doctorat, Université de Grenoble. XXIII

Barclay, J. 1982, «Use of a ferrofluid as the heat-exchange fluid in a magnetic refrigerator», *Journal of Applied Physics*, vol. 53, nº 4, p. 2887–2894. XXI

Barclay, J. A. 1994, «Active and passive magnetic regenerators in gas/magnetic refrigerators», *Journal of alloys and compounds*, vol. 207, p. 355–361. XXIV

Barclay, J. A. et W. A. Steyert. 1982, «Active magnetic regenerator», No 4 332 135. XXI

BASF. 2016, «Magnetic cooling», URL https://www.basf.com/us/en/we-create-chemistry/creating-chemistry-magazine/resources-environment-and-climate/magnetic-cooling.html. XXII

Brown, G. V. 1976, «Magnetic heat pumping near room temperature», *Journal of Applied Physics*, vol. 47, nº 8, p. 3673–3680. XXI

Camfridge. 2016, «Clean, green & magnetic», URL http://www.camfridge.com/. XXI

Cooltech Applications. 2016, «The world leader in magnetic refrigeration systems», URL http://www.cooltech-applications.com/. XXI

Debye, P. 1926, «Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur», *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 386, p. 1154–1160. XVIII

Duband, L. et P. Camus. 2016, «Réfrigération aux températures inférieures à 1 k», *Techniques de l'ingénieur Froid : cryogénie, applications industrielles et périphériques*, vol. base documentaire : TIB596DUO., nº ref. article : be9817. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/froid-cryogenie-applications-industrielles-et-peripheriques-42596210/refrigeration-aux-temperatures-inferieures-a-1-k-be9817/, fre. XIX, XX

Feidt, M. 2005, «Production de froid et revalorisation de la chaleur : machines cryogéniques», *Techniques de l'ingénieur Production de froid mécanique*, vol. base documentaire : TIB211DUO., nº ref. article : be8097. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/production-de-froid-mecanique-42211210/production-de-froid-et-revalorisation-de-la-chaleur-machines-cryogeniques-be8097, fre. XXIV

Fruchart, D. et D. Gignoux. 2014, «Matériaux magnétocaloriques», *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, vol. base documentaire : TIB186DUO., nº ref. article : re130. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/materiaux-magnetocaloriques-re130/, fre. XXIV

Giauque, W. 1927, «A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, nº 8, p. 1864–1870. XVIII

Giauque, W. F. et D. P. MacDougall. 1933, «Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $gd_2(SO_4)_3{\cdot}8h_2o$», *Phys. Rev.*, vol. 43, doi :10.1103/PhysRev.43.768, p. 768–768. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.43.768. XVIII

Gschneidner Jr, K. et V. K. Pecharsky. 2000, «Magnetocaloric materials», *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, nº 1, p. 387–429. XXIV

Trémolet de Lacheisserie, E. et M. Schlenker. 1999, *Couplage magnétocaloriqueet effets associés*, EDP Sciences, CNRS Editions. XIX

Pecharsky, V. K. et K. A. Gschneidner Jr. 1997, «Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, doi :10.1103/PhysRevLett.78.4494, p. 4494–4497. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4494. XXI

Schwarzschild, B. M. 1979, «Magnetic refrigerator-heat pump», *Physics Today*, vol. 32, p. 18. XXI

Smith, A. 2013, «Who discovered the magnetocaloric effect ?», *The European Physical Journal H*, vol. 38, nº 4, doi :10.1140/epjh/e2013-40001-9, p. 507–517, ISSN 2102-6467. URL https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40001-9. XXI

Steyert, W. 1978, «Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature», *Journal of Applied Physics*, vol. 49, nº 3, p. 1216–1226. XXI

Urbain, G., P. Weiss et F. Trombe. 1935, «Un nouveau métal ferromagnétique, le gadolinium», *Comptes Rendus*, vol. 200, p. 2132–2134. XXI

Wood, M. et W. Potter. 1985, «General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept : maximization of refrigerant capacity», *Cryogenics*, vol. 25, nº 12, p. 667–683. XXIII

Yonnet, J.-P., A. Lebouc, F. Allab et J.-M. Fournier. 2005, «Réfrigération magnétique», *Techniques de l'ingénieur Froid : cryogénie, applications industrielles et périphériques*, vol. base documentaire : TIB596DUO., n° ref. article : re28. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/refrigeration-magnetique-re28/, fre. XXIII, XXIV, XXV

Annexe D

Principales familles de composés magnétocaloriques

Sommaire

D.1 Alliages de gadolinium XXX
D.1.1 Gadolinium pur XXX
D.1.2 Composés $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ XXX
D.2 Composé MnAs dopés XXXI
D.3 Composés de structure cristallographique type Fe_2P XXXI
D.4 Les phases R_2Fe_{17} XXXII
D.5 Composés $La(Fe,Si)_{13}$ dopés XXXIII
D.6 Alliages d'Heusler XXXIV
D.7 Composés binaires à base Mn XXXV
D.8 Manganites XXXVI
D.9 Bilan et comparaison XXXVIII
D.10 Références XLI

Cette thèse a pour sujet la conversion thermomagnétique de la chaleur et s'intéresse principalement aux matériaux. Une grande partie des travaux effectués ont eu pour but de sélectionner, par l'intermédiaire de revue de la littérature, de synthétiser et d'optimiser ces matériaux. De même nous avons tenté d'explorer les propriétés magnétocaloriques de phases peu ciblées dans la littérature, ce qui fait l'objet du chapitre 6.
Cette section fait une revue rapide des phases prometteuses dans le cadre de la RMCTA. En effet les T_C de matériaux pour la conversion de chaleur doivent être comprises entre 50 et 150 ℃. Ceci place les phases exploitées actuellement à température ambiante comme des candidats prometteurs par l'action de dopage et d'insertion.

D.1 Alliages de gadolinium

D.1.1 Gadolinium pur

Le gadolinium pur est l'élément chimique phare de la RMCTA, avec une T_C autour de 293 K (20 ℃) et un effet magnétocalorique remarquable accompagnant une transition magnétique du second ordre. Le gadolinium présente, lors d'une variation d'induction magnétique de 0 à 2 T, une ΔT_{ad} de 5,5 K et une Δs_{isoth} de $5\,\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
L'alliage avec d'autres terres rares ou même le bore permet de faire varier sa T_C tout en conservant ses propriétés magnétocaloriques [Gschneidner Jr. et collab., 2005]. On peut citer la substitution d'une partie du gadolinium par du terbium et du néodyme qui permet d'abaisser la T_C du matériau [Xiyan et collab., 2001].
Il faut tout de même souligner sa grande sensibilité aux impuretés et à l'oxydation.

D.1.2 Composés $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$

La RMCTA a connu un regain d'intérêt depuis la fin des années 90 notamment grâce à la découverte du premier EMC géant et réversible, celui de la phase $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [Pecharsky et Gschneidner Jr., 1997] (lors d'une variation d'induction magnétique de 0 à 2 T il présente une ΔT_{ad} autour de 7,5 K et une Δs_{isoth} autour de $109{,}6\,\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ($14{,}6\,\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\rho = 7{,}51\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Cet effet géant, pour des températures voisines de 280 K, est associé au couplage entre la transition de phase magnétique et le changement de structure cristalline.
Les composés riches en silicium de la série $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ présentent des T_C pouvant aller jusqu'à 350 K. Malheureusement pour les composés $x \leq 0,56$ ($T_C \geq 300\,\text{K}$) les transitions magnétiques sont du second ordre et l'EMC est fortement dégradé (voir la figure D.2).
Gschneidner Jr et Pecharsky [2000] ont regroupé les valeurs magnétocaloriques caractéristiques des alliages $\text{R}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ avec R=Nd, Tb, Dy, Ho. Pour l'ensemble de ces composés, les valeurs des T_C sont bien trop basses pour la conversion thermomagnétique de la chaleur ($< 200\,\text{K}$).

D.2 Composé MnAs dopés

Le diagramme de phase magnétique de MnAs est présenté dans l'article de Ziceba et collab. [1982]. Ce composé présente une double transition magnéto-structurale du premier ordre, autour de 318 K (45 °C). L'EMC peut être qualifié de géant, avec, lors d'une variation d'induction magnétique de 0 à 5 T, une ΔT_{ad} proche de 13 K et une Δs_{isoth} voisine de 216 mJ · cm^{-3} · K^{-1} (densité 6,80 g · cm^{-3}) [Wada et Tanabe, 2001]. Gschneidner Jr. et collab. font aussi part de la conductivité thermique de MnAs en fonction de la température (tableau D.1), ainsi que des essais de substitution dans ce composé d'As par Sb. Le remplacement abaisse la T_C du matériau et efface la transition de structure cristallographique dès que la composition stœchiométrique dépasse 0, 1 pour Sb, basculant la transition de phase dans la catégorie du second ordre.

Tableau D.1 – Conductivité thermique de MnAs [Gschneidner Jr. et collab., 2005]

Température (K)	Température (°C)		Conductivité thermique W · m^{-1} · K^{-1}
25	-248		1.2
318	45	$= T_C$	2.0
353	80		2.7

Ce matériau serait un bon candidat pour une application de récupération de chaleur, s'il n'avait pas le gros défaut de la présence d'arsenic, élément toxique.

D.3 Composés de structure cristallographique type Fe_2P

La structure de type Fe_2P correspond à une structure hexagonale. Le composé $MnFeP_{1-x}As_x$ avec x variant de 0, 15 à 0, 66 cristallise dans cette structure et présente des propriétés magnétocaloriques intéressantes. Tegus et collab. [2002] relèvent pour le composé $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$, lors d'une variation d'induction magnétique de 0 à 2 T, une Δs_{isoth} proche de 15 J · kg^{-1} · K^{-1}. Cet EMC est maximum autour d'une transition magnétique du premier ordre dont la température varie avec la valeur du ratio des quantité stœchiométrique P/As : de −70 °C à 80 °C pour des valeurs allant de 3/2 à 1/2.
Encore une fois le point noir du tableau est la présence de l'arsenic. Des investigations sur des composés de type Fe_2P ont montré qu'il est possible de s'en débarrasser. Ainsi les travaux de Cam Thanh et collab. [2008] mettent en avant le composé $MnFeP_{1-x}Si_x$ avec x variant de 0, 44 à 0, 60. Ils relèvent, lors d'une variation d'induction magnétique de 0 à 2 T, des Δs_{isoth} remarquables autour de 25 J · kg^{-1} · K^{-1}. Il faut noter la forte disparité des valeurs calculées de Δs_{isoth} en fonction du ratio P/Si et les hystérésis de température importants, marquant des différences de température de transition allant

288 à 303 K (15 à 30 ℃) entre une montée et une descente de la température du matériau.
Ces composés sont synthétisés par mécano-broyage à partir du composé Fe_2P et des autres éléments pur en proportions appropriées. La poudre obtenue est compressée sous forme de pastilles avant de subir un frittage à 1000 ℃ et un recuit de 50 h à 923 K(650 ℃) [Cam Thanh et collab., 2008].

D.4 Les phases R_2Fe_{17}

L'appellation R_2Fe_{17} fait référence à la famille de composés en rapport stœchiométrique 2/17 avec R une terre rare [1]. Ces composés ont l'avantage d'être à fusion congruente, ce qui facilite grandement leur synthèse. La mise en forme est par contre rendue plus difficile du fait de la grande fragilité de ces matériaux, qui sont impossibles à laminer ou à couler en lingot. Lors de nos travaux nous avons mis à profit des techniques de métallurgie des poudres pour mettre en forme le composé Y_2Fe_{17}.
Buschow [1966] identifie les deux structures cristallines de ces composés, soit une structure hexagonale de type Th_2Ni_{17}, soit une structure rhomboèdrique de type Th_2Zn_{17}. Ces composés possèdent de fortes aimantations ($35\mu_B$/u.f. pour Y_2Fe_{17}) et l'insertion de carbone ou d'azote qui accentue l'anisotropie cristalline des composés en fait des candidats intéressants pour fabriquer des aimants permanents [Buschow, 1991].
Ces composés possèdent donc une transition magnétique classique du second ordre, ayant le bon goût d'être très proche de notre cible de température (entre 50 et 150 ℃). Leur T_C est de plus flexible par substitution chimique. Les propriétés de plusieurs de ces composés sont récapitulés dans le tableau D.2. La diminution de l'EMC pour les terres rares de plus gros numéros atomiques s'explique par le couplage antiferromagnétique habituel entre les atomes de fer et les terres rares lourdes.
Le chapitre 4 est consacré à l'étude menée sur la sélection et la synthèse du composé Y_2Fe_{17} dopé. Le chapitre suivant (chapitre 5) concerne lui les travaux de mise en forme réalisés sur la séerie $Y_2Fe_{17-x}Co_x$.

1. Le groupe des terres rares comprend le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides

Tableau D.2 – Quelques composés dopés de la famille R_2Fe_{17}

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{isoth} 0 \rightarrow 1{,}5\,T$ ($mJ \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$)	$\Delta s_{isoth} 0 \rightarrow 1{,}5\,T$ ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	densité ($g \cdot cm^{-3}$)
Y_2Fe_{17}	303	30	$-14,2$	$-1,95$	7,29
			Álvarez et collab. [2011]		
$YPrFe_{17}$	~ 293	~ 20	$-17,2$	$-2,3$	7,49
			Álvarez et collab. [2011]		
Nd_2Fe_{17}	333	60	$-19,0$	$-2,45$	7,75
			Álvarez et collab. [2011]		
Pr_2Fe_{17}	285	12	$-20,0$	$-2,6$	7,70
			Álvarez et collab. [2011]		
Er_2Fe_{17}	303 à 298	20 à 25	$-14,6$	$-1,75$	8,32
			Chen et collab. [2008]		
Sm_2Fe_{17}	~ 413	~ 140	$-13,8$	$-1,75$	7,89
			Chen et collab. [2008]		
Tb_2Fe_{17}	~ 433	~ 160	$-10,6$	$-1,3$	8,14
			Chen et collab. [2008]		
Gd_2Fe_{17}	~ 473	~ 200	$-7,2$	$-0,9$	8,03
			Chen et collab. [2008]		

D.5 Composés $La(Fe,Si)_{13}$ dopés

Les composés de la série $La(Fe,Si)_{13}$ sont très étudiés depuis la mise en évidence de leurs propriétés magnétiques par Fujita et collab. [1999] et la découverte de l'EMC géant dans le composé $LaFe_{11,8}Si_{1,2}$ par Fujieda et collab. [2004].

Les T_C de ces composés sont situées autour de 193 K(−80 °C), ce qui est faible même pour des applications de RMCTA. Heureusement des voies sont possibles pour élever les températures de Curie, notamment la substitution du fer par du cobalt et l'insertion d'hydrogène, qui permettent d'atteindre respectivement jusqu'à 313 K et 423 K (40 °C et 150 °C). Le chapitre 3 est consacré aux composé type $La(Fe,Si)_{13}$. Le tableau D.3 rend compte de différentes valeurs de l'EMC de composés dopés ou non de la famille $La(Fe,Si)_{13}$.

Il faut souligner la difficulté de synthèse de ces composés, qui ne sont pas à fusion congruente, mais qui nécessitent donc un recuit long et à haute température (autour de 1373 K pendant plusieurs semaines) après fusion de l'échantillon. Là encore des explorations ont permis de mettre en évidence des procédés de mécano-synthèse à partir de poudre de LaSi, de Fe et de Si [Phejar et collab., 2010] nécessitant alors des recuits avec des durées bien plus courtes (30 min).

Enfin, la transition magnétique de la famille $La(Fe,Si)_{13}$ est du premier ordre et de forts effets d'hystérésis thermiques et magnétiques sont reportés [Basso et collab., 2015]. Cependant le remplacement du fer par du cobalt permet de changer le caractère de la transition vers du second ordre [Balli et collab., 2009].

Tableau D.3 – Quelques composés dopés ou non de la famille $La(Fe,Si)_{13}$

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{\text{isoth}}[\mu_0 \Delta H]$ ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\Delta T_{\text{ad}}[\mu_0 \Delta H]$ (°C)	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$LaFe_{11,76}Mn_{0,06}Si_{1,18}H_\delta$	339	66	$-131[0 \rightarrow 1{,}5\,\text{T}]$	$3.4[0 \rightarrow 1{,}5\,\text{T}]$	~ 7
			Basso et collab. [2015]		
$LaFe_{11,5}Co_{0,1}Si_{1,4}$	203	−70	$-179[0 \rightarrow 1{,}5\,\text{T}]$	–	9,4
			Chen et collab. [2014]		
$LaFe_{10,8}Co_{0,8}Si_{1,4}$	288	15	$-41,4\ [0 \rightarrow 1{,}5\,\text{T}]$	–	~ 9
			Chen et collab. [2014]		

D.6 Alliages d'Heusler

Les alliages d'Heusler sont des alliages intermétalliques cristallisant dans une structure cristalline caractéristique : les atomes se placent sur une maille cubique faces centrées (cfc) et occupent un site octaédrique sur deux. Leur transition magnétique est expliquée par le passage d'une phase martensitique (orthorombique) basse température vers la phase austénitique (cfc) haute température. Cette transition est du premier ordre, les ΔT_{ad} mesurés sont autour du degré Kelvin (On relève pour le composé $Ni_{54.8}Mn_{20.2}Ga_{25.0}$ une ΔT_{ad} de 1,2 K pour une variation d'induction magnétique de 2,6 T [Aliev et collab., 2010]). Planes et collab. [2009] décrivent précisément les structures des alliages d'Heusler (martensitique et austénitique) ainsi que la relation forte de l'EMC avec le changement de structure cristalline pour une température critique. Cette dernière propriété vaut aux alliages d'Heusler d'être décrits sous l'appellation « alliages à mémoire de forme » [2].

Certains ont l'avantage d'être composés d'éléments relativement peu chers et abondants tels que le composé $Ni_{44}Co_6Mn_{40}Sn_{10}$ étudié par Song et collab. [2013], qui possède un EMC inverse autour de son changement de structure cristalline vers 120 °C. Song et collab. concluent de leurs mesures d'aimantation et de calorimétrie et de leurs modèles théoriques que ce composé est intéressant pour la conversion de chaleur en électricité. Il faut nuancer cette conclusion par le fait que les travaux de recherches n'ont pas tenté de mettre en forme le composé.

Les inconvénients de ces composés sont la très grande dépendance des propriétés du composé par rapport à sa stœchiométrie rendant la synthèse difficile et le changement de volume et les dégradations résultant, dans le cas d'un matériau massif, de la transition structurelle.

2. Le passage de phase martensitique à austénitique permet de contrôler la forme des matériaux avec la température, ce qui a de nombreuses applications telles que des branches de lunettes déformables, ou encore plus utile des *stent* permettant la dilatation d'artères obstruées

Tableau D.4 – Quelques alliages d'Heusler

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{\text{isoth}}[\mu_0 \Delta H]$ (mJ · cm^{-3} · K^{-1})	ρ (g · cm^{-3})
$Ni_{51,0}Mn_{27.9}Ga_{21,1}$ (mono-cristallin)	–	–	$-30[0 \rightarrow 2\,\text{T}]$ Pasquale et collab. [2005]	8,0
$Ni_{54,8}Mn_{20.2}Ga_{25,0}$	340 à 351	67 à 78	$-121[0 \rightarrow 1{,}8\,\text{T}]$ Albertini et collab. [2004]	7,8
$Ni_{55,2}Mn_{18,6}Ga_{26,2}$	317	44	$-78[0 \rightarrow 1{,}5\,\text{T}]$ Zhou et collab. [2004]	8,25
$Ni_{45}Co_5Mn_{40}In_xSn_{10-x}$ $2 < x < 8$	353 à 373	80 à 100	184 à 144 $[0 \rightarrow 3\,\text{T}]$ Guo et collab. [2013]	~ 8

D.7 Composés binaires à base Mn

Dans leur revue de la littérature Gschneidner Jr. et collab. rendent compte de nombreux matériaux binaires dopés aux propriétés magnétocaloriques intéressantes résumées dans le tableau D.5. Certains de ces composés et notamment Mn_5Si_3, possèdent

Tableau D.5 – Quelques composés binaires à base Mn [Gschneidner Jr. et collab., 2005]

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{\text{isoth}}(0 \rightarrow 2\,\text{T})$ (mJ · cm^{-3} · K^{-1})	$\Delta T_{\text{ad}}(0 \rightarrow 2\,\text{T})$ (°C)	ρ (g · cm^{-3})
$Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$	198	−75	41	–	7,04
Mn_3GaC	160	−113	−103	−5,5	6,93
Mn_5Si_3	63	−210	−5,1	–	6,00
Mn_5Sn_3 (mesuré lors de nos travaux)	153 à 223	−70 à −50	≈ -8 figure D.1	–	7,54

des EMC moins intenses que ceux cités précédemment mais présentent le grand avantage d'être composés d'éléments moins chers et plus abondants. L'élimination des terres rares des matériaux utilisés dans la réfrigération magnétique, que ce soient les aimants ou les matériaux magnétocaloriques, est en effet un grand enjeu [Sandeman, 2012].
Il faut noter que les températures de transition (voir dans le tableau D.5) sont bien inférieures à la plage visée dans nos travaux. Nous nous sommes penchés plutôt sur les composés binaires à base de fer, pour lesquels les T_C sont plus élevées et dépassent régulièrement les 40 °C.

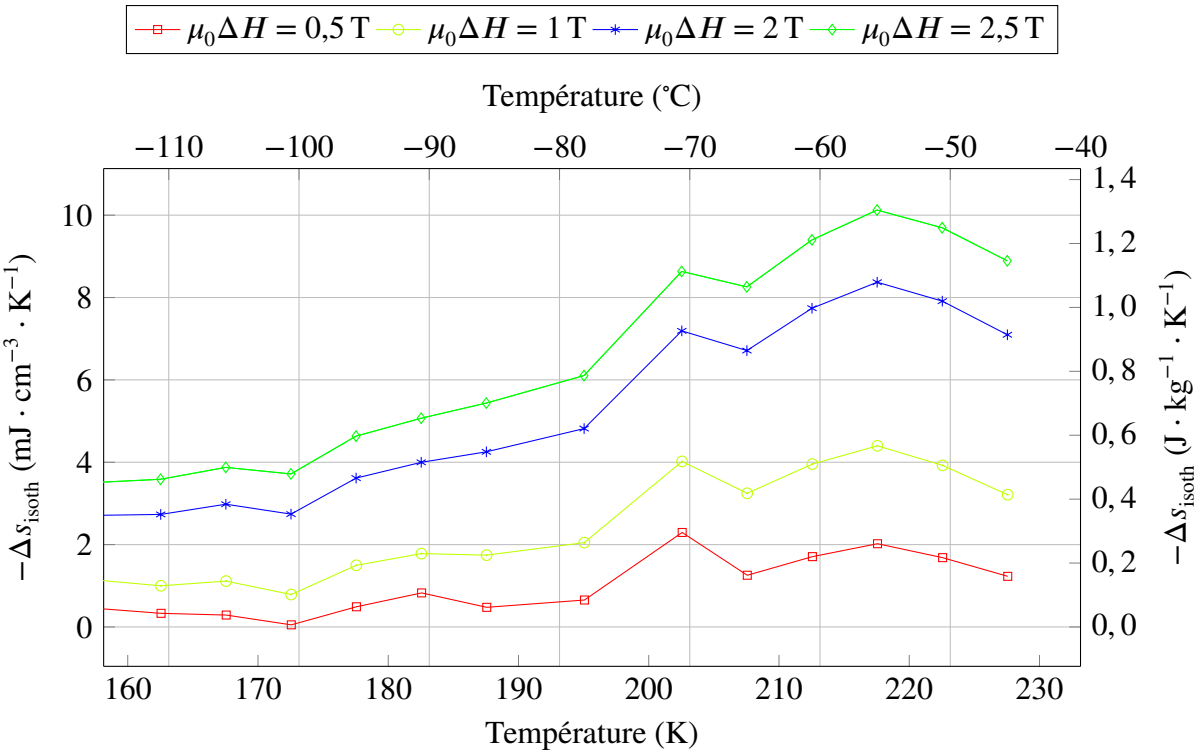


Figure D.1 – Δs_{isoth} du composé Mn_5Sn_3 en fonction de la température, mesuré avec le VSM PPMS de l'IJL.

D.8 Manganites

Les manganites sont des oxydes de type perovskite [3] de composition générale $R_{1-x}A_xMnO_3$ avec R une terre rare et A un alcalino-terreux (Mg,Ca,Sr,Ba). On peut ajouter qu'il est possible de créer des lacunes en terre rare ou en oxygène dans ces composés.
La flexibilité sur la température de Curie, l'intensité de l'EMC et l'ordre de la transition magnétique est très grande par changement de la composition (substitutions et lacunes). La revue de littérature de Gschneidner Jr. et collab. [2005] est poussée et elle souligne les nombreuses disparités entre les mesures que ce soit d'EMC ou de T_C, même pour une composition précise. Gschneidner Jr. et collab. expliquent toutes ces différences et fortes sensibilités par la complexité du diagramme de phases de ces composés. Enfin l'influence sur l'ordre des transitions magnétiques semble peu claire, toujours est-il que les composés ayant des EMC plus intenses sont du premier ordre.
L'utilisation d'oxydes est pénalisant par la faible conductivité thermique et le faible EMC final dûs à leur faible densité et à la dilution des atomes porteurs de moments magnétique avec d'autres atomes qui n'en portent pas. L'intérêt de se tourner vers des oxydes est la facilité de mise en œuvre des étapes de frittage, puisqu'il n'est plus nécessaire de se soucier de l'atmosphère de recuit, l'oxygène ne dégradant plus le matériau. De plus, lors du cyclage magnétique des courants de Foucault apparaissent dans un ma-

3. La dénomination pérovskite désigne à l'origine le composé $CaTiO_3$, cristallisant à haute température dans un système cubique. On définit par type pérovskite les espèces minérales partageant la même structure cristalline.

tériau bon conducteur électrique, phénomène que l'on pourrait alors éviter.
Le tableau D.6 rend compte des différentes manganites avec des températures de transition qui pourraient s'adapter à la récupération thermomagnétique de la chaleur. Il illustre les différents types de substitution et lacunes des travaux menés sur des manganites.
Néanmoins, ces oxydes sont en général de piètres conducteurs thermiques, ce qui est pénalisant pour obtenir des réponses thermiques rapides.

Tableau D.6 – Quelques Manganites [Gschneidner Jr. et collab., 2005]

Composé	T_C (K)	T_C (°C)	$\Delta s_{\text{isoth}}[\mu_0 \Delta H]$ ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$(La_{0,8}Na_{0,2})MnO_{2,94}$ (lacune en oxygène)	364	91	$-23[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Chen et collab. [2002]	6,01
$(La_{0,8}Ag_{0,2})MnO_3$	278	5	$-22,8[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Tang et collab. [2000]	6,70
$(La_{0,78}Ag_{0,22})MnO_3$	301	28	$-18,2[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Tang et collab. [2000]	6,68
$(La_{0,8-y}Ca_{0,2})MnO_3$ (lacune en lanthane)	182	−91 à −13	$-7,7$ à $-22,3[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Chen et collab. [2001]	5.94
$(La_{0,65}Sr_{0,35})MnO_3$	305	32	$-13,6[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Phan et collab. [2003]	6,40
$(La_{0,6}Sr_{0,2}Ca_{0.2})MnO_3$	337	64	$-12,3[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Phan et collab. [2003]	6,30
$(La_{0,6}Sr_{0,2}Ba_{0.2})MnO_3$	354	81	$-14[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Phan et collab. [2003]	6,50
$(La_{0,7}Sr_{0,3})(Mn_{0,9}Cu_{0,1})O_3$	350	77	$-13[0 \rightarrow 1{,}25\,\text{T}]$ Chau et collab. [2003]	6,50
$(La_{0,67}Ba_{0,33})MnO_3$	337	64	$-18,8[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Zhong et collab. [2003]	6,80
$(La_{0,70}Ba_{0,24}Ca_{0,06})MnO_3$	320	47	$-11[0 \rightarrow 1\,\text{T}]$ Phan et collab. [2003]	6,46

D.9 Bilan et comparaison

Ce compte rendu succinct des phases magnétocaloriques étudiées dans le cadre de la RMCTA a permis de fixer un cadre au travail de cette thèse.
Une première conclusion est que le gadolium, bien que certains matériaux à transition du premier ordre possèdent un EMC plus intense, reste très compétitif en raison du caractère du second ordre de sa transition et de la large étendue en température du pic magnétocalorique associé. Ceci assure l'absence des phénomènes de discontinuités du premier ordre. De plus, c'est un matériau ductile qui peut donc être facilement laminé. Le composé $La(Fe,Si)_{13}$ est la phase qui intéressait le plus le LMA au début de ces travaux de thèse. Sa mise en forme semblait alors difficilement maîtrisée et l'insertion d'hydrogène dans la maille, très intéressante pour atteindre des T_C plus élevées, compliquait le procédé. Cette phase fait l'objet du chapitre 3, avec une veille bibliographique approfondie des substitutions et insertions étudiées et des techniques de mise en forme misent en œuvre jusqu'à aujourd'hui.

Les phases R_2Fe_{17} sont explorées. La phase Y_2Fe_{17} fait office de matériau de référence dans notre travail de mise en forme. Les chapitres 4 et 5 rendent compte des travaux menés sur ce composé.

Enfin l'exemple des composés à base manganèse tel que Mn_5Si_3 est une voie d'exploration pour trouver des matériaux avec des EMC certes moins intenses, mais composés d'éléments moins chers et plus abondants.

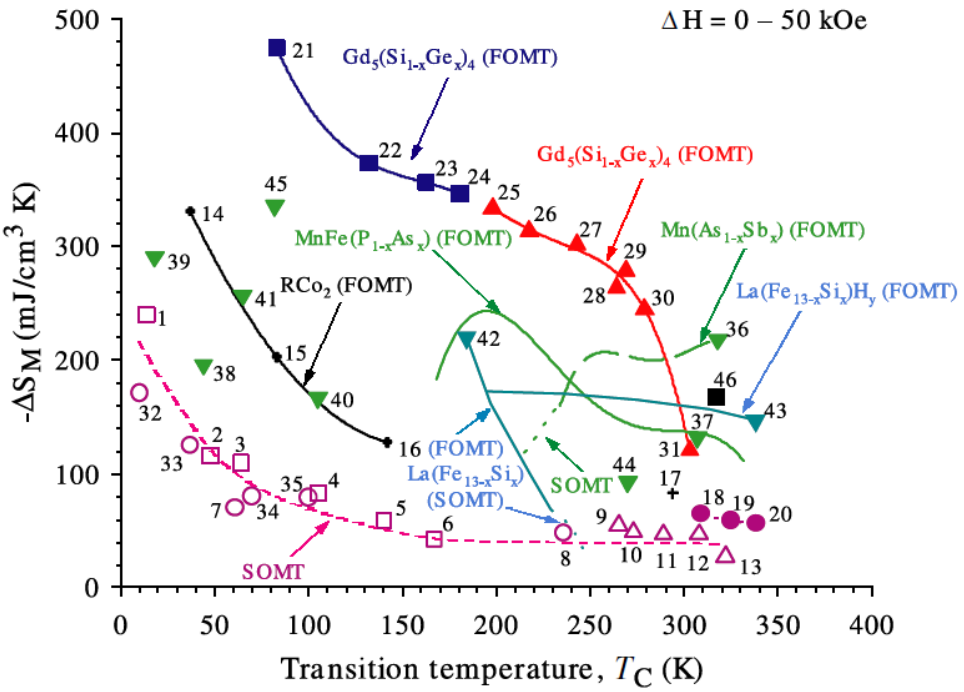


Figure D.2 – Variation d'entropie magnétique en fonction de la température de Curie pour $\mu_0 \Delta H = 5$ T pour les familles de composés RCo_2, RAl_2, $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$, $Mn(As_{1-x}Sb_x)$, $MnFe(P_{1-x}As_x)$ et $La(Fe_{13-x}Si_x)$ issu du document Gschneidner Jr. et collab. [2005]. Les lignes pleines représentent les composés avec une transition du premier ordre, tandis que les lignes en pointillé représentent les transitions du second ordre.

L'étude sur les composés $Gd_5(Si_{1-x}Gd_x)_4$ est la plus poussée dans le document Gschneidner Jr. et collab. [2005]. Les auteurs ont pris soin de différencier les types de transition : les carrés solides (21 à 24) représentent les composés avec une transition magnétique du 1er ordre couplée à un changement de structure cristalline, les triangles solides (25 à 30) ceux avec une transition magnétique du 1er ordre classique et enfin les points solides (18, 19 et 20) ceux avec une transition du 2nd ordre classique.

Ce diagramme reprend des T_C basses pour nos applications, et on remarquera surtout l'oubli des composés R_2Fe_{17} qui ont une place importante pour des applications de conversion de chaleur. Le tableau D.7 regroupe les composés numérotés dans le diagramme, avec entre crochets la masse volumique du composé en g · cm^{-3}.

Tableau D.7 – Composés magnétocaloriques pour la conversion d'énergie autour de la température ambiante, les numéros sont ceux du diagramme de la figure D.2. Entre crochets sont reportées les densités des composés en $g \cdot cm^{-3}$

1	$ErAl_2$[6.204]	16	$DyCo_2$ [10.013]	31	$Gd_5Si_{2.1}Ge_{1.9}$[7.493]
2	$(Dy_{0.7}Er_{0.3})Al_2$[6.048]	17	Gd [7.901]	32	HoCoAl [7.961]
3	$DyAl_2$[5.981]	18	$Gd_5Si_{2.3}Ge_{1.7}$[7.472]	33	DyCoAl [7.619]
4	$TbAl_2$[5.817]	19	Gd_5Si_3Ge[7.279]	34	TbCoAl [7.619]
5	$(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Al_2$[5.719]	20	Gd_5Si_4[6.987]	35	GdCoAl [7.619]
6	$GdAl_2$[5.690]	21	$Gd_5Si_{0.5}Ge_{3.5}$[7.909]	36	MnAs [6.799]
7	$Er(Co_{0.85}Si_{0.15})_2$ [9.937]	22	Gd_5SiGe_3[7.777]	37	$MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ [7.256]
8	$TbCo_2$ [9.087]	23	$Gd_5Si_{1.2}Ge_{2.8}$[7.722]	38	TbN [9.567]
9	Gd_4Bi_3 [10.073]	24	$Gd_5Si_{1.3}Ge_{2.7}$[7.700]	39	HoN [10.26]
10	$Gd_4(Bi_{2.25}Sb_{0.75})$ [9.679]	25	$Gd_5Si_{1.5}Ge_{2.5}$[7.663]	40	$Tb_5Si_2Ge_2$ [7.670]
11	$Gd_4(Bi_{1.5}Sb_{1.5})$ [9.679]	26	$Gd_5Si_{1.6}Ge_{2.4}$[7.647]	41	Dy_5Si_3Ge [7.739]
12	$Gd_4(Bi_{0.75}Sb_{2.25})$ [8.834]	27	$Gd_5Si_{1.8}Ge_{2.2}$[7.575]	42	$La(Fe_{11.7}Si_{1.3})$ [7.003]
13	Gd_4Sb_3 [8.414]	28	$Gd_5Si_{1.95}Ge_{2.05}$[7.530]	43	$La(Fe_{11.5}Si_{1.5})H_{1.8}$ [7.003]
14	$ErCo_2$ [10.343]	29	$Gd_5Si_{1.98}Ge_{2.02}$[7.525]	44	$La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$) [5.536]
15	$HoCo_2$ [10.172]	30	$Gd_5Si_{2.02}Ge_{1.98}$[7.517]	45	Gd_5Sn_4 [8.727]
				46	$Ni_{55.2}Mn_{18.6}Ga_{26.2}$ [8.247]

D.10 Références

Albertini, F., F. Canepa, S. Cirafici, E. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti et M. Solzi. 2004, «Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloys», *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 272, p. 2111–2112. XXXV

Aliev, A. M., A. B. Batdalov, I. K. Kamilov, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, J. García, V. Prida et B. Hernando. 2010, «Magnetocaloric effect in ribbon samples of Heusler alloys Ni–Mn–M (M= In, Sn)», *Applied Physics Letters*, vol. 97, nº 21, p. 212 505. XXXIV

Balli, M., D. Fruchart, O. Sari, D. Gignoux, J. H. Huang, J. Hu et P. W. Egolf. 2009, «Direct measurement of the magnetocaloric effect on La($Fe_{13-x-y}Co_ySi_x$) compounds near room temperature», *Journal of Applied Physics*, vol. 106, nº 2, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.3172927, 023902. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/106/2/10.1063/1.3172927. XXXIII

Basso, V., M. Küpferling, C. Curcio, C. Bennati, A. Barzca, M. Katter, M. Bratko, E. Lovell, J. Turcaud et L. F. Cohen. 2015, «Specific heat and entropy change at the first order phase transition of La(Fe-Mn-Si)$_{13}$-H compounds», *Journal of Applied Physics*, vol. 118, nº 5, doi :http://dx.doi.org/10.1063/1.4928086, 053907. URL http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/118/5/10.1063/1.4928086. XXXIII, XXXIV

Buschow, K. H. J. 1966, «The crystal structures of the rare-earth compounds of the form R_2Ni_{17}, R_2Co_{17} and R_2Fe_{17}», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 11, nº 3, p. 204–208. XXXII

Buschow, K. H. J. 1991, «Next developments in hard magnetic materials», *Rep. Prog. Phys.*, vol. 54, p. 1123–1213. XXXII

Cam Thanh, D., E. Bruck, N. Trung, J. Klaasse, K. Buschow, Z. Ou, O. Tegus et L. Caron. 2008, «Structure, magnetism, and magnetocaloric properties of $MnFeP_{1-x}Si_x$ compounds», *Journal of Applied Physics*, vol. 103, nº 7, doi :10.1063/1.2836958, p. 07B318–07B318–3, ISSN 0021-8979. XXXI, XXXII

Chau, N., P. Q. Niem, H. N. Nhat, N. H. Luong et N. D. Tho. 2003, «Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mno_3$ perovskites», *Physica B : Condensed Matter*, vol. 327, nº 2, p. 214–217. XXXVII

Chen, H., Y. Zhang, J. Han, H. Du, C. Wang et Y. Yang. 2008, «Magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} (R = Sm, Gd, Tb, Dy, Er)», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,

vol. 320, nº 7, doi :https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.11.013, p. 1382 – 1384, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009808. XXXIII

Chen, W., W. Zhong, D. Hou, R. Gao, W. Feng, M. Zhu et Y. Du. 2002, «Preparation and magnetocaloric effect of self-doped $La_{0.8-x}Na_{0.2+x}MnO_3+\delta$ (= vacancies) polycrystal», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, nº 45, p. 11 889. XXXVII

Chen, W., W. Zhong, C. Pan, H. Chang et D. You-Wei. 2001, «Curie temperature and magnetocaloric effect of polycristalline $La_{0.8-x}Ca_{0.2}MnO_3$», vol. 50, nº 2, p. 319–323. XXXVII

Chen, X., Y. Chen, Y. Tang et D. Xiao. 2014, «The system study of 1 :13 phase formation, the magnetic transition adjustment, and magnetocaloric property in $La(Fe,Co)_{13-x}Si_x$ alloys», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 368, nº 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.020, p. 155 – 168, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314003412. XXXIV

Fujieda, S., Y. Hasegawa, A. Fujita et K. Fukamichi. 2004, «Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272–276, Part 3, nº 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.968, p. 2365 – 2366, ISSN 0304-8853. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303019073, proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). XXXIII

Fujita, A., Y. Akamatsu et K. Fukamichi. 1999, «Itinerant electron metamagnetic transition in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds», *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 4756–4758. XXXIII

Gschneidner Jr, K. et V. K. Pecharsky. 2000, «Magnetocaloric materials», *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, nº 1, p. 387–429. XXX

Gschneidner Jr., K. A., V. K. Pecharsky et A. O. Tsokol. 2005, «Recent developments in magnetocaloric materials», *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, nº 6, p. 1479. URL http://stacks.iop.org/0034-4885/68/i=6/a=R04. XXX, XXXI, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXIX

Guo, Z., L. Pan, M. Y. Rafique, X. Zheng, H. Qiu et Z. Liu. 2013, «Metamagnetic phase transformation and magnetocaloric effect in quinary $Ni_{45}Co_5Mn_{40}In_xSn_{10-x}$ heusler alloy», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, nº 0, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.102, p. 174 – 178, ISSN 0925-8388. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813010141. XXXV

Álvarez, P., P. Gorria, J. L. S. Llamazares, M. J. Pérez, V. Franco, M. Reiffers, J. Kováč, I. Puente-Orench et J. A. Blanco. 2011, «Magneto-caloric effect in the pseudo-binary intermetallic $YPrFe_{17}$ compound», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 131, nº 1, doi :https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.062, p. 18 – 22, ISSN 0254-0584. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411008224. XXXIII

Pasquale, M., C. Sasso, L. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso et D. Schlagel. 2005, «Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in $Ni_{55}Mn_{20}Ga_{25}$ single crystals», *Physical Review B*, vol. 72, nº 9, p. 094 435. XXXV

Pecharsky, V. K. et K. A. Gschneidner Jr. 1997, «Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, doi :10.1103/PhysRevLett.78.4494, p. 4494–4497. URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4494. XXX

Phan, M., S. Tian, D. Hoang, S. Yu, C. Nguyen et A. Ulyanov. 2003, «Large magnetic-entropy change above 300K in CMR materials», *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 258, p. 309–311. XXXVII

Phejar, M., V. Paul-Boncour et L. Bessais. 2010, «Structural and magnetic properties of magnetocaloric $LaFe_{13-x}Si_x$ compounds synthesized by high energy ball-milling», *Intermetallics*, vol. 18, nº 12, doi :https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.07.022, p. 2301 – 2307, ISSN 0966-9795. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979510003262. XXXIII

Planes, A., L. Mañosa et M. Acet. 2009, «Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, nº 23, p. 233 201. URL http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=23/a=233201. XXXIV

Sandeman, K. G. 2012, «Magnetocaloric materials : The search for new systems», *Scripta Materialia*, vol. 67, nº 6, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.02.045, p. 566 – 571, ISSN 1359-6462. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646212001595, viewpoint Set No. 51 : Magnetic Materials for Energy. XXXV

Song, Y., K. P. Bhatti, V. Srivastava, C. Leighton et R. D. James. 2013, «Thermodynamics of energy conversion via first order phase transformation in low hysteresis magnetic materials», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, doi :10.1039/C3EE24021E, p. 1315–1327. URL http://dx.doi.org/10.1039/C3EE24021E. XXXIV

Tang, T., K. Gu, Q. Cao, D. Wang, S. Zhang et Y. Du. 2000, «Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites», *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 222, n° 1, p. 110–114. XXXVII

Tegus, O., E. Brück, K. H. J. Buschow et F. R. de Boer. 2002, «Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications», *Letters to nature*, vol. 415, p. 150 – 152. XXXI

Wada, H. et Y. Tanabe. 2001, «Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$», *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 20, p. 3302–3304. XXXI

Xiyan, Z., Y. Ling, Z. Shijie, Q. Linlin et L. Zhinong. 2001, «Recycling and high performance waste processing. room-temperature magnetic refrigerate system Gadolinium-Terbium-Neodynium.», *Materials Transactions*, vol. 42, n° 12, p. 2622–2624. XXX

Zhong, W., W. Chen, C. Au et Y. Du. 2003, «Dependence of the magnetocaloric effect on oxygen stoichiometry in polycrystalline $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$–δ», *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 261, n° 1, p. 238–243. XXXVII

Zhou, X., W. Li, H. Kunkel et G. Williams. 2004, «A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect :(Ni–Mn–Ga)—a promising new system for magnetic refrigeration», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, n° 6, p. L39. XXXV

Ziceba, A., Y. Shapira et S. Foner. 1982, «Magnetic phase diagram of MnAs : Effect of magnetic field on structural and magnetic transitions», *Physics Letters A*, vol. 91, n° 5, p. 243–245. XXXI

Annexe E

Méthodes expérimentales

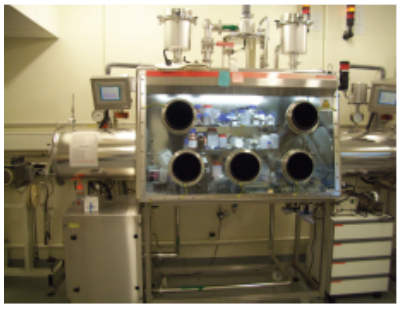
Sommaire

E.1 Synthèse de matériaux magnétocaloriques XLVI
E.1.1 Conservation et manipulation des poudres et des éléments purs XLVI
E.1.2 Diffusion à l'état solide XLVI
E.1.3 Four à Arc XLVII
E.1.4 Four haute fréquence XLVIII
E.1.5 Recuit des matériaux XLIX
E.2 Caractérisation des matériaux XLIX
E.2.1 Caractérisation structurale XLIX
E.2.2 Caractérisation thermique L
E.3 Mise en forme LI
E.3.1 Procédés de broyage LI
E.3.2 Différents type de frittage LII
E.4 Caractérisation de la microstructure et de la densité LVI
E.4.1 Mesure de la masse volumique LVI
E.4.2 Microscopies et analyse chimique LVII
E.5 Références LIX

E.1 Synthèse de matériaux magnétocaloriques

E.1.1 Conservation et manipulation des poudres et des éléments purs

L'ensemble des composés polycristallins étudiés dans ce manuscrit a été synthétisé à partir du mélange stœchiométrique de leurs constituants (pureté > 99,99 %). Les éléments sont conservés en boîte à gants, sous une atmosphère d'argon (figure E.1), pour limiter leur oxydation.
De même, les manipulations des poudres finement broyées et donc très réactives, se sont déroulées en boîte à gants.



(a) Pour manipulation des "nanopoudres" et des éléments purs (atmosphère d'argon)

(b) Pour manipulation des poudres avant frittage (atmosphère d'azote)

Figure E.1 – Boîtes à gant

E.1.2 Diffusion à l'état solide

La méthode de synthèse la plus simple est la diffusion à l'état solide. Elle consiste en un mélange de poudres d'éléments dans les proportions adéquates pour le composé visé, puis au recuit sous gaz neutre du mélange. L'équipe 103 de l'IJL possède plusieurs fours tubulaires. Les mélanges sont placés dans des ampoules en silice, scellées sous une contre pression d'argon. Ces opérations sont réalisées sur la station de vide de l'équipe (figure E.2).
La contre pression à appliquer est déterminée par rapport à la température de recuit [1].

1. La pression dans l'ampoule P_2 ne doit pas dépasser 1 bar, lorsque la température atteint la température T_2 à l'intérieur du four. En supposant que le gaz dans l'ampoule suit la loi des gaz parfaits nous en

Pour accélérer le processus de diffusion, les échantillons peuvent être plusieurs fois

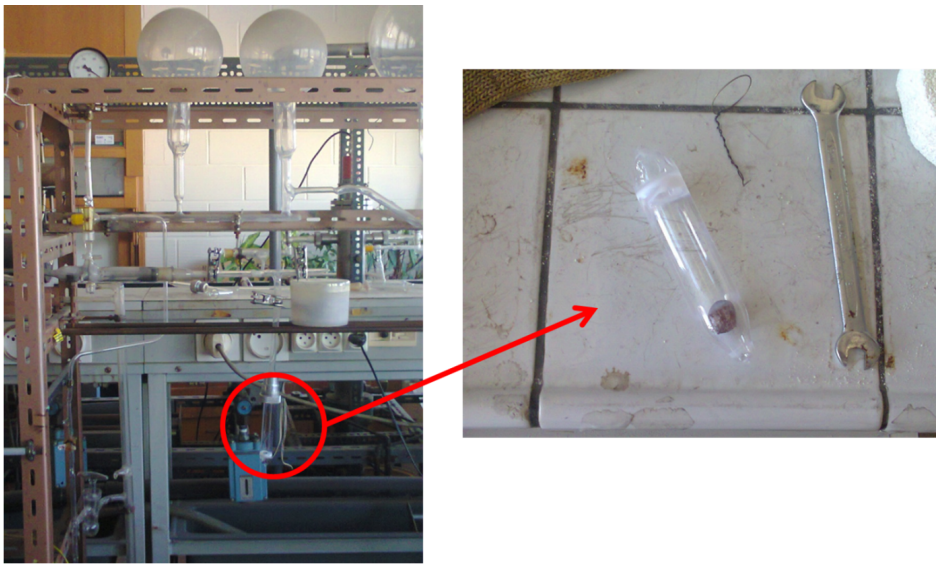


Figure E.2 – Station de mise sous vide des ampoules de silice

broyés et re-pastillés au cours de la synthèse.

E.1.3 Four à Arc

Le four à arc (figure E.3) permet la synthèse d'échantillons de faible masse (au maximum 2 g). Cette technique de synthèse nécessite de partir d'éléments sous forme de morceaux, ou alors de poudres que l'on aura pris soin de pastiller ou de compacter.

déduisons la pression P_1 nécessaire dans les conditions de la mise sous vide, à la température ambiante T_1 : $P_1 = P_2\ V_2/V_1$. Ce calcul n'est qu'une approximation de la pression dans l'ampoule car certain des éléments de l'échantillon peuvent se volatiliser. Ce phénomène entraine donc une augmentation de la pression par rapport à la valeur estimée.

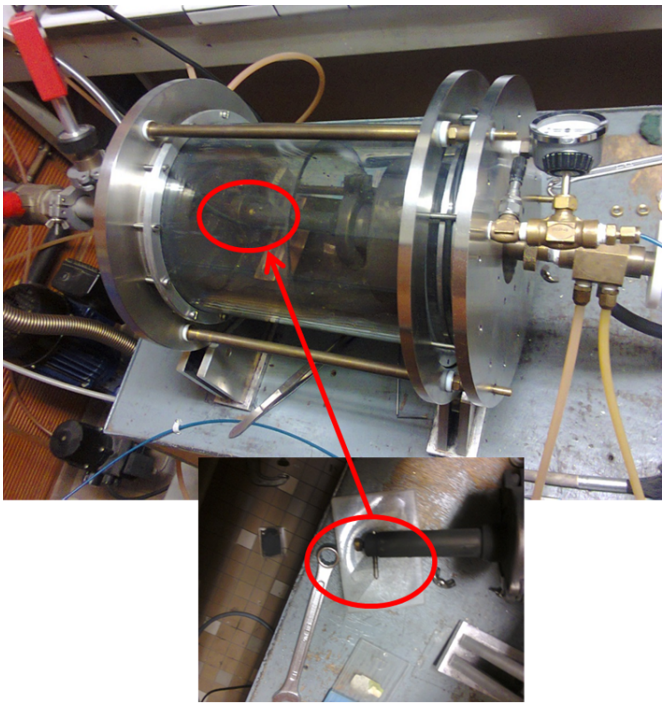


Figure E.3 – Four à Arc. L'échantillon est placé sur la sole en cuivre, refroidie par une circulation d'eau. Un arc électrique se forme à l'application d'une différence de potentiel entre la pointe et la sole.

E.1.4 Four haute fréquence

Le four à induction exploite le phénomène d'induction électromagnétique. Un métal soumis à l'application d'un champ magnétique variable, est le siège de courants électriques induits [2]. L'effet Joule associé à ces derniers entraîne l'échauffement du matériau.

Les éléments, principalement sous forme de morceaux, mais aussi de poudre pastillée, sont placés dans les proportions stœchiométriques voulues dans le creuset (ou sole) du four. Un tube en silice de diamètre suffisamment important pour contenir le creuset, permet d'isoler le lieu de la fusion. Les fusions sont la plupart du temps réalisées sous une contre pression d'argon de 700 mbar.

La sole, fabriquée en cuivre pour favoriser les échanges thermiques, est refroidie par une circulation interne d'eau.

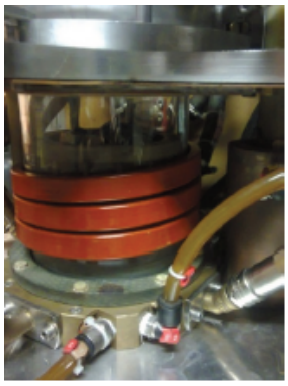
C'est le courant appliqué dans la bobine entourant le creuset qui induit le champ magnétique. Lors des fusions réussies, une semi-lévitation du liquide à l'intérieur du creuset, induite par le champ magnétique, est observée. Cette lévitation s'accompagne d'une rotation du liquide assurant le bon mélange de l'échantillon.

Deux types de four ont été utilisés. Un premier de dimension réduite pouvant fondre un maximum de 20 g. Un second de taille plus importante, pour une fusion en plus grande quantité (au minimum 1,5 kg, voir figure E.4).

Cette technique de synthèse présente l'avantage d'être particulièrement adaptée à l'éla-

2. Ce sont les courants de Foucault

(a) Four HF et circuits de refroidissement associés.



(b) Creuset en cuivre, protégé par un tube en silice, entouré de la bobine.

(c) Four HF lors d'une fusion

Figure E.4 – Photographies des four HF de l'institut Jean Lamour.

boration d'échantillons métalliques et permet d'atteindre rapidement des températures élevées (de l'ordre de 1500 °C) et localisées.
Dans le cas de composés à fusion non congruente, la fusion doit être accompagnée d'un recuit. Elle fait office de première étape du mélange.

E.1.5 Recuit des matériaux

Pour les recuits, les matériaux sont placés dans des ampoules en silice, scellées avec une légère contre pression d'argon. Le protocole de recuit est similaire à celui de la diffusion solide (voir section E.1.2).

E.2 Caractérisation des matériaux

E.2.1 Caractérisation structurale

Diffraction des rayons X(DRX) sur poudre

Cette technique de caractérisation est la plus répandue pour l'étude de composés polycristallins. Elle est facile à mettre en œuvre et permet de vérifier rapidement la nature (et la pureté) des phases synthétisées.

La figure E.5 présente l'appareil de l'IJL, de type Philips X'Pert Pro (Panalytical). La géométrie de l'appareil est dite de Bragg-Brentano [3]. Ce diffractomètre est muni d'une anti-cathode en cuivre, produisant un rayonnement X avec deux longueurs d'onde : $\lambda_{K\alpha_1} = 1{,}540\,56$ Å et $\lambda_{K\alpha_2} = 1{,}544\,39$ Å. L'appareil permet d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité sur un large intervalle angulaire ($2° < 2\theta < 161{,}5°$). Les

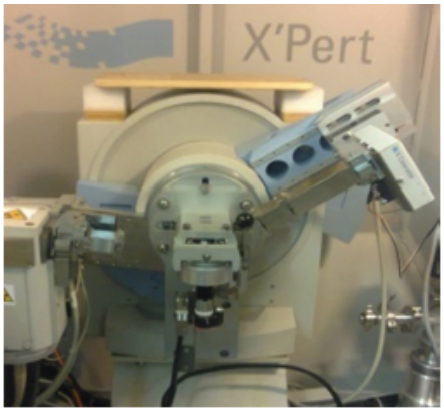


Figure E.5 – DRX X'pert Pro, émission par une cathode de Cuivre

diffractogrammes de rayons X obtenus ont ensuite été étudiés avec la suite de logiciels FullProf [Rodríguez-Carvajal, 1993], par la méthode de *pattern maching*, puis de Rietveld.
Ces affinements consistent à minimiser (par la méthode des moindres carrés) l'écart entre les intensités du diffractogramme mesuré et celles de diffractogrammes simulés. Le profil des réflexions est modélisé selon une loi mathématique de type *pseudo*-Voigt simple (fonction `NPR=5` du fichier PCR de FullProf).
Les affinements portent donc sur les profils des raies de Bragg, mais aussi sur un facteur d'échelle, le décalage de zéro, les paramètres de maille. Du fait que le sujet de notre travail n'était pas une étude cristallographique, nous avons plus rarement affiné certaines coordonnées atomiques ainsi que les taux d'occupation des différents sites cristallographiques.

E.2.2 Caractérisation thermique

Mesures thermiques différentielles

Pour les caractérisations en fonction de la température des échantillons, nous avons utilisé deux techniques différentielles, très similaires dans leur mise en oeuvre : la DSC et l'ATD. La première mesure la différence des échanges de chaleur et la seconde la différence de température entre l'échantillon à analyser et une référence (creuset d'alumine).

3. L'échantillon est fixe, tandis que la source et le détecteur sont en mouvement. L'appareil donne un mouvement de rotation au repose-échantillon en silicium, de façon à multiplier la distribution des particules de poudre. Ceci est important pour répondre aux hypothèses de répartition statistique.

La DSC permet de mesurer la capacité thermique en fonction de la température, par unité de volume $J \cdot cm^{-3}$ ou par unité de masse $J \cdot kg^{-1}$.
L'ATD révèle précisément les températures de changement de phase et particulièrement de la fusion de nos composés. Ces deux techniques sont très simples à mettre en œuvre. Nous opérons sur des poudres directement placées en creuset d'alumine.

Mesure de la diffusivité thermique du matériau

Les mesures de diffusivité thermique ont été menées par méthode flash, sur les appareillages du LEMTA (Y. Jannot). L'échantillon doit être massif, sous forme de cylindre avec des faces planes et des dimensions spécifiques. Le modèle théorique néglige en effet les dissipations de chaleur par le contour du cylindre, hypothèse valable pour un cylindre avec une hauteur négligeable comparativement à son diamètre.
Un flash lumineux vient échauffer une des faces de l'échantillon et l'on observe l'évolution thermique de la face opposée. La mesure se fait soit par thermocouple de contact, soit par caractérisation du rayonnement infra-rouge. La seconde méthode de mesure possède des temps de réponse beaucoup plus faibles et est donc recommandée pour les échantillons bons conducteurs thermiques. L'échantillon doit par contre être recouvert de peinture noire afin de contrôler son émission.

E.3 Mise en forme

Comme nous l'avons vu précédemment (section 1.3), il existe de nombreux moyens de mise en forme des matériaux magnétocaloriques. Les composés intermétalliques que nous avons sélectionnés et synthétisés au cours de ce travail sont fragiles. Il a été nécessaire de se tourner vers des méthodes de métallurgie des poudres, exploitant ainsi les installations du LMA.

E.3.1 Procédés de broyage

La première étape des procédés de métallurgie des poudres est le broyage. La granulométrie et la morphologie des poudres conditionnent en effet le frittage. Les deux techniques de broyage à notre disposition sont présentées dans les parties suivantes.

Broyeur planétaire

Le broyage planétaire exploite l'énergie mécanique de billes créée par la rotation d'une jarre. Le diamètre des billes est à adapter à la dimension des particules voulues, plus les dimensions des billes seront réduites, plus les particules seront fines.
Cette technique est très simple, elle consiste à mettre dans une même jarre (figure E.6a) plusieurs billes et la poudre. La jarre est alors placée dans un broyeur planétaire (figure E.6b), qui va lui donner un mouvement de rotation dit « planétaire ». Un système de

contre-poids est à ajuster, permettant d'éviter les trop grandes vibrations de l'appareil. Le broyeur permet de fixer la durée du broyage et la vitesse. Au cours du cycle de broyage, des pauses de durées variables peuvent être programmées, de façon à éviter l'échauffement trop important de l'ensemble jarre-bille-matériau.
C'est la multiplication des chocs billes-particules qui assure la réduction progressive de la poudre. Le mouvement des billes doit donc être maîtrisé, une bille roulant sur la paroi du bol n'intervenant plus dans les chocs.

(a) Jarre de broyage

(b) Broyeur planétaire

Figure E.6 – Broyage par broyeur planétaire : le matériau est placé dans une jarre en rotation avec des billes de dimensions adaptées

E.3.2 Différents type de frittage

Le frittage correspond au procédé permettant de mettre en forme des poudres [Bonnet et Bernache-Assolant, 2014 ; Eudier et Meyer, 2014]. Il se décompose généralement en au moins deux étapes, qui sont la compression de la poudre pour lui donner la forme voulue et le traitement thermique permettant de densifier le matériau. Les sections suivantes présentent les techniques de frittage disponibles au sein du LMA.

Frittage simple

Une fois les poudres obtenues, le frittage le plus simple comporte deux étapes :

1. Une compression à froid :
   — soit de manière uni-axiale dans des matrices à pastiller et grâce à une presse carver classique (figure E.7).

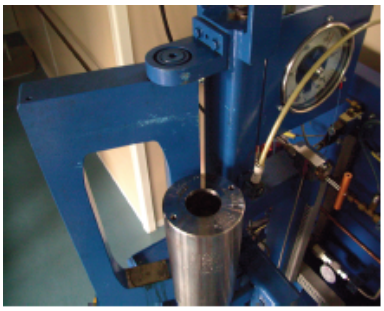
Figure E.7 – Moules pour pastillage uni axial

— soit de façon isotrope, après remplissage de moules en silicone et ensachage (figure E.8), grâce une presse isostatique à bain d'eau (figure E.9).

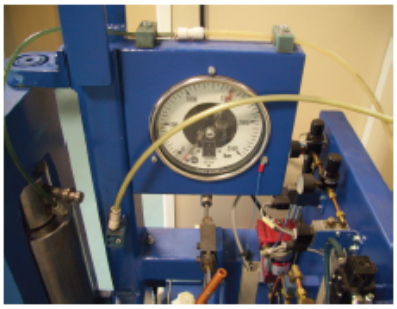
Figure E.8 – Ensachage sous vide du moule pour la presse isostatique

(a) Pesée et remplissage des moules

(b) Presse isostatique



(c) Chambre ou l'échantillon est immergé



(d) Mesure de la pression

Figure E.9 – Presse isostatique. L'échantillon est immergé dans un bain d'eau. Une pression de 1500 bar est appliquée.

2. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Cette étape se compose habituellement d'un palier de température et de durée paramétrables. Le four utilisé possède une capacité de 1 m^3 et est présenté figure E.10.

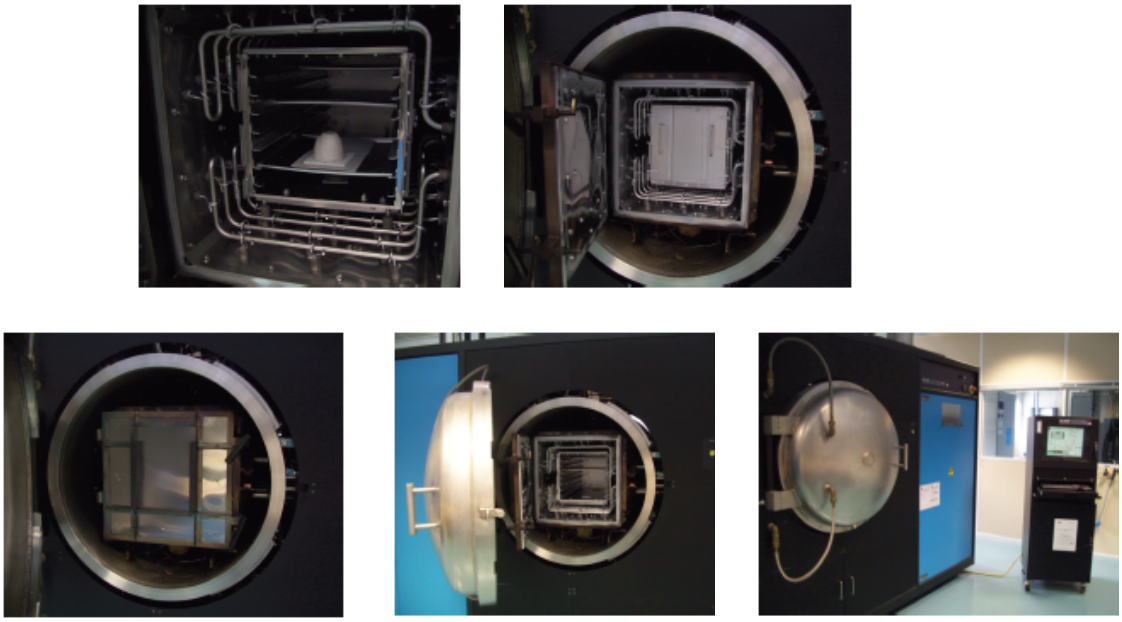


Figure E.10 – Four de frittage industriel avec atmosphère contrôlée

Les deux étapes de ce procédé ont une influence sur la densification du matériau. Un pastillage mal réalisé limite la qualité des pièces finales. Les principaux problèmes que l'on peut rencontrer lors de l'étape de pastillage sont :

— L'ouverture du sachet plastique lors de la compression isotrope.

— L'apparition de fissures (clivages) ou déformations de la pastille.

Le contrôle du pastillage est réalisé de façon visuelle.
Le traitement thermique se fait à haute température (typiquement quelques dizaines de degrés sous la température de fusion de l'alliage). L'atmosphère d'argon permet de limiter l'oxydation au cours du processus. Les échantillons doivent par contre reposer sur des plaques de consommable en alumine, entrainant des dégradations de la surface de l'échantillon en contact.

Aimantation

Le LMA est spécialisé dans l'étude, le recyclage et la production des aimants de type $Nd_2Fe_{14}B$. Pour réaliser un aimant permanent il est nécessaire d'orienter magnétiquement la poudre avant le pastillage. Cette étape est réalisée sur un banc d'aimantation (figure E.11) et est compatible avec le pastillage isotrope uniquement. La poudre, placée dans le moule polymère et ensachée, subit un cycle magnétique.
Les matériaux intéressants pour notre application sont ferromagnétiques doux. Nous avons tout de même cherché à étudier l'influence d'une telle orientation lors du frittage sur les propriétés magnétiques et magnétocaloriques finales.

Figure E.11 – Banc d'aimantation permettant d'orienter le moment de la pastille.

E.4 Caractérisation de la microstructure et de la densité

E.4.1 Mesure de la masse volumique

La mesure de la masse volumique (ρ) de nos échantillons se fait grâce à une balance hydrostatique. Le dispositif du LMA (figure E.12) présente une nacelle immergée dans un bain d'éthanol absolu sous la balance.
Cette technique s'appuie sur le principe d'Archimède, avec une comparaison entre les

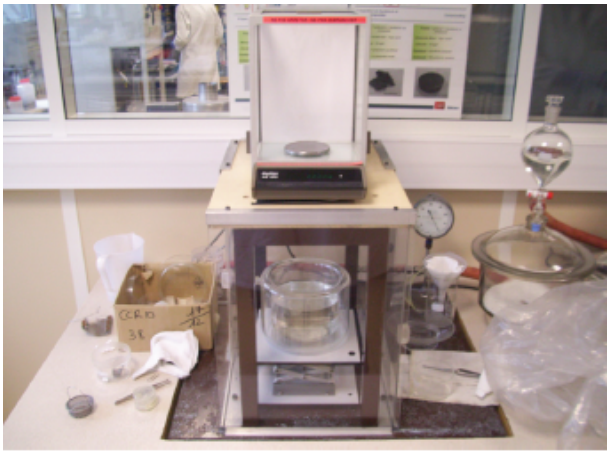


Figure E.12 – Balance hydrostatique. La balance peut prendre deux mesures, avec son plateau supérieur et avec une potence située dessous.

masses sèche (à l'air, sur le plateau de la balance), immergée (dans la nacelle, dans le bain d'éthanol absolu) et humide de l'échantillon.
La mesure de la masse humide concentre la plus grande partie de l'erreur. Il s'agit en effet d'extraire l'échantillon du bain d'éthanol, de le sécher rapidement et de le reposer sur le plateau. Le but est d'estimer la quantité d'éthanol qui reste dans les porosités ouvertes de l'échantillon.

E.4.2 Microscopies et analyse chimique

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons s'effectue au sein de l'IJL. La découpe s'effectue par scie à fil diamanté, elle est suivie par un enrobage en résine polymère. L'ensemble résine échantillon est alors poli finement, avec une finition au disque en feutre et suspension diamantée. Pour révéler la microstructure de nos échantillons nous avons réalisé des attaques chimiques avec le réactif dit « de Vilella [4] ».

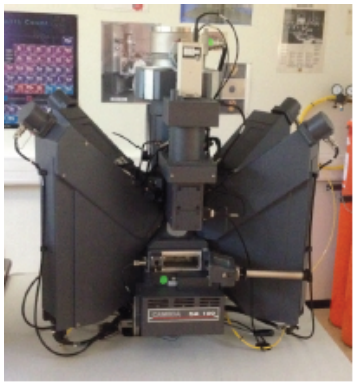
Microscope électronique à balayage

Les images à fort grossissement (×5000 maximum pour des images de qualité) de la surface de certains alliages ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6010LA.
La microscopie électronique à balayage permet d'observer la microstructure des échantillons, avec une précision de quelques micromètres pour les deux appareils de l'IJL et du LMA. Ces MEB sont équipés de détecteurs d'électrons secondaires (*secondary electrons* ou SE) pour observer la topographie des échantillons et d'électrons rétrodiffusés permettant de mettre en avant les différences de composition par contraste.
Ces appareils permettent aussi d'évaluer de façon semi-qualitative la composition des échantillons par l'utilisation de spectromètres EDS associés aux microscopes.

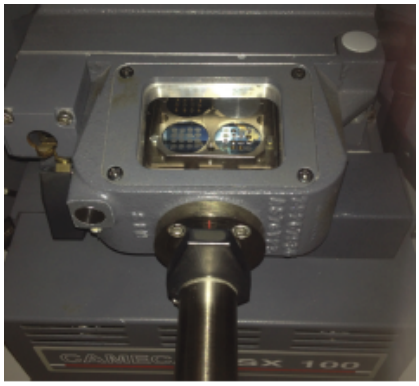
Microsonde de Castaing

La composition des échantillons polycristallins a été vérifiée grâce à une microsonde de Castaing (*electron probe microanalyser*, EPMA) [Castaing, 1960 ; Castaing et Guinier, 1953]. Cette technique exploite l'excitation des atomes par un bombardement électronique. Lors de leur désexcitation, les atomes émettent un rayonnement photonique, de longueur d'onde caractéristique de la nature de l'élément. L'analyse du rayonnement X (photons émis lors de la dés-excitation) est réalisée grâce à la dispersion des longueurs d'onde par diffraction sur un cristal (*wavelength dispersive spectroscopy*, WDS).
L'EPMA permet une analyse quantitative de la composition chimique d'une ou des phases, pour les éléments chimiques compris entre le bore et l'uranium, après comparaison à des étalons de référence, aussi appelés « standards ».

4. La préparation du réactif de Vilella se fait par un mélange de 1 g d'acide picrique, de 5 g d'acide chlorydrique et de 100 ml d'éthanol



(a) Microsonde de Castaing.



(b) Echantillons préparés pour la microsonde

Figure E.13 – Microsonde de Castaing

E.5 Références

Bonnet, J.-P. et D. Bernache-Assolant. 2014, «Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide», *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*, vol. base documentaire : TIB106DUO., nº ref. article : af6620. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/frittage-aspects-physico-chimiques-af6620/, fre. LII

Castaing, R. 1960, «Electron probe microanalysis», *Advances in electronics and electron physics*, vol. 13, p. 317–386. LVII

Castaing, R. et A. Guinier. 1953, «Point-by-point chemical analysis by x-ray spectroscopy», *Analytical Chemistry*, vol. 25, nº 5, p. 724–726. LVII

Eudier, M. et R. Meyer. 2014, «Métallurgie des poudres généralités», *Techniques de l'ingénieur Métallurgie des poudres*, vol. base documentaire : TIB478DUO., nº ref. article : m860. URL http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metallurgie-des-poudres-42478210/metallurgie-des-poudres-m860/, fre. LII

Rodríguez-Carvajal, J. 1993, «Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction», *Physica B : Condensed Matter*, vol. 192, nº 1, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I, p. 55 – 69, ISSN 0921-4526. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390108I. L

Annexe F

Résolutions mathématiques des équations de la chaleur pour les différents modèles

Sommaire

F.1 Introduction LXI
F.2 Rappels mathématiques LXI
F.2.1 Transformation inverse de Laplace LXI
F.2.2 Série de Fourier LXII
F.3 MMC subissant une sollicitation thermique sinusoïdale LXIII
F.3.1 Le plan semi-infini LXIII
F.3.2 Lamelle avec sollicitation aux deux faces LXV
F.4 MMC subissant une suite d'échelons de température LXIX
F.4.1 Équations du problème LXIX
F.4.2 Transformation de Laplace LXIX

F.1 Introduction

Ce chapitre annexe revient sur les développements mathématiques réalisés afin de résoudre analytiquement les différents modèles thermiques proposés au cours de ce document de thèse. Il revient sur l'équation différentielle à résoudre ainsi que sur les conditions aux limites et rend compte des différentes étapes des calculs. Ce chapitre permet d'alléger ce mémoire, seul les résultats étant présentés dans le corps du document.

F.2 Rappels mathématiques

Transformation de Laplace

La transformation de Laplace est une transformation mathématique réalisant une bijection entre les fonctions du domaine temporel et les fonctions du domaine de Laplace, elle a pour expression mathématique :

$$\mathscr{L}[f](p) = \int_0^t e^{-pt} f(t) dt$$

Ainsi l'équation ne dépendra plus du temps t mais de la variable p. Pour simplifier les développements mathématiques, la transformée de Laplace de la température θ est notée $\bar{\theta}$.

Cette transformation est très utile pour la résolution des équations différentielle, car elle vérifie la propriété :

$$\mathscr{L}[\frac{df}{dt}] = p.\mathscr{L}[f]$$

Une dérivée par rapport au temps devient dans le domaine une simple multiplication par la variable p et une intégrale devient une division par p ! Il faut de plus ajouter que la transformation de Laplace est linéaire.

F.2.1 Transformation inverse de Laplace

La transformation de Laplace inverse, correspondant au retour dans le domaine temporel, est une transformation délicate. Pour simplifier la démarche on utilise habituellement des tables d'inversion comportant un grand nombre de fonctions associées à leur transformée de Laplace.
Dans le cas d'une fonction difficilement identifiable, il est nécessaire d'inverser numériquement la fonction.

Plusieurs méthodes sont à disposition, permettant d'obtenir une approximation de

la transformée inverse. Nous avons opté pour la méthode de Stefhest, approximant une fonction f par une combinaison linéaire à coefficients constants d'évaluations de la fonction transformée de Laplace ($\mathscr{L}[f]$) pour différentes valeurs de p :

$$f(t) \approx \frac{\ln(2)}{t} \sum_{j=1}^{N} V_j . \mathscr{L}[f](\frac{j.\ln(2)}{t}) \tag{F.1}$$

avec

$$V_j = (-1)^{j+N/2} \sum_{k=Int((j+1)/2)}^{Min(N/2,j)} \frac{k^{N/2}(2k)!}{(N/2-k)!\,k!\,(k-1)!\,(j-k)!\,(2k-j)!} \tag{F.2}$$

La méthode de Stefhest possède ainsi plusieurs niveaux de précision, reposant sur des principes similaires. Comme première approximation la précision simple de la méthode de Stefhest est utilisée, ce qui correspond à l'équation (F.1) avec $N = 10$.

F.2.2 Série de Fourier

Les séries de Fourier facilitent l'étude des fonctions périodiques. Elles permettent de décomposer une fonction périodique comme somme de fonctions sinusoïdales. Pour une fonction f de période δ :

$$f(x) = \sum_{n=-\ell}^{+\ell} \mathscr{F}[f]_n . e^{i2\pi \frac{n}{\delta} x} \tag{F.3}$$

avec les coefficients $\mathscr{F}[f]_n$ appelés coefficients de Fourier de f et définis par :

$$\mathscr{F}[f]_n = \frac{1}{\delta} \int_{-\delta/2}^{\delta/2} f(x) e^{-i2\pi \frac{n}{\delta} x} dx \tag{F.4}$$

Une fois les coefficients de Fourier connus, la transformation de Fourier inverse (équation (F.3)) est simple à estimer par troncature. En effet, plus n est élevé, plus les coefficients sont faibles.
Pour alléger les développements mathématiques nous noterons $\tilde{\theta}_n$ les coefficients de Fourier de la température θ lorsque cette dernière est périodique.

θ	Température relative dans le matériau (dépendant du temps et de la position)
a	Diffusivité du matériau
λ	Conductivité thermique du matériau
ω	Pulsation de la roue de Curie en régime établi
h	Coefficient de convection fluide/matériau
L	Profondeur du matériau magnétocalorique
A	Amplitude de la sollicitation thermique

Tableau F.1 – Glossaire des notations utilisées dans les développements mathématiques de cette partie

F.3 MMC subissant une sollicitation thermique sinusoïdale

F.3.1 Le plan semi-infini

Résolution mathématique générale

Avant de commencer la résolution mathématiques en régime établi il est plus simple de passer en domaine complexe. On note ainsi $\underline{\theta}(z,t)$ la variation complexe de température du matériau, et $\underline{\theta}_f = Ae^{i\omega t}$ la variation complexe de la température du fluide.
La résolution de l'équation (7.1) passe par la séparation des variables. La solution est supposée de la forme $\theta(t,z) = \Gamma.E(z).F(t)$ ou E et F sont deux fonctions, et Γ une constante.
L'équation différentielle (7.1) appliquée à une telle solution devient alors :

$$a\frac{E(z)''}{E(z)} = \frac{F(t)'}{F(t)} = C \tag{F.5}$$

Cette équation met en jeu deux fonctions de variables différentes, mais égales. Ces deux fonctions sont donc constantes, de valeur nommée C. L'égalité aboutie sur deux équations différentielles nous donnant les formes des fonctions E et F, explicitées ci-dessous :

$$\begin{cases} E(z) = \gamma_1\ e^{-\sqrt{(C/a)}\ z} + \gamma_2\ e^{\sqrt{(C/a)}\ z} \\ \\ F(t) = \gamma_3\ e^{Ct} \end{cases} \tag{F.6}$$

Avec les conditions aux limites

Les solutions aux limites nous permettent de déterminer les constantes (en restant dans le domaine complexe pour la résolution). Tout d'abord, l'équilibre des flux thermiques (7.1) nous assure que la température du matériau en une profondeur donnée suis une fonction sinusoïdale, et en utilisant les solutions brutes (F.6) que l'équation suivante est vérifiée :

$$h.A.e^{i\omega t} = \Gamma_2.e^{Ct}.[-\lambda\sqrt{\frac{C}{a}}.(\gamma_2 - \gamma_1) + h.(\gamma_1 + \gamma_2)] \tag{F.7}$$

De cette équation se déduit que la constante C ne peut être qu'un nombre complexe de partie réelle nulle, et qui permet de retrouver la pulsation ω de la sollicitation. De façon triviale, en ne considérant que les exponentielles et la fonction trigonométrique de l'équation (F.7), il apparaît que : $C = i\omega$.
La difficulté réside maintenant dans la gestion du coefficient $\sqrt{C/a}$, qui contient la racine carrée du nombre i. Ce coefficient se simplifie en gardant en tête que :

$$i = \frac{2i}{2} = \frac{1}{2}(1 + 2i - 1) = \frac{1}{2}(1 + i)^2$$

Cette transformation permet de montrer que :

$$\sqrt{\frac{C}{a}} = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}$$

d'où, en reprenant la fonction E dépendant de z :

$$E(z) = \gamma_1 \, e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} e^{-i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} + \gamma_2 \, e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} e^{i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} \tag{F.8}$$

L'hypothèse du milieu semi infini nous oblige à considérer la température pour une profondeur de $+\infty$, et celle ci doit être constante (la température doit donc être bornée). Le terme de la fonction E composé d'une exponentielle réelle positive (donc divergente à l'infinie) doit être annulée. Le coefficient γ_2 est par conséquent nul. La température dans la profondeur prend donc une solution de la forme :

$$\theta(t, z) = \Gamma_3 . e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} \, e^{-i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}z} \, e^{i\omega t} \tag{F.9}$$

Le mélange des deux équations issues de l'équilibre des flux thermiques (F.7) d'une part et de la condition à l'infini (F.9) d'autre part conduit à l'équation :

$$\Gamma_3 . (h + \lambda(1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{a}}) . e^{i\omega t} = h . A . e^{i\omega t}$$

Ce qui correspond à l'égalité des constantes associés aux fonctions exponentielles complexes :

$$\Gamma_3 . (1 + \frac{\lambda}{h}(1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}) = A$$

Il reste à remarquer, en posant

$$\beta = \frac{\omega}{2a}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^2 \tag{F.10}$$

que le nombre complexe $\left(1 + \lambda/h . \sqrt{\omega/(2a)} + i\lambda/h . \sqrt{\omega/(2a)}\right)$ peut se simplifier en $1 + \sqrt{\beta} + i\sqrt{\beta}$. Pour faciliter la compréhension de la formule mathématique finale, il convient d'écrire ce dernier coefficient sous forme exponentielle afin de faire ressortir l'amortissement et le déphasage dûs à la convection et la dissipation thermique. Le module est noté $1/M = \sqrt{1 + 2\sqrt{\beta} + 2\beta}$ et l'argument $\Phi = \tan^{-1}(\sqrt{\beta}/(1 + \sqrt{\beta}))$, ce qui permet

de nettement améliorer la forme de la constante Γ_3 car :

$$\Gamma_3.\frac{1}{M}.e^{i\Phi} = A \quad \Leftrightarrow \quad \Gamma_3 = A.M.e^{-i\Phi} \tag{F.11}$$

Forme de la solution de l'équation de la chaleur

En conclusion, la solution de notre système d'équation, en utilisant la formule générale (F.6), et la forme de la constante Γ_3 (F.11) est :

$$\theta(t,z) = A.M.e^{-z\sqrt{\frac{\omega}{2a}}}.\sin\left(\omega t - (\Phi + z\sqrt{\frac{\omega}{2a}})\right) \tag{F.12}$$

où

$$1/M = \sqrt{1 + 2\sqrt{\beta} + 2\beta}$$
$$\Phi = \tan^{-1}(\sqrt{\beta}/(1+\sqrt{\beta}))$$

avec

$$\beta = \frac{\omega}{2a}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^2$$

.

F.3.2 Lamelle avec sollicitation aux deux faces

θ	Température relative dans le matériau (dépendant du temps et de la position)
a	Diffusivité du matériau
λ	Conductivité thermique du matériau
ω	Pulsation de la roue de Curie en régime établi
h	Coefficient de convection fluide/matériau
L	Profondeur du matériau magnétocalorique
A	Amplitude de la sollicitation thermique

Tableau F.2 – Glossaire des notations utilisées dans les développements mathématiques de cette partie

Paramètres et équations du modèle

Le matériau magnétocalorique est modélisé par un film d'épaisseur $2L$ et de longueur considérée très grande par rapport à la première dimension. Ainsi le flux thermique selon l'axe x est négligeable, comme dans le cas précédent.
L'équation de diffusion de la chaleur dans le matériau reste inchangée selon la direction $\vec{e_z}$:

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial\theta}{\partial t}$$

Avec l'application de la contrainte thermique sinusoïdale aux deux faces du film, il en ressort les conditions suivantes, issues de l'équilibre des flux thermiques projetés sur

l'axe z :

$$\begin{cases} -\lambda \left(\frac{\partial \theta(t,z)}{\partial z} \right)_{z=0} = h.(\theta_f - \theta(0,t)) \\ \lambda \left(\frac{\partial \theta(t,z)}{\partial z} \right)_{z=2L} = h.(\theta_f - \theta(2L,t)) \end{cases} \tag{F.13}$$

L'inversion de signe entre les deux équations s'explique par l'inversion de la direction du vecteur surface entre la face supérieure et la face inférieure.
Pour simplifier le problème nous allons considérer dans un premier temps la solution θ_1 d'un film magnétocalorique avec une face sollicitée thermiquement et l'autre face adiabatique. Les conditions limites vérifiées par cette solution sont :

$$\begin{cases} -\lambda \left(\frac{\partial \theta(t,z)}{\partial z} \right)_{z=0} = h.[\theta_f - \theta(t,0)] \\ \lambda \left(\frac{\partial \theta(t,z)}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \end{cases} \tag{F.14}$$

L'intérêt est de grandement simplifier la résolution mathématique et de pouvoir facilement remonter à la solution globale avec une sollicitation thermique aux deux faces. Le modèle à deux sollicitations thermiques est en effet symétrique par rapport au centre du film, où une paroi fictive adiabatique peut être placée. On note θ_2 la solution du problème sur la seconde moitié, vérifiant les conditions :

$$\begin{cases} \lambda \left(\frac{\partial \theta(t,y)}{\partial y} \right)_{y=L} = 0 \\ \lambda \left(\frac{\partial \theta(t,y)}{\partial y} \right)_{y=2L} = h.[\theta_f - \theta(t,2L)] \end{cases} \tag{F.15}$$

Résolution mathématique

De la même façon que pour la modélisation du matériau semi-infini la résolution mathématique passe par la séparation des variables. En considérant la sollicitation thermique sous la forme d'une exponentielle complexe, la résolution conduit à une solution de la forme :

$$\theta_1(t,y) = (\gamma_1.e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y}.\, e^{-i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y} + \gamma_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y}.\, e^{i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y})\, .e^{i\omega t} \tag{F.16}$$

Ceci amène à considérer les conditions aux surfaces du matériau, qui deviennent :

$$\begin{cases} \left(\gamma_1.(h - \lambda.(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}) + \gamma_2.(h + \lambda.(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}) \right)\, .e^{i\omega t} = h.A.e^{i\omega t} \\ \left(\gamma_1.(-\lambda.(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}).e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L}.\, e^{-i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L} + \gamma_2.(\lambda.(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}).e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L}.\, e^{i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L} \right) = 0 \end{cases} \tag{F.17}$$

Et en posant les simplifications :

$$\beta = \frac{\omega}{2a}\left(\frac{\lambda}{h}\right)^2 \quad ; E_{-L} = e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L}.\, e^{-i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L} \quad ; E_{+L} = e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L}.\, e^{i\sqrt{\frac{\omega}{2a}}L}$$

Le système devient :

$$\begin{cases} (\gamma_1.(1-(1+i)\sqrt{\beta}) + \gamma_2.(1+(1+i)\sqrt{\beta}) = A \\ (\gamma_1.E_{-L} - \gamma_2.E_L) = 0 \end{cases} \tag{F.18}$$

Encore une fois en passant par la notation exponentielle complexe on a :

$$(1-(1+i)\sqrt{\beta}) = \frac{1}{M_1}.e^{i\Phi_1}$$

$$(1+(1+i)\sqrt{\beta}) = \frac{1}{M_2}.e^{i\Phi_2}$$

D'où :

$$\frac{1}{M_1} = \sqrt{1-2\sqrt{\beta}+2\beta}; \quad \Phi_1 = \arctan\left(\frac{1}{1-\frac{1}{\sqrt{\beta}}}\right)$$

$$\frac{1}{M_2} = \sqrt{1+2\sqrt{\beta}+2\beta}; \quad \Phi_2 = \arctan\left(\frac{1}{\frac{1}{\sqrt{\beta}}+1}\right)$$

En introduisant ces deux nombres complexes de modules M_1 et M_2 et d'arguments Φ_1 et Φ_2, le système (F.18) devient :

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_2.E_{2L} \\ \gamma_2 = \frac{A.M_2.M_1}{M_2.E_{2L}.e^{i\Phi_1}+M_1.e^{i\Phi_2}} = \frac{A.M_2.M_1}{\Gamma} \end{cases} \tag{F.19}$$

Le nombre complexe Γ est multiplié par son conjugué Γ^* afin de ne pas laisser de partie imaginaire au dénominateur :

$$\begin{aligned} \Gamma.\Gamma^* &= (M_2.E_{2L}.e^{i\Phi_1} + M_1.e^{i\Phi_2}).(M_2.E^*_{2L}.e^{-i\Phi_1} + M_1.e^{-i\Phi_2}) \\ &= {M_2}^2|E_{2L}|^2 + {M_1}^2 + M_2.M_1.(E_{2L}e^{i(\Phi_1-\Phi_2)} + E^*_{2L}e^{-i(\Phi_1-\Phi_2)}) \\ &= {M_2}^2|E_{2L}|^2 + {M_1}^2 + M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.(e^{i(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)} + e^{-i(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L))}) \\ &= {M_2}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L} + {M_1}^2 + 2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L) \end{aligned}$$

Le système (F.18) devient alors :

$$\begin{cases} \gamma_2 = \frac{A.M_2.M_1.(M_2.E^*_{2L}.e^{-i\Phi_1}+M_1.e^{-i\Phi_2})}{{M_2}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+{M_1}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)} \\ \gamma_1 = \frac{A.M_2.M_1.(M_2.|E_{2L}|^2.e^{-i\Phi_1}+M_1.E_{2L}.e^{-i\Phi_2})}{{M_2}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4p}+{M_1}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \gamma_2 = \frac{A.M_2.M_1.(M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.e^{-i(\Phi_1+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}+M_1.e^{-i\Phi_2})}{M_2{}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+M_1{}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)} \\ \gamma_1 = \frac{A.M_2.M_1.(M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}.e^{-i\Phi_1}+M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.e^{-i(\Phi_2-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)})}{M_2{}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+M_1{}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)} \end{cases} \tag{F.20}$$

D'où la solution mathématiques θ_1 dans la moitié supérieure du film :

$$\begin{aligned} \theta_1(t,y) = \quad & A.M_2.M_1.\left(\frac{(M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}.e^{-i\Phi_1}+M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.e^{-i(\Phi_2-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)})}{M_2{}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+M_1{}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}.e^{(-1-i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y} \right. \\ & \left. + \frac{(M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.e^{-i(\Phi_1+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}+M_1.e^{-i\Phi_2})}{M_2{}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+M_1{}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}.\ e^{(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y} \right) .e^{i\omega t} \end{aligned} \tag{F.21}$$

La solution est donc plus complexe que celle du plan infini !
La température est une somme de quatre termes sinusoïdaux, ayant des coefficients sous forme de fonctions exponentielles dépendant de la profondeur y et de l'épaisseur L de la semi-lamelle :

$$\begin{aligned} \theta_1(t,y) = \quad & \Omega.M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(4L-y)}.\sin\left(\omega t-(\Phi_1+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y)\right) \\ & +\Omega.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y)}.\sin\left(\omega t-(\Phi_2-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y)\right) \\ & +\Omega.M_2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L+y)}.\sin\left(\omega t-(\Phi_1+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}(2L-y))\right) \\ & +\Omega.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y}.\sin\left(\omega t-(\Phi_2-\sqrt{\frac{\omega}{2a}}y)\right) \end{aligned} \tag{F.22}$$

où

$$\Omega = \frac{A.M_1.M_2}{M_2{}^2.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}4L}+M_1{}^2+2.M_2.M_1.e^{\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L}.\cos(\Phi_1-\Phi_2+\sqrt{\frac{\omega}{2a}}2L)}$$

La résolution du deuxième système d'équations différentielles (F.15) nous amène à une solution identique, à un changement de variable près : cette fois-ci le développement se fait selon la variable $Y = 2L - y$.

Le lecteur pourra facilement se convaincre que θ_1 est invariant par ce changement de variable. Les deux solutions θ_1 et θ_2 sont en fait les mêmes ! La solution globale, entre $y = 0$ et $y = 2L$ est donc θ_1.

F.4 MMC subissant une suite d'échelons de température

F.4.1 Équations du problème

La lamelle vérifie l'équation de la chaleur utilisée précédemment.

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial\theta}{\partial t}$$

Les conditions aux limites restent les mêmes, seule la forme de la sollicitation, qui était sinusoïdale, change en une fonction constante. Pour la résolution thermique il est intéressant d'employer la même méthode que dans la partie (7.2). Ainsi le matériau est dans un premier temps modélisé sous la forme d'une face subissant une sollicitation échelon, et d'une seconde face adiabatique.

$$\begin{cases} -\lambda\left(\frac{\partial\theta(y,t)}{\partial y}\right)_{y=0} = h.(\theta_f - \theta(0,t)) \\ \lambda\left(\frac{\partial\theta(y,t)}{\partial y}\right)_{y=L} = 0 \end{cases} \tag{F.23}$$

F.4.2 Transformation de Laplace

Dans ce cas transitoire, l'utilisation de la méthode des séparation des variables n'est pas pertinente. La résolution de l'équation différentielle passe par le passage dans le domaine de Laplace. L'équation différentielle de la chaleur devient alors une simple équation différentielle de second ordre en z :

$$\frac{d^2\bar{\theta}}{dy^2} - \frac{p}{a}\bar{\theta}(y,p) = 0 \tag{F.24}$$

et les équations aux limites deviennent :

$$\begin{cases} -\lambda\left(\frac{\partial\bar{\theta}(y,p)}{\partial y}\right)_{y=0} = h.(\frac{\theta_f}{p} - \bar{\theta}(0,p)) \\ \lambda\left(\frac{\partial\bar{\theta}(y,p)}{\partial y}\right)_{y=L} = 0 \end{cases} \tag{F.25}$$

La sollicitation étant constante, sa transformée de Laplace fait en apparaître la variable p au dénominateur :

$$\bar{\theta}_f(y,p) = \frac{\theta_f}{p}$$

Résolution mathématique dans le domaine de Laplace

L'équation différentielle (F.24) correspond à une équation du second ordre dont les solutions viennent naturellement ($p/a > 0$) :

$$\bar{\theta}(y,p) = \gamma_1.e^{-\sqrt{\frac{p}{a}}y} + \gamma_2.e^{\sqrt{\frac{p}{a}}y} \tag{F.26}$$

où γ_1 et γ_2 sont des constantes à déterminer avec les conditions aux limites.

$$\begin{cases} (\sqrt{\frac{p}{a}} + \frac{h}{\lambda}).\gamma_1 + (\frac{h}{\lambda} - \sqrt{\frac{p}{a}}).\gamma_2 = \frac{h}{\lambda}.\frac{\theta_f}{p} \\ \\ \gamma_1 = \gamma_2.e^{\sqrt{\frac{p}{a}}2L} \end{cases} \tag{F.27}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \gamma_2 = \frac{h.\theta_{hf}}{p}.\frac{1}{(h-\lambda.\sqrt{\frac{p}{a}})+(h+\lambda.\sqrt{\frac{p}{a}}).e^{\sqrt{\frac{p}{a}}2L}} \\ \\ \gamma_1 = \gamma_2.e^{\sqrt{\frac{p}{a}}2L} \end{cases} \tag{F.28}$$

ce qui conduit à :

$$\bar{\theta}(y,p) = \frac{h.\theta_{hf}}{p}.\frac{e^{\sqrt{\frac{p}{a}}(2L-y)} + e^{\sqrt{\frac{p}{a}}y}}{(h-\lambda.\frac{p}{a}) + (h+\lambda.\sqrt{\frac{p}{a}}).e^{\sqrt{\frac{p}{a}}2L}} \tag{F.29}$$

La transformée inverse de Laplace est réalisée numériquement par la méthode de Stefhest (voir la section F.2.1). La solution est invariante par le changement de variable $Y = 2L - y$, ce qui assure sa prolongation sur l'intervalle $[0, 2L]$.

Annexe G

Liste des acronymes

AMRR Réfrigération magnétique active à récupération (*active magnetic regenerative refrigeration* – AMRR). XXIV

ATD Analyse thermique différentielle (ATD). 114, L

DSC Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC). 153, XV, L

EMC effet magnétocalorique. 6–11, 15, 16, 21, 27–29, 39, 41, 48, 51–59, 67, 72, 89, 93, 104, 105, 154, 162, 170, 176, 213, 214, III, IV, VII, XIII, XIV, XVIII, XXI, XXII, XXIV, XXX–XXXVI, XXXVIII

l'EPMA La microsonde de Castaing (*electron probe microanalyser*, EPMA), permet une analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon. LVII

MEB Microscope électronique à balayage. 137, 139, 141, 149, 154

MMC matériau magnétocalorique. 17, 21, 23, 24, 26–29, 45, 190–192, 194–197, 199–204, 208, 209, 211, XII, XXIV

PIM technique de frittage de poudre par compression avec un liant polymère sacrificiel (*powder injection molding* (PIM)). 27, 35

PPMS ACMS Field modulation. 36, 37, XV

RCP Pouvoir de refroidissement relatif. XXIII, XXIV

RMCTA Refrigération magnétocalorique à température ambiante. 213, 214, XXI, XXII, XXX, XXXIII, XXXVIII

SPS technique de frittage de poudre par compression dans une matrice de carbone ou tungstène, et application d'une différence de potentiel (*Spark Plasma Sintering*). 78, 143–145

VSM ADE Vibrating sample measurement. 35–37

VSM PPMS Vibrating sample measurement. 36, 37

Annexe H

Liste des symboles

$\vec{M}$ Aimantation. 44, XIII

$M_{/\!/}$ Aimantation parallèle au champ magnétique appliqué. 10, 39, 41, 45, XIII, XIV

$M_{\mathbf{sat}}$ Aimantation à saturation. v, x, 54, 58, 64, 67, 103–105, 109, 168, 169

$q_{\Delta T}$ Capacité de réfrigération. 214, XXIV

$e_{\mathbf{TM}}$ Travail thermomagnétique sur un cycle thermomagnétique d'Ericsson. vi, viii, x, 23–25, 29, 45–47, 67–70, 72, 105, 107, 150–152, 154, 171–173, 181–184, 214

$\Delta S_{\mathbf{isoth}}$ Variation d'entropie lors d'une variation isotherme du champ magnétique extérieur. 8, 22–24, 39, 44, 47, 214, XXIII

$\Delta s_{\mathbf{isoth}}$ Variation d'entropie massique ou volumique lors d'une variation isotherme du champ magnétique extérieur. v–ix, 8–11, 21, 24, 25, 29, 39–45, 48, 54, 55, 57, 58, 65–68, 72, 79, 80, 93, 94, 98, 99, 104, 151, 152, 170, 171, 173, 176, 180, 181, 213, 214, XIII–XV, XXII, XXIV, XXX, XXXI, XXXIII–XXXVII

$\Delta s_{\mathbf{isoth}}^{\mathbf{max}}$ Variation d'entropie massique ou volumique maximale. v, x, 9, 53, 54, 58, 59, 65, 67, 68, 104, 105, 171, 176, 180, 181, XXIII

$\vec{\mathfrak{M}}$ Moment magnétique. 22, 23, XI, XII, XXIII

T_C température de transition magnétique, où température de Curie. v, x, 9, 10, 14–17, 19, 40, 51, 53–60, 62, 64, 67, 69, 70, 72, 82, 89, 94, 97, 101, 102, 104, 106–109, 113, 117, 128, 129, 134, 150, 151, 154, 159, 162, 167, 168, 171, 173, 176, 179, 180, 182, 185, 191, 196, 205, 206, 213, 214, V, XXI, XXX–XXXIX, LXXII

$\Delta T_{\mathbf{ad}}$ Variation de température du matériau lors d'une augmentation adiabatique du champ extérieur. v, 8–11, 17, 29, 39, 48, 54, 56, 57, 79, 213, 214, XIV, XV, XXII, XXX, XXXI, XXXIV, XXXV

Résumé : Ce travail de thèse avait pour but de sélectionner et de mettre en forme des matériaux pour la récupération thermomagnétique de la chaleur fatale de basse énergie ($T \leq 232\,^{\circ}\mathrm{C}$). L'effet thermomagnétique s'explique par la variation de l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué et aussi de sa température. Cet effet permet, au travers de matériaux spécifiques, de convertir l'énergie thermique en énergie magnétique.

Ce travail retient quatre types de composés intermétalliques avec des températures de Curie dans la gamme 50-150 °C. Les composés dérivés du ternaire $LaFe_{13-x}Si_x$ et trois séries de composés pseudo-binaires $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ et $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$. Les résultats de la littérature montrent que, pour le type $LaFe_{13-x}Si_x$, la substitution du fer par le cobalt et l'hydruration du composé permettent d'élever la T_C jusqu'à la gamme ciblée. Trois nuances ont été commandées au près d'Erasteel, et mises en forme par coulage en bande après mélange avec un polymère. Les autres composés ont été synthétisés au laboratoire.Les propriétés magnétiques et thermomagnétiques des composés ayant une T_C dans la gamme ciblée ont été mesurées. Trois nuances de la série $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ ont été synthétisées en grande quantité et mises en forme par frittage naturel et par SPS.

En parallèle des travaux sur les matériaux, un démonstrateur reposant sur le principe de la roue de Curie a été fabriqué. Des simulations thermiques et magnétiques complètent ce travail. Cette dernière partie montre l'importance de la thermique dans les systèmes de récupération thermomagnétique de la chaleur.

Mots clés : thermomagnétique, magnétocalorique, travail magnétique, thermique, mise en forme, frittage, coulage en bande, $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$

Abstract : This PhD work aimed to select and shape suitable materials for thermomagnetic recovery of low energy fatal heat ($T \leq 232\,^{\circ}\mathrm{C}$). Thermomagnetic effect is explained as a consequence of the magnetic field and temperature dependence of the magnetization. This effect enables specific materials to convert heat into magnetic energy.

This work laid emphasis on four types of intermetallic compounds with T_C in 50-150 °C range. Derivatives compounds of $LaFe_{13-x}Si_x$ ternary alloy and three pseudo-binaries series $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$ and $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$. Publications show that, for $LaFe_{13-x}Si_x$ type, substitution of iron by cobalt and hydruration make the T_C rise to the targeted range of temperature. Three nuances have been ordered to Erasteel and shaped by tape casting. All of the other compounds have been synthesized by ourself.Magnetic and thermomagnetic properties of compounds matching the targeted temperature range were measured. We synthesised large quantity of three nuances of $Y_2Fe_{17-x}Co_x$ and they were sintered by thermal treatment following cold compression forming or SPS direct method.

A thermomagnetic heat recovery demonstrator, relying on the Curie wheel principle, was made in the laboratory. We carried out thermal and magnetic simulations of the thermomagnetic heat recovery system. We enlightened the paramount importance of thermal engineering for the design of thermomagnetic heat recovery systems.

Key words : thermomagnetic, magnetocaloric, magnetic work, thermal engineering, shaping, sintering, tape casting, $Y_2Fe_{17-x}Co_x$, $Fe_{5-x}Mn_xSn_3$, $Fe_{5-x}Mn_xSi_3$