

EFEITO MAGNETOCALÓRICO DA LIGA $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ IMPREGNADA DE ESTANHO

MAGNETOCALORIC EFFECT OF LEAGUE $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ IMPREGNATED WITH TIN

Jean Rodrigo Bocca¹

Cleber Santiago Alves¹

William Imamura¹

Alexandre Magnus Gomes Carvalho²

Paulo Vinicius Trevizoli³

Jader Riso Barbosa³

Resumo: Este trabalho visa o desenvolvimento de uma rota de processamento da liga ternária magnetocalórica de $GdGeSi$ através da técnica metalurgia do pó. Essa rota consiste na utilização do sal oxalato de estanho II como material aglomerante na liga $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ para a fabricação de pastilhas por compactação a 250MPa. A metodologia baseou-se em impregnações por via úmida de 5, 10 e 15% (em massa) de estanho na liga metálica pulverizada. As caracterizações magnéticas mostraram a redução do efeito magnetocalórico (EMC) em função da quantidade de estanho, mas permanecendo com intensidade significativa; verificou-se uma relação linear entre a magnetização de saturação e a quantidade de estanho impregnado.

Palavras-chave: Metalurgia do Pó. Oxalato de estanho II. Impregnação.

Abstract: This work aims to develop a processing route of the ternary alloy $GdGeSi$ through the technique of powder metallurgy. This route use tin oxalate salt type II as a binder material of the $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$ metal alloy for manufacturing tablets by compression at 250 MPa. The methodology was based in wet impregnation of 5, 10 and 15% (by weight) of tin onto the pulverized metal alloy. The magnetic characterizations show a decrease of the magneto caloric effect (MCE) as a function of amount of tin, but remains significant; there was a linear relationship between the saturation magnetization and the amount of tin.

Keywords: Powder Metallurgy. Tin oxalate II. Bonded Alloys.

1 INTRODUÇÃO

O efeito magnetocalórico (EMC), descoberto por Weiss e Piccard em 1917 (Weiss e Piccard, 1917), é caracterizado por um material magnético que, ao ser submetido adiabaticamente à influência de um campo magnético, sofre alguma variação de temperatura. Esse fenômeno é intensificado em materiais ferromagnéticos quando estão próximos de sua temperatura de Curie (T_c). Ao aplicar um campo, os spins dos elétrons que se encontravam desorientados orientam-se na direção do campo magnético, causando a diminuição da entropia, aumentando a temperatura do material. Com a retirada do campo, o efeito contrário é observado, e o material resfria-se. (Pecharsky e Gschneidner, 1999a)

O fato de ocorrer uma variação de temperatura no material abriu possibilidades de sua aplicação em um campo amplo da engenharia, como o desenvolvimento de equipamentos de

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Mecânica. E-mail: jrboocca00@yahoo.com.br

² Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Laboratório Nacional Luz Síncrotron.

³ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica.

refrigeração.

Inicialmente, um grande empecilho para o desenvolvimento e viabilização da refrigeração magnética era o fato de não se conhecerem materiais com características magnetocalóricas próximas a temperatura ambiente que não necessitem de campos magnéticos altos para que se tornassem viáveis tecnológica e financeiramente.

Na década de 1930, Debye(1926) e Giaque (1927) propuseram o uso de variação de temperatura reversível em sais paramagnéticos para obter baixas temperaturas por meio da desmagnetização;os primeiros experimentos para concretizar essa idéia foram realizados em 1933 por Giaque e Macdougall (1933), Haas (1933) e Kurti e Simon (1935).

Em 1953 e 1954, Collins e Zimmerman (1953) e Heer *et al.* (1954) construíram e testaram um refrigerador que conseguia alcançar uma temperatura em torno de 1 K por meio da magnetização e desmagnetização de um composto de amônia, ferro e alumínio. Posteriormente, Brown (1976) reportou os primeiros refrigeradores magnéticos operando a temperaturas próximas a ambiente utilizando gadolínio e campo magnético variando de 0 a 7 T.

A refrigeração magnética desenvolveu-se nos anos seguintes, chegando em 2001 com a apresentação de um protótipo de refrigerador magnético construído e projetado pela Astronautics Corporation, que trabalhava em torno da temperatura ambiente, utilizando ímãs permanentes de 1,5 T. Com isso, alcançou-se uma variação de temperatura de 25 K e capacidade máxima de refrigeração de 50 W a uma temperatura de 273 K, utilizando-se esferas de gadolínio(Zimm, 2003).

Em 1997, Pecharsky e Gschneidner (1997) revelaram a descoberta de uma nova família de materiais magnetocalóricos, mais especificamente as ligas da família $Gd_5(Ge_{4-x}Si_x)$, com valores de EMC uma ordem de grandeza superiores a dos materiais até então conhecidos, daí o termo efeito magnetocalórico gigante (EMCG), em temperaturas próximas a 0 °C. Esse fato agiu como um propulsor das pesquisas relacionadas a novas ligas que apresentassem efeito semelhante em temperaturas mais altas, sendo as principais ligas:LaFeSi (Huet al., 2001), MnFePAs (Teguset al., 2002) e a manganita LaCaSrMnO(Dinesenet al., 2005).

Nos últimos anos, descobriu-se que compostos como o MnAs submetido a pressões relativamente baixas – de 200 a 300 MPa – apresentam o efeito magnetocalórico colossal (EMCC), com picos de variação de entropia (ΔS) de até 267 J/kg.K para uma pressão de 2,23 kbar e variação do campo magnético aplicado(ΔH) de 50 kOe, a uma temperatura de 281 K. Até então, para o MnAs e as ligas $MnAs_{1-x}Sb_x$, esses valores eram de $\Delta S \sim 30$ a 40 J/kg.K, para $\Delta H = 50$ kOe, em torno da temperatura ambiente (Gamaet al., 2004).

Um dos principais fatores que impulsionam o desenvolvimento da refrigeração magnética é o fato que esta utiliza um refrigerante sólido e um fluido para trocar calor que não agride o ambiente. Os equipamentos de refrigeração convencionais, baseados na compressão e expansão de um gás, utilizam um fluido refrigerante, como os CFCs e HCFCs, que atacam a camada de ozônio e geralmente apresentam alto consumo de energia no ciclo de compressão. Em contrapartida, é recorrente que para o desenvolvimento efetivo da refrigeração magnética existe a necessidade de se dominar o processamento das ligas magnetocalóricas, pois muitas vezes a forma em que são usualmente obtidas em laboratório não é viável para sua produção em escala industrial, ou até mesmo para a aplicação em regeneradores eficientes.

Atualmente existe uma carência na literatura a respeito do processamento de ligas magnetocalóricas para fabricação de geometria empregadas em regeneradores magnéticos, sendo os poucos casos relatados utilizando resinas epóxis para as ligas do tipo LaFeSi (Zhanget al., 2015; Pulkoet al., 2015) e a técnica de sinterização para esta mesma liga (Patissier e Boncour, 2015; Wu, 2014; Bareza, 2011).Para a liga GdGeSi não existe nenhum registro sobre o estudo da sua rota de processamento, evidenciando um campo a ser explorado.

OGEMMA (Grupo de Estudo de Materiais Magnetocalóricos) apresenta neste trabalho os resultados do efeito magnetocalórico de pastilhas fabricadas com uma técnica inédita para esta classe de materiais, que é a impregnação de pós metálicos de uma liga de GdGeSi por via úmida.

2 MATERIALE MÉTODOS

A liga com estequiometria atômica $Gd_{5,09}G_{2,03}Si_{1,88}$ foi preparada a partir de elementos com diferentes purezas: o gadolínio de pureza comercial, cerca de 99,9% em peso; tanto o germânio quanto o silício possuíam pureza eletrônica, cerca de 99,9999% em peso. Estes elementos separados nas quantidades necessárias para a obtenção da estequiometria desejada foram fundidos sob atmosfera de argônio com pureza de 99,999% em volume. O lingote produzido foi refundido várias vezes para homogeneização do mesmo. O material foi macerado e separado na granulometria de $38 \leq x \leq 45 \mu m$, que posteriormente sofreu a impregnação de oxalato de estanho II, nas quantidades de 5, 10 e 15 % de Sn, por via úmida. A partir do pó impregnado, foram fabricadas pastilhas com 5mm de diâmetro e altura de 2mm. A pressão de compactação utilizada para a obtenção de pastilhas de seção circular produzidas a partir do particulado proveniente do processo de impregnação foi de 250MPa.

A verificação da quantidade real de estanho presente no material foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia por absorção atômica, equipamento da marca Varian modelo SpectrAA 50B. As medidas magnéticas foram realizadas a partir das pastilhas fabricadas, utilizando o magnetômetro comercial fabricado pela empresa Quantum Design: MPMS (*Magnetic Property Measurement System- Quantum Design*).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na

Tabela 1, está exposto o resultado referente a determinação da quantidade de estanho real, obtido por meio da espectroscopia de absorção atômica, que valida a metodologia utilizada na impregnação de estanho por via úmida.

Tabela 1. Determinação da quantidade real de estanho presente após a impregnação	
Quantidade em % Sn teórico de estanho	Quantidade em % Sn real de estanho
3	2,9
3	3,0
4	3,5
4	3,5
5	4,6
5	4,6

As medidas de magnetização foram realizadas na temperatura de 4 K, com o campo magnético aplicado variando de 0 a 30 kOe. Todas as amostras apresentaram uma tendência a saturação magnética a partir de aproximadamente 10 kOe (Figura 1), mas os valores máximos de magnetização de saturação apresentaram uma grande diferença entre as amostra base (com 0 % Sn) e as impregnadas.

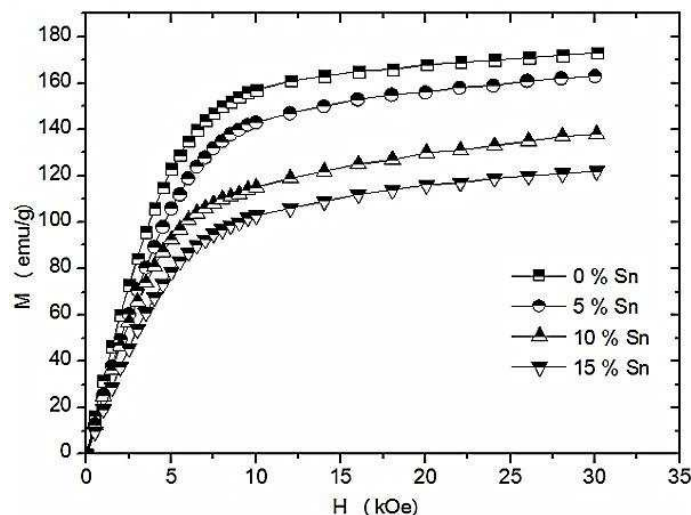


Figura 1. Valores de magnetização em função do campo aplicado a temperatura de 4K.

Este comportamento pode ser explicado pela presença do Sn misturado à liga, ocorrendo a tendência de redução da menor para a maior quantidade de estanho e ordem decrescente.

Através dos resultados expostos, é possível verificar que as retas pertencentes ao intervalo de 0 a 7,5 kOe apresentam inclinação semelhante para todas as amostras, indicando o mesmo comportamento de “rigidez magnética”, isto é, os domínios magnéticos são alterados de forma semelhante.

Na Figura 2, é relacionada magnetização de saturação em função da quantidade de estanho (em % da massa) para um campo de 30 kOe, caracterizando-se uma variação linear.

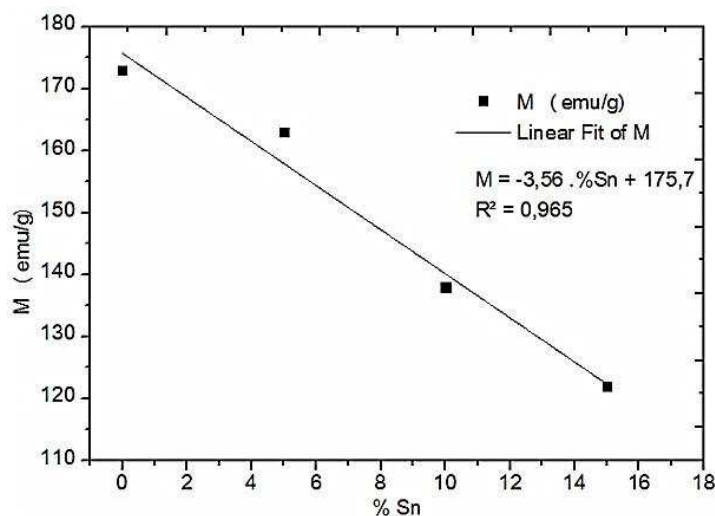


Figura 2. Relação entre a magnetização de saturação a 30 kOe e a quantidade de estanho impregnado

A dependência da magnetização com a temperatura para a liga $Gd_5Ge_{2,03}Si_{1,88}$ impregnadas de estanho foi medida a um campo de 200Oe, no intervalo de 200a 320K. Na Figura 3estão apresentados esses resultados para o ciclo de aquecimento, sendo verificado duas regiões em que ocorre a queda repentina da magnetização, o que indica a presença de transição de fase.

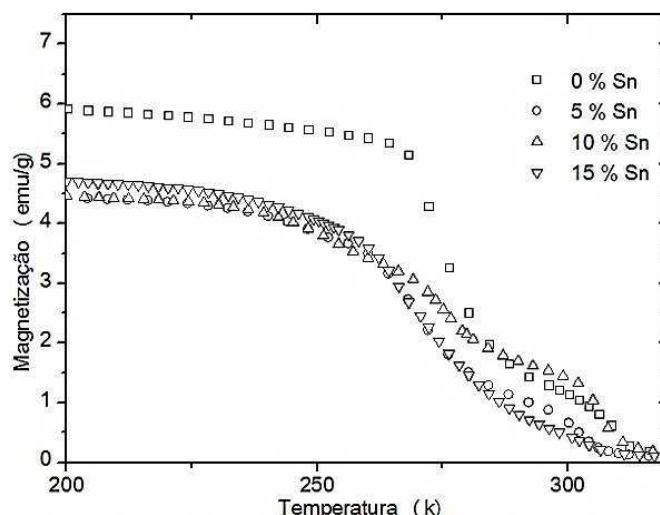


Figura 3. Curvas de magnetização em função da temperatura a um campo de 200 Oe.

Para quantificar as temperaturas de transição e se ocorre a descontinuidade (o fenômeno de transição), foi aplicada a diferencial nos resultados de magnetização por temperatura (dM/dT), (Figura 4), possibilitando identificar a temperatura de transição e confirmando a presença das transições de primeira e segunda ordem. Para a quantidade de 0 % de Sn, a temperatura de transição de primeira ordem e de segunda ordem foi de 272,8 e 309K, respectivamente; para 5 % de Sn, 269 K e 303 K; para 10 % de Sn, 274 K e 305 K; e para 15 % de Sn, 267 K e 303K.

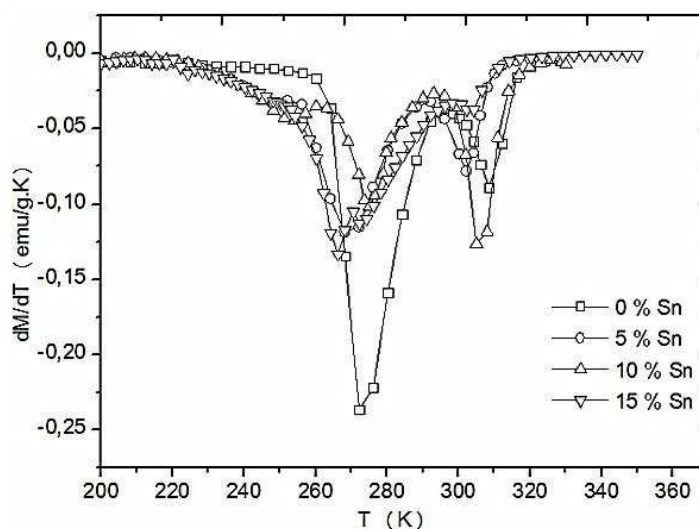


Figura 4. Derivada da Magnetização em função da temperatura.

Para o cálculo da variação de entropia, tem-se que em um sólido a pressão constante, a entropia total, $S(T,H)$, é função da temperatura absoluta (T) e da intensidade do campo magnético (H) (equação (1)) (Pecharsky e Gschneidner Jr, 1999b).

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_R(T) + S_E(T)$$

em que S_M é a entropia magnética, S_R é a entropia da rede de átomos e S_E é a entropia eletrônica.

Como S_R e S_E não dependem do campo magnético, subtraindo-se o valor da entropia total com campo aplicado (H_1) da entropia total com campo nulo (H_0), e mantendo ambas na

mesma temperatura, tem-se a equação (2).

$$\Delta S(T)_{\Delta H} \equiv S(T, H_1) - S(T, H_0) = S_M(T, H_1) - S_M(T, H_0) \equiv \Delta S_M(T)_{\Delta H}$$

Para encontrar a variação da entropia, deve-se levar em consideração que tanto a magnetização e entropia são funções contínuas da temperatura e do campo magnético; em seguida, a variação de entropia infinitesimal magnética isobárica-isotérmica pode ser relacionado com a magnetização (M), a intensidade do campo magnético (H), e a temperatura absoluta (T), usando uma das relações de Maxwell, que leva a equação (3) (Gschneidner JR e Pecharsky, 2000).

$$\left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (3)$$

Após a integração da equação (3), chega-se a equação (4),

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (4)$$

Pecharsky e Gschneidner Jr (1999c) obtiveram a equação (5) a partir da integração numérica, utilizando a regra do trapézio, na equação (4).

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \frac{1}{2 \delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (5)$$

Na equação (5), δT é o intervalo de temperatura entre isotermas, δM é a diferença de magnetização entre duas isotermas para o mesmo campo magnético aplicado e δH é o intervalo de campo magnético entre dois pontos medidos.

Para a utilização da equação (4), realizaram-se medidas de magnetização por campo aplicado a temperaturas constantes (MxHxT(as)). Os resultados para a amostra do pó base (0 % Sn) e a com maior quantidade de estanho (15 % Sn) estão apresentados na Figura 5.

Foi possível verificar a ocorrência da variação de entropia – caracterizada pelo aumento da área entre duas isotérmicas consecutivas –, o que ocorreu tanto para (a), quanto para (b) em menor intensidade. Outro fato importante foi a redução da magnetização de saturação de aproximadamente 94 para 46 emu/g, ou seja, uma redução de aproximadamente 49% no valor da magnetização com a adição de 15 % Sn de material não magnético.

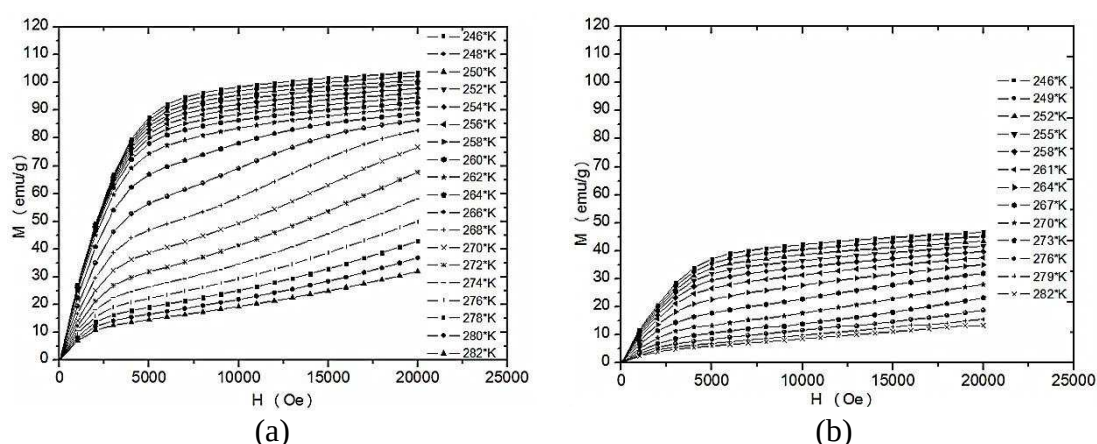


Figura 5. Resultados de MxHisoT. (a) para o material com 0 % de Sn e (b) para o material com 15 % de Sn

Por meio da equação (4) e dos resultados de MxHisoT, foi avaliada a variação de entropia em função das quantidades de estanho impregnado em cada amostra para os lingotes precursores (Figura 6), sendo o prefixo AS o indicativo de amostra (*Sample*) e o sufixo (05, 10 e 15) usado para identificar qual a quantidade de estanho impregnado nessa amostra.

Verificou-se a tendência de reduzir a variação de entropia com o aumento da quantidade de estanho, reiterando os resultados obtidos pela magnetização e $M \times H_{isoT}$.

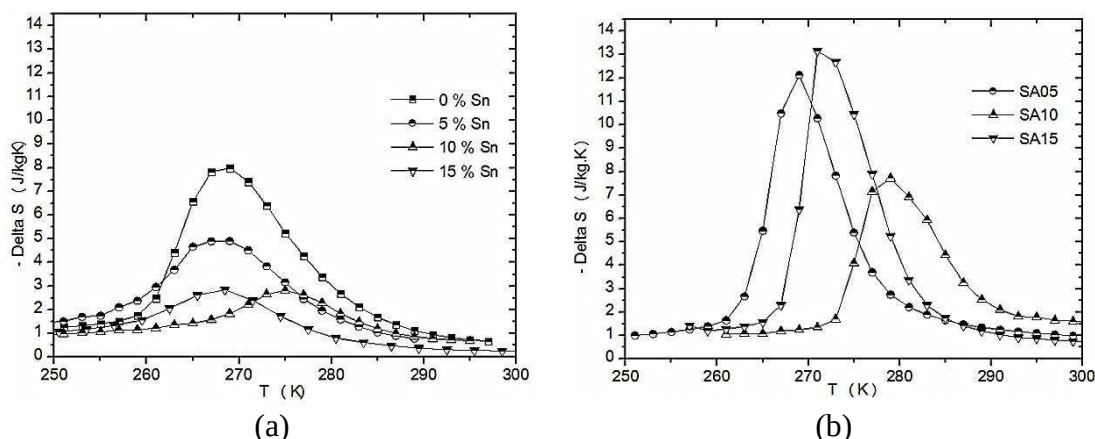


Figura 6. Variação de entropia para a variação de campo de 0 a 20 kOe em (a) amostras impregnadas com Sn; em (b) do lingote do qual foi produzida o pó e impregnado com estanho

Gschneidner Jr e Pecharsky (2000) sugeriram uma metodologia que relaciona o pico da variação de entropia com a largura da curva, sendo chamada de poder de refrigeração relativo (*Relative Cooling Power, RCP*). O *RCP* pode ser calculado utilizando-se a equação (6):

$$RCP(S) = -\Delta S_M(\max) \cdot \delta T_{mh} \quad (6)$$

em que δT_{mh} é a diferença de temperatura a meia altura do pico.

A fim de comparar o desempenho de cada amostra impregnada, haja visto que cada quantidade de estanho foi aplicada em pó fabricado a partir de lingotes diferentes (Figura 6), os *RCP*'s das amostras impregnadas foram normalizados em função dos *RCP*'s de seus respectivos lingotes precursores (Figura 7), tornando possível verificar uma relação inversamente proporcional entre o *RCP* e a quantidade de estanho impregnado.

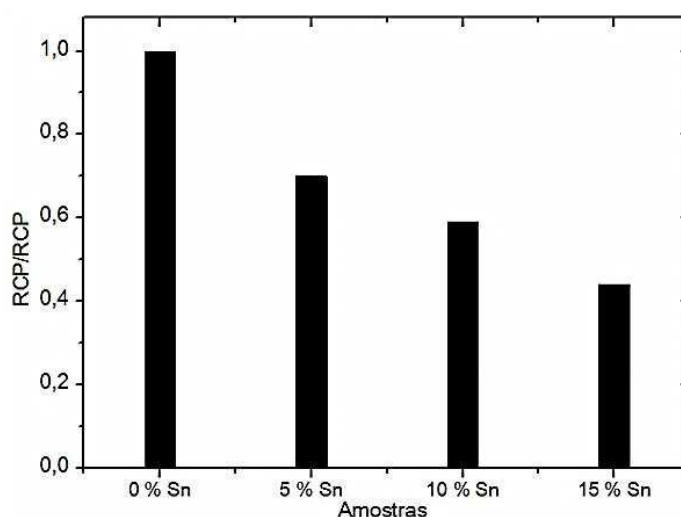


Figura 7. Valores do *RCP* normalizados em relação aos lingotes do qual foi produzido o pó e impregnado com estanho

Sugere-se pelos resultados apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7 que o sal utilizado não reage com o material, visto que o comportamento magnético e o EMC seguem o mesmo comportamento da amostra virgem, apenas com a redução da intensidade, o que pode ser atribuído a massa inerte presente no material.

Na Tabela 2 está apresentado um comparativo dos RCPs obtidos para as pastilhas fabricadas e para a liga GdSiGe sem processamento, cujos valores foram obtidos de resultados reportados na literatura. É possível verificar que os valores do RCP após o processamento continuam significativos ao comparar com os da literatura, mostrando que os parâmetros de processamento não destroem o EMC. Ou seja, a temperatura utilizada na impregnação, 333 K, não é suficiente para que ocorra alteração na morfologia do material, assim como a pressão de compactação de 250 Mpa, conforme relatado por Carvalho et al. (2005) e Mudryk et al. (2005).

Tabela 2. Comparativo entre RCP obtido, com os reportados na literatura

RCP(J/kg)	Material
86	5 % Sn
51	10 % Sn
52	15 % Sn
68	Prabakar (2011)
145	Pecharsky (2003)
178	Ferenc (2013)
90	Prabakar (2010)

4 CONCLUSÃO

Foi possível verificar uma relação linear entre a diminuição da magnetização de saturação com o aumento da quantidade de estanho, o que pode ser explicado pela presença do material não magnético na pastilha base; no caso, o sal de Sn. Os resultados do RCP indicaram que pastilhas fabricadas utilizando esta metodologia de impregnação garante a existência no EMC mesmo com a adição de estanho na proporção de 15% (em massa). Em comparação com os valores encontrados na literatura, evidencia-se o sucesso em relação a metodologia empregada no processamento destas amostras indicando que pode ser uma rota viável para a fabricação de peças com geometria adequada para uso em máquinas termomagnéticas, mais especificamente nos regeneradores ativos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro cedido pela CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS

- BARCZA, A.; KATTER, M.; ZELLMANN, V.; RUSSEK, S.; JACOBS, S.; ZIMM, C. Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered La(Fe, Mn, Si) H Alloys IEEE Transactions on Magnetics, v. 47, n. 10, 2011
- BROWN, G. V. Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Applied Physics, v. 8, n. 47, p. 3673-3680, 1976.
- CARVALHO, A. M. G.; ALVES, C. S.; CAMPOS, A.; COELHO, A. A.; GAMA, S. The magnetic and magnetocaloric properties of Gd₅Ge₂Si₂ compound under hydrostatic pressure. Journal of Applied Physics, n. 97, 2005
- COLLINS, S. C.; ZIMMERMAN, F. J. Cyclic Adiabatic Demagnetization. Physical Review, v. 90, n. 991, 1953.
- DEBYE, P. Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. Annuary Physics, v. 386, p. 1154-1160, 1926.
- DINESEN, A. R.; LINDEROTH, S.; MORUP, S. Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in LaCaSrMnO. Journal of Physics Condensed Matter, v. 17, p. 6257 -

62569, 2005.

FERENC, J.; KOWALCZYK, M.; CIELAK, G.; SDZIAK, T. E.; KULIK, T. Improvement of magnetocaloric properties of Gd-Ge-Si alloys by alloying with iron EPJ Web of Conferences, v. 40, 2013.

GAMA, S. ; COELHO, A.A; CAMPOS, A.; CARVALHO, A.M.G.; GANDRA, F.C.G.; RANKE, P.J.; OLIVEIRA, N. A. On the determination of the phase composition of the Gd₅Si₂Ge₂ alloy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 272 - 276, p. 848 - 849, 2004.

GIAUQUE, W. F. Paramagnetism and the third law of thermo-dynamics. Interpretation of the low-temperature magnetic susceptibility of gadolinium sulfate. Journal of the American Chemical Society, v. 48, n. 8, p. 1870 - 1877, 1927.

GIAUQUE, W. F.; MACDOUGALL, D. P. Attainment of temperatures below 1 absolute by demagnetization of Gd₂(SO₄)₃.8H₂O. Physical Review, v. 43, n. 768, 1933.

GSCHNEIDNER JR, K. A.; PECHARSKY, V. K. MAGNETOCALORIC MATERIALS. Annual Review of Materials Research, n. 30, p. 387-429, 2000.

HAAS, D. W. J.; WIERSMA, E. C.; KRAMERS, H. A. Temperature below 0.27K. Nature, v. 131, n. 719, 1933.

HEER, C. V.; BARNES, C. B.; DAUNT, J.C. The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperature below 1 k. Review of Scientific Instruments, n. 25, p. 1088, 1954

HU, F.; SHEN, B.; SUN, J.; CHENG, Z.; RAO, G.; ZHANG, X. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}. Applied Physics Letters, v. 78, n. 23, p. 3675 - 3677, 2001.

KURTI, N.; SIMON, F. E. Further experiments with the cooling method. Nature, v. 135, p. 31, 1935.

MUDRYK, Y.; LEE, Y.; VOGT, T.; GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K. Polymorphism of Gd₅Si₂Ge₂: The equivalence of temperature, magnetic field, and chemical and hydrostatic pressures. Physical Review B, n. 71, 2005.

PATISSIER, V. PAUL, -B. Fast synthesis of LaFe₁₃Si₆ magnetocaloric compounds by reactive Spark Plasma Sintering. Journal of Alloys and Compounds, v. 645, 2015

PECHARSKY, O.; GSCHNEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared Gd₅Si₂Ge₂. Journal of Applied Physics, v. 93, n.8, 2003.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂) Physical Review Letters, n. 78, p. 4494, 1997.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER, K. A. Magnetic refrigeration materials. Journal of Applied Physics, v. 85, n. 8, 15 1999a.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n. 200, p. 44 -56, 1999b.

PECHARSKY, V. K.; GSCHNEIDNER JR, K. A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity. Journal of Applied Physics, v. 86 1999c.

PRABAHAR, K.; KUMAR, D. M. R.; RAJAN, M. M.; CHANDRASEKARAN, V. Phase analysis and magnetocaloric properties of Zr substituted Gd-Si-Ge alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.323, 2011.

PRABAHAR, K.; KUMAR, D. M.R.; RAJA, M. M.; PALIT, M.; CHANDRASEKARAN, V. Solidification behaviour and microstructural correlations in magnetocaloric Gd-Si-Ge-Nb alloys. Materials Science and Engineering B, v. 172, 2010.

PULKO, B.; TUSEK, J.; MOORE, J. D.; WEISE, B.; SKOKOV, K.; MITYASHKIN, O.; KITANOVSKI, A.; FAVERO, C.; FAJFAR, P.; GUTFLEISCH, O.; WASKE, A.; POREDOŠ, A. Epoxy-bonded La-Fe-Co-Si magnetocaloric plates Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 375, 2015.

TEGUS, O.; BRUCK, E.; BUSCHOW, J. H. K.; BOER, F. R. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. Macmillan Magazines Ltda., v. 415, p. 150-152, 2002.

WEISS, P.; PICCARD, A. Le phénomène magnétocalorique. Journal of Physics, v. 7, 1917.

WU, Y. Magnetocaloric Effect of LaFe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} Sinters Prepared by SPS Process. Advanced Materials Research, v. 849, 2014

ZHANG, H.; SUN, Y.; LI, Y. W.; WU, Y.; LONG, Y.; SHEN, J.; HU, X.; SUN, J.; SHEN, B. Mechanical properties and magnetocaloric effects in La(Fe, Si)₁₃ hydrides bonded with different epoxy resins. Journal of Applied Physics, v. 117, 2015.

ZIMM, C. E. A. Development of a magnetic refrigeration prototype for operation at ambient temperatures. Annual American Physical Society. March Meeting, 2003