



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Doutorado

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE
TiB NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE
UMA LIGA CuAlMn**

Por

Fabiana Kelly de Medeiros

Tese

FABIANA KELLY DE MEDEIROS

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE
TiB NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE
UMA LIGA CuAlMn**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientador: Professor Dr. Rodinei Medeiros Gomes

Co Orientador: Professor Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488i Medeiros, Fabiana Kelly de.

Influência da adição simultânea de TiB nas propriedades térmicas, magnéticas e microestruturais de uma liga CuAlMn / Fabiana Kelly de Medeiros. - João Pessoa, 2021.

61 f. : il.

Orientação: Rodinei Medeiros Gomes.

Coorientação: Danniel Ferreira de Oliveira.

Tese (Doutorado) - UFPB/TECNOLOGIA.

1. Engenharia mecânica. 2. Ligas CuAlMn. 3. Dopagem. 4. Ferromagnético. 5. propriedades estruturais e magnéticas. I. Gomes, Rodinei Medeiros. II. Oliveira, Danniel Ferreira de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE TiB NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA CuAlMn

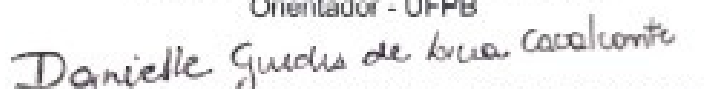
por

FABIANA KELLY DE MEDEIROS

Tese aprovada em 28 de julho de 2021



Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador - UFPB



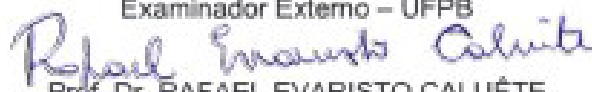
Prof. Dr. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. JOGINALDO PEREIRA LEITE
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
Examinador Externo - UFPB



Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUÊTE
Examinador Externo - UFPB



Prof. Dr. NILMARIO GALDINO GUEDES
Examinador Externo - IFPB

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE TiB NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE UMA LIGA CuAlMn

RESUMO

No presente trabalho foi investigada a influência da dopagem simultânea do Ti e B nas propriedades termomecânicas, estruturais e magnéticas de ligas Heusler CuAlMn. As amostras foram preparadas por fundição por indução e caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ensaios de microdureza e de magnetometria. As ligas apresentaram a fase austenítica com estruturas $L2_1 + DO_3$. Verificou-se que a dopagem de TiB reduziu o tamanho médio de grão e aumentou a quantidade de precipitados de segunda fase, o que foi atribuído à baixa solubilidade do Ti na matriz austenítica. Observou-se redução nos valores de temperatura Curie, temperatura de fusão, entalpia de fusão e microdureza HV com a dopagem de TiB para o sistema ternário CuMnAl. Verificou-se também que a dopagem simultânea de Ti e B alterou o comportamento magnético do sistema CuAlMn de paramagnético (com fraca contribuição ferromagnética) para ferromagnético. Nossos resultados trazem à tona uma nova alternativa para dopagem da liga CuAlMn, onde além de melhorar as propriedades estruturais e magnéticas, apresenta parâmetros interessantes para aplicações tecnológicas.

Palavras chave: Ligas CuAlMn; Dopagem simultânea com Ti e B; ferromagnético; propriedades estruturais e magnéticas.

INFLUENCE OF THE SIMULTANEOUS ADDITION OF TiB ON THE THERMAL, MAGNETIC AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF A CuAlMn ALLOY

ABSTRACT

In the present work, the influence of simultaneous Ti and B doping on the thermomechanical, structural and magnetic properties of Heusler CuAlMn alloys was investigated. The samples were prepared by induction casting and characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), microhardness and magnetometry tests. The alloys presented the austenitic phase with L21 + DO₃ structures. It was found that TiB doping reduced the average grain size and increased the amount of second-phase precipitates, which was attributed to the low solubility of Ti in the austenitic matrix. A reduction in Curie temperature, melting temperature, melting enthalpy and HV microhardness values was observed with TiB doping for the ternary CuMnAl system. It was also verified that the simultaneous doping of Ti and B changed the magnetic behavior of the CuAlMn system from paramagnetic (with weak ferromagnetic contribution) to ferromagnetic. Our results bring to light a new alternative for doping CuAlMn alloy, which, in addition to improving the structural and magnetic properties, presents interesting parameters for technological applications.

Keywords: CuAlMn alloys; Simultaneous doping with Ti and B; ferromagnetic; structural and magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tabela periódica dos elementos. O grande número de materiais Heusler pode ser formado pela combinação dos diferentes elementos de acordo com o esquema de cores.....	14
Figura 2- Estrutura da liga Cu ₂ MnAl.....	16
Figura 3- Representação da Propriedade Memória de Forma induzida por campo magnético.....	21
Figura 4- Representação do efeito de memória de forma magnética. Setas dentro das variantes indicam a direção correspondente do eixo de orientação da variante.....	22
Figura 5 – Figura de Miscibilidade das fases.....	23
Figura 6 - Fluxograma da metodologia.....	26
Figura 7 - a) Molde metálico utilizado b) lingote obtido.....	27
Figura 8- Corpo de prova obtido.....	28
Figura 9- DRX liga CuMnAl.....	36
Figura 10 - DRX liga CuAlMnTiB.....	36
Figura 11- DTA durante etapa de aquecimento a) CuAlMn b) CuAlMnTiB.....	38
Figura 12 - DTA durante etapa de resfriamento a) CuAlMn b) CuAlMnTiB.....	41
Figura 13 - Microscopia Ótica da Liga CuAlMn.....	41
Figura 14- a) Liga CuAlMn com ataque químico por Cloreto Férrico a olho nu b) por Microscopia Ótica.....	41
Figura 15- Microscopia Ótica da liga CuAlMnTiB.....	42
Figura 16- Microscopia Ótica da liga CuAlMnTiB com ataque químico por Cloreto Férrico.....	43
Figura 17- Imagem de MEV para a amostra CuAlMn, os pontos selecionados foram usados para realizar as medições de EDS.....	44
Figura 18- Imagem de MEV para a amostra CuAlMnTiB, os pontos selecionados foram usados para realizar as medições de EDS.....	45.
Figura 19 - Ensaio de Microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn.....	46
Figura 20 - Ensaio de Microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn-Ti-B...47	47

Figura 21- Curvas de magnetização para Ligas CuAlMn e CuAlMnTiB medidas à temperatura ambiente.....	49
Figura 22- Ótica da liga CuAlMnTiB com ataque químico por Cloreto Férrico em função da temperatura de solubilização a) Bruta defusão b)750°C c)800°C d) 850°C e)900°C.....	51
Figura 23 – Influência da temperatura de solubilização na resistência elétrica com polaridade direta e reversa.....	52
Figura 24 - Influência da temperatura de solubilização na resistividade elétrica com polaridade direta e reversa.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dimensões do Corpo de Prova (mm).....	28
Tabela 2- Temperaturas de transição de fase durante o aquecimento.....	40
Tabela 3- Entalpias de transição de fases (ΔH_t) durante o aquecimento.....	40
Tabela 4- Parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização mostradas na Figura 21.....	50

SUMÁRIO

RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
SUMARIO.....	VIII
CAPITULO I	10
1.1 INTRODUÇÃO	10
1.2 OBJETIVO GERAL.....	12
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	13
CAPITULO II.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 Ligas Heusler.....	14
2.2 Ligas Heusler X ₂ YZ Ferromagnéticas.....	15
2.3 Ligas com Memória de Forma Ferromagnéticas.....	17
2.4 Efeito Memória de Forma em Ligas Ferromagnéticas.....	19
2.5 Efeito de diferentes fases (DO ₃ e/ou L ₂₁) nas Propriedades Magnéticas Das Ligas CuAlMn.....	23
CAPITULO III.....	25
3.MATERIAIS E METODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Obtenção das ligas.....	27
3.2.2 Fundição.....	27
3.2.3 Usinagem dos corpos de prova.....	28
3.2.4 Tratamentos Térmicos.....	28
3.2.5 Preparação Metalográfica.....	29
3.2.6 Caracterização Microestrutural.....	29
3.2.6.1 Difração de Raios X (DRX).....	30
3.2.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	30
3.2.6.3 Microscopia Ótica (MO).....	31
3.2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.2.7 Caracterização Mecânica.....	32
3.2.7.1 Microdureza.....	32
3.2.8 Caracterização Magnética.....	33
3.2.9. Caracterização Elétrica.....	34

CAPÍTULO IV.....	35
4 RESULTADOS.....	35
4.1 Caracterização Microestrutural das Ligas.....	35
4.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	34
4.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	37
4.1.3 Microscopia ótica (MO).....	40
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.2 Caracterização Mecânica das Ligas CuAlMn - Microdureza.....	45
4.3. Caracterização Magnética da Ligas CuAlMn / CuAlMnTiB – Magnetometria.....	48
CAPÍTULO V.....	54
5 CONCLUSÃO.....	54
CAPÍTULO VI.....	56
6 REFERÊNCIAS.....	56

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

As ligas com efeito memória de forma são uma família de materiais metálicos que, mesmo após serem deformados pseudoplasticamente, demonstram a habilidade de retornar a uma forma previamente definida, desde que submetidos a um processo termomecânico apropriado. Dentro do grupo de ligas que apresentam a habilidade para recuperar a forma, estão as ligas Heusler, com memória de forma magnética, as quais apresentam características particulares e respondem a um estímulo magnético.

As ligas aqui desenvolvidas (Cu_2AlMn) são denominadas na teoria como Ligas Heusler com composição estequiométrica X_2YZ e apresentam características como a capacidade de se tornarem ferromagnéticas apesar de nenhum dos seus constituintes (na forma metálica) serem ferromagnéticos.

Cunha & Krause (2013) apresentam como propriedades destas ligas, o efeito magnetoestrictivo gigante (transição estrutural devido à influência de um campo magnético), elasticidade e um efeito de memória de forma. Tais propriedades dependem diretamente dos elementos constituintes, bem como da composição e dos tratamentos térmicos a que são submetidas.

Estas ligas podem ser controladas por campo magnético e têm atraído o interesse para aplicações como atuadores magnéticos (ZHAO *et. al.*, 2013) ou sensores, transdutores e materiais funcionais em muitas aplicações (WANG *et. al.*, 2006) (SASMAZ, BAYRI & AYDOGDU, 2011). O interesse se dá pela rapidez na resposta dos materiais ferromagnéticos com memória de forma ao estímulo magnético, quando comparado ao material com memória de forma tradicional.

O efeito memória de forma em ligas ferromagnéticas ocorre pela transformação de fase estrutural reversível entre as fases austenita e martensita ou pelo rearranjo de variantes de martensita (ZHOU *et. al.*, 2016). Este efeito é possibilitado devido a um rearranjo dos átomos dentro da rede cristalina, associada a uma deformação inelástica e, sem difusão envolvida no processo, resultante de um movimento cooperativo e coletivo de átomos, por cisalhamento, a distâncias menores que a distância interatômica.

Zapata (2012) explica que a deformação alcançada no material pela aplicação de campo magnético (cerca de 10%), é maior que as deformações correspondentes à magnetoestricção dita tradicional devido ao grau de liberdade que é proporcionado pelo campo magnético. Kkeshita , Fukuda & Takeuchi (2006) mostram que um campo magnético pode influenciar na transformação martensítica por existir diferença no momento magnético entre as fases austenita e martensita. Existindo ainda, um novo efeito do campo magnético em ligas de memória de forma ferromagnética onde a fase martensita exibe tensão considerável induzida por campos magnéticos, que surge em associação com o rearranjo de variantes de martensita. O campo magnético desempenha, portanto, o papel que o esforço mecânico exerce sobre as ligas com memória de forma tradicionais.

Kolblinger; Souza & Chimento (2017) explicam que como a transformação de fase austenita-martensita requer a aplicação de campos magnéticos elevados, devido ao nível de saturação da magnetização das fases, o fenômeno de reorientação martensítica por indução magnética tem sido mais amplamente estudado e proporciona o aparecimento de grandes deformações quando comparado àquelas alcançadas em um processo de reorientação obtido com memória de forma convencional devido, como já citado anteriormente, aos graus de liberdades magnéticos presente nos materiais.

Quando o campo magnético é removido e a liga aquecida acima da temperatura de transformação martensítica reversa, as variantes de martensita desaparecem, recuperando assim forma original (ZAPATA, 2012)

As então denominadas “ligas com memória de forma ferromagnética” combinam propriedades ferromagnéticas e comportamento de memória de forma. O comportamento ferromagnético da liga Cu_2AlMn , provavelmente, seja devido às interações dos átomos Mn-Mn. Diz-se que o comportamento magnético dessas ligas são extremamente sensíveis à distância entre os átomos de Mn (SASMAZ, BAYRI & AYDOGDU, 2011). Diz-se então, que o ferromagnetismo é resultante da composição estequiométrica das ligas.

Dentre as ligas ferromagnéticas que apresentam o efeito memória de forma, uma das mais comumente encontradas e que é foco de análise no presente trabalho, é a Liga contendo os elementos Cu, Al e Mn.

As ligas CuAlMn aqui tratadas apresentam facilidade nos processos de fabricação e capacidade de variar as propriedades alcançadas através de modificações na

liga e no processamento (KUMAR et.al., 2015), o que é uma alternativa à fragilidade apresentada por estas ligas à base de cobre quando produzidas por fundição convencional. Fragilidade esta relacionada com sua grande anisotropia elástica, tamanho de grão grande e forte dependência da deformação de transformação com a orientação. Para contornar essa limitação, as ligas à base de cobre são modificadas com adição de refinadores de grão para melhorar a ductilidade destas ligas e, possivelmente, melhorar as suas propriedades. Serão usados aqui como refinadores de grão o Ti e o B.

Estudos recentes relacionados à obtenção de estruturas de grãos colunares via solidificação unidirecional, tem contornado essa limitação das propriedades mecânicas das ligas à base de cobre (LIU, 2015). As ligas com efeito memória de forma obtidas por solidificação unidirecional apresentam excelentes propriedades de memória de forma, alta plasticidade e superelasticidade.

1.2. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo do trabalho é estudar a influência da adição simultânea de TiB nas propriedades térmicas, magnéticas e microestruturais de uma liga CuAlMn. Além disso, avaliamos a influencia da temperatura de solubilização na microestrutura e propriedades elétrica da liga CuAlMnTiB.

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaboração das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B;
- Determinação das Temperaturas de Transformação de fase via DTA;
- Avaliar a influência da adição simultânea de TB nas propriedades termomecânicas de uma liga Cu-Al-Mn;
- Determinação das propriedades magnéticas das ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B;
- Avaliar a influência da temperatura de solubilização na microestrutura da liga Cu-Al-Mn-Ti-B;
- Avaliar a influência da temperatura de solubilização na propriedades elétricas da liga Cu-Al-Mn-Ti-B.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em seis capítulos, organizados da seguinte forma:

O capítulo I inicia-se com uma introdução sobre as ligas Heusler ferromagnéticas e com efeito memória de forma, o objetivo geral e específicos do trabalho e como este foi organizado.

O capítulo II apresenta uma fundamentação teórica sobre as ligas Heusler e suas propriedades ferromagnéticas e de efeito memória de forma, apresentando suas principais características e alguns estudos já realizados.

O capítulo III apresenta a descrição dos materiais e métodos utilizados na elaboração e caracterização das ligas.

O capítulo IV apresenta os resultados obtidos.

O capítulo V apresenta a conclusão do trabalho.

O capítulo VI apresenta as referências bibliográficas utilizadas para realização deste trabalho.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Ligas Heusler

Em 1898, o engenheiro de minas e químico alemão Friedrich Heusler descobriu uma nova classe de compostos intermetálicos ternários, que foi denominado de “ligas Heusler” (CUNHA & KRAUSE, 2013). São ligas ternárias de composição estequiométrica com a fórmula geral X_2YZ . Nesta classe de ligas, X e Y são geralmente elementos de transição e Z um elemento *sp*. Estas ligas oferecem excelentes sistemas para estudo de interações magnéticas (LAKSHMI, SHARMA & VENUGOPALAN, 2005).

COMPOSTOS HEUSLER X_2YZ

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27	
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30	

Figura 1 – Tabela periódica dos elementos. O grande número de materiais Heusler pode ser formado pela combinação dos diferentes elementos de acordo com o esquema de cores (GRAF; FELSER & PARKIN, 2011)

As ligas Heusler de fórmula geral X_2YZ apresentam características como a capacidade de se tornarem ferromagnéticas quando submetidas a uma fonte de calor, mesmo sendo compostas de elementos não magnéticos (CUNHA & KRAUSE, 2013). É o caso da liga Cu_2MnAl a qual se torna ferromagnética, apesar de nenhum dos constituintes (na forma metálica) serem ferromagnéticos (SASMAZ, BAYRI & AYDOGDU, 2011).

Estas ligas apresentam também um efeito magnetoestrictivo gigante (transição estrutural devido à influência de um campo magnético), elasticidade e um efeito de memória de forma, entre outros (CUNHA & KRAUSE, 2013).

Desde a sua descoberta, quando Heusler relatou um grau inesperadamente alto de ferromagnetismo em ligas compreendendo um elemento *sp* adicionado ao sistema Cu-Mn, as ligas Heusler se tornaram relevantes e foco de diversos estudos (MISHRA, et. al. 2015), principalmente em dois grandes campos de aplicação, a spintrônica, que significa investigar os efeitos da magnetorresistência, efeito que ganha destaque por contribuir para a rapidez de leitura e, também, pela miniaturização dos discos rígidos dos computadores. Outro grande campo é o de efeito de memória de forma, que se baseia na redistribuição dos domínios martensíticos, induzidos por um campo magnético na amostra (CUNHA E KRAUSE, 2013), sendo o último o foco de análise do presente trabalho.

2.2. Ligas Heusler X_2YZ ferromagnéticas

Dentre as ligas Heusler com composição estequiométrica X_2YZ as quais também são conhecidas como *Full-Heusler* ou Ligas Heusler completamente ordenadas, as ligas Cu_2MnAl são comumente requeridas para estudo de material ferromagnético com apresentação do efeito memória de forma magnética.

As ligas X_2YZ como é o caso da Cu_2MnAl se ordenam em sua grande maioria na estrutura cristalina $L2_1$, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225, onde os átomos X ocupam posições Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) e os átomos Y e Z tendo ocupando a posição Wyckoff 4a (0, 0, 0) e Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), respectivamente (GRAF; FELSER & PARKIN, 2011).

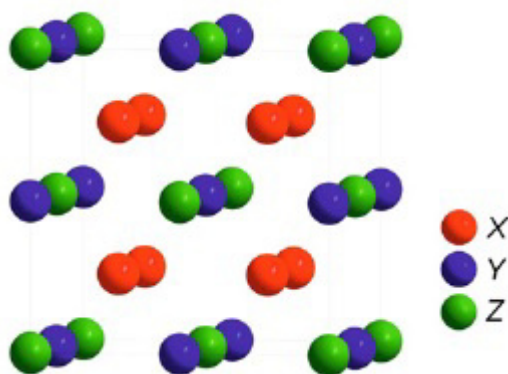


Figura 2 – Estrutura da liga Cu_2MnAl (GRAF; FELSER & PARKIN, 2011).

Os sistemas podem apresentar mudanças em suas propriedades a partir da alteração da ordem química, substituindo um ou mais componentes por outros átomos, realizando tratamento mecânico, dentre outros e, é esta possibilidade de uma mudança considerável nas propriedades, em especial, as magnéticas desses sistemas que torna-os atraentes (LAKSHMI, SHARMA & VENUGOPALAN, 2005). Entre as propriedades relevantes a serem estudadas para o presente trabalho, destacam-se as propriedades magnéticas.

No que refere-se às propriedades mecânicas verifica-se que as ligas Cu_2MnAl normalmente são frágeis. Já quando trata-se de propriedades magnéticas, Bradley e Rodgers (1934) afirmam que as ligas que contêm cobre, alumínio e manganês ganharam destaque por caracterizar-se por notáveis propriedades magnéticas, pois embora dotados de elementos paramagnéticos ou diamagnéticos, tornam-se ferromagnéticos após tratamento térmico adequado. A explicação para esta propriedade magnética foi considerada devido à formação de uma série de soluções sólidas do tipo $(\text{CuMn})_3\text{Al}$ em que as proporções de cobre e manganês podem ser variados dentro de limites bastante amplos e à natureza do cristal Cu_2MnAl vinculado à distribuição dos átomos de manganês na rede.

Entende-se que o processo de magnetização dos materiais ferromagnéticos em geral ocorre devido ao movimento de elétrons e sua interação com um campo magnético externo. O movimento do orbital de um elétron ao redor do núcleo de um átomo e o movimento de rotação do mesmo elétron em torno do seu próprio eixo geram um dipolo magnético resultante. Tal resultante faz com que os elétrons atuem como pequenos ímãs dentro do material. Um acúmulo de momentos magnéticos com a mesma orientação se

configura um domínio magnético, que é separado de outros domínios através de paredes. Naturalmente, diversos domínios com orientações magnéticas diferentes existem dentro de um material, e eles se auto-acomodam de forma que os momentos se cancelam, resultando em um momento magnético nulo no material. Um campo externo pode levar esses dipolos magnéticos a se rotacionarem e fazer com que as paredes dos domínios se expandam, levando o material a um estado de domínio único, isto é, onde apenas uma orientação magnética está presente, fazendo com que o material esteja magnetizado (KOLBLINGER; SOUZA & CHIMENTO, 2017).

2.3. Ligas com Memória de Forma Ferromagnéticas

No mercado de novos materiais, os que tem propriedades incomuns estão em grande ascensão, dentre estes estão as ligas com memória de forma ferromagnética.

O efeito memória de forma ocasiona em determinadas ligas uma transição de fase estrutural reversível entre as fases austenita e martensita.

Este efeito é possibilitado devido a uma mudança de fase sólida/sólida ou mudança cristalina, associada às chamadas transformações martensíticas, que são caracterizadas pela mudança de fase na qual ocorre um rearranjo dos átomos dentro da rede cristalina, associada a uma deformação inelástica e, sem difusão envolvida no processo, resultante de um movimento cooperativo e coletivo de átomos, por cisalhamento, a distâncias menores que a distância interatômica.

As ligas de memória de forma possuem duas fases sólidas: a Martensita (fase sólida que ocorre à baixa temperatura) e Austenita (fase sólida que ocorre à alta temperatura). As características desses materiais estão intimamente ligadas à transformação de fase sólido-sólido que ocorrem em um estado sólido metaestável de algumas ligas. Essa mudança ocorre sem difusão e é chamada de transformação martensítica (SCHWARTZ, 2009).

O efeito memória de forma, também denominado de transformação martensítica, é conhecido por ser amplamente influenciado por campos externos

(KAKESHITA, FUKUDA & TAKEUCHI, 2006). O controle sobre tais propriedades é exercido usando campos de força, térmicos e magnéticos (TITENKO, 2017).

Um grande progresso em materiais com memória de forma foi a descoberta de ligas com memória de forma ferromagnéticas. Embora já fosse conhecida a existência de ligas submetidas a transformações martensíticas em fases magneticamente ordenadas, constatou-se que havia a possibilidade de estimular a recuperação de uma deformação com a interação de campos magnéticos. Se comparada a velocidade de resposta de dispositivos que usam o efeito memória de forma térmico contra o magnético, estes respondem lentamente devido ao difícil controle térmico do efeito, isto é, é mais fácil controlar um campo magnético do que a temperatura (ZAPATA, 2012).

Um campo magnético pode influenciar na transformação martensítica por existir diferença no momento magnético entre as fases austenita e martensita. Por esse motivo, o efeito do campo magnético nas transformações martensíticas tem sido foco de análise em diversos trabalhos. Recentemente, um novo efeito do campo magnético foi encontrado em uma liga de memória de forma ferromagnética, ou seja, a fase martensita exibe tensão considerável induzida por campos magnéticos, que surge em associação com o rearranjo de variantes de martensita (KAKESHITA, FUKUDA & TAKEUCHI, 2006).

Nesse processo, o campo magnético desempenha o papel que o esforço mecânico exerce sobre as ligas com memória de forma tradicionais, no sentido de que a aplicação de um esforço externo causa grande deformação. Ao remover o campo magnético e aquecer a liga acima da temperatura de transformação martensítica reversa, as variantes de martensita desaparecem, recuperando assim forma original. Quando o campo magnético é aquele que deforma a liga (que é magnética) e atinge a transformação martensítica, é classificada como memória de forma magnética (ZAPATA, 2012).

Diversos estudos são encontrados nesta área a fim de conhecer as propriedades magnéticas de ligas ferromagnéticas e o efeito memória de forma a partir da aplicação do campo magnético, dentre as mais comumente encontradas e que é foco de análise no presente trabalho, temos a Liga contendo os elementos Cu, Mn e Al.

2.4. Efeito Memória de Forma em Ligas Ferromagnéticas

O efeito memória de forma em ligas ferromagnéticas ocorre nas dimensões de um material magnético e é consequência da interação entre estrutura e graus de liberdade magnéticos. Tal interação, a qual está presente em todos os materiais magnéticos, dá lugar a pequenas mudanças nas dimensões da célula unitária (magnetoestricção) (ZAPATA, 2012). Os efeitos associados à memória de forma magnética se origina de um mecanismo diferente. Nesse caso, é um acoplamento magnetoestrutural em uma escala de comprimento mesoscópica que causa a mudança de comprimento pela reorientação das variantes martensíticas sob o campo aplicado externamente (PLANES, MAÑOSA & ACET, 2009).

Assim, com a aplicação de campos magnéticos, dependendo da direção do mesmo, é possível alcançar deformações consideráveis (KOLBLINGER; SOUZA & CHIMENTO, 2017), estas podem exibir deformações de 5-10% na aplicação de um campo magnético (JILES, 2003). Esta deformação alcançada (cerca de 10%) por campo magnético é de ordens de magnitude maiores que as correspondentes à magnetoestricção "Tradicional" devido à característica denominada pelo autor como “característica extra” que é o grau de liberdade (o campo magnético) que pode ser ajustado para alcançar o efeito funcional desejado (ZAPATA, 2012).

Logo, as ligas de memória de forma ferromagnéticas combinam propriedades ferromagnéticas e comportamento de memória de forma. Em particular, a transformação austenita-martensita nestas ligas é acompanhada de transição de fase ferromagnética, tornando possível manipular variantes de martensita por campo magnético, resultando em maior deformação induzida por campo magnético que a magnetoestricção convencional (LI & MA, 2008).

A diferença na magnetização entre os materiais ferromagnéticos comuns para as ligas com memória de forma magnética, é que estes podem sofrer, sob influência de um campo externo, alterações nas estruturas cristalográficas que compõem o material. De forma que essa mudança gera uma deformação macroscópica reversível no mesmo (KOLBLINGER; SOUZA & CHIMENTO, 2017).

Kolblinger; Souza & Chimento (2017) apresentam os fenômenos ocorridos quando um campo magnético atua em uma liga ferromagnética, o primeiro fenômeno envolve o processo de transformação martensítica induzida por campo magnético, e o outro, envolve a reorientação das variantes de martensita por campo magnético. O efeito de transformação martensítica induzida por campo magnético requer a aplicação de elevados campos magnéticos, uma vez que está relacionado com a grande diferença dos níveis de saturação da magnetização das duas fases: martensita e austenita, dificultando uma possível aplicação comercial, logo, não tem sido amplamente estudado. Já o fenômeno de reorientação martensítica por indução magnética provoca o aparecimento de grandes deformações comparáveis àquelas alcançadas em um processo de reorientação obtido com memória de forma convencional.

Isto significa que se um campo magnético é aplicado na fase martensítica destas ligas pode resultar numa redistribuição de variantes como resultado da redistribuição de domínios magnéticos, produzindo uma mudança na forma com o campo magnético. Para que viesse a ocorrer a transformação martensítica acima de M_s o campo magnético teria que ser grande o suficiente, conforme Figura 3 (VIDAURRE, 2015). Para melhor entendimento, a temperatura onde o material começa a se transformar de austenita para martensita (M_s). A temperatura que a transformação é completa e o material se apresenta completamente na fase martensítica (M_f). Similarmente existem temperaturas definidas para a transformação inversa. A temperatura em que austenita começa a se formar (A_s) e a temperatura onde a transformação inversa termina estando o material formado inteiramente por austenita (A_f).

Por isso conforme explicitado acima, a reorientação martensítica é mais comumente estudada.

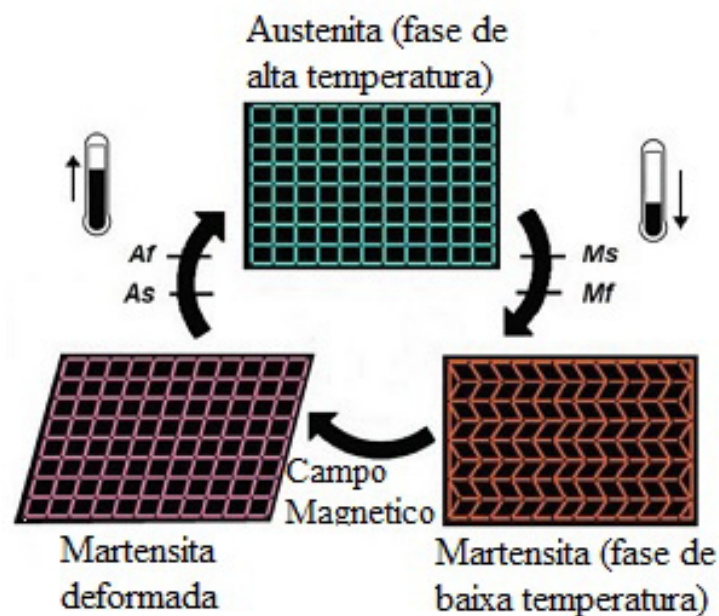


Figura 3 – Representação da Propriedade Memória de Forma induzida por campo magnético (VIDAURRE, 2015).

A principal propriedade responsável pelo fenômeno da reorientação martensítica é a anisotropia magnética que evita que o vetor magnetização espontâneo da variante se alinhe com o campo magnético. A restrição oferecida por esta anisotropia gera grandes forças nas interfaces das variantes que são necessárias ao processo de nucleação e redistribuição das variantes de martensita (Kolblinger; Souza & Chimento, 2017).

Jiles (2003) pontua que para obter uma deformação maior sob a ação de um campo magnético os seguintes critérios são identificados i) a transição tem que ser termoelástica, ii) a fase martensítica deve ser ferromagnética iii) a fase martensítica deve ter suficientemente anisotrópica (JILES, 2003), este último tendo sido também identificado por Kolblinger; Souza & Chimento (2017).

Planes, Mañosa E Acet (2009) apresenta esquematicamente o efeito de memória de forma magnética a partir da Figura 4.

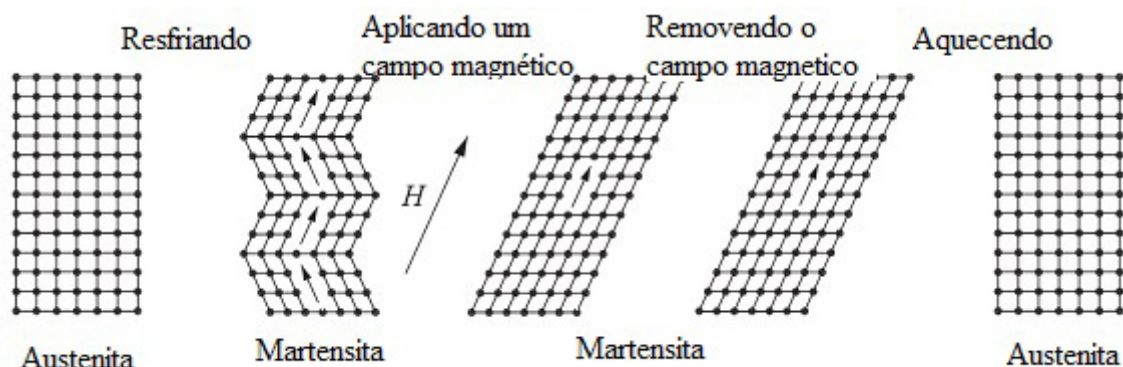


Figura 4 – Representação do efeito de memória de forma magnética. Setas dentro das variantes indicam a direção correspondente do eixo de orientação da variante (PLANES, MAÑOSA & ACET, 2009).

Em materiais ferromagnéticos cristalinos, vetores de magnetização surgem ao longo de certos eixos cristalográficos definidos, chamados direções de magnetização fácil. A energia de anisotropia cristalina é uma energia que direciona a magnetização ao longo dessas direções. Quando um campo magnético externo é aplicado, a magnetização tende a girar a partir da direção fácil da célula unitária para a direção do campo magnético externo. Se a energia de anisotropia é alta, a força do campo magnético necessária para girar a magnetização também será alta (ULLAKKO, 1996).

Zapata (2012) explica que ao aplicar um campo magnético, os momentos magnéticos tendem a se alinhar ao longo do campo aplicado e se a anisotropia magnética for fraca, os momentos magnéticos giram em cada variante de martensita para alinhar-se ao campo. Isso resultará em uma alteração imperceptível nas dimensões da amostra, exceto as correspondentes a magnetostrição tradicional. No entanto, se a anisotropia magnética for grande, a rotação do domínio magnético exigirá um aumento significativo na energia magnética. Se for fornecida energia suficiente para mover variantes vizinhas, essa energia causará uma rotação dos domínios estruturais de tal maneira que os eixos preferenciais serão alinhados com o campo magnético aplicado. Que, neste caso, a rotação das variantes de martensita é realizada pela diferença de energia Zeeman entre as variantes, e o resultado é uma mudança significativa nas dimensões da amostra.

2.5. Efeito das fases (DO₃ e/ou L2₁) nas Propriedades Magnéticas Das Ligas CuAlMn

A importância de conhecer a estrutura presente na liga em estudo é para contribuir no conhecimento do comportamento desta. No que refere-se às propriedades magnéticas para a liga CuAlMn, esta apresenta comportamento paramagnético quando na presença da fase DO₃, e ainda contribuição ferromagnética devido à presença de estrutura L2₁ na liga, podendo apresentar apenas uma das fases ou ambas as fases numa mesma liga.

“As ligas ternárias possuem normalmente uma estrutura de super-rede do tipo DO₃ ou L2₁. A diferença entre a estrutura DO₃ ou L2₁ está essencialmente na natureza dos átomos presentes. Quando os átomos podem ser distinguidos, a estrutura mais representativas é a de Heusler (L2₁). Esta configuração é admissível, por exemplo, nas ligas: Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Au, Cu-Al-Mn e Cu-Al-Ni. A sequência de transição ordem-desordem durante a têmpera das ligas de cobre é a fase β com estrutura A2 (desordenada a alta temperatura CCC) $\rightarrow$ B2 (CuAl) $\rightarrow$ DO₃ (Cu₃Al) ou L2₁ (Cu₂AlMn) “. (Pina, 2006)

As fases presentes em uma liga CuAlMn estão mostradas na Figura abaixo ilustrada no trabalho de Marcos et.al. (2004) sobre miscibilidade de fases, em que demonstra que em um único material pode-se ter a coexistência de duas fases.

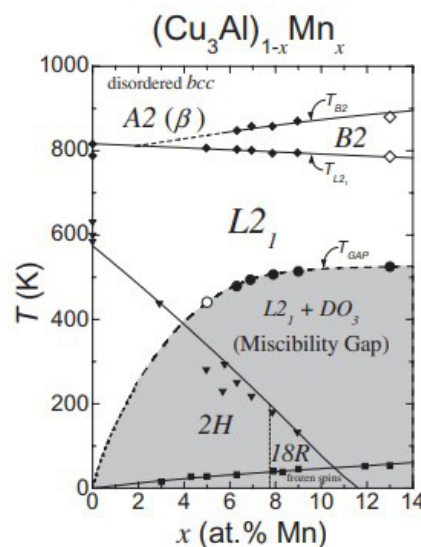


Figura 5- Diagrama de Miscibilidade das fases L2₁ e DO₃ para Ligas CuAlMn (Marcos et.al.,2004)

De acordo com Marcos et. al, (2004) a fase $L2_1$ é magneticamente ordenada e, portanto, tem uma resistividade menor do que a fase DO_3 . A partir do estudo dos autores verificou-se a importância de conhecer a resistência e a resistividade elétrica do material em análise, afim de identificar as fases existentes e, conseqüentemente, as propriedades ferromagnética do material.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os detalhes relativos aos materiais e métodos utilizados no decorrer desta pesquisa. Foram utilizados como matérias-primas da liga CuAlMn o cobre, o alumínio e manganês individualmente e a liga mãe AlTiB para a liga CuAlMn com adição de inoculantes, sendo estes no presente estudo o Titânio e Boro.

Para uma melhor visualização dos resultados, os testes realizados com as ligas são analisados por Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ensaios de microdureza e de magnetometria.

Os métodos de ensaio e normas são citados e descritos de maneira sucinta. Os métodos não constantes na normalização estão descritos detalhadamente. Em qualquer dos casos, modificações eventuais nos métodos de ensaios são detalhadas.

3.1. Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho foram:

- Cobre;
- Alumínio;
- Manganês;
- Liga mãe Alumínio Titânio Boro;
- Ácido nítrico para decapagem do manganês;
- Cloreto férrico para revelar grãos.

3.2. Métodos

A metodologia para o desenvolvimento do presente trabalho segue o Diagrama apresentado na Figura 6.

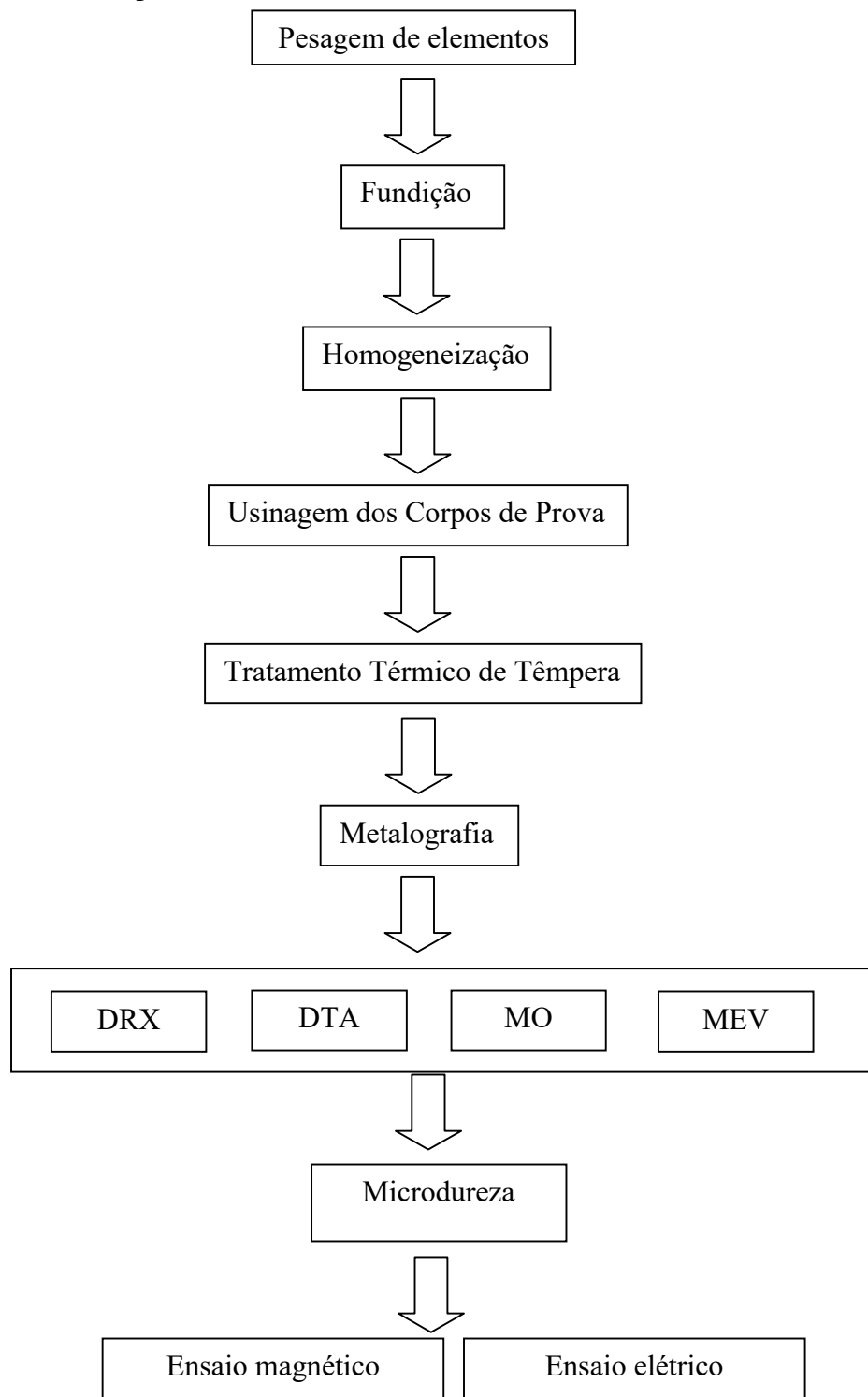


Figura 6- Fluxograma da metodologia

3.2.1. Obtenção das Ligas

Inicialmente foram determinadas as composições das ligas usadas no presente trabalho de acordo Soltys (1981) e ratificado mais adiante por Sasmaz, Bayri & Aydogdu (2011) sugerem a seguinte expressão $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ com $0 \leq x \leq 1$ uma mistura de fases ordenadas ($\text{L2}_1 + \text{DO}_3$) quando tratada com uma solução na região monofásica (desordenada) seguida por um refresfriamento rápido em salmoura fria.

Duas ligas com composições nominais (at.%) Cu-23.8 at.% Al-15.58 at.% Mn (porcentagem atômica) e Cu-23.69 at.% Al—15.51 at.% Mn-0.48 at.% Ti-0.39 at.% B (porcentagem atômica). Foram preparados neste estudo e, por conveniência, as ligas foram denominadas de CuAlMn e CuAlMnTiB, respectivamente.

A liga CuAlMnTiB foi preparada usando Al-2.84 at.% Ti-2.51 at.% B (porcentagem atômica) de liga e Cu puro (99%), Al (99%) e Mn (99,95%). A liga CuAlMn foi preparada usando metais puros conforme mencionados acima.

3.2.2. Fundição

Foram elaboradas duas ligas com as seguintes composições:

72% Cu 12% Al 16% Mn (% em peso)

72% Cu 11,5% Al 16% Mn 0,5% AlTiB (% em peso)

As liga CuAlMn e CuAlMn com adição de TiB foram fundida em forno de indução, na temperatura de 1300°C, sem uma atmosfera controlada. Para cada composição, uma média de 450g foi fundida em cadinho de grafite/argila e vazada em molde metálico.

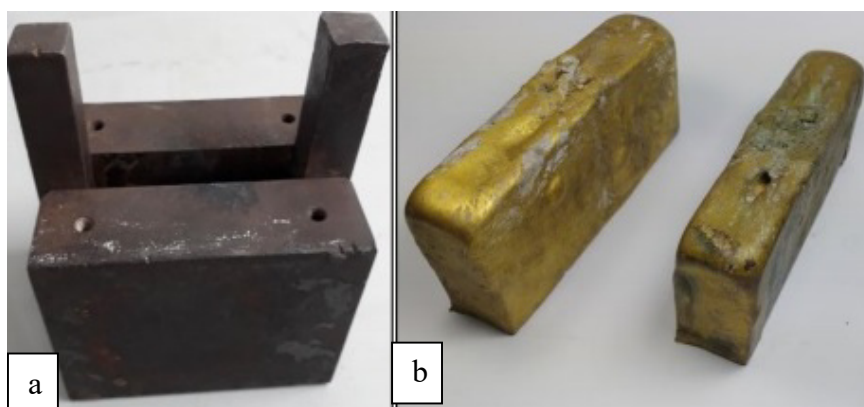


Figura 7 – a) Molde metálico utilizado e b) lingote obtido

3.2.3. Usinagem dos Corpos de Prova

Os lingotes homogeneizados (Conforme tópico 3.2.4 a seguir) foram usinados por um processo de eletroerosão a fio, para obtenção dos corpos de prova para caracterização microestrutural, mecânica e magnética. Neste processo foi utilizado um equipamento fabricado pela BENER modelo Electrocut AR1300.

O formato que os corpos de prova foram confeccionados, assim como suas dimensões estão representados na Figura 8 e Tabela 1.

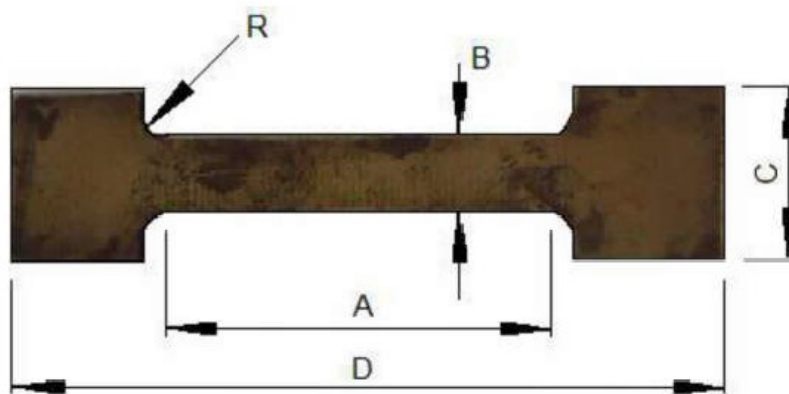


Figura 8 - Corpo de prova obtido. Fonte (BRITO, 2012)

Tabela 1 – Dimensões do Corpo de Prova (mm)

A	B	C	D	R
40	8	18	76	3

3.2.4. Tratamentos Térmicos

Após a fundição, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização em um forno tipo mufla a 850°C durante 12 horas e resfriados lentamente no próprio forno até a temperatura ambiente, com o objetivo de corrigir eventuais diferenças de composição ao longo do lingote.

Após elaborados os corpos de prova estes foram submetidos a um tratamento térmico de têmpera a 850°C durante 10 minutos e resfriados bruscamente em água à temperatura ambiente, com o objetivo de obter o efeito memória de forma. Este tratamento foi realizado em um forno tipo mufla, modelo 0912 fabricado pela empresa JUNG.

3.2.5. Preparação Metalográfica

Para realização de análise microestrutural os corpos de prova passaram pelo processo de preparação metalográfica compreendida pelo lixamento, polimento e ataque químico.

O lixamento é responsável pela extração da camada superficial atingida pelo corte quando no processo de usinagem. Nesta etapa foram utilizadas as lixas com granulatura 180, 220, 360, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 2000.

O polimento foi realizado em uma politriz com disco giratório em feltro com alumina de 1µm como abrasivo para obtenção de uma superfície isenta de riscos.

O ataque químico foi requerido para revelação de tamanho de grão usando solução de cloreto férrico (FeCl₃) durante 10 segundos.

3.2.6. Caracterização Microestrutural

Os ensaios de caracterização microestrutural apresentam relevância por apresentar informações mineralógica, química, térmica e morfológica que subsidiam a seleção do material para as mais diversas aplicações.

3.2.6.1. Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é usada para determinação da estrutura cristalina e da composição mineralógica.

Essa técnica se baseia na interação do vetor campo eletromagnético da radiação X com os elétrons da matéria que a radiação atravessa, resultando em espalhamento. Quando os raios X são espalhados pela rede cristalina ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva), porque as distâncias entre os centros espalhadores são de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado deste fenômeno é a difração que obedece a lei de Bragg. Segundo a lei de Bragg, as condições para que hajam interferências construtivas do feixe de Raios X no ângulo θ , devem satisfazer a equação $n\lambda = 2d\sin\theta$, em que n é um número inteiro, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As amostras foram lixadas até a granulatura 400. As condições de ensaio usadas foram, radiação $K\alpha$ do Cu, com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro monocromador, e ainda o processo foi feito usando corrente de 30mA e 30kV de voltagem e ângulo variando entre 20° até 90° com velocidade do goniômetro de 1,2°/min.

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.6.2- Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura é medida entre uma substância e um material de referência, quando submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento (RODRIGUES; MARCHETTO, 2009).

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou

irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem (SEGOVIA; DUTRA, 2009).

A amostra foi lixada até granulatura 400. O aparelho utilizado foi DTG-60h simultâneo DTA-TG apparatus da Shimadzu, usando razão de aquecimento de 10°C/min e foi aquecida até 1300°C e resfriada na mesma taxa até temperatura ambiente usando um cadinho de alumina. Atmosfera de Nitrogênio com vazão de 50mL/min.

O ensaio de DTA foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.6.3. Microscopia Ótica

O microscópio é um instrumento utilizado para ampliar e observar estruturas pequenas dificilmente visíveis ou invisíveis a olho nu. O microscópio ótico utiliza luz visível e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras (MOREIRA, 2013).

Bastante requerido em estudos de materiais metálicos para medição do tamanho dos grãos dos materiais em análise. O tamanho de grão têm grande influência nas propriedades mecânicas dos materiais metálicos, portanto, a avaliação metalográfica é muito importante para o controle da qualidade do material. Em materiais policristalinos geralmente um menor tamanho de grão conduz a uma maior resistência mecânica e menor ductilidade. Nas ligas com memória de forma à base de cobre, a redução do tamanho de grão têm propiciado maior ductilidade (ANDRADE, 2015).

O ensaio de Microscopia ótica foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica

cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV.

O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo que formam as imagens (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007) utilizando ainda do EDS para análise ponto a ponto da composição.

O ensaio de MEV foi realizado no Laboratório de Ensaaios de Materiais e Estruturas (LABEME) na Universidade Federal da Paraíba.

3.2.7. Caracterização Mecânica

Os ensaios de caracterização mecânica quantificam as propriedades mecânicas dos materiais, subsidiando a sua aplicação em áreas que requeiram resistência mecânica.

3.2.7.1. Microdureza

O ensaio de dureza consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração. A medida da dureza do material ou da dureza superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio de dureza realizado. A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca penetrante (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008)..

Em algumas situações práticas, ocorre a necessidade de determinação de dureza de pequenas áreas de corpo de prova, recorre-se portanto, ao ensaio de microdureza que produz uma impressão microscópica e se utiliza de penetradores de diamante e cargas menores que 1kgf (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2008)..

As amostras usadas no ensaio de microdureza foram lixadas até a granulatura 2000 e polidas em feltro com alumina de 1 μ m como abrasivo. O equipamento foi o HMV da SHIMADZU e as cargas foram 98,03mN, 490,3mN, 1961mN, 4903mN e 19614mN.

O ensaio de microdureza foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba.

3.2.8. Caracterização Magnética

O VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer) é com certeza o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa, caracteriza-se pelo seu bom desempenho e simplicidade de funcionamento e possui uma sensibilidade de 10^{-8} Am² (FONER, 1996).

Usado para medir a magnetização de amostras ferromagnéticas, diamagnéticas ou paramagnéticas.

As propriedades de materiais magnéticos podem ser medidas com um aparelho no qual a amostra é posta a vibrar em um campo magnético. Solenóides sensores são colocados próximos à amostra de tal maneira que seja captado qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos terminais dos solenóides sensores. Esta tensão é proporcional à magnetização do material em teste. O campo magnético aplicado à amostra deve variar, desde zero até o valor correspondente à saturação do material, e, também, deve ser uniforme (FARIA & LIMA, 2005).

A caracterização magnética foi obtida usando um Vibrating Sample Magnetometer (VSM), (Lakeshore model 7407) com um campo magnético máximo de ± 1.5 T, aplicado no plano da amostra.

O ensaio de caracterização magnética foi realizado no Laboratório Básico de Fluidos e Termodinâmica na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.9. Caracterização Elétrica

A resistência elétrica foi medida a partir do equipamento Micro-Ohmímetro e ponte de Kelvin digital da marca Instrum, modelo microhm 10i. Os conectores do aparelho que utiliza o método de Kelvin para medição de baixas resistências (de 1 micro-ohm a 200 ohms) foram conectados às extremidades das amostras. Duas leituras foram realizadas para cada unidade de amostras, uma na polaridade de acoplamento e outra reversa. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, utilizando a escala de 0 – 2 mΩ do equipamento.

Já a resistividade elétrica foi estimada a partir dos dados obtidos da resistência. A resistividade (ρ) é independente da geometria da amostra, mas está relacionada à resistência (R) através da expressão

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

Onde l é a distância entre os dois pontos onde a voltagem é medida e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente. A unidade para ρ é ohm-metro (Ω/m). (Callister Jr.,2008)

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização Microestrutural das Ligas

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 9 e 10 estão apresentados os difratogramas à temperatura ambiente para as ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B, respectivamente. Eles foram indexados satisfatoriamente com base na estrutura $L2_1$ (Estequiometria Cu_2MnAl) e fases DO_3 (Tipo Cu_3Al), identificadas para as ligas CuAlMn e CuAlMnTiB.

O sistema de ligas CuAlMn de composição $Cu_{3-x}Mn_xAl$ com $0 \leq x \leq 1$ apresentam uma mistura de fases ($L2_1 + DO_3$) quando tratado com uma solução em fase única (desordenada), região seguida por uma têmpera rápida em salmoura fria (YANG & LIU, 2006).

Em nosso caso os valores de x estão em torno de 0,65, permitindo a presença das duas estruturas ordenadas $L2_1$ e DO_3 . De acordo com Graf Et.Al. (2009) o tipo de estrutura do Cu_2AlMn é identificada pela ocorrência de reflexões típicas de CFC (111) e (200) e sua relação de reflexão com (220). Por outro lado pode-se verificar um aumento na intensidade dos picos (111) e (200) para o sistema ternário CuAlMnTiB, o que pode indicar a presença de uma maior quantidade da estrutura $L2_1$.

Para a liga CuAlMn foi identificada a presença dos picos (111), (220) e (422), conforme mostrado na Figura 9. Já para a liga CuAlMnTiB foram identificados os picos (111), (200), (220), (400) e (422), conforme Figura 9.

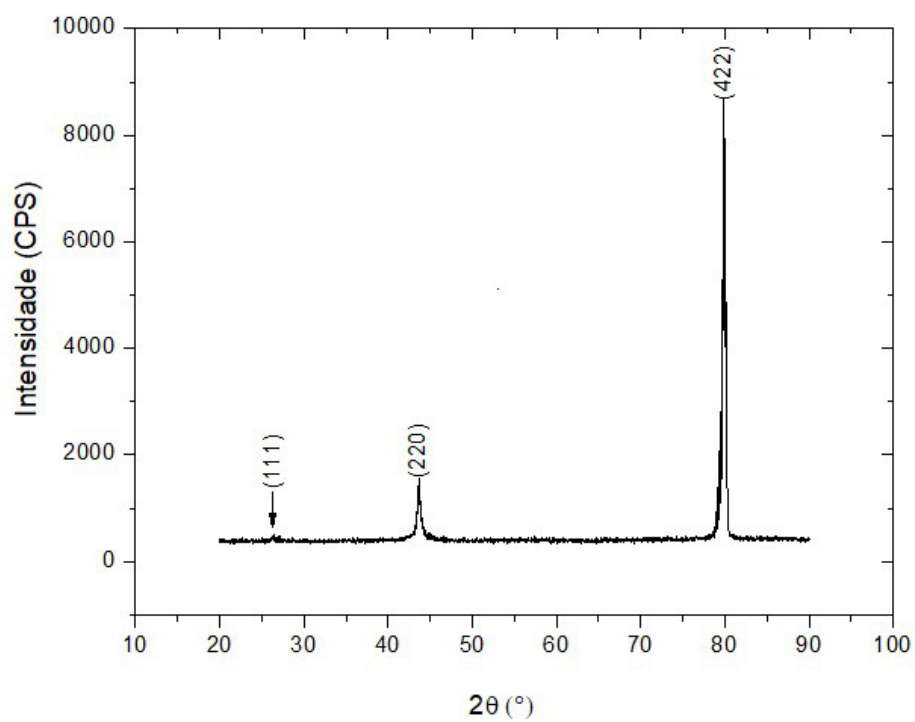


Figura 9 – DRX liga Cu-Mn-Al.

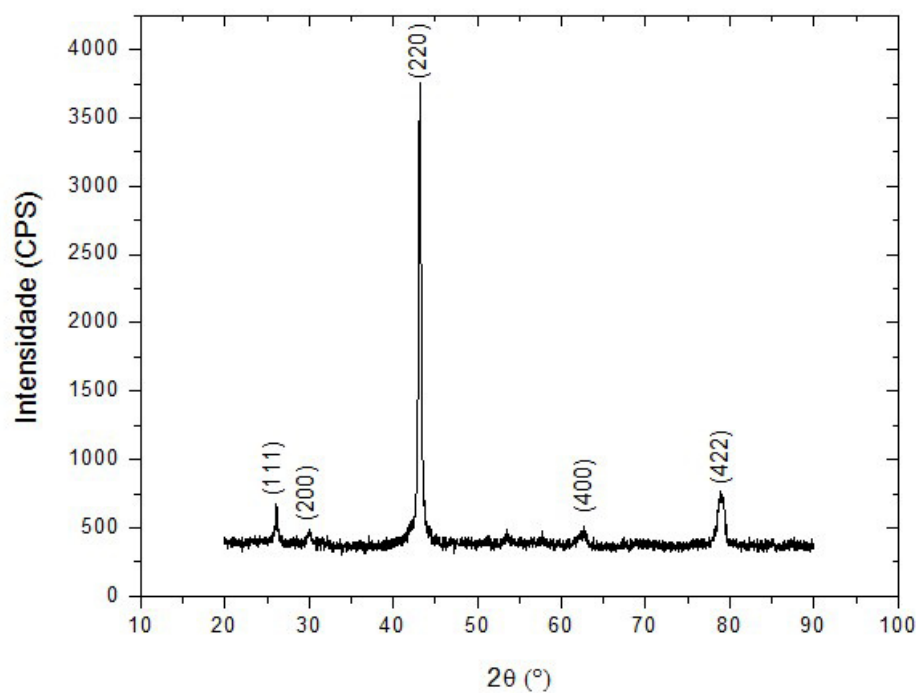


Figura 10 – DRX liga Cu-Al-Mn-Ti-B.

4.1.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas de DTA para as ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B durante as etapas de aquecimento e resfriamento são apresentadas nas figuras 11 e 12, respectivamente. Analisando-se as curvas é possível observar que ambas as ligas apresentaram quatro eventos térmicos durante o aquecimento e quatro eventos térmicos durante o resfriamento.

Durante o aquecimento o evento endotérmico P1 para liga Cu-Al-Mn, Fig. 11 corresponde a transição de $L2_1 + DO_3$ para DO_3 . O segundo evento endotérmico P2 corresponde a transição de DO_3 para B2. A transição de B2/A2 é evidenciada no evento endotérmico P3. Finalmente o evento endotérmico P4 equivale a fusão do material. As transições de fases da liga Cu-Al-Mn-Ti-B evidenciadas pelos eventos endotérmicos (durante o aquecimento), são similares aos apresentados para liga Cu-Al-Mn. Eventos semelhantes foram observados por Pilz et. al. (2020) para ligas CuAlMnAgZr onde a transição $L2_1/DO_3$ está relacionada à temperatura de Curie devido à decomposição da β_3 ($L2_1$) fase ferromagnética.

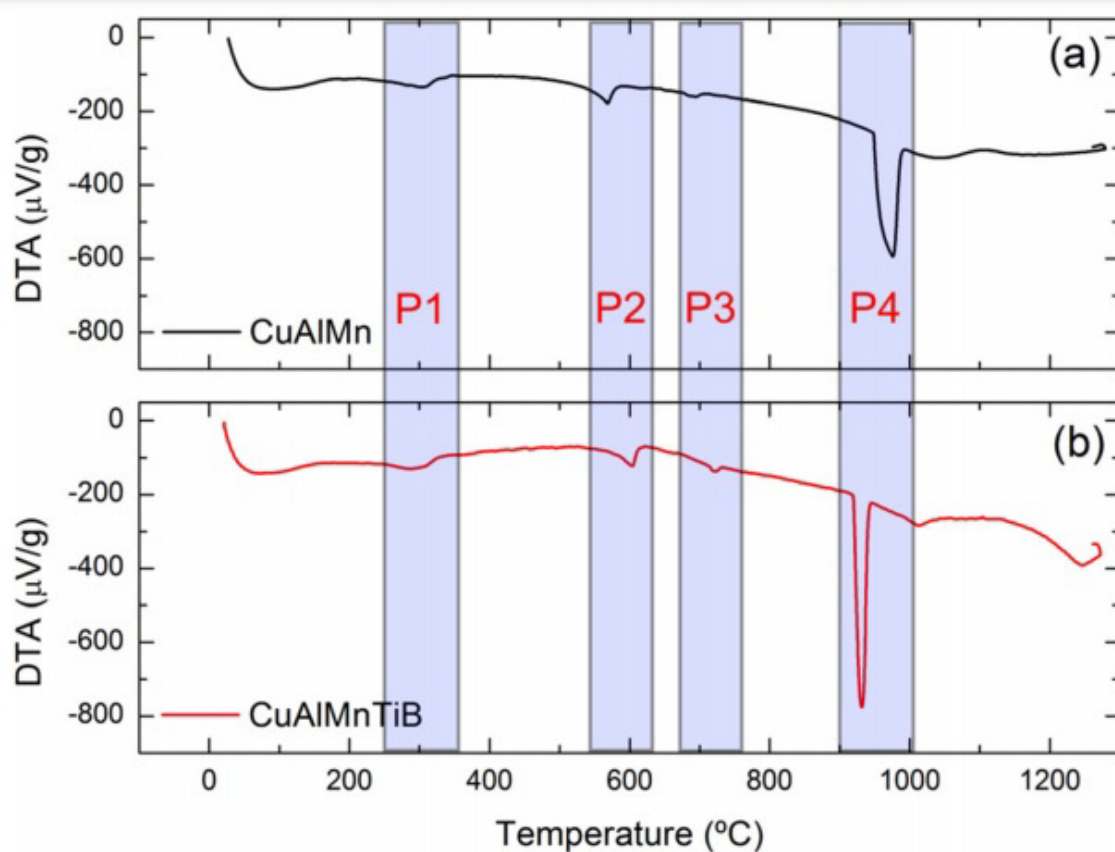


Figura 11 – DTA durante etapa de aquecimento a) CuAlMn b) CuAlMnTiB.

O evento exotérmico P1 para liga Cu-Al-Mn observado durante o resfriamento, Figura 12 corresponde à transição de DO_3 para $L2_1 + DO_3$. O segundo evento exotérmico P2 corresponde a transição de B_2/DO_3 . A transição de A_2/B_2 é evidenciada no evento exotérmico P3. Finalmente o evento exotérmico P4 equivale a solidificação do material. A transição A_2/B_2 ocorre sempre. Seguindo o resfriamento, a liga se ordena com fase DO_3 ou $L2_1$. Em temperaturas ainda mais baixas (aproximadamente 350 °C), a liga se decompõe no interior dos campos de miscibilidade em uma fase rica em Cu_2MnAl ($L2_1$) e uma outra fase rica em Cu_3Al (DO_3) (BOUCHARD & THOMAS, 1975).

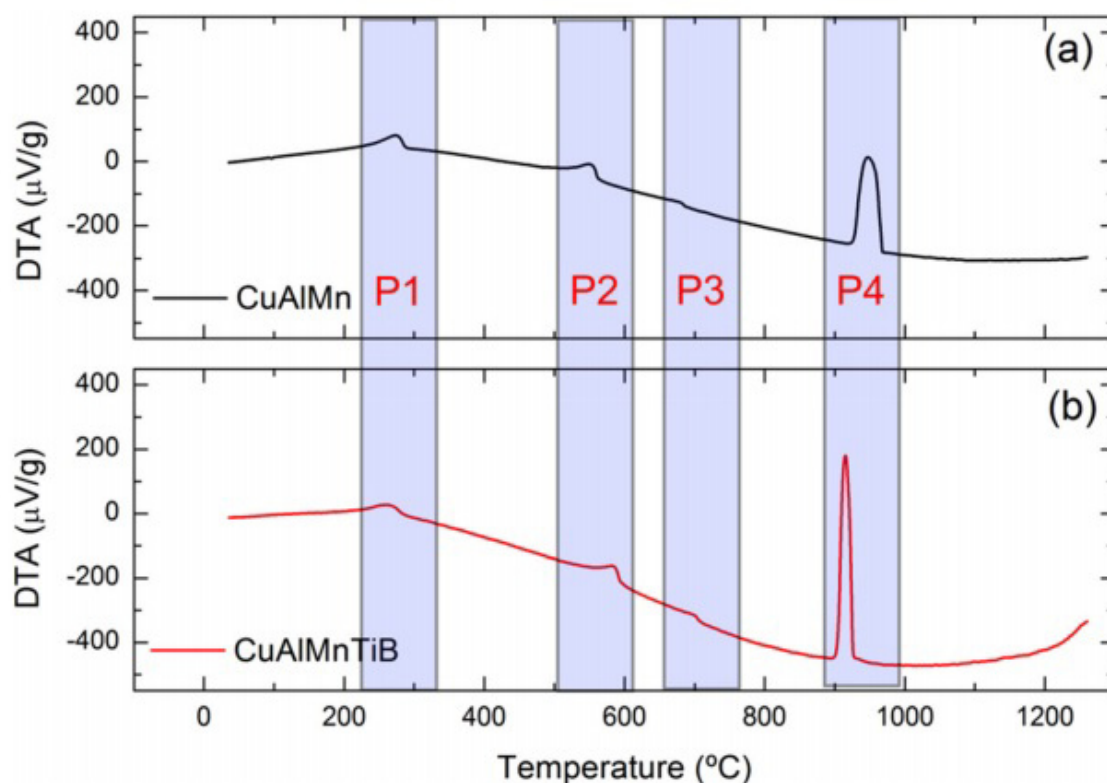


Figura 12 – DTA durante resfriamento a) CuAlMn b) CuAlMnTiB.

Conforme observado nas Figuras 11 e 12 a liga Cu-Al-Mn-Ti-B apresentou eventos endotérmicos (durante aquecimento) e exotérmicos (durante o resfriamento) semelhantes aos observados para liga Cu-Al-Mn.

Na tabela 2 apresentamos as temperaturas críticas durante o aquecimento referente a cada transição de fase para ambas as ligas. É possível verificar que o TiB promoveu uma redução na temperatura de Curie (T_c) do sistema ternário CuAlMn, bem como em sua temperatura de fusão. Resultado semelhante foi encontrado por Sasmaz et. al. (2011) em que os autores reportaram a temperatura Curie de 340.18 °C para Cu – 12.14% Al – 15.67% Mn (% por peso) da liga.

Tabela 2 – Temperaturas de transição de fase durante o aquecimento.

Liga	T_c ($L2_1 + DO_3 / DO_3$) °C	T_c ($DO_3 / B2$) °C	T_c ($B2/A2$) °C	$T_{fusão}$ °C
Cu-Al-Mn	350°C	620°C	710°C	1000°C
Cu-Al-Mn-Ti-B	325°C	650°C	750°C	975°C

A tabela 3 mostra as entalpias de transição de fases (ΔH_t) durante o aquecimento, para ambas as amostras. Uma redução nos valores das entalpias de transição de fase foi observada para a amostra dopada com TiB. Resultados semelhantes foram encontrados por Canbay et. al. (2014), em seu estudo foi verificado que a dopagem com Ni e Ti diminui a entalpia, entropia e valores de histerese do sistema CuAlMn.

Tabela 3 – Entalpias de transição de fases (ΔH_t) durante aquecimento

Liga	ΔH_t ($L2_1 + DO_3 / DO_3$) μV s/g	ΔH_t ($DO_3 / B2$) μV s/g	ΔH_t ($B2/A2$) μV s/g	$\Delta H_t_{fusão}$ μV s/g
Cu-Al-Mn	-9791.2	-8403.70	-1279.1	-49658.1
Cu-Al-Mn-Ti-B	-5192.6	-7282.7	-1139.5	-41795.8

4.1.3- Microscopia Ótica

A Figura 13 apresenta o resultado de microscopia ótica da amostra CuAlMn, nesta pode ser observada a presença de precipitados na região superior às indentações referentes ao ensaio de microdureza.

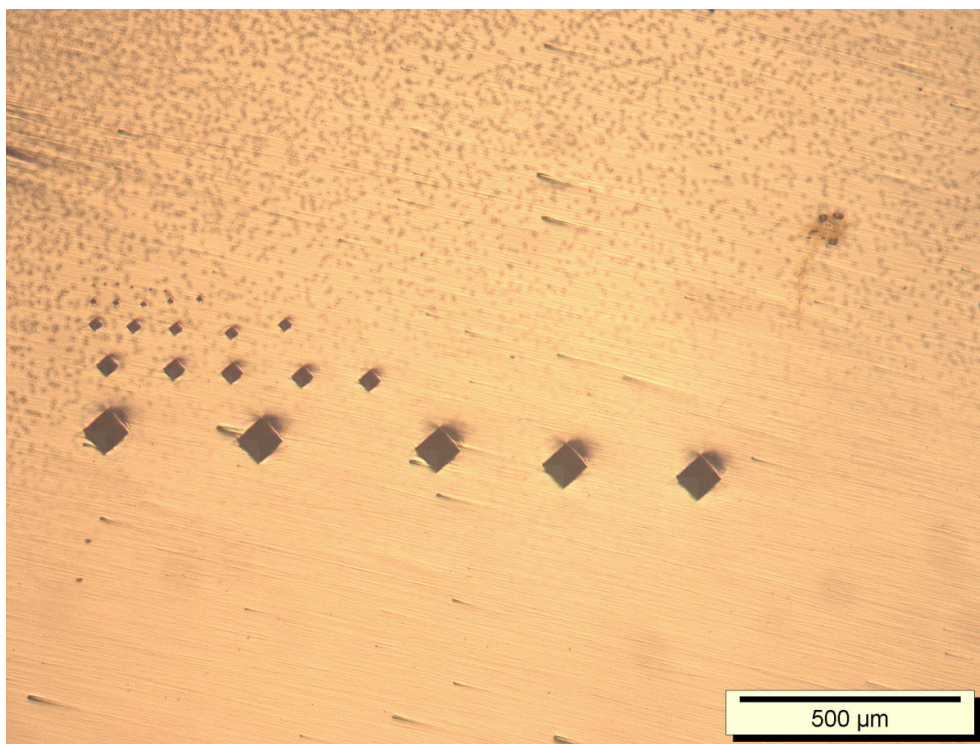


Figura 13 – Microscopia Ótica da Liga Cu-Al-Mn.

Na Figura 14 pode-se verificar a imagem da liga Cu-Al-Mn após lixamento, polimento e ataque com cloreto férrico na qual pode-se identificar a olho nu a presença de grãos com tamanho acentuado e realizamos a medição desses grãos a fim de compararmos com a liga com refinador de grãos Cu-Al-Mn-Ti-B.

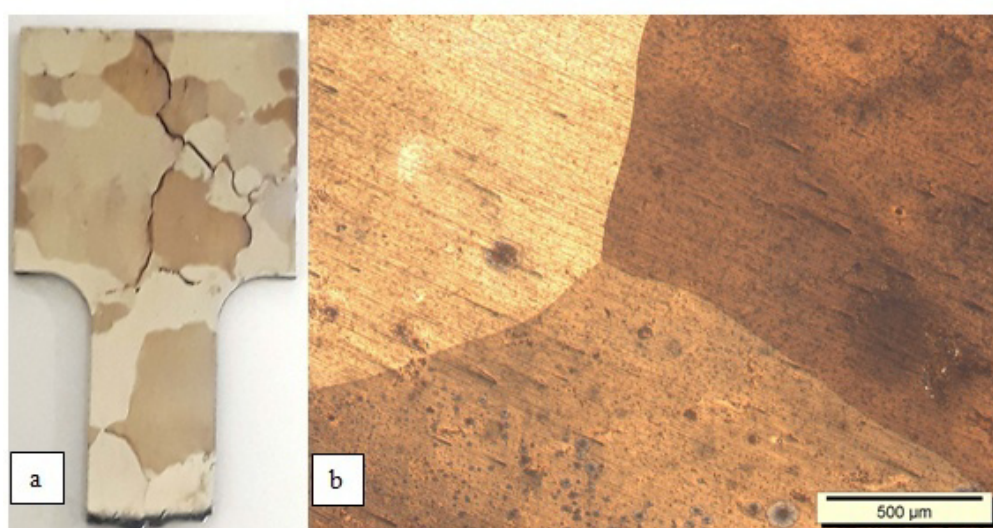


Figura 14 – a) Liga Cu-Al-Mn com ataque químico por Cloreto Férrico a olho nu b) por Microscopia Ótica.

Os grãos presentes na liga Cu-Al-Mn apresentaram tamanho médio de 7mm (7000 μm) valor tão elevado que dificultou a medição dos grãos por microscopia.

As ligas com memória de forma policristalinas à base de Cu com um tamanho de grão grosso são geralmente frágeis e tendem a causar fraturas intergranulares devido ao alto grau de ordem na fase austenita com estrutura B2, DO₃ ou L2₁ e a taxa de anisotropia elástica extremamente alta da fase β (SUTOU *et.al.*, 2005).

Para melhorar propriedades como memória de forma e super elasticidade pode-se utilizar o método de refinamento de grãos adicionando diferentes inoculantes, dentre estes o Si, Zr, Ti e o B (YANG *et.al.*, 2016).

A Figura 15 apresenta a liga Cu-Al-Mn com adição de 0,5% TiB como refinador de grãos, sem o ataque por cloreto férrico.

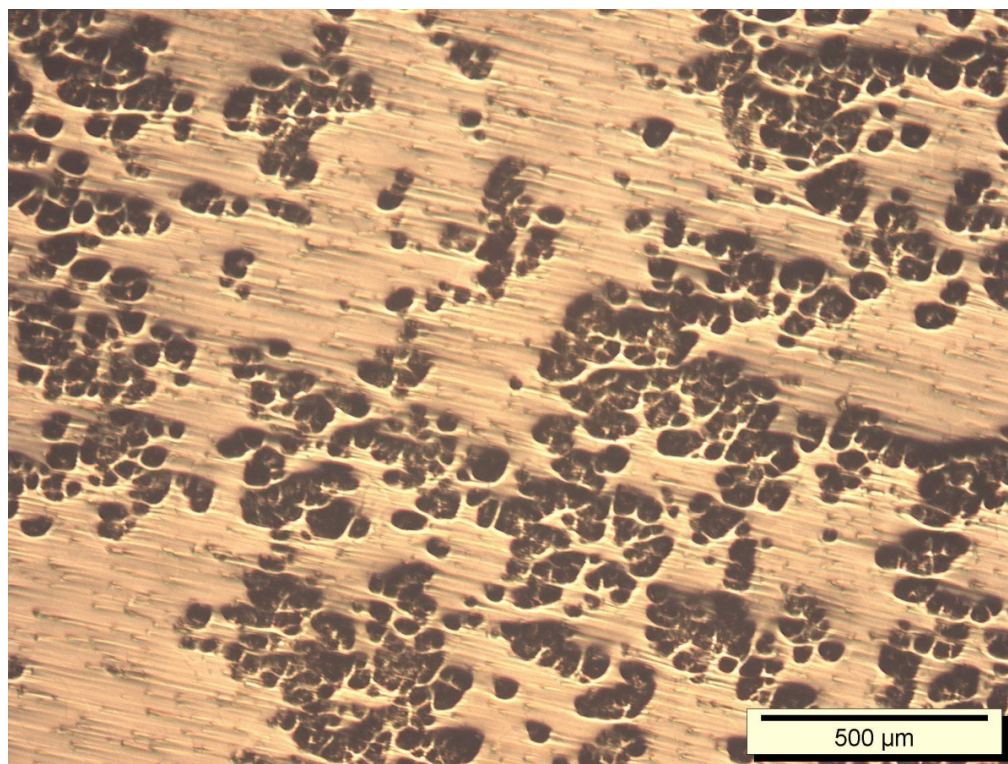


Figura 15 – Microscopia Ótica da liga Cu-Al-Mn-Ti-B.

Quando analisamos a microscopia da liga Cu-Al-Mn-Ti-B pode-se verificar a presença de precipitados por toda a superfície analisada. Segundo Canbay *et. al.* (2014) e Chen *et. al.* (2018), a grande quantidade de precipitados de segunda fase apresentada pela liga CuAlMnTiB está associada à baixa solubilidade do Ti na matriz austenítica. De acordo

com Chen et. al. (2018) precipitados de segunda fase são distribuídos não apenas ao longo dos limites de grão, mas também dentro da fase matriz, e sua quantidade aumenta gradualmente com o aumento de Ti.

Na Figura 16 a liga Cu-Al-Mn-Ti-B com ataque químico por Cloreto Férrico mostra a redução no tamanho dos grãos da liga Cu-Al-Mn com adição de TiB quando comparado à liga Cu-Al-Mn sem a presença do inoculante.

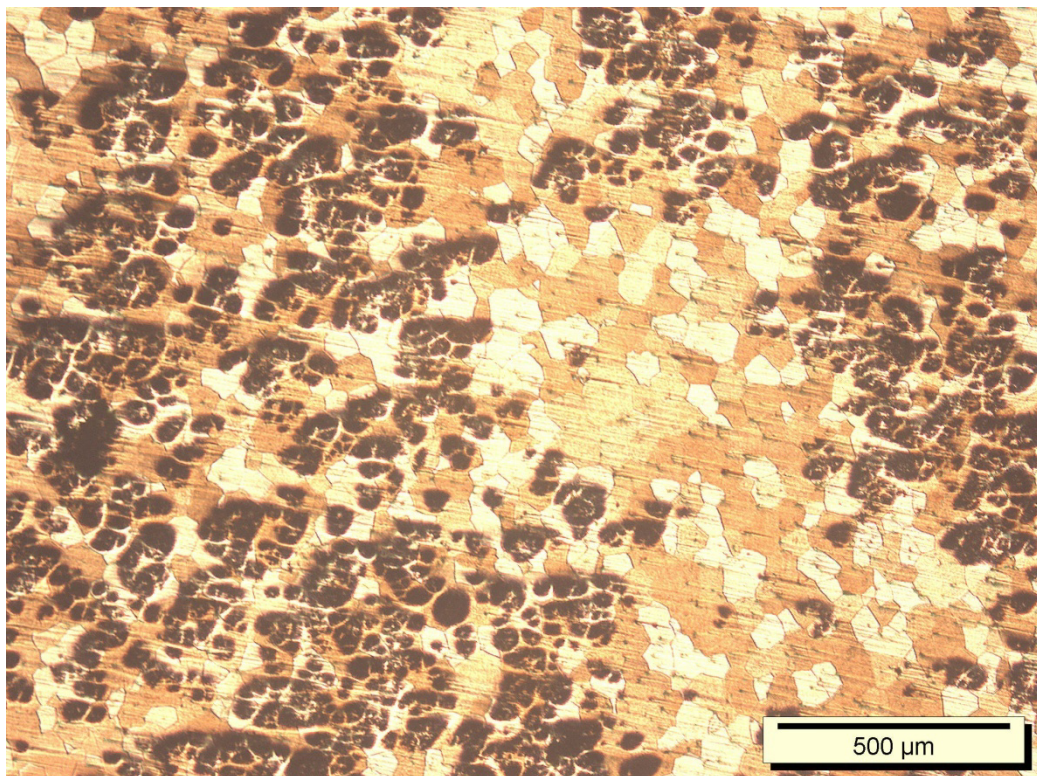


Figura 16 – Microscopia Ótica da liga Cu-Al-Mn-Ti-B com ataque químico por Cloreto Férrico.

O tamanho médio de grãos da liga Cu-Al-Mn-Ti-B é de 100 μm comparado aos 7000 μm da liga Cu-Al-Mn, ressaltando o benefício do TiB como refinador de grão para esta liga e demonstrando que o efeito combinado da adição de Ti e B ao sistema CuAlMn alterou a dinâmica de crescimento médio dos grãos para este sistema.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 17 mostra uma imagem de MEV representativa para a amostra CuAlMn. Em particular, a imagem mostra o resultado para um único grão da liga CuAlMn bem como os pontos onde a medição de EDS foi realizada.

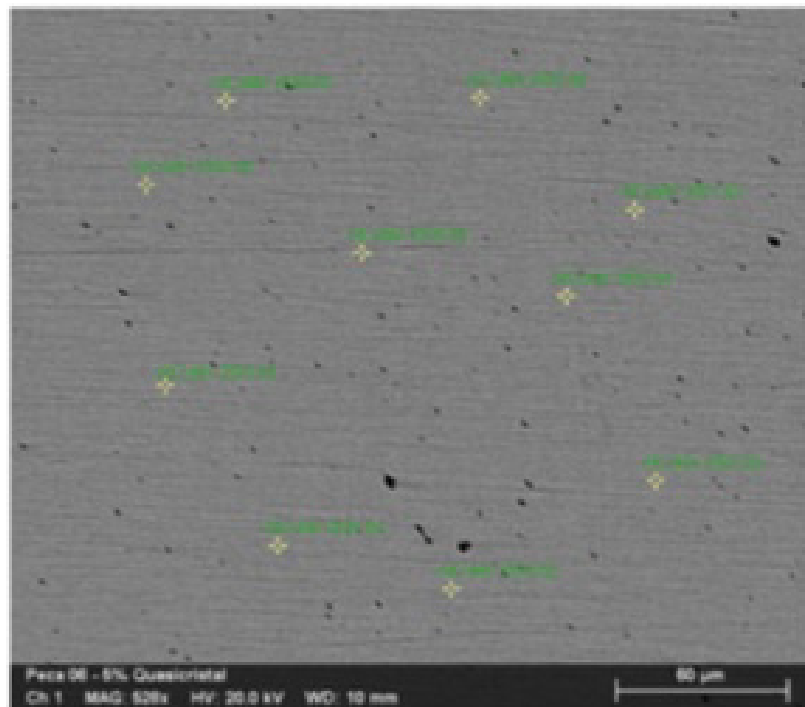


Figura 17 – Imagem de MEV para a amostra CuAlMn, os pontos selecionados foram usados para realizar as medições de EDS.

A Figura 18 mostra o resultado de MEV da amostra CuAlMnTiB em que o limite de grão com tamanho de cerca 100 μm pode ser observado. Os pontos representados mostrados foram selecionados para serem executadas as medições de EDS.

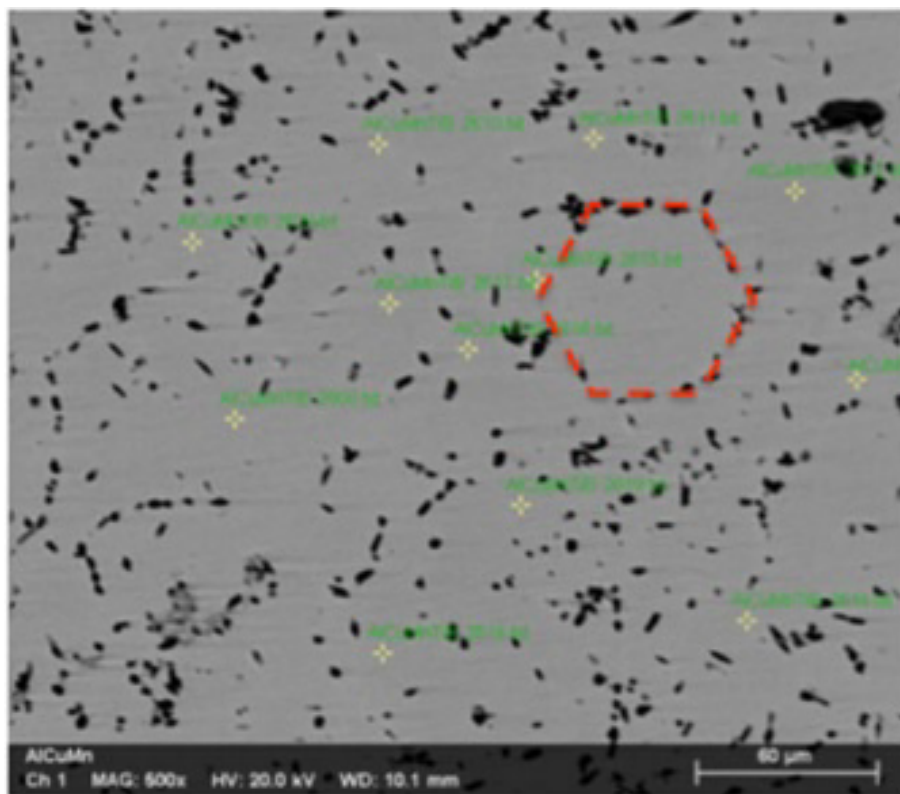


Figura 18 – Imagem de MEV para a amostra CuAlMnTiB, os pontos selecionados foram usados para realizar as medições de EDS.

4.2. Caracterização Mecânica da Liga CuAlMn / CuAlMnTiB – Microdureza.

Na Figura 19 apresentamos o gráfico do tipo boxplot para microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn. Observa-se um aumento de aproximadamente 6% no valor da microdureza HV média com o aumento da carga de 98,03 mN para 490,3 mN. A distribuição dos dados para carga de 98,03 mN apresentou um comportamento assimétrico positivo, bem como, a maior dispersão dos dados. Este fato pode estar associado a presença de precipitados de segunda fase ainda não identificados, o que torna possível obter valores de microdureza da matriz e incluindo características da microdureza dos precipitados. Para Gall et. al. (2001) o tamanho dos precipitados influencia a resistência para uma transformação martensítica induzida por estresse, devido à mudanças nas temperaturas de transição.

Verifica-se ainda que a microdureza HV não apresentou um comportamento bem definido com o aumento da carga. A máxima redução dos valores da microdureza HV média observada foi de aproximadamente 12% quando aumentou-se a carga de 490,3 mN para 19614,0 mN. Era de se esperar uma redução significativa dos valores de microdureza HV com o aumento da carga relacionada com a indução de martensita por tensão. Nossos resultados corroboram com o relatado por Mahtabi et.al. (2018) que, reportaram em seus resultados uma correlação linear entre microdureza e a carga relacionada com a indução de martensita por tensão onde um aumento na microdureza ocorre com o aumento da tensão de indução em ligas NiTi.

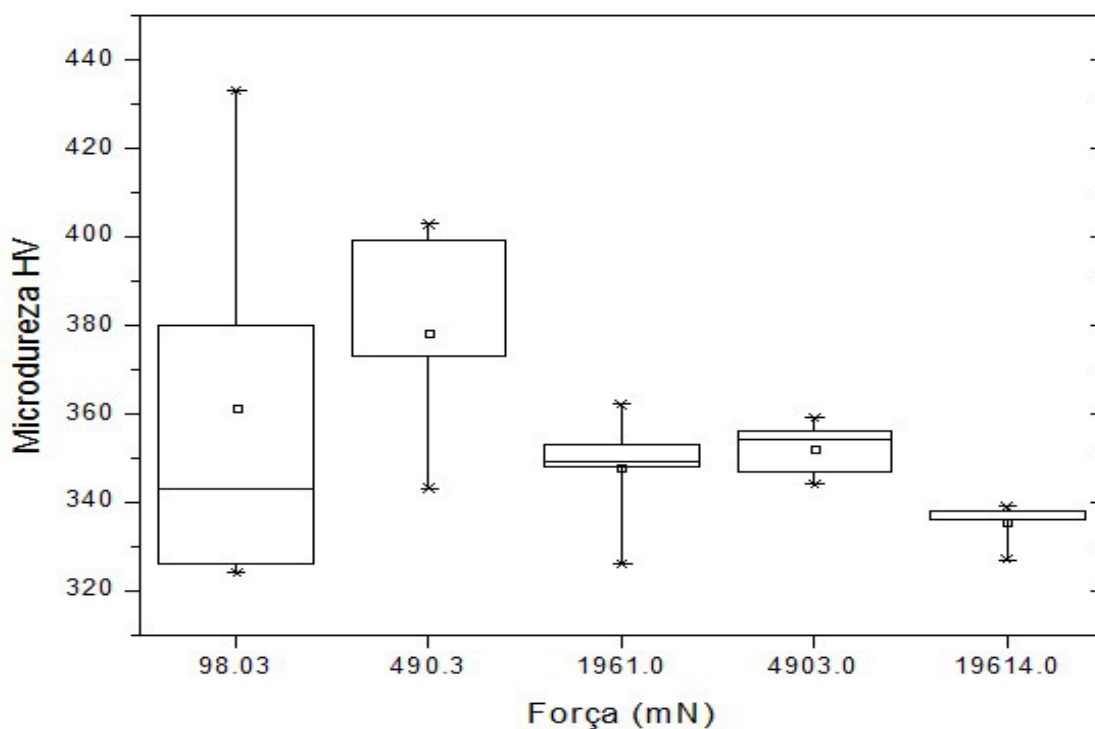


Figura 19 – Ensaio de Microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn.

O comportamento da microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn-Ti-B está representado no gráfico tipo boxplot da Figura 20. No geral, o comportamento apresentado pela liga CuAlMnTiB compartilha de comportamento semelhante ao apresentado pela liga CuAlMn, este fato pode estar associado com a presença de precipitados de segunda fase ainda não identificados.

Observa-se um aumento de aproximadamente 6% no valor da microdureza HV média com o aumento da carga de 98,03 mN para 490,3 mN. A distribuição dos dados para as cargas de 4903,0 e 19614,0 mN apresentaram um comportamento assimétrico negativo, sendo que a carga de 19614,0 mN apresentou maior dispersão dos dados. Este fato pode está associado a presença de precipitados de segunda fase ainda não identificados. Para as demais cargas o conjunto de dados se comportou de forma simétrica, ou seja, a linha mediana apresentou-se no centro do retângulo.

Similar ao observado apresentado pela liga Cu-Al-Mn a microdureza HV não apresentou um comportamento bem definido com o aumento da carga para liga Cu-Al-Mn-Ti-B. A máxima redução dos valores da microdureza HV média observada foi de aproximadamente 13,6% quando aumentou-se a carga de 490,3 mN para 19614,0 mN. Esta redução pode estar associada a uma maior quantidade de martensita induzida por tensão para a carga de 19614,0 mN, provocando desta forma uma redução no valor da microdureza HV.

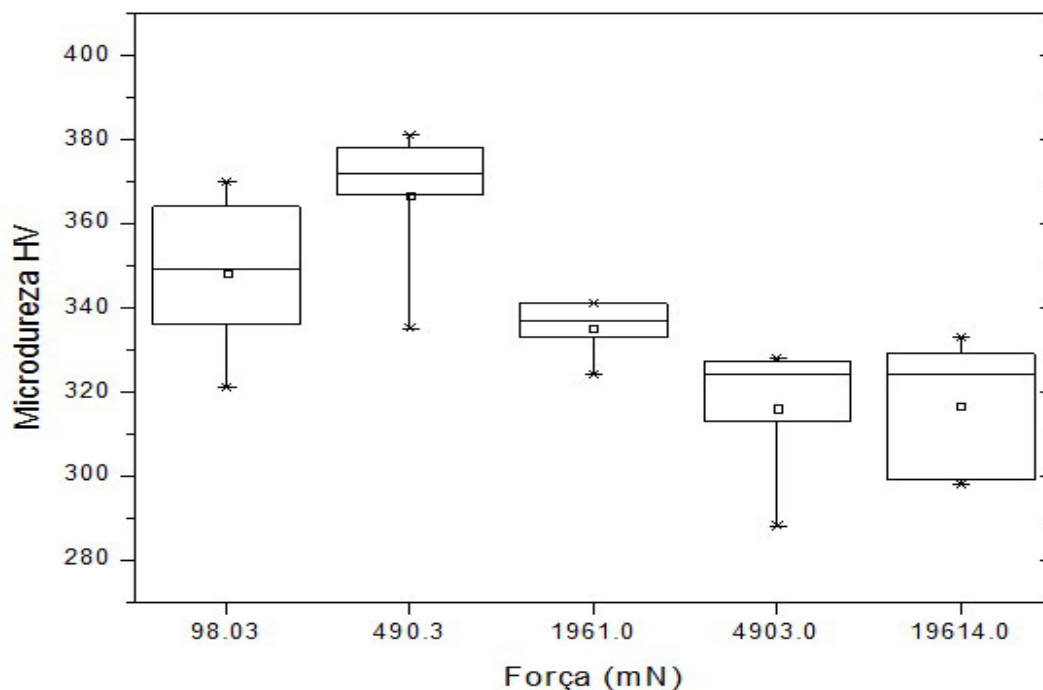


Figura 20 – Ensaio de Microdureza HV em função da carga para a liga Cu-Al-Mn-Ti-B.

Nota-se ainda que a adição de TiB a liga Cu-Al-Mn propiciou uma leve redução nos valores médios da microdureza HV. Este resultado está associado a redução

do tamanho de grão médio provocada pela adição de TiB a liga Cu-Al-Mn o que, possivelmente, propiciou uma maior ductilidade da liga. Brazolin et. al. (2016) relataram que quando na dopagem da liga CuAlMn com Gd não houve alteração de valor médio de microdureza, quando foi medida fora da região de fases destas ligas.

Yang (2016) ao trabalhar com a liga CuAlMn adicionou à liga como refinador de grãos o $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e após a adição do refinador à liga CuAlMn proporcionou um aumento da ductilidade até a porcentagem em peso de 0,9 % de inoculante, atribuídos à redução do tamanho médio dos grãos, tal como no presente trabalho.

4.3. Caracterização Magnética da Ligas CuAlMn / CuAlMnTiB – Magnetometria

Na caracterização magnética, a Figura 21 mostra as curvas de magnetização em temperatura ambiente para as ligas CuAlMn e CuAlMnTiB.

A liga CuAlMn (linha preta) apresentou um comportamento paramagnético, caracterizado por um comportamento linear da magnetização como uma função do campo magnético. No entanto, podemos verificar uma contribuição ferromagnética muito fraca nas curvas de magnetização, caracterizada pelo comportamento histérico, com um baixo campo coercitivo, conforme mostrado na inserção superior esquerda da Figura 21. O comportamento paramagnético observado na liga CuAlMn pode ser atribuído à presença da fase DO_3 , enquanto a contribuição ferromagnética ocorre devido à presença de estrutura L2_1 na liga.

Por outro lado, o comportamento magnético apresentado pela liga CuAlMnTiB apresentou uma modificação drástica na ordem magnética. Notavelmente, a liga CuAlMnTiB apresenta comportamento ferromagnético, com alta magnetização de saturação (M_s) e um aumento considerável no campo coercitivo (veja a inserção inferior à direita na Figura 21). Este comportamento pode estar associado ao aumento na fração relativa da fase L2_1 e uma diminuição na fase DO_3 , corroborando com os resultados das medições de DRX. Esse comportamento segue os estudos anteriores da literatura. Por exemplo, Souza et. al. (2019) relatou que a dopagem da liga Cu-11Al-10Mn com Gd reduziu a fração relativa da fase L2_1 , enquanto a dopagem com Sn causou um aumento na fração relativa da fase L2_1 e diminuiu a quantidade relativa da fase DO_3 .

Além disso, Canbay et. al. (2014) investigaram a influência da adição de 0.55 at.% Ti na magnetização de uma liga Cu 21.44 at.% Al 4.38 at.% Mn. Os autores relataram CuAlMnTi apresentou um comportamento paramagnético, semelhante ao apresentado por nossa liga ternária CuAlMn. O efeito da dopagem com B na magnetização do sistema ternário CuAlMn foi investigado por Aydogdu et. al. (2016), os autores relataram um comportamento ferromagnético na liga CuAlMn dopada com B para medições obtidas em 227°C. Ao mesmo tempo os autores verificaram um aumento de magnetização de saturação (M_s) com o aumento de B. Eles também relataram que a liga ternária CuAlMn sem o dopante B apresentou um comportamento paramagnético.

Em nosso estudo, os resultados revelaram uma melhoria na resposta magnética para a liga CuAlMnTiB, atingindo valor M_s de cerca de 80 emu/g, enquanto o da liga CuAlMnB relatada por Aydogdu et. al. (2016) o valor de M_s atingiu cerca de 12 emu/g.

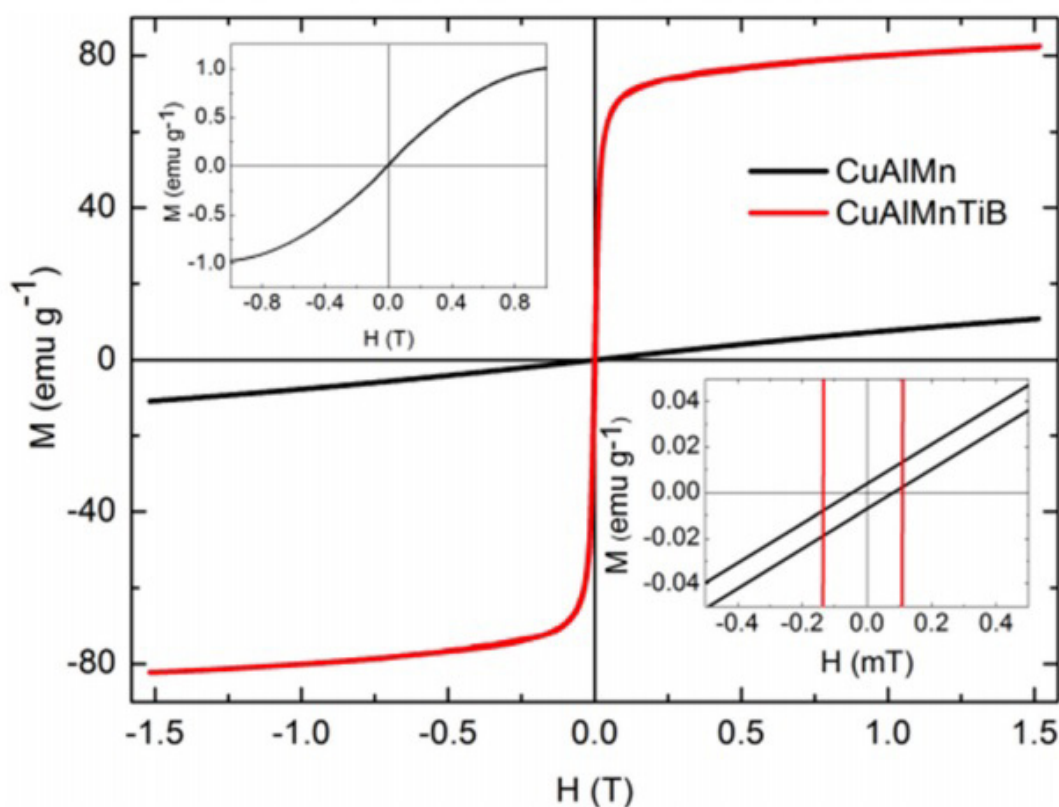


Figura 21 – Curvas de magnetização para ligas CuAlMn e CuAlMnTiB medidas à temperatura ambiente.

Ainda na Figura 21, na inserção inferior direita mostra um zoom detalhado da magnetização perto do campo coercivo, destacando a contribuição ferromagnética das amostras. O inset superior esquerdo apresenta as curvas de magnetização da liga CuAlMn sem a resposta paramagnética, mostrando uma clara contribuição do comportamento ferromagnético.

A Tabela 4 mostra os principais parâmetros magnéticos (campo coercivo H_c , magnetização remanente M_r e magnetização de saturação M_s) obtidos em nossas medições. É verificado que a adição de TiB ao sistema CuAlMn aumento os valores dos parâmetros magnéticos da liga.

Tabela 4 - Parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de magnetização mostradas na Fig. 20.

Liga	H_c (mT)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
Cu-Al-Mn	8,45	0,005	1,0
Cu-Al-Mn-Ti-B	10,99	4,51	80,0

4.4. Influência da temperatura de solubilização na microestrutura e propriedades elétricas da liga CuAlMnTiB.

A Figura 22 apresenta a evolução, com a temperatura de solubilização da austenita, da microestrutura da liga CuAlMnTiB. Foi observado que a amostra solubilizada a 850 °C apresentou, o maior tamanho médio dos grãos enquanto a amostra solubilizada a 750 °C apresentou a maior quantidade de precipitados.

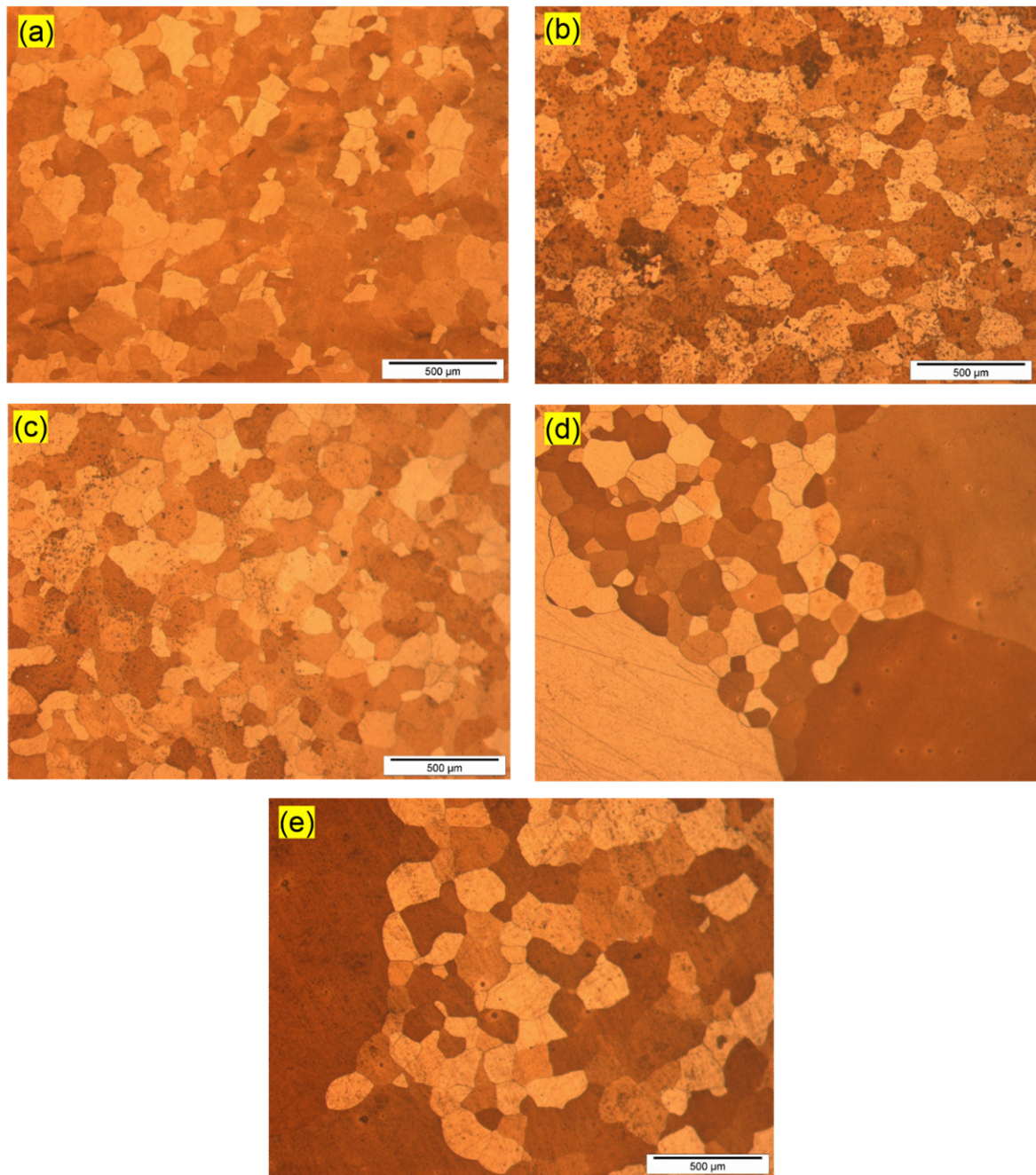


Figura 22 - Microscopia Ótica da liga Cu-Al-Mn-Ti-B em função da temperatura de solubilização (a) Bruta de fusão, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C e (e) 900 °C.

As Figuras 23 e 24 apresentam a evolução, com a temperatura de solubilização da austenita, da resistência elétrica e resistividade elétrica, respectivamente. Foi observado que a amostra solubilizada a 900 °C apresentou, para os dois sentidos de corrente elétrica aplicada, valores mais elevados tanto para resistividade elétrica quanto para resistência elétrica, enquanto que, a amostra bruta de fusão apresentou os menores valores para ambas

as propriedades. Um dos fatores que podem afetar na resistividade das ligas CuAlMn é o grau de ordenamento (Marcos et. al., 2004). De acordo com Marcos et. al, (2004) a fase $L2_1$ é magneticamente ordenada e, portanto, tem uma resistividade menor do que a fase DO_3 . Além disso, os átomos de Mn distribuídos aleatoriamente dentro da fase DO_3 podem atuar como impurezas de espalhamento e, conseqüentemente, uma redução no teor de Mn desta fase também contribui para a diminuição da resistividade elétrica da amostra como resultado da separação de fases. No entanto, a presença de precipitados de segunda fase causa dispersão significativa da condução de elétrons e, portanto, aumenta a resistividade elétrica de uma liga (Eivani et. al., 2009) e, conforme observado na Figura 22 o aumento da temperatura de solubilização aumentou o percentual de precipitados o que, pode justificar o aumento da resistividade elétrica para temperaturas de solubilização mais elevadas.

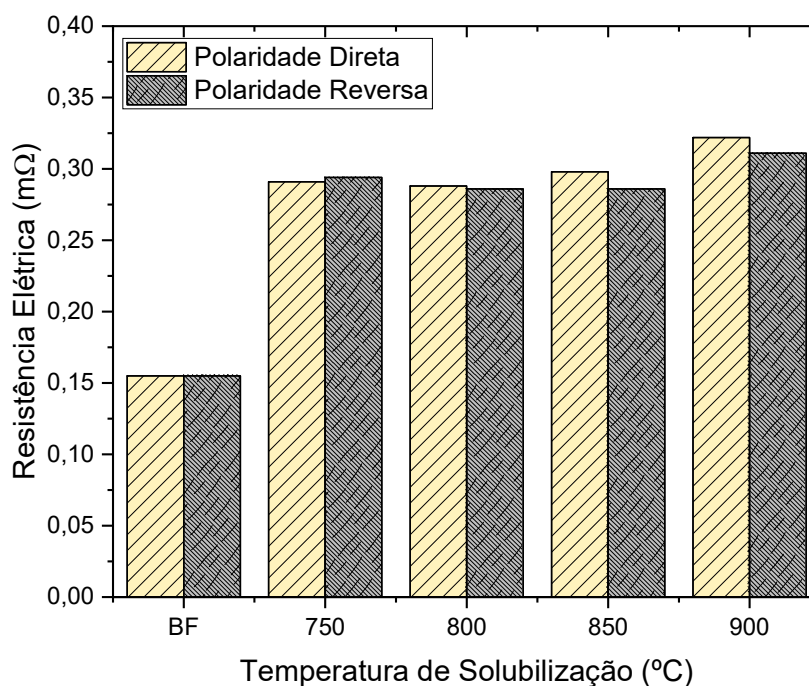


Figura 23 - Influência da temperatura de solubilização na resistência elétrica com polaridade direta e reversa.

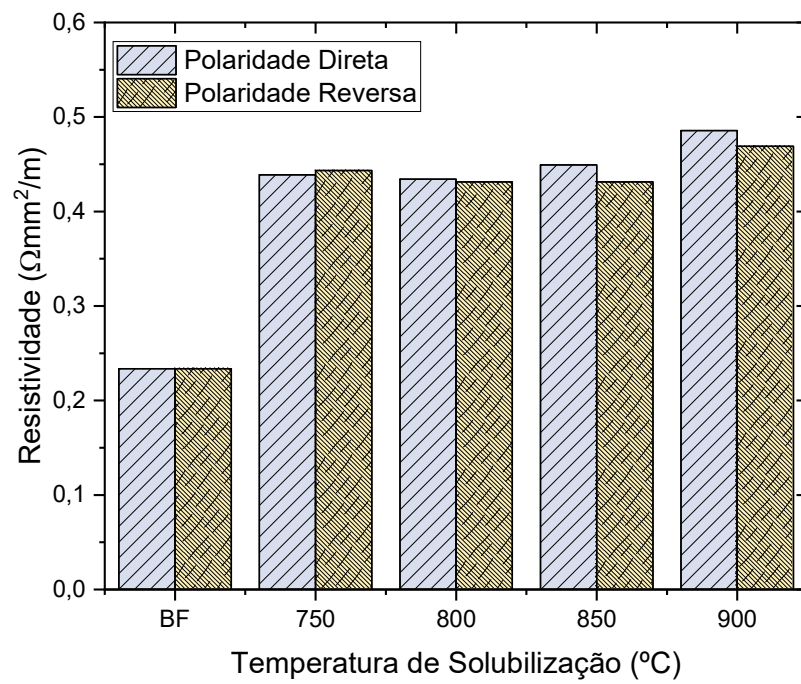


Figura 24 - Influência da temperatura de solubilização na resistividade elétrica com polaridade direta e reversa.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados preliminares obtidos para as ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B pode-se concluir que:

- ✓ As ligas Cu-Al-Mn e Cu-Al-Mn-Ti-B apresentaram à temperatura ambiente a fase austenita com estrutura $L2_1$.
- ✓ A dopagem com TiB aumentou a fração da fase $L2_1$ para o sistema CuAlMn.
- ✓ Observou-se uma redução no teor do alumínio durante o processo de fundição. Esta perda está diretamente relacionada à oxidação e/ou evaporação do alumínio pelo não controle da atmosfera durante a fusão.
- ✓ A redução no tamanho de grão médio ainda não foi suficiente para melhorar as propriedades mecânicas.
- ✓ A presença de precipitados de segunda fase na liga Cu-Al-Mn-Ti-B pode ter contribuído para não redução significativa dos valores da microdureza HV, quando comparado com valores apresentados pela liga Cu-Al-Mn.
- ✓ Verificou-se que os eventos térmicos apresentados por ambas as ligas, durante o resfriamento e o aquecimento, foram similares em termos de transições de fases.
- ✓ As entalpias de transição de fase diminuíram com a dopagem de TiB para o sistema CuAlMn.
- ✓ A adição simultânea de Ti e B mudou o comportamento magnético do sistema CuAlMn de paramagnético (com contribuição ferromagnética) para ferromagnético. Esta mudança no comportamento magnético foi atribuído ao aumento da fração $L2_1$.
- ✓ No que refere-se às amostras tratadas quando comparadas com as amostras brutas de fusão, as tratadas apresentaram maiores valores de resistência elétrica e resistividade, possivelmente associados à

presença de precipitados de segunda fase, defeitos e/ou um maior percentual da fase DO₃.

- ✓ Nossos resultados trazem à luz uma nova alternativa para dopagem da liga CuAlMn, apresentando melhorias na estrutura e propriedades magnéticas, parâmetros interessantes para aplicações tecnológicas tais como viés de troca, efeito magnetocalórico, magnorresistência gigante, aplicação refrigerante magnético e dispositivos spintrônicos. .

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS

AYDOGDU, Y.; TURABI, A.S. ; AYDOGDU, A.; VANCE, E.D.; KOK, M. ; KIRAT, G.; KARACA, H.E. *The effects of substituting B for Cu on the magnetic and shape memory properties of CuAlMnB alloys*. Applied Physics A, 2016.

ANDRADE, B. H. S. *Propriedades das Ligas Cu-Al-Be-Nb-Ni modificadas com adição de Cr*. Dissertação. UFPB, 2015.

BISWAS, A. KRISHNAN, M. *Deformation Studies of Ni₅₅Fe₁₉Ga₂₆ Ferromagnetic Shape Memory Alloy*. Physics Procedia. Volume 10, 2010.

BOUCHARD, M.; THOMAS, G. Phases Transitions and modulated structures in ordered (CuMn)₃Al Alloys. Acta Metallurgica. Volume 23, 1975.

BRADLEY, A.J.; RODGERS, J. W. *The crystal structure of the heusler alloys. Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, Mathematical and Physical Sciences. Volume 144, 1934; 144. Extraído de [<http://rspa.royalsocietypublishing.org>] em 05 de Março de 2018.

BRAZOLIN, G. F.; CANBAY, C. A.; OZGEN, S.; A.B. OLIVEIRA, A. B.; SILVA, R.A.G. *Effects of Gd addition on the thermal and microstructural behaviors of the as-cast Cu–9%Al and Cu– 9%Al–10%Mn alloys*. Applied Physics A, 2016.

BRITO, I. C. A.. *Influência de Ciclagens Térmicas na Transformação de Fase e Quantificação das Deformações Residuais em Ligas com Memória de Forma Cu-Al-Be-Nb-Ni*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, 2012.

CALLISTER, Jr., W. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANBAY, C. A., GENC, Z. K., SEKerci, M. *Thermal and structural characterization of Cu–Al–Mn–X (Ti, Ni) shape memory alloys*. Applied Physics A. Volume 115, 2014.

CHEN, X.; ZHANG, F.; CHI, M.; YANG, S. ; WANG, C.; LIU, X.; ZHENG, S. *Microstructure, superelasticity and shape memory effect by stress-induced martensite stabilization in Cu–Al– Mn–Ti shape memory alloys*. Materials Science and Engineering B Solid. Volume 10, 2018.

CUNHA, C. B. da; KRAUSE, J. C.; *Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas em Ligas Half-Heusler CoMnSb e CuMnSb*. Revista CIATEC – UPF, Volume 5, 2013.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2017.

EIVANI, A., AHMED, H., ZHOU, J. et al. *Correlação entre Resistividade Elétrica, Dissolução de Partículas, Precipitação de Dispersóides e Comportamento de Recristalização da Liga de Alumínio AA7020*. Metall Mater Trans A 40, 2435–2446 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9917-y>.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2005.

FONER, S. *The Vibrating Sample Magnetometer - Experiences of a Volunteer (Invited)*, Journal of Appl. Physics, Volume 79, 1996.

GALL, K.; JUNTUNEN, K.; MAIER, H. J.; SEHITOGLU, H.; CHUMLYAKOV, Y. I. *Instrumented micro-indentation of NiTi shape-memory alloys*. Acta Materials, Volume 49, 2001.

GALAKANIS, I.; DEDERICHs, P. H. ; *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Physical Review, 66, 2002.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. *Ensaio dos Materiais*. LTC, 2008.

GRAF, T.; CASPER, F.; WINTERLIK, J.; BALKE, G.H. Fecher, *Crystal Structure of New Heusler Compounds*. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2009.

GRAF, T; FELSER, C; PARKIN, S. S. P. *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, Elsevier, 2011.

HANDLEY, R. C. O.; PAUL, D. I.; ALLEN, S. M.; RICHARD, M.; FEUCHTWANGER, J.; PETERSON, B.; TECHAPIESANCHAROENKIJ, R.; BARANDIARÁN, M.; LÁZPITA, P. *Model for temperature dependence of field-induced strain in ferromagnetic shape memory alloys*. Materials Science and Engineering, 2006.

JILES, D. C. *Recent advances and future directions in magnetic materials*. Acta Materialia. Volume 51, 2003.

KAKESHITA, T.; FUKUDA, T.; TAKEUCHI, T. *Magneto-mechanical evaluation for twinning plane movement driven by magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys*. Materials Science and Engineering, 2006.

KOLBLINGER, A. P.; SOUZA, J. M.; CHIMENTO, M. A. L. *Aspectos Fenomenológicos das Ligas Magnéticas com Memória de Forma*. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA – CEFET. Rio de Janeiro, 2017.

KUMAR, P.; JAIN, A. K.; HUSSAIN, S.; PANDEY, A.; DASGUPTA, R. *Changes in the properties of Cu-Al-Mn shape memory alloy due to quaternary addition of different elements*. Revista Matéria, Volume 20, 2015.

YANG, S. Y.; LIU, T. F. *As-quenched microstructures of Cu₃ – x Mnx Al alloys*. Mater. Chem. Phys. 389, 394–398, 2006.

LAKSHMI, N.; SHARMA, R. K.; VENUGOPALAN, K. *Evidence of Clustering in Heusler like Ferromagnetic Alloys*. Hyperfine Interactions. Volume 160, 2005.

LI, J.Y.; MA, Y. F. *Magnetoelastic modeling of magnetization rotation and variant rearrangement in ferromagnetic shape memory alloys*. Mechanics of Materials. Volume 40, 2008.

MAHTABI, M. J.; YADOLLAHI, A.; RAHMATI, M. *Correlation between hardness and loading transformation stress of superelastic NiTi*. Arabian Journal for Science Engineering, Volume 43, 2018.

MARCOS, J., MAÑOSA, L., PLANES, A., ROMERO, R. & CASTRO, M.L. *Kinetics of the phase separation in Cu–Al–Mn alloys and the influence on martensitic transformations*, Philosophical Magazine, 84:1, 45-90, 2004. DOI: 10.1080/14786430310001604994

MISHRA, S.S.; YADAVA, T. P.; MUKHOPADHYAY, S.; YADAV, R. M.; SUBRAHMANYAM, V. S.; MUKHOPADHYAY, N. K.; SRIVASTAVA, O. N. *Rapidly Quenched Ni₄₅Fe₅Mn₄₀Sn₁₀ Heusler Alloys*. Materials Research, Volume 18, 2015.

MOREIRA, C. *Microscópio Ótico*. Revista de Ciência Elementar. Volume 1, 2013.

OBRADO, E.; FRONTERA, C.; MAÑOSA, L.; PLANES, A. *Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys*. Physical Review B. Volume 58, 1998.

ONISAN, A. T.; BOGDANOV, A. N.; ROBLER, U. K. *Domain models for ferromagnetic shape-memory materials*. Acta Materialia. Volume 58. 2010.

PEREPEZKO, J. H. *Nucleation Kinetics*. ASM Handbook, volume 15, 1998.

C.B. PILZ, C. B.; E.L. MATSUMURA, E. L.; PAGANOTTI, A.; CORNEJO, D. R.; SILVA, R. A. G., *Microstructure and phase stability of CuAlMnAgZr multicomponent alloys*. Mater. Chem. Phys. 241, 2020.

PINA, E. A. C. *Estudo da Estabilização na Liga Cu-Al-Mn com Memória de Forma*. UFPE, Recife, 2006.

PLANES, A.; MAÑOSA, L.; ACET, M. *Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys*. JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, Volume 21, 2009.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO O.; *Apostila: Análises Térmicas*. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009. Disponível em <https://pt.scribd.com/doc/141651208/APOSTILA-ANALISE-TERMICA-pdf>. Acesso em 04 de Junho de 2017.

SAKON, T.; SASAKI, K.; NUMAKURA, D.; ABE, M.; NOJIRI, H.; ADACHI, Y.; KANOMATA, T. *Magnetic Field-Induced Transition in Co-Doped Ni₄₁Co₉Mn_{31.5}Ga_{18.5} Heusler Alloy*. Materials Transactions, Vol. 54, 2013.

SASMAZ, M., BAYRI, A., AYDOĞDU, Y. *The Magnetic Behavior and Physical Characterization of Cu–Mn–Al Ferromagnetic Shape Memory Alloy*. Journal Of Superconductivity and Novel Magnetism, Volume 24, 2011.

SCHWARTZ, M. *Smart Materials*. 1ª ed. Boca Raton, CRC Press, 2009.

SEGOVIA, D. B.; DUTRA, W. E.; *Análise Térmica – Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009. Disponível em <<http://www.conteudojuridico.com.br/pdf/cj030456.pdf>>. Acesso em 15 de Abril de 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; *Princípios de análise instrumental*. 5ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOFRONIE, M.; TOLEA, F.; CRISAN, A. D.; POPESCU, B.; VALEANU, M. *Magnetoelastic properties in polycrystalline ferromagnetic shape memory Heusler alloys*. Procedia Structural Integrity. Volume 2, 2016.

SOLTYS, J. *Order-disorder Phase Transitions in Ternary Alloys Cu_{3-x}Mn_xAl*. Physica Status Solidi. Volume 63, 1981.

SOUZA, J. S.; MODESTO, D. A.; SILVA, R. A. G. Thermal behavior of the as-cast Cu–11Al–10Mn alloy with Sn and Gd additions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019.

SUTOU, Y.; OMORI, T.; YAMAUCHI, K.; ONO, N.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. *Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire*. Acta Materialia. Volume 53, 2005.

VIDAURRE, A. A. *Efecto de la adición de titanio en las propiedades microestructurales de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas en base Ni–Mn–Ga*. Departamento de Física. Publica Universitas Navarrensis, 2015.

TITENKO, A. N.; DEMCHENCO, L. D.; PEREKOS, A. O.; GERASIMOV, O.Y. *Effect of Thermomagnetic Treatment on Structure and Properties of Cu–Al–Mn Alloy*. Nanoscale Research Letters. Volume 12, 2017.

UHL, E. *The ferromagnetic and paramagnetic properties of heusler alloys (Ni 1- xCo x) 2MnSn*. Journal of Solid State Chemistry. Volume 43, 1982.

ULLAKKO, K. *Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials*. Journal of Materials Engineering and Performance. Volume 5, 1996.

WANG, Y. D.; REN, Y.; LI, H.; CHOO, H.; BENSON, M. L.; BROWN, D. H.; LIAW, P. K.; ZUO, L.; WANG, G.; BROWN, D. E.; ALP, E. E. *Tracing Memory in Polycrystalline Ferromagnetic Shape-Memory Alloys*. Advanced Materials. Vol. 18. 2006.

YANG, J.; WANG, Q.Z.; YIN, F.X.; CUI, C.X.; JI, P.G.; LI, B. *Effects of grain refinement on the structure and properties of a CuAlMn shape memory alloy*. Materials Science & Engineering A, 2016.

ZAPATA, F. M. L. *Aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma Ni_{52.2}Mn_{34.3}In_{13.5} obtenidas por enfriamiento ultrarrápido: transformación martensítica y caracterización magnétoestructural*. Instituto Potosino de Investigación Científica, San Luis Potosí, 2012.