



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

**EFEITO DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ CONTENDO 2.0 at% DE
CROMO**

por

FRANCISCO WLAUDY ERIMAR LOURENCO DE ARAÚJO JUNIOR

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre.

João Pessoa - Paraíba

Março de 2023

FRANCISCO WLAUDY ERIMAR LOURENCO DE ARAÚJO JUNIOR

**EFEITO DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ CONTENDO 2.0 at% DE
CROMO**

Dissertação apresentada ao curso de
Pós-Graduação em engenharia
mecânica da Universidade Federal da
Paraíba, em cumprimento às exigências
para obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rodinei Medeiros Gomes

João Pessoa - Paraíba

Março de 2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

J95e Araújo Junior, Francisco Wlaudy Erimar L. de.
 Efeito do tratamento termomecânico na microestrutura
 e propriedades mecânicas da liga CuAl17Mn9 contendo 2.0
 at% de cromo / Francisco Wlaudy Erimar L. de Araújo
 Junior. - João Pessoa, 2023.
 40 f. : il.

 Orientação: Rodinei Medeiros Gomes.
 Coorientação: Francisco Riccelly Pereira Feitosa.
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

 1. Engenharia Mecânica. 2. Ligas Cu-Al-Mn-Cr. 3.
 Superelasticidade. 4. Composto intermetálico. I. Gomes,
 Rodinei Medeiros. II. Feitosa, Francisco Riccelly
 Pereira. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

**EFEITO DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA CuAl₁₇Mn₉ CONTENDO 2.0 at% DE
CROMO**

por

FRANCISCO WLAUDY ERIMAR LOURENCO DE ARAÚJO JUNIOR

Dissertação aprovada em 31 de agosto de 2022

Período letivo 2022.1



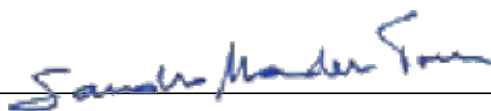
Prof. Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa – UFPI/DEM

Examinador Externo



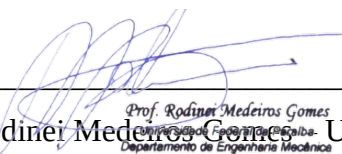
Prof. Dr. Bruno Guedes Alessandro da Silva – UFPB/DEM

Examinador Externo



Prof. Dr. Sandro Marden Torres – UFPB/DEM

Examinador Interno



Prof. Rodinei Medeiros Gomes – UFPB/DEM

Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha avó Antônia Pessoa da Costa, que sempre esteve presente nos momentos mais importantes da minha vida.

Dedico também a minha mãe Sanzia Márcia e a minha filha Júlia Gaião que são as pessoas mais importantes da minha vida e sempre me deram forças pra continuar na minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por abrir meus caminhos e se fazer presente na minha vida.

Ao professor Severino Jackson (in memorian) por ter me dado a primeira oportunidade como pesquisador dentro do LSR.

Ao professor e mestre Rodinei Medeiros pela dedicação e apoio como orientador no desenvolvimento deste trabalho.

Em especial aos professores e amigos Francisco Riccelly e Bruno Guedes pela contribuição.

Aos amigos e técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida pela ajuda em diversos momentos.

Meu agradecimento a todos.

EFEITO DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA CuAl₁₇Mn₉ CONTENDO 2.0 at% DE CROMO

RESUMO

Ligas CuAlMn são bastante atraentes para diversas aplicações devido às suas propriedades únicas de efeito de memória de forma (SME) e superelasticidade (SE). Assim, existe um interesse contínuo em SMEs baseados em Cu devido ao seu baixo custo, condutividade térmica pronunciada, boa processabilidade, bem como, as propriedades de alta capacidade de amortecimento, combinado também com suas propriedades de elastocalorimetria. Porém, estas ligas tem suas limitações associadas à sua alta fragilidade a qual é atribuída a alta anisotropia elástica, formação de fases ordenadas e formação de grão grosseiros. Neste trabalho busca-se a melhoria das propriedades aplicando o processo de laminação a quente e a frio em uma liga CuAl₁₇Mn₉Cr₂. Esta liga foi elaborada em forno de indução na forma de lingotes retangulares. Foi observado a formação de uma microestrutura as fases beta e alfa, bem como, compostos intermetálicos ricos em cromo com presença menor quantidade de Mn. Esta liga pode ser laminada facilmente a temperatura ambiente. Os testes de ensaios de tração cíclicos mostraram o alcance de uma superelasticidade da ordem de 5 %.

Palavras-chaves: Ligas CuAlMnCr, superelasticity e composto intermetálico (Cr,Mn).

EFFECT OF THERMO-MECHANICAL TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE CuAl₁₇Mn₉ SHAPE MEMORY ALLOY CONTAINING 2.0 AT% OF CHROMIUM

ABSTRACT

CuAlMn alloys are quite attractive to various applications due to their unique properties of form memory effect (SME) and superelasticity (SE). Thus, there is a continuous interest in SMAs based on Cu due to its low cost, pronounced thermal conductivity, good processability, as well as the highly cushioned properties, also combined with their elastocalorimetry properties. However, these alloys have their limitations associated with their high fragility which is attributed to high elastic anisotropy, ordered phase formation and rude grain formation. In this work, we seek to improve the properties by applying the process of hot and cold rolling in a CuAl₁₇Mn₉Cr₂ alloy. This alloy was elaborated in an induction oven in the form of rectangular ingots. The formation of a microstructure was observed the Beta and Alpha phases, as well as chromium -rich intermetallic compounds with a few Mn presence. This alloy can easily be rolled into room temperature. Cyclic traction testing tests showed the reach of a 5 % overlap.

Keywords: CuAlMnCr alloys, superelasticity and (Cr,Mn) intermetallic compound.

SUMARIO

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 SISTEMA Cu-Al-Mn	3
2.2 Efeito da Adição de Elementos Quaternários.....	5
2.3 Melhoramento da Superelasticidade pelo controle de textura	6
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1. Processos de obtenção da liga	11
3.2 Caracterização microestrutural e mecânica	12
3.3 Microscopia eletrônica de varredura	12
3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC	12
3.5 Difratometria de Raios-X	13
3.6 Determinação das propriedades termomecânicas	13
CAPITULO 4 – RESULTADOS	14
4.1 Efeito do tempo do tratamento térmico de homogeneização na microestrutura	14
4.2 Processo de laminação a frio e a quente	22
4.3 Efeito da laminação nas temperaturas de transformação	23
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	25
REFERÊNCIAS	26

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Seção a 800 ° C do diagrama de fase Cu–Al–10 at.-%Mn [18]	17
Figura 2 – Efeito do teor de Al na trabalhabilidade a frio, alongamento de tração e recuperação de forma obtido pelo teste de flexão em Cu Al Mn _(9–13) de ligas de Mn com β fase única [18]	19
Figura 3 – Seção vertical representando os equilíbrios de fase no sistema Cu–Al–10at.-%Mn com limites de transição ordem-desordem A2/B2 e B2/L21 e temperaturas de transformação martensítica [10]	21
Figura 4 – Efeito da concentração de Al na trabalhabilidade a frio e na recuperação de forma [18]	22
Figura 5 – Temperaturas de transformação Ms em função da concentração de Al e Mn [18]	23
Figura 6 – Efeito do envelhecimento e da concentração de Al na temperatura Ms de transformação	23
Figura 7 – Dimensões do corpo de prova obtido	278
Figura 8 – Padrões de difração de raios X refinados das ligas de CuAl ₁₇ Mn ₉ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (12, 24 e 48 h). Arquivos de cartões ICSD também são apresentados	30
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de CuAl ₁₇ Mn ₉ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (bruta de fusão (a) 12 (b), 24 (c) e 48 h (d))	31
Figura 10 – Evolução da microdureza vickers para CuAl ₁₇ Mn ₉ contendo 2.0 at%. de cromo homogeneizadas por 24 h	32
Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura de CuAl ₁₇ Mn ₉ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (bruta de fusão (a) 12 (b), 24 (c) e 48 h (d))	33
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de CuAl ₁₇ Mn ₉ contendo 2.0 at% de cromo, e homogeneizada por 48 h, acompanhado do mapeamento químico dos elementos	34

Figura 13 – DSC de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, e homogeneizada por 12, 24 e 48 h	35
Figura 14 – Dureza HRA em função do tempo de homogeneização realizado a uma temperatura de 850 °C ao ar	35
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, e laminada a quente: (a) paralela à direção de laminação e (b) perpendicular a direção de laminação. (c) laminada a frio, perpendicular a direção de laminação	36
Figura 16 – DSC de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo homogeneizada por 24 h. (a) sem laminação e temperada a 850 °C em água gelada; (b) laminada a 650 °C e temperada a 850 °C em água gelada; (c) laminada a frio e temperada a 850 °C	37
Figura 17 – Curvas de tensão versus deformação de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo. (a, c) ciclado a 650 °C; (b) ciclado a 90 °C e laminado a frio	38

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fases do diagrama Cu-Al-Mn e parâmetros cristalográficos	18
Tabela 2 – Tempo de homogeneização das amostras	25
Tabela 3 – Parâmetro de rede ($\text{\AA}$), quantificação de fases [%] e fatores de concordância obtidos no refinamento Rietveld	29

LISTA DE SÍMBOLOS

Cu - Cobre

Al - Alumínio

Mn - Manganês

At - Atômico

% - Porcentagem

SME - Shape Memory Alloys

SE - Superelasticidade

LEMF – Ligas com Efeito Memória de Forma

Ni - Níquel

Ti - Titânio

β - Fase austenítica beta

B2 - Fase Martensítica B2

DO₃ - Fase austenítica DO₃

L2₁ - Tipo de austenita

K - Kelvin

°C - grau Celsius

CFC - Cúbica de Face Centrada

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

FCC - Fração de Volumétrica da Fase

A2 - Fase austenítica A2

2M - Fase austenítica na têmpera

6M - Fase austenítica na têmpera

Ms - Martensita inicial

Fm - Fase diagrama binário Fm

BiF3 - Fase diagrama binário BiF3

Pm - Fase diagrama binário

3m - Fase diagrama binário

a -Parâmetro de rede a

2H – Tipo de martensita

Pnmm -

b - Parâmetro de rede b

c - Parâmetro de rede c

< - Menor

Zn - Zinco

Au - Ouro

Si - Silício

Fe - Ferro

Co - Cobalto

Ag - Prata

Sn - Estanho

W - parâmetro de trabalhabilidade a frio

t_0 - Espessura inicial

$t_{\min}$ - Espessura mínima

PE - Pseudoelasticidade

mm - Milímetro

g - Grama

CAM- 12 - Amostra homogeneizada por 12 horas

CAM - 24 - Amostra homogeneizada por 24 horas

CAM - 48 - Amostra homogeneizada por 48 horas

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DRX - Difração de Raio X

Mf - Martensita final

As - Austenita inicial

Af - Austenita final

Cu-K α - Radiação Cu-K α

kN - Quilonewton

Å - Parâmetro de rede Å

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

R_{wp} - Quantificação de fases R_{wp}

R_{exp} - Quantificação de fases R_{exp}

χ^2 - Fator de concordância

$\leq$ - Menor igual

Hv - Dureza Vickers

HRA - Dureza Rockwell A

μ - Mícron

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Ligas com efeito memória de forma (LEMF) são uma classe de materiais funcionais bastante atraente do ponto de vista industrial devido às suas propriedades únicas de recuperação de forma e superelasticidade (SE). Desde os trabalhos de William Buehler *et al.* [1], a demanda por LEMF para aplicações técnicas e de engenharia tem aumentado em vários setores da indústria de consumo [2], na indústria automotiva [3], mini atuadores [4], entre outras aplicações [5]. As ligas à base de Ni-Ti são as mais amplamente utilizadas, possuindo excelentes recuperação de forma e superelasticidade, boa resistência e trabalhabilidade [6], bem como uma excelente biocompatibilidade. No entanto, o custo de ligas Ni-Ti é mais alto, e a preparação e processamento são muito mais complexos em comparação com as ligas a base Cu-Al [7]. Aliado a isto, ainda existe um interesse contínuo das ligas a base Cu-Al devido ao seu baixo custo, condutividade térmica pronunciada, boa processabilidade, bem como as propriedades promissoras de memória de forma e alta capacidade de amortecimento [8].

Dentre várias composições que exibem o efeito memória de forma, as ligas do sistema Cu-Al-Mn merecem destaques [9]. De acordo com Ishida *et al.* [10] estas ligas com teor de Mn acima de 8 at.%, e teor de Al abaixo de 18 at.%, exibem excelentes trabalhabilidade a frio, quando, por exemplo, comparadas as ligas Cu-Al-Ni e Cu-Zn-Al, as quais são frágeis, devido ao alto grau de ordenamento atômico e alta anisotropia elástica da fase β -austenita (estrutura B2, DO₃ ou L2₁) [11]. Nestas ligas, o grau de recuperação de forma pode ser bastante melhorado através do controle de características microestruturais, como tamanho de grão e textura, por meio de tratamentos termomecânicos [10]. O tamanho, a orientação e o contorno do grão influenciam fortemente as propriedades de memória de forma, e superelasticidade [12]. Por exemplo, a deformação superelástica de uma liga monocristalina de CuAlMn pode exceder 10%. Enquanto, que em sistemas policristalinos, comumente preparado por métodos de fundição convencional, exibem valores da ordem de 4 %, por causa da propagação de trincas intergranulares [13]. Aliado a isto, ligas policristalinas apresentam um menor nível de recuperação de forma [14]. Isso tem levado muitos pesquisadores na busca de melhoramento microestrutural que promovam um aumento na superelasticidade, trabalhabilidade a frio e na recuperação de forma de ligas policristalinas [12]. Recentemente foi demonstrado que o uso de técnicas seletiva de fusão a laser usando pós

metálicos de ligas com efeito memória de forma pode ser um caminho para o melhoramento destas propriedades. Segundo os autores, trata-se de uma técnica promissora para produzir diretamente peças de memória de forma Cu-Al-Mn projetadas individualmente com uma superelasticidade pronunciada à temperatura ambiente [15].

Ligas comerciais com efeito memória de forma, especialmente Ni-Ti, são comumente preparadas por técnicas de fusão sob atmosfera inerte ou a vácuo, seguidas por processamento termomecânico, que é uma combinação de laminação a frio ou a quente seguido de recozimento a baixa temperatura de 673 a 773 K, que produz uma liga policristalina com textura [16]. A textura é uma das razões pelas quais as deformações recuperáveis em ligas de Ni-Ti são muito maiores do que aquelas em à base de Cu [17]. Contudo, uma vez que as ligas dúcteis à base de Cu-Al-Mn exibem excelente trabalhabilidade a frio [10], possivelmente uma textura favorável pode ser induzida por um tratamento adequado, a fim de melhorar as propriedades de efeito memória de forma e SE [14].

De acordo com *Ishida et al.* [14] uma melhoria significativa no grau de superelasticidade em ligas policristalinas dúcteis de Cu-Al-Mn foi alcançada através da adição de Ni e controle da textura de recristalização por processamento termomecânico, com subsequente recozimento a 600 °C (região alfa CFC + beta CCC), seguida por fortes reduções por laminação a frio, de mais de 60 %. A adição de Ni às ligas de Cu-Al-Mn mostra um forte aprimoramento na formação de textura $\{112\} \langle 110 \rangle$ durante a recristalização. Esta textura pode estar relacionada ao aumento da fração de volumétrica da fase α (FCC) resultante da adição de Ni. Além do mais, deformações superelásticas da ordem de 7 %, três vezes maiores do que aquelas observadas em outras ligas com memória de forma a base Cu, foram obtidas nas ligas Cu-Al-Mn-Ni texturizadas. Nesse sentido o presente trabalho busca investigar os efeitos, do tempo de homogeneização e da aplicação de tratamentos termomecânicos, via laminação a quente e a frio, nas propriedades e microestrutura de uma liga $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ (at.%) contendo 2 at.% de Cr, com foco no mapeamento das fases, no desenvolvimento de textura e ensaios de tração cíclicos.

CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 SISTEMA Cu-Al-Mn

A Figura 1 (a) e (b) apresentam a seção a 800 ° C do diagrama Cu-Al-Mn [18], enquanto a Tabela 1 as principais fases formadas, acrescidos dos parâmetros cristalográficos. Neste diagrama podemos fazer as seguintes observações:

- A região monofásica β é ampliada pela adição de Mn, ou seja, a adição de Mn tende a estabilizar a fase β .
- As temperaturas de transição associadas as reações de ordem-desordem, $A2 \rightarrow B2$ e $B2 \rightarrow L21$, diminuem com a redução do teor de Al.
- A fase martensita que resulta da têmpera, tem a estrutura cristalina 2M ou 6M dependendo se a fase original possui uma estrutura A2 ou ordenada L21; e
- A temperatura de início da transformação martensita M_s , diminui com o aumento dos teores de Al e Mn.

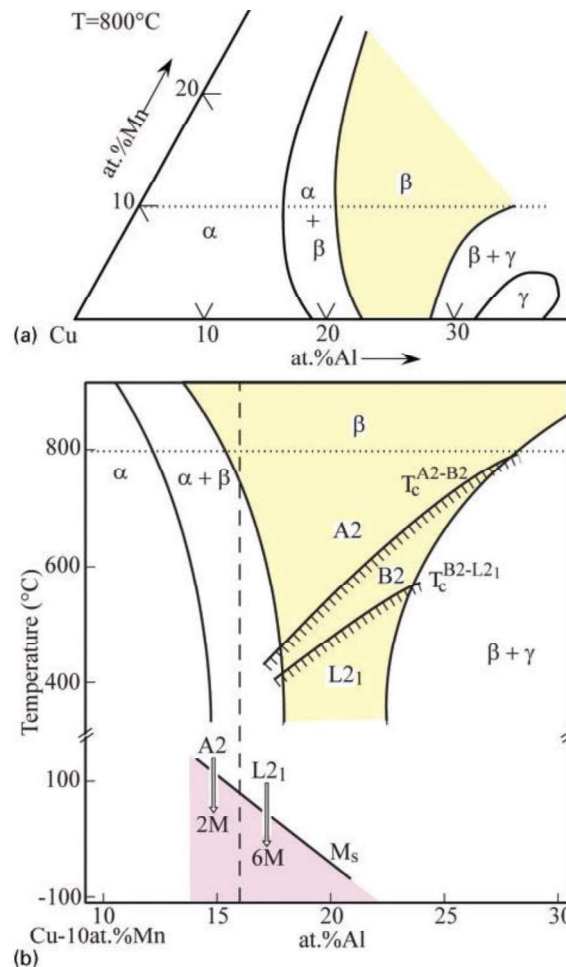


Figura 1 – Seção a 800 ° C do diagrama de fase Cu–Al–10 at.-%Mn [18].

Tabela 1 – Principais fases do diagrama Cu-Al-Mn e parâmetros cristalográficos.

Fases	Grupo espacial	Estrutura do tipo	Parâmetros de rede
Fase β -A2	Fm-3m (225)	BiF ₃	5.949
Fase β -B2	Pm-3m (221)	CsCl	a=2.979
Fase L21	Fm-(-3)m		a=5.66-5.90
2H	Pnmm (59)		a=4.3896 b=5,3424 c=4,2244
Cu	Fm-3m (225)		3.5446

No mesmo estudo de *Ishida et al.* [18] foi investigado também como os percentuais de manganês e alumínio influenciam as propriedades de recuperação de forma, pseudoelasticidade e a trabalhabilidade a frio. A [Figura 2](#) resume os resultados obtidos. É bastante evidente a influência do teor de alumínio nas propriedades supracitadas, onde: *i)* a ductilidade e o alongamento aumentam drasticamente com a diminuição do teor de Al, e que na faixa de composição, com percentual de Al < 17 % at., a trabalhabilidade a frio e alongamento em tração, podem atingir valores maiores que 60 % e 10 % respectivamente. Isso por causa de um baixo grau de ordem da fase β . *ii)* Observase-se que as ligas com estrutura L21 apresentam boa recuperação de forma, e tal recuperação diminui ligeiramente nas ligas de baixo teor de Al com a fase A2. Portanto, as ligas com teor de Al entre 16 e 18 % at. podem ter um bom equilíbrio entre excelente trabalhabilidade e propriedades de memória de forma [18].

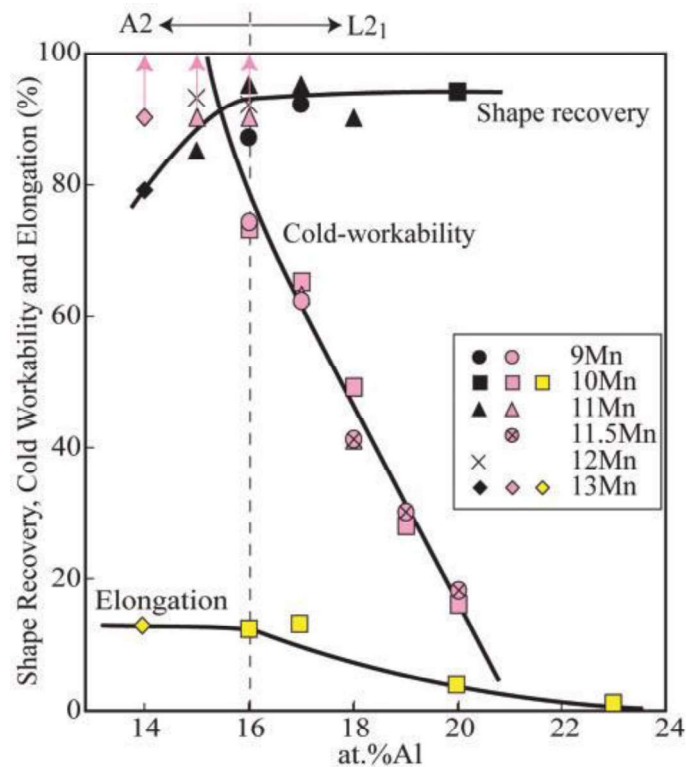


Figura 2 – Efeito do teor de Al na trabalhabilidade a frio, alongamento de tração e recuperação de forma obtido pelo teste de flexão em Cu Al Mn_(9–13) de ligas de Mn com β fase única [18].

2.2 Efeito da Adição de Elementos Quaternários

As temperaturas de transformação martensítica das ligas ternárias de CuAlMn, bem como o efeito da adição de elementos de ligas já foram investigados [9–11,18,19]. Além da temperatura de início de transformação martensítica diminuir com a redução no teor de Al e Mn na liga [18], a adição de um quarto elemento pode promover alterações nas temperaturas de transformação e melhorias na recuperação de forma e alterações na pseudoelasticidade dessas ligas [7,9,10,20].

A temperatura M_s na liga ternária Cu₇₃Al₁₇Mn₁₀ pode ser aumentada adicionando Zn, Au e Si, e diminuída adicionando Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Ag e Sn, com teores de até 2,0 % at. desse quarto elemento adicionado [10]. Os elementos Ti, Cr, Co, Fe e Si apresentam baixíssima solubilidade na matriz β e tendem a formar precipitados finos, como: Cu₂AlTi (estrutura tipo Heusler), precipitados ricos em Cr (estrutura CCC), CoAl e FeAl (estrutura tipo B2), e siliceto de Cu (provavelmente A15). No caso de ligas com elementos de liga de baixa solubilidade, a mudança na temperatura M_s em função da concentração desses

elementos exibe pontos singulares devido a formação de precipitados [10]. De acordo com *Mallik et al.* [9], os elementos de liga Fe, Cr, Ti, Si e Mg, em teores de até 3 % at. diminuem as temperaturas de transformação (a temperatura M_s da liga diminui em cerca de 15 °C) devido à formação de partículas finas de precipitado, que alteram a composição da matriz. Já elementos solúveis em cobre, como o zinco, por exemplo, aumentam a temperatura de transformação, em cerca de 15 °C [9].

Estudos mostram que, a superelasticidade diminui com o aumento do teor de um quarto elemento na liga cerca de 2-3 at %. [9]. Por causa disso, as restrições de deformação aumentam e a largura das placas martensíticas diminui. Portanto, uma maior tensão é necessária para formar a martensita induzida por tensão, o que acarreta para uma diminuição da deformação superelástica [9]. Uma forma de melhorar a superelasticidade dessas ligas, é o controle do tamanho do grão conforme sugerido por *Omori et al.* (2017) [21,22] e *Liu et al.* [20], que tratam da obtenção de um único grão através de uma técnica de crescimento anormal de grão induzidos por tratamentos térmicos cíclicos. Outra rota para melhorar a superelasticidade é promover controle da textura em ligas policristalinas [18].

2. Melhoramento da Superelasticidade pelo controle de textura

A [Figura 3](#) apresenta o diagrama de fase do sistema Cu–Al–Mn₁₀ com limites de transição de ordem-desordem A2→B2 e B2→L21 e temperaturas de transformação martensítica M_s . As seguintes observações também foram feitas por *Ishida et al.* [10].

- (a) Na faixa de composição abaixo de cerca de 16 at % Al at., a transição de ordenação de A2 para a estrutura L21 é suprimida por extinção de 900 ° C; na verdade, na faixa de composição de alto Al >16 at% Al, a ordenação da estrutura L21 não pode ser suprimida por extinção da região desordenada da fase A2.
- (b) A fase martensita que resulta da têmpera, tem a estrutura cristalina 2M ou 6M dependendo se a fase original ter a estrutura A2 ou a estrutura ordenada L21; e
- (c) O M_s diminui com o aumento dos conteúdos de Al e Mn.

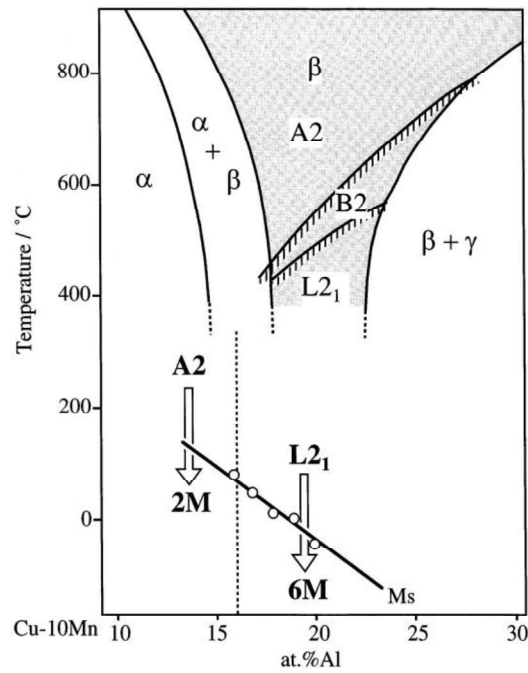


Figura 3 – Seção vertical representando os equilíbrios de fase no sistema Cu–Al–10at.%Mn com limites de transição ordem-desordem A2/B2 e B2/L21 e temperaturas de transformação martensítica [10].

A trabalhabilidade a frio dessas ligas, dependem do teor de alumínio como pode ser visto na [Figura 3](#). A [Figura 3](#) mostra a dependência do teor de Al quantidade de fase α (fase maleável), quanto maior a quantidade desta fase mais fácil é a trabalhabilidade da liga. A trabalhabilidade a frio foi avaliada usando o parâmetro de trabalhabilidade a frio W, que foi definido como $W = (t_0 - t_{\min}) / t_0 \times 100$, onde t_0 e $t_{\min}$ são a espessura inicial e a espessura mínima antes de uma trinca aparecer durante a laminação a frio à temperatura ambiente, respectivamente. Os resultados deste trabalho estão mostrados na [Figura 4](#).

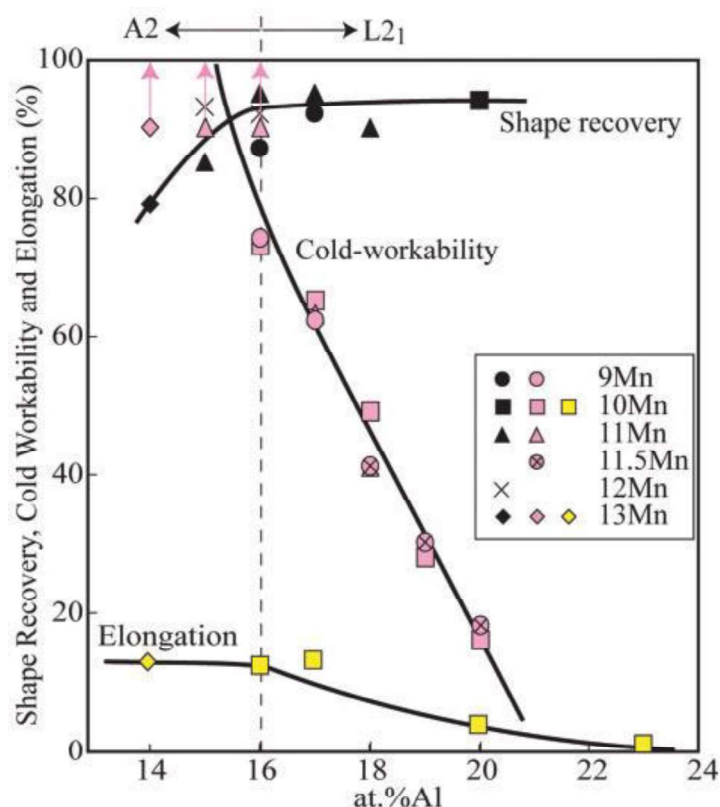


Figura 4 – Efeito da concentração de Al na trabalhabilidade a frio e na recuperação de forma [18].

Foi observado que a ductilidade e o alongamento aumentam drasticamente com a diminuição do teor de Al, e que na faixa de composição, $< 17\%$ at. Al, a trabalhabilidade a frio $> 60\%$ e alongamento de tração $> 10\%$ podem ser obtidos por causa de um baixo grau de ordem na fase original. A Figura 4 também mostra a dependência do teor de Al na recuperação de forma estimada por um teste de flexão simples. Vê-se que as ligas L21 com baixo grau de ordem apresentam boa recuperação de forma, embora tal recuperação diminua ligeiramente nas ligas de baixo Al com a fase A2.

A partir desses resultados, pode ser resumido que as ligas com teor de Al entre 16 e 18 at. % podem ter um bom equilíbrio entre excelente trabalhabilidade e propriedades de memória de forma.

As temperaturas de transformação martensítica das ligas ternárias de Cu – Al – Mn foram investigadas. De acordo com os resultados da Figura 5, a temperatura M_s na região de alta composição de Al $> 20\%$ at. % pode ser expressa como uma relação linear. No entanto, na faixa de composição de Al baixo, $20 < \text{at. } 20\%$, a dependência da composição de M_s não pode ser descrita pela equação acima em uma relação linear.

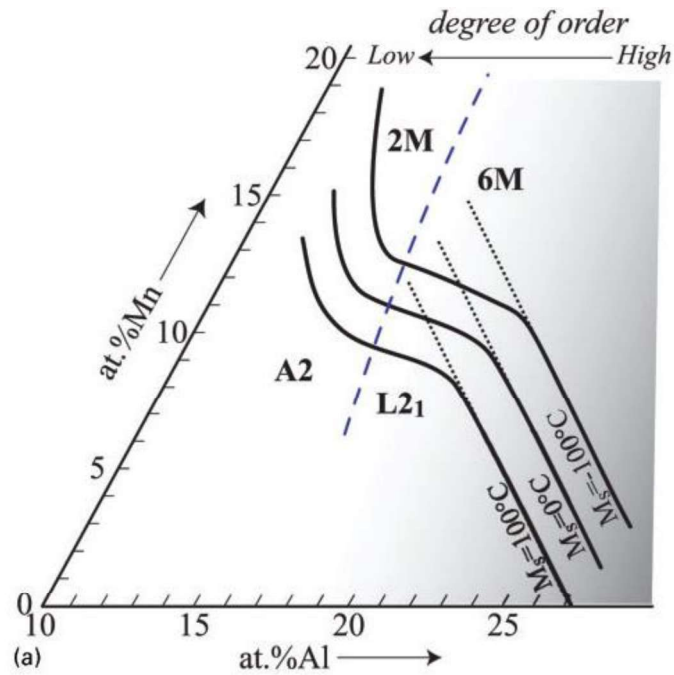


Figura 5 – Temperaturas de transformação Ms em função da concentração de Al e Mn [18].

O desvio das linhas iso-Ms é atribuído à mudança no grau de ordem na fase β . Isso é confirmado pelo fato de que a temperatura Ms de amostras temperadas aumenta drasticamente com o envelhecimento em baixa temperatura, o que induz o aumento do grau de ordem, conforme mostrado na Figura 6.

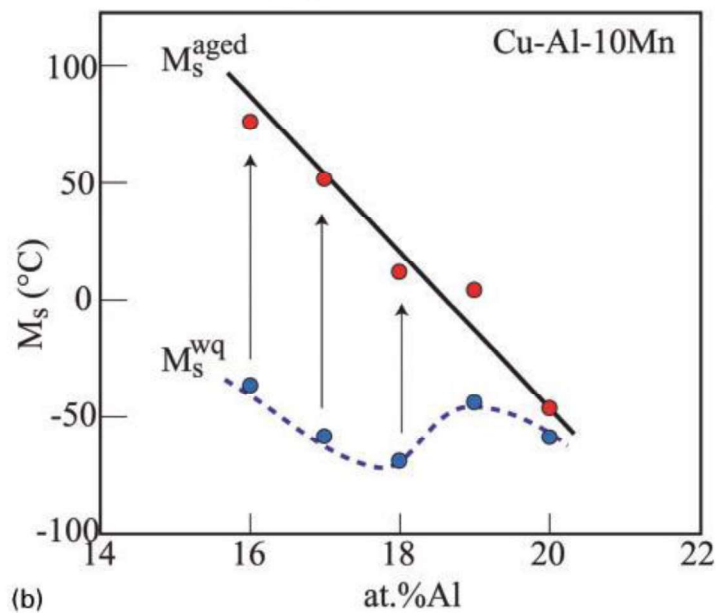


Figura 6 – Efeito do envelhecimento e da concentração de Al na temperatura Ms de transformação [18].

Podemos ver claramente de um forte efeito do ordenamento na temperatura M_s , ou seja, o ordenamento obtido durante o envelhecimento aumenta e facilita as transformações martensíticas.

Portanto, neste trabalho propomos investigar o efeito da dição de até 2 at. % de cromo na trabalhabilidade a frio de uma liga contendo 16 at. % de alumínio (rica em fase α) e 9 at. % de Mn, bem como, analisar seu efeito nas propriedades de SM, PE, e ductilidade dessas ligas.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Processos de obtenção da liga

No presente trabalho a liga selecionada para pesquisa foi a base de cobre com uma composição nominal em massa percentual Cu-72at%Al-17at%Mn-9at%Cr-2at%.

O processo de fundição foi realizado em um forno de indução de 8KVA. Foi utilizado um cadinho de grafite-argila revestido por uma lã de vidro no intuito de reduzir as perdas de calor. O metal fundido foi vazado em um molde de seção retangular para a obtenção de um lingote com dimensões de 100 mm de comprimento por 22 mm de largura e 40 mm de altura. Os componentes dessa liga, foram pesados em uma balança digital com uma resolução de 0.01g. O lingote foi cortado através de uma máquina de eletroerosão a fio, marca ELETROCUT, modelo AR 1300.

Após o processo de fundição, a liga foi dividida em 4 corpos de provas com dimensões de 10 mm de comprimento por 5 mm de largura e 10 mm de altura para a realização do tratamento térmico de homogeneização, com o intuito garantir a homogeneidade dos elementos de liga. Para esse tratamento térmico, cada amostra foi homogeneizada com um tempo diferente de acordo com a [Tabela 2](#) e submetida a uma temperatura de 850 °C com resfriamento lento dentro do forno até a temperatura ambiente.

Tabela 2 – Tempo de homogeneização das amostras.

Designação	Tempo de homogeneização
Bruta	Bruta de fusão
CAM-12	12 horas
CAM-24	24 horas
CAM-24	48 horas

3.2 Caracterização microestrutural e mecânica

Foram realizados as seguintes caracterizações ensaios:

- 1) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV;
- 2) Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC;
- 3) Difractometria de Raio-X – DRX;
- 4) Ensaio de Tração.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nesse procedimento, as amostras foram embutidas a quente em resina de grafite na embutidora da ATM, modelo Opal 410. Após embutidas, passaram pelo processo de lixamento com lixas d'água com granulometrias de 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 granos. O polimento metalográfico foi realizado em panos metalográficos com adição de pastas de diamante de 6, 3, e 1 microns e em seguida, um polimento vibratório com Eposil 0,06 microns em um equipamento vibromet da ATM, modelo Saphir Vibro por aproximadamente 50 minutos. A análise por microscopia eletrônica de varredura/mapeamento químico foi realizada em um microscópio FEI modelo QUANTA 400, usando modos de elétrons secundários, backscatering por elétrons espalhados e mapeamento de raios-x.

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

As análises térmicas foram realizadas no equipamento denominado Calorímetro Exploratório Diferencial DSC-60 da Shimadzu com taxas de aquecimento e refrigeração de 10 °C/min para medir as temperaturas de transformação (Ms, Mf, As e Af). As amostras para o DSC foram retiradas da liga através de uma cortadora metalográfica da marca STRUERS, modelo Minitom com disco de diamante de 125 mm de diâmetro tendo glirecina como fluido de corte, evitando o aquecimento da amostra para que não interfira na sua microestrutura. Para a realização do procedimento foi usado um porta-amostra de cobre, aberto e com atmosfera de Nitrogênio. Para o resfriamento das amostras, foi necessário o uso de nitrogênio líquido.

3.5 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas foram feitos em todas as amostras que passaram pelos ensaios anteriores. O equipamento utilizado foi o Difratomêtro BRUKER, modelo D8 Advanced do Núcleo de Estudos e Pesquisas em Materiais da UFPB, onde foi empregada a radiação Cu-K α em uma faixa de 10 a 90°.

3.6 Determinação das propriedades termomecânicas

As amostras foram laminadas a frio e a quente. A laminação a quente foi realizada partindo de uma amostra com 8 mm de altura e foi laminada até uma espessura de 1.4 mm em diversos passes a uma temperatura de 650 °C (veja [Figura 7](#)). A laminação a frio foi realizada em diversos passes com um recozimento intermediário 650 °C por uma hora. Os corpos de provas para os ensaios termomecânicos de tração foram obtidos por eletroerosão com as dimensões de 100x30x40 mm. Para a determinação das propriedades termomecânicas foram realizados ensaios em uma máquina de tração estática e dinâmica Servo Pulser EHF da Shimadzu equipada com uma célula de carga de 50 kN e câmara de aquecimento e refrigeração. Foram realizados ensaios para a quantificação do efeito memória de forma, propriedades mecânicas e superelasticidade. Para os ensaios termomecânicos, foi aplicada a carga nos corpos de prova em uma temperatura de 10 °C acima da temperatura de A_f . O controle de temperatura foi feito com o auxílio de uma câmara de aquecimento e refrigeração.

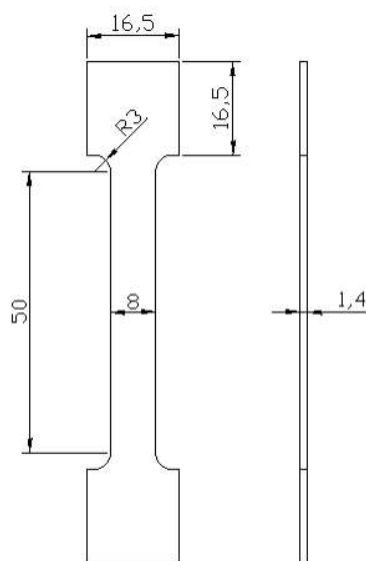


Figura 7 – Dimensões do corpo de prova obtido.

CAPITULO 4 - RESULTADOS

4.1 Efeito do tempo do tratamento térmico de homogeneização na microestrutura

A [Figura 7](#) mostra os padrões refinados de difração de raios X das ligas de CuAl₁₇Mn₉ contendo 2.0 at% de cromo preparados com diferentes tempos de homogeneização (0 (bruta de fusão), 12, 24 e 48 h) a 850 °C. Todos os picos são característicos das fases: Alfa CuMn (estrutura do tipo fcc(ccp)#Cu#γ-Mn, com parâmetro de rede $a = 3,6263 \text{ \AA}$, ICSD n° 108390, grupo espacial Fm-3m (225)), Cr (estrutura do tipo bcc#W, com parâmetro de rede $a = 2,88494(7) \text{ \AA}$, ICSD n° 44731, grupo espacial Im-3m (229)), Beta CuAlMn (estrutura do tipo Heusler(full)#AlCu₂Mn, com parâmetro de rede $a = 5,957 \text{ \AA}$, ICSD n° 57695, grupo espacial Fm-3m (225)) e β-Mn (estrutura do tipo β-Mn#Mn(cP20), com parâmetro de rede $a = 6.316 \text{ \AA}$, ICSD n° 242039, grupo espacial P4132 (213)). Todos os parâmetros cristalográficos (parâmetro de rede), quantificação de fases e fatores de concordância (R_{wp} , R_{exp} e χ^2) obtidos pelo refinamento de Rietveld são mostrados na [Tabela 3](#). Os índices de concordância de Rietveld apresentam valores máximos de 14,77 % e 8,36 % para R_{wp} e R_{exp} , respectivamente. $\chi^2 \leq 1,77$ indica boa concordância entre dados experimentais e calculados. De acordo com a [Figura 7](#), as seguintes fases estão presentes em cada amostra:

- A. Bruta de fusão: ICSD 108390, ICSD 44371, ICSD 57695 e ICSD 242039;
- B. Homogeneizada por 12 h: ICSD 108390, ICSD 44371, ICSD 57695 e ICSD 242039;
- C. Homogeneizada por 24 h: ICSD 108390, ICSD 44371, ICSD 57695 e ICSD 242039;
- D. Homogeneizada por 48 h: ICSD 108390, ICSD 44371.

Tabela 3 – Parâmetro de rede (Å), quantificação de fases [%] e fatores de concordância obtidos no refinamento Rietveld.

Amostras				
Bruta de fusão				
Unit cell	CuMn – ICSD 108390	Cr – ICSD 44731	CuAl Mn – ICSD 57695	β-Mn – ICSD 242039
a (Å)	3,6743587	2,9306486	6,0580581	6,4218739
[%]	63,956	30,143	2,771	3,129
Fatores de concordância				
R _{wp} (%)	14,77			
R _{exp} (%)	8,36			
χ ²	1,77			
12 h				
Unit cell	CuMn – ICSD 108390	Cr – ICSD 44731	CuAl Mn – ICSD 57695	β-Mn – ICSD 242039
a (Å)	3,6819882	2,9401256	6,0169892	6,4248806
[%]	69,773	24,906	4,414	0,907
Fatores de concordância				
R _{wp} (%)	7,80			
R _{exp} (%)	5,22			
χ ²	1,49			
24 h				
Unit cell	CuMn – ICSD 108390	Cr – ICSD 44731	CuAl Mn – ICSD 57695	β-Mn – ICSD 242039
a (Å)	3,6902861	2,9503305	5,9187474	6,1801723
[%]	76,092	16,701	2,108	5,099
Fatores de concordância				
R _{wp} (%)	6,90			
R _{exp} (%)	5,75			
χ ²	1,20			
48 h				
Unit cell	CuMn – ICSD 108390	Cr – ICSD 44731	CuAl Mn – ICSD 57695	β-Mn – ICSD 242039
a (Å)	3,6830401	2,9385089	---	---
[%]	72,743	27,257	---	---
Fatores de concordância				
R _{wp} (%)	7,96			
R _{exp} (%)	6,71			
χ ²	1,19			

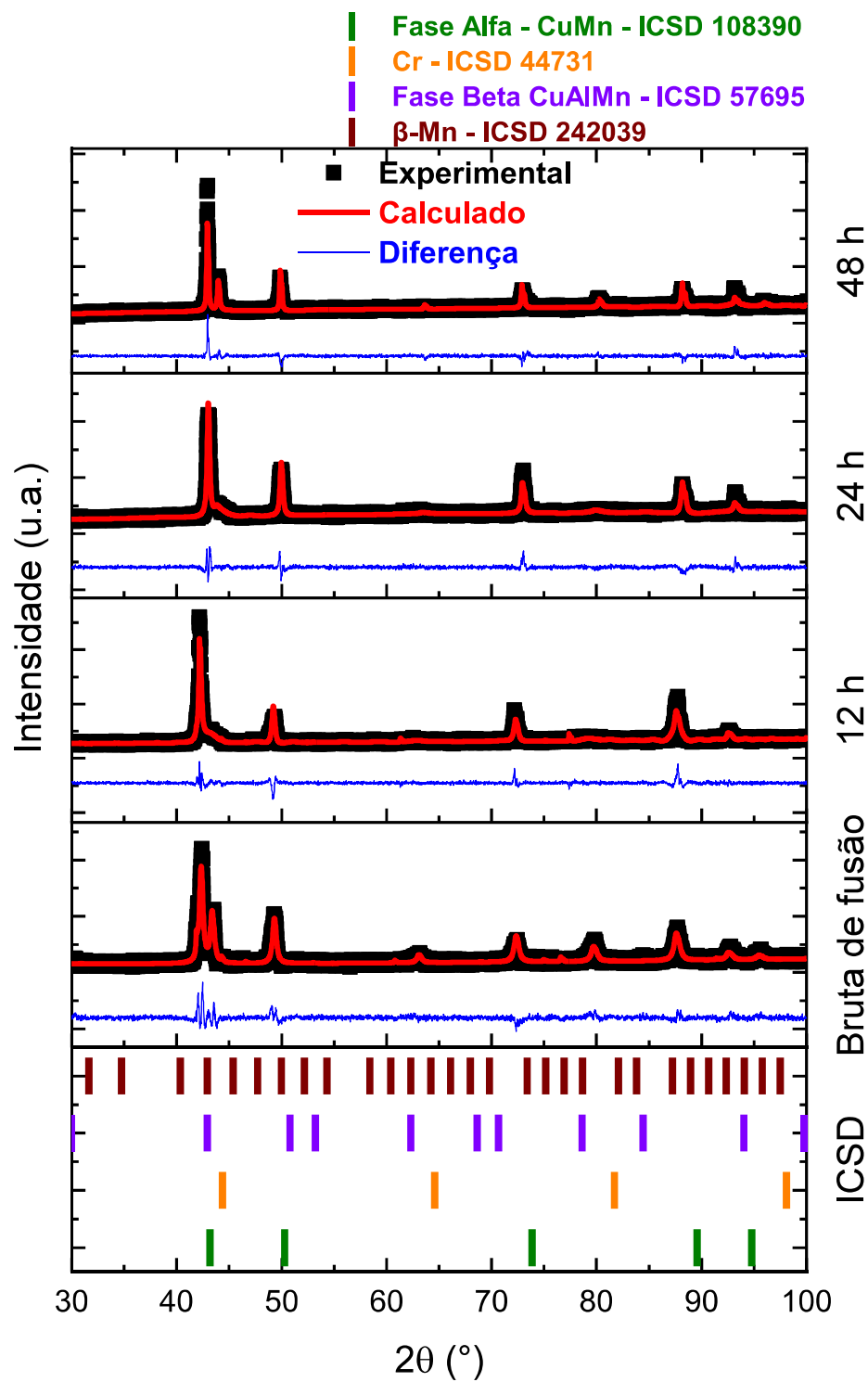


Figura 8 – Padrões de difração de raios X refinados das ligas de CuAl₁₇Mn₉ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (12, 24 e 48 h). Arquivos de cartões ICSD também são apresentados.

Na [Figura 9](#) são apresentadas as microestruturas das ligas de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at%. de cromo homogeneizadas por diferentes tempos, acompanhada da amostra bruta de fusão. Nestas imagens tem-se a presença de duas três fases: (I) a região clara identificada como fase alfa (fase rica em cobre); (II) fase cinza que é fase beta, austenítica, responsável pelas propriedades de recuperação de forma e superelasticidade; (III) e formação de pequenos precipitados, as fases escuras, os quais são ricos em Cr.

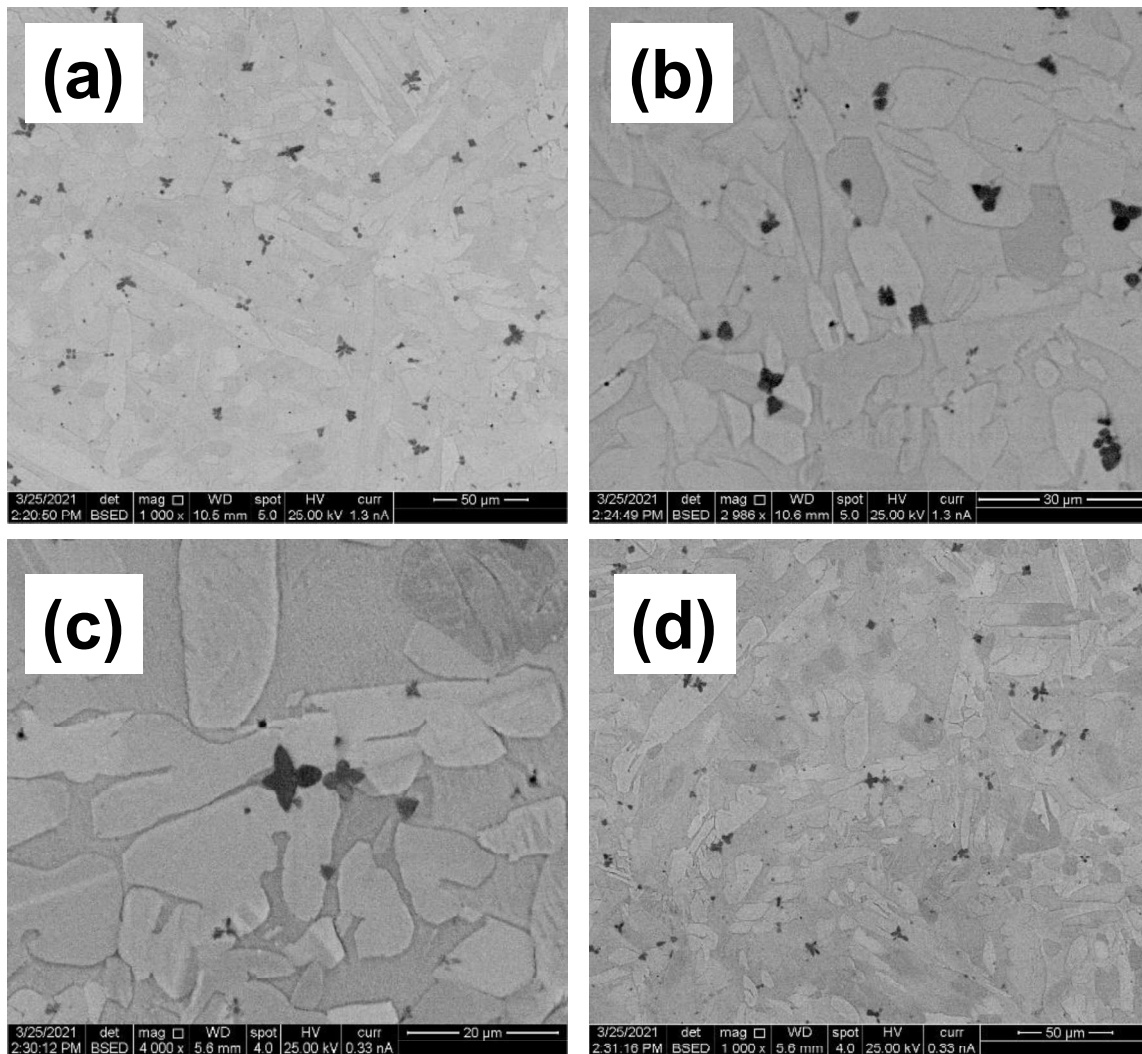


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (bruta de fusão (a) 12 (b), 24 (c) e 48 h (d)).

A Figura 10 mostra a evolução dos valores médios da microdureza vickers da liga de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at%. de cromo homogeneizada por 24 h. Dez medidas foram conduzidas, sendo 5 na fase alfa (α) e 5 na fase beta (β). Conforme observado, a microdureza vickers na fase alfa não ultrapassa os 200 Hv, enquanto, na fase beta atinge valores próximos a 400 Hv. Resumindo, a fase alfa é mais dúctil, enquanto a fase beta é ordenada e mais rígida. Como esperado a fase α possui um valor de microdureza bem mais baixo do que a fase austenítica, fase β .

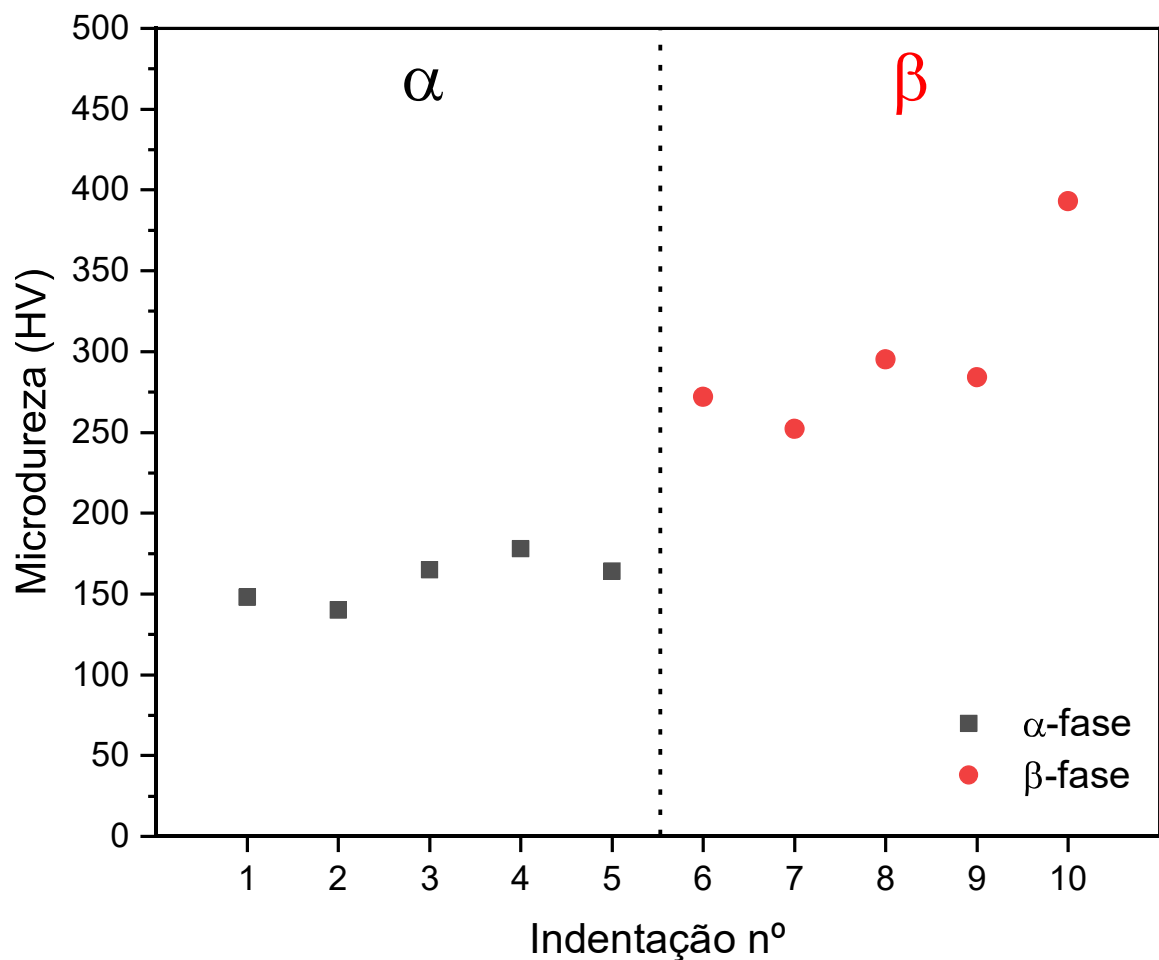


Figura 10 – Evolução da microdureza vickers para $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at%. de cromo homogeneizadas por 24 h.

O efeito do tempo de tratamento de homogeneização pode ser visto na imagem da [Figura 11](#). As amostras foram homogeneizadas a 850 °C em atmosfera ambiente por 12, 24 e 48 h. Estas imagens não mostram grandes diferenças entre as fases alfa e a fase austenítica. Este resultado mostra que a adição de Cr forma precipitados finos que atuam de forma a controlar o crescimento exagerado de grão durante o tratamento térmico de homogeneização.

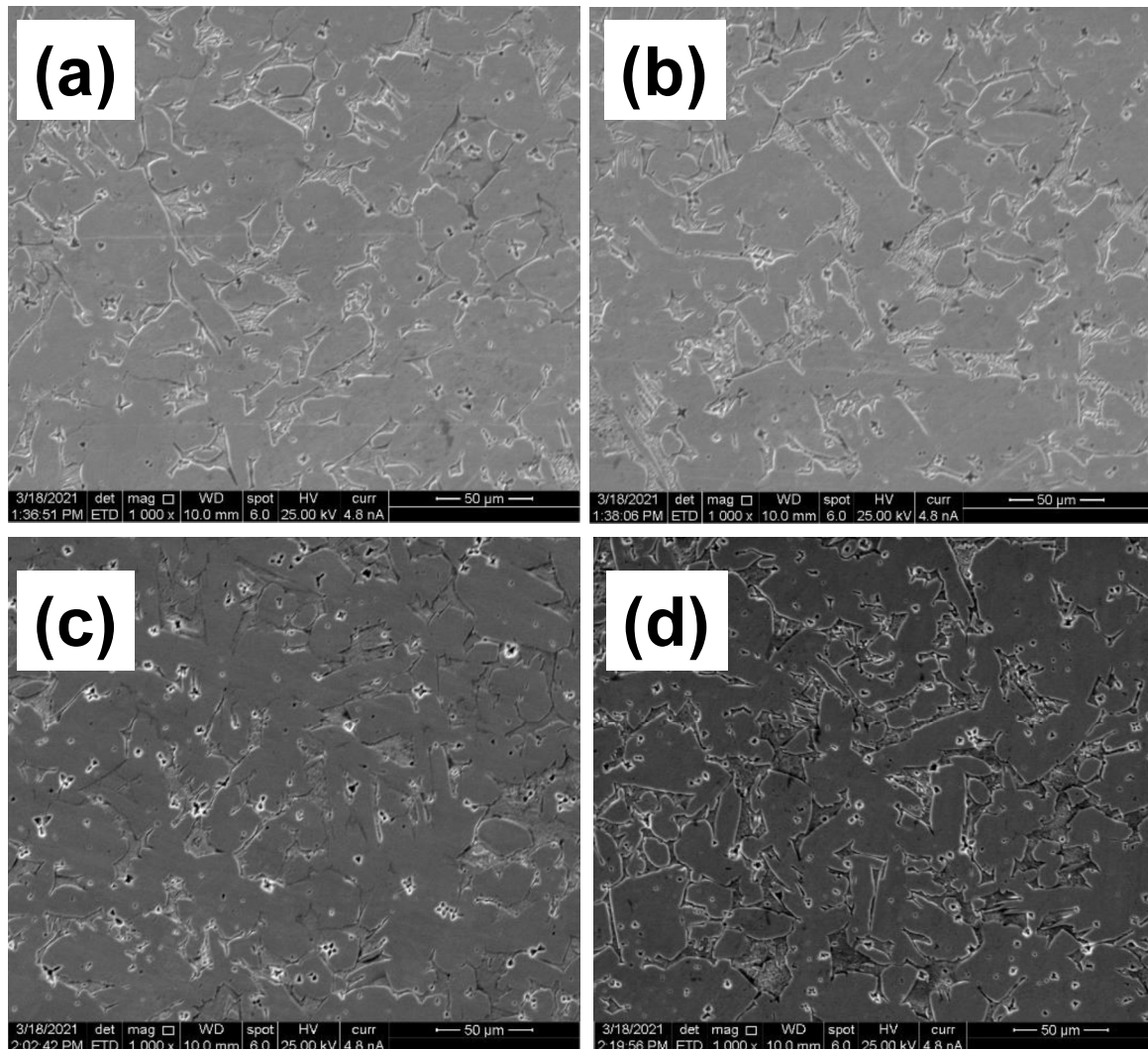


Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, bruta de fusão e homogeneizadas por diferentes tempos (bruta de fusão (a) 12 (b), 24 (c) e 48 h (d)).

Com objetivo de identificar a natureza da fase escura, foram feitas imagens usando detector de elétrons retroespalhados, análises pontuais com EDS, e mapeamento químico elementar na amostra homogeneizada por 48 h. Estas imagens estão mostradas na [Figura 12](#). Através destas análises observados os seguintes aspectos: (I) a concentração de alumínio e manganês é bem maior na fase β do que fase α , (II) enquanto que a concentração de cobre é maior na fase α , como esperado. O composto escuro tem uma alta concentração de Cr com pequena concentração de Mn. Os elementos Al, Cu, Cr, Mn são apresentados nas cores amarelo, azul, vermelho e verde, respectivamente.

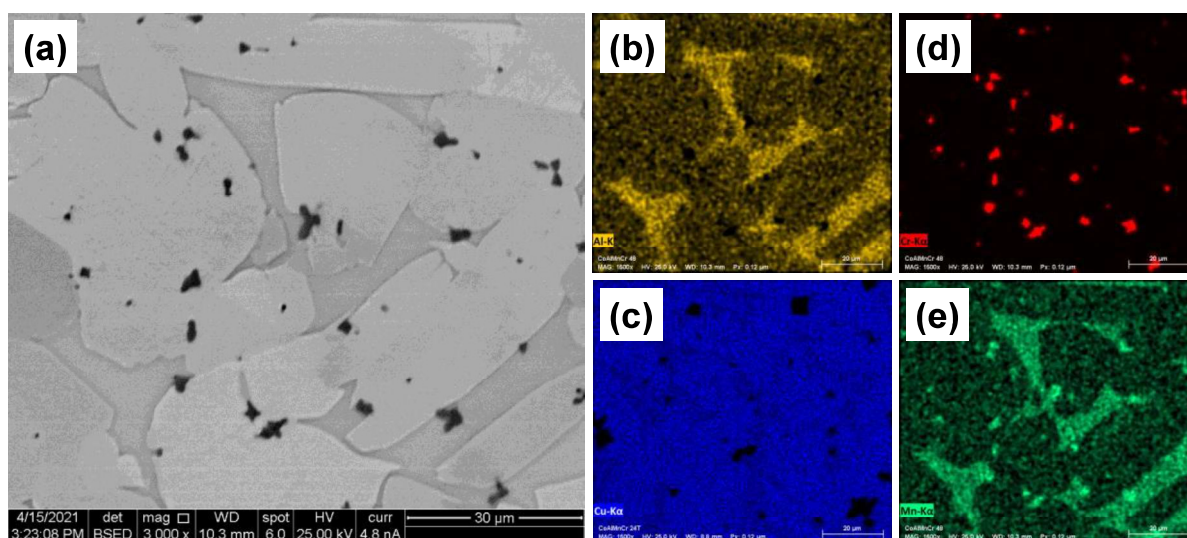


Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, e homogeneizada por 48 h, acompanhado do mapeamento químico dos elementos.

O efeito deste tratamento nas temperaturas de transformação foi também investigado via calorimetria diferencial de varredura e os resultados estão mostrados na [Figura 13](#). As curvas de DSC das amostras homogeneizadas por 12, 24 e 48 h mostram claramente que não ocorreu mudanças significativas nas temperaturas de transformações da liga. O efeito mais significativo do tempo de tratamento térmico de homogeneização pode ser observado nos valores de dureza Rockwell B, como mostrado na [Figura 14](#). Pode-se observar que o tempo de homogeneização provoca uma queda nos valores de aproximadamente 6 HRA, muito provavelmente atribuído a redução de heterogeneidade química formada durante a solidificação das ligas. Neste trabalho, as etapas subsequentes foram fixadas o tempo de homogeneização de 24 h na temperatura de 850 °C.

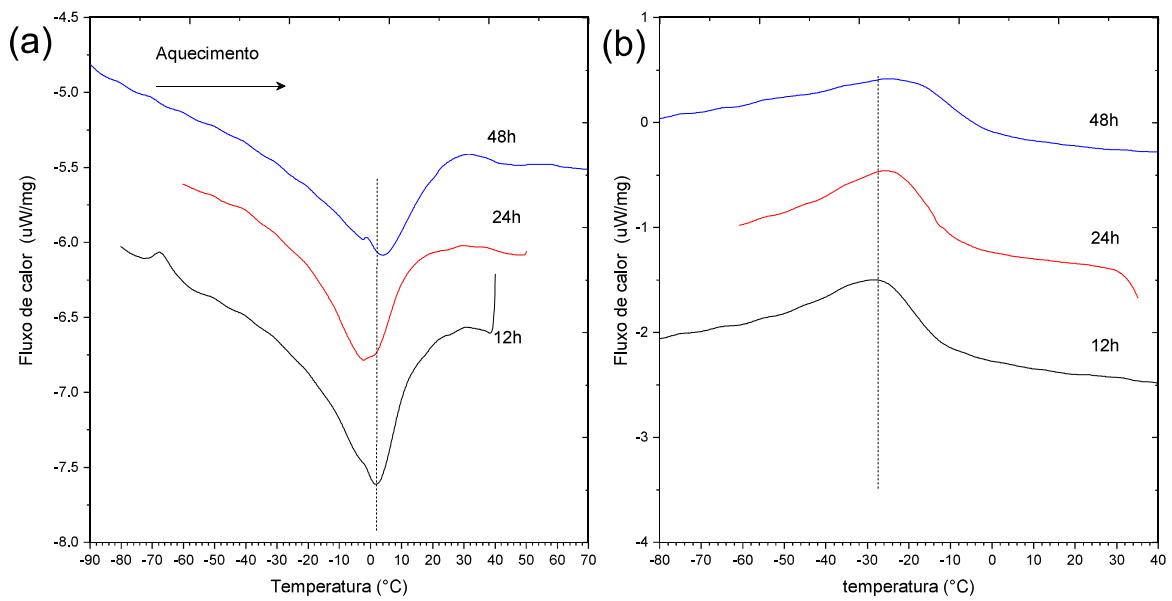


Figura 13 – DSC de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, e homogeneizada por 12, 24 e 48 h.

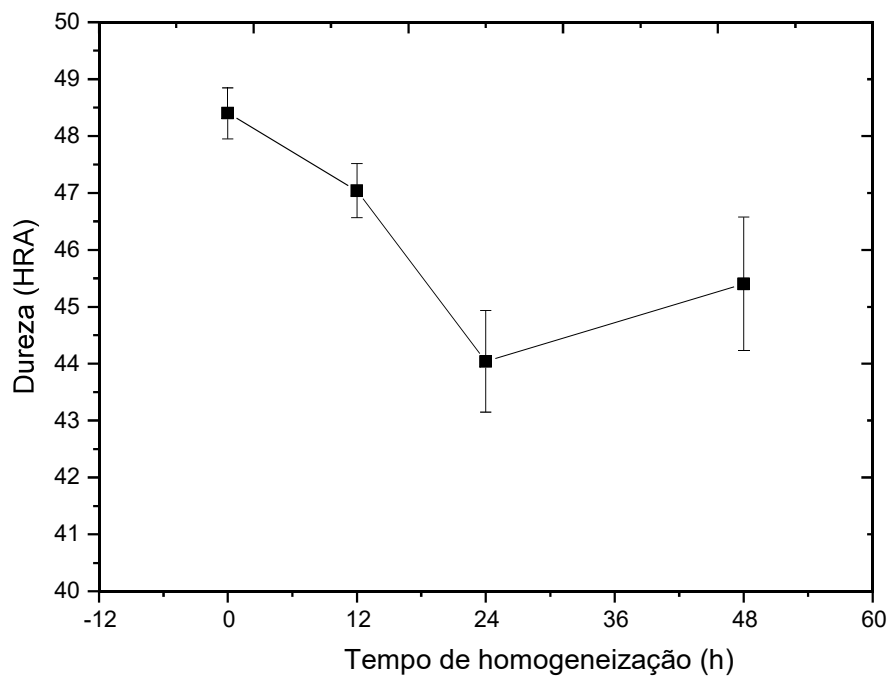


Figura 14 – Dureza HRA em função do tempo de homogeneização realizado a uma temperatura de 850 $^{\circ}\text{C}$ ao ar.

4.2 Processo de laminação a frio e a quente.

A liga possui uma alta fração volumétrica de fase α , fase dúctil, como mostradas nas Figuras 9,11,12. O processo de laminação foi realizado em duas condições, a quente (numa temperatura constante de 650 °C, e a temperatura ambiente. Na temperatura de 650 °C, a liga está dentro de uma região composta de fase $\alpha + \beta$, sendo que a fase β , nesta temperatura, possui uma estrutura tipo A2. Ou seja, ambas são dúcteis. Tanto na laminação a frio quanto a quente as ligas sofreram uma redução de altura de 82.5 %. As imagens da Figuras 15 (a,b) e Figura 15 (c) mostram a microestrutura das ligas laminadas a quente e a frio, respectivamente, depois de serem homogeneizadas a 850 °C durante 24 h. As imagens foram obtidas depois de sofrerem um tratamento de solubilização a 850 °C, seguido de tempera em água gelada.

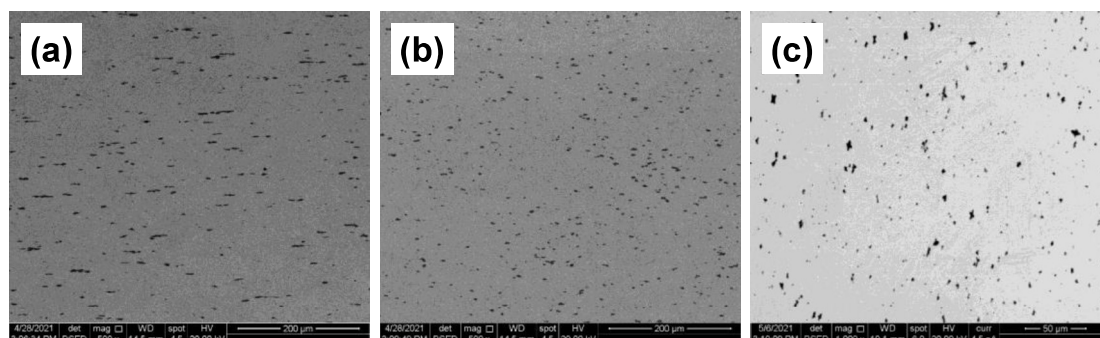


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CuAl}_{17}\text{Mn}_9$ contendo 2.0 at% de cromo, e laminada a quente: (a) paralela à direção de laminação e (b) perpendicular a direção de laminação. (c) laminada a frio, perpendicular a direção de laminação.

Observa-se uma microestrutura muito homogênea com partículas de (Cr,Mn) muito pequenas, 5μm, e bem distribuídas. Aparentemente as partículas ricas em Cr são levemente menores nas ligas laminadas a frio. Em ambas condições de laminação não são observadas diferenças substanciais. Aparentemente as partículas ricas em Cr são levemente menores nas ligas laminadas a frio.

4.3 Efeito da laminação nas temperaturas de transformação.

O efeito do processo de laminação nas temperaturas de transformação destas ligas está mostrado na [Figura 16](#). As ligas laminadas a quente, possuem uma microestrutura muito mais homogênea e livre de segregações. As suas temperaturas são levemente deslocadas para valores mais baixos, um deslocamento da ordem de 25 °C em todas as temperaturas M_f , M_s , A_s e A_f . Quando comparado com a liga laminada a quente as temperaturas de transformação laminadas a frio tem suas temperaturas de transformação deslocadas para valores maiores. Sendo, semelhantes à das ligas no estado bruto de fusão.

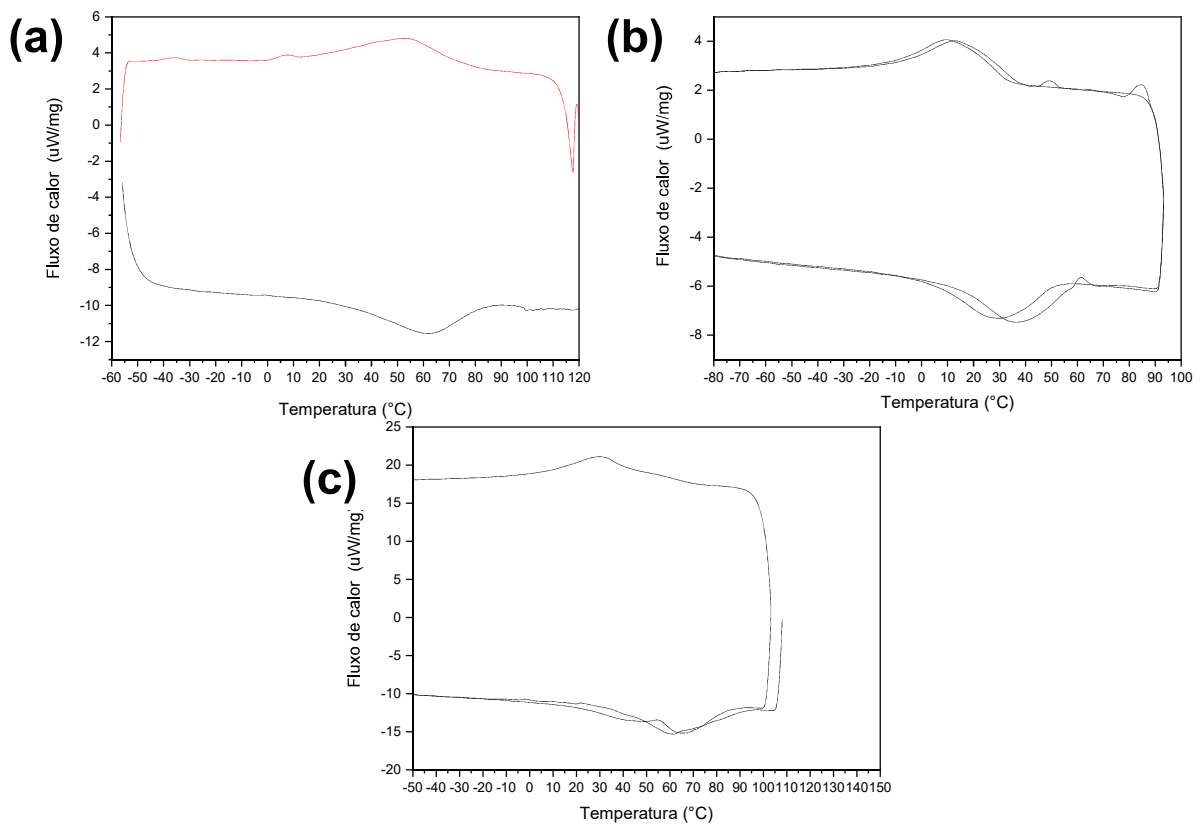


Figura 16 – DSC de $CuAl_{17}Mn_9$ contendo 2.0 at% de cromo homogeneizada por 24 h. (a) sem laminação e temperada a 850 $^{\circ}C$ em água gelada; (b) laminada a 650 $^{\circ}C$ e temperada a 850 $^{\circ}C$ em água gelada; (c) laminada a frio e temperada a 850 $^{\circ}C$.

A Figura 17 abaixo mostram as curvas de carregamento e descarregamento realizado em ensaios de tração, para as duas condições de laminação, a quente e a frio respectivamente. Estas ligas possuem uma alta concentração de uma fase alfa, rica em Cu, a qual não apresenta o efeito superelástico, gerado pela indução da martensita. O valor total da recuperação pode ser melhor visualizado no primeiro ciclo como mostra Figura 17 (c). Neste caso, aplicou-se uma deformação total de 5 %, e a liga retornou até 3.2 % no descarregamento, ou seja, obteve-se uma recuperação de 1.8 %. Porém, ocorreu uma deformação não recuperável a qual é atribuído a deformação não reversível da fase α , ou seja, neste sistema composto por uma microestrutura duplex de fase α/β , a parte recuperável da fase β , e a remanescente é da fase α . Salientamos que é um valor bastante razoável dado que a microestrutura é formada por uma grande parcela de fase α .

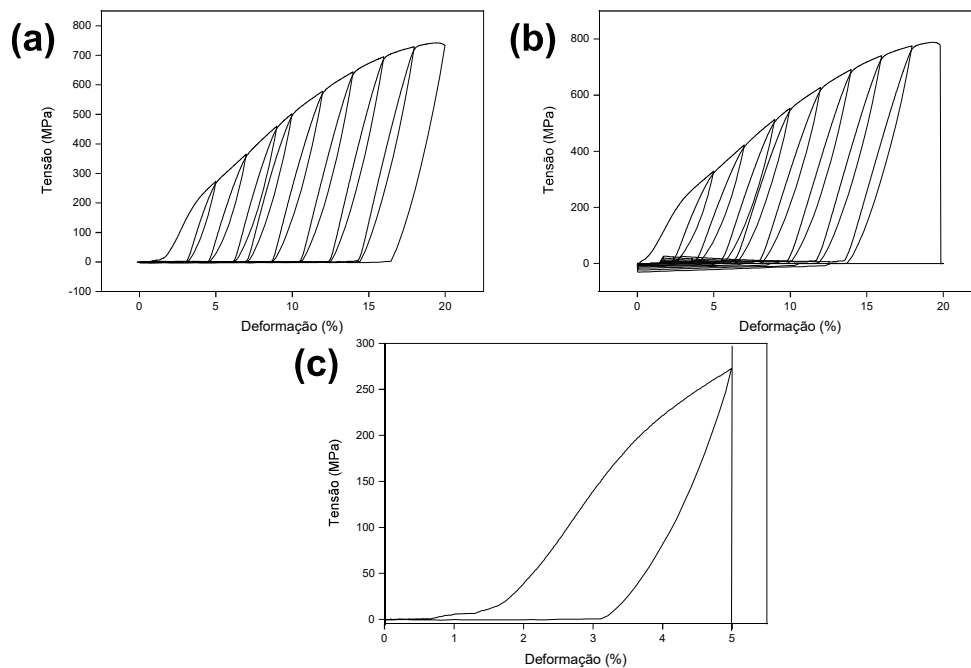


Figura 17 – Curvas de tensão versus deformação de CuAl₁₇Mn₉ contendo 2.0 at% de cromo. (a, c) ciclado a 650 °C; (b) ciclado a 90 °C e laminado a frio.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi processado uma liga CuAlMn contendo 2.0 at% de cromo, em duas condições distintas: (I) laminação a frio na temperatura ambiente, (II) e outra a 650 °C, dentro da região $\alpha + \beta$. Foi também investigado o efeito do tempo de homogeneização na dureza e nas temperaturas de transformações da liga. As principais conclusões podem ser enumeradas a seguir.

1. O tempo do tratamento de homogeneização não provoca alterações nas temperaturas de transformação da liga, e sua influência é mais pronunciada nos valores de dureza. A liga homogeneizada durante 24h, apresentou menor valor de dureza HRA. Sendo, portanto, este tempo mais adequado para realização dos tratamentos de homogeneização das ligas. Não se observou um crescimento de grão das fases presentes.
2. A adição de 2.0 at% de cromo, promove a formação partículas ricas em Cr contendo uma menor quantidade de Mn. Possuem uma estrutura cubica de corpo centrado.
3. As ligas laminadas a frio têm suas temperaturas de transformação deslocadas para valores superiores, quando comparadas com as ligas laminadas a frio.
4. As curvas de carregamento e descarregamento feitas em ensaios de tração mostram que ocorre uma deformação permanente não recuperável atribuída a presença da fase α . A liga apresentou uma superelasticidade da ordem de 2 %, quando uma deformação total de 5 % é aplicada.

REFERÊNCIAS:

- [1] W.J. Buehler, F.E. Wang, A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Eng.* 1 (1968) 105–120. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0029-8018\(68\)90019-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0029-8018(68)90019-X).
- [2] M.H. Wu, L.M. Schetky, Industrial Applications for shape memory alloys, *Proc. Int. Conf. Shape Mem. Superelastic Technologies*. 182 (2000) 171–182.
- [3] L. Fumagalli, F. Butera, A. Coda, SmartFlex® NiTi wires for shape memory actuators, *J. Mater. Eng. Perform.* 18 (2009) 691–695. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9407-9>.
- [4] L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang, Stimulus-responsive shape memory materials: A review, *Mater. Des.* 33 (2012) 577–640. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.065>.
- [5] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Mater. Des.* 56 (2014) 1078–1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>.
- [6] O. K., C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, 1998. <https://doi.org/052144487X>.
- [7] S. Yang, F. Zhang, J. Wu, Y. Lu, Z. Shi, C. Wang, X. Liu, Superelasticity and shape memory effect in Cu–Al–Mn–V shape memory alloys, *Mater. Des.* 115 (2017) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.035>.
- [8] D.C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys: modeling and engineering applications*, 2008. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-47685-8>.
- [9] U.S. Mallik, V. Sampath, Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu-Al-Mn shape memory alloys, *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.254>.
- [10] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 273–275 (1999) 375–379. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00301-9](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00301-9).
- [11] Y. Sutou, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications, *Mater. Sci. Eng. A.* 378 (2004) 278–282. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.048>.
- [12] J. li Liu, H. you Huang, J. xin Xie, Effects of aging treatment on the

- microstructure and superelasticity of columnar-grained Cu₇₁Al₁₈Mn₁₁ shape memory alloy, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 1157–1166.
<https://doi.org/10.1007/s12613-016-1335-8>.
- [13] C. LExcellent, *Shape-memory Alloys Handbook*, 2013.
- [14] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, N. Ono, Enhancement of superelasticity in Cu-Al-Mn-Ni shape-memory alloys by texture control, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 33 (2002) 2817–2824.
<https://doi.org/10.1007/s11661-002-0267-2>.
- [15] N. Babacan, S. Pauly, T. Gustmann, Laser powder bed fusion of a superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy, *Mater. Des.* 203 (2021) 109625.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109625>.
- [16] L. Zhao, P.F. Willemse, J.H. Mulder, J. Beyer, W. Wei, Texture development and transformation strain of a cold-rolled Ti₅₀-Ni₄₅-Cu₅ alloy, *Scr. Mater.* 39 (1998) 1317–1323. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00291-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00291-7).
- [17] Y.C. Shu, K. Bhattacharya, The influence of texture on the shape-memory effect in polycrystals, *Acta Mater.* 46 (1998) 5457–5473.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00184-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00184-0).
- [18] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 896–901. <https://doi.org/10.1179/174328408X302567>.
- [19] R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida, Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 27 (1996) 2187–2195. <https://doi.org/10.1007/BF02651873>.
- [20] S. Yang, J. Zhang, M. Chi, M. Yang, C. Wang, X. Liu, Excellent superelasticity of Cu-Al-Mn-Cr shape memory single crystal obtained only through annealing cast polycrystalline alloy, *Scr. Mater.* 165 (2019) 20–24.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.02.011>.
- [21] T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida, R. Kainuma, Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment, *Science* (80-.). 341 (2013) 1500–1502. <https://doi.org/10.1126/science.1238017>.
- [22] T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, Ultra-large single crystals by abnormal grain growth, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-00383-0>.