



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, MICROESTRUTURA E
MICRODUREZA DE UMA LIGA CuAlNi PRODUZIDA COM ALUMÍNIO
RECICLADO

ÍTALO JÚNIO ALMEIDA DA SILVA

JOÃO PESSOA

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, MICROESTRUTURA E
MICRODUREZA DE UMA LIGA CuAlNi PRODUZIDA COM ALUMÍNIO
RECICLADO

ÍTALO JÚNIO ALMEIDA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais, como requisito à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA

JOÃO PESSOA

2022

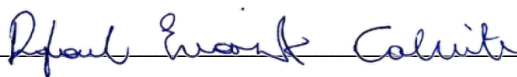
ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, MICROESTRUTURA E MICRODUREZA DE UMA LIGA CuAlNi PRODUZIDA COM ALUMÍNIO RECICLADO

Por

ÍTALO JÚNIO ALMEIDA DA SILVA

Dissertação aprovada em 12 de dezembro de 2022

Período letivo 2022.2



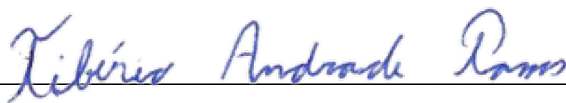
Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE - UFPB

(Examinador Externo)



Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO - UFPB

(Examinador Interno)



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS - UFPB

(Examinador Interno)



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB

(Orientador)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586e Silva, Ítalo Júnio Almeida da.

Estudo dos parâmetros termodinâmicos, microestrutura e microdureza de uma liga CuAlNi produzida com alumínio reciclado / Ítalo Júnio Almeida da Silva. - João Pessoa, 2022.

47 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Ligas CuAlNi. 3. Memória de forma. 4. Microdureza. 5. Parâmetros termodinâmicos. I. Oliveira, Danniel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

Dedico aos meus pais dona Maria de Lourdes e seu Itamar, pelo incentivo e apoio incondicional.

Dedico também à dona Maria José, minha avó (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo grande incentivo e suporte.

A minha irmã Ingrid e meu cunhado Luiz pelo apoio e conselho

Aos meus amigos Jhonanthy e sua esposa Poliana pelo apoio.

Aos meus primos e demais amigos.

Aos meu orientando, Prof. Dr. Danniel Ferreira pela competência e dedicação ao ofício do ensino.

Aos demais professores do curso de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais.

Ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de matérias pelo espaço para realização da pesquisa.

Ao Capes pelo apoio financeiro.

A todos os demais que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS, MICROESTRUTURA E MICRODUREZA DE UMA LIGA CuAlNi PRODUZIDA COM ALUMÍNIO RECICLADO

RESUMO

Atualmente o uso de materiais com características peculiares têm ganhado seu espaço nas pesquisas e indústria. As ligas com memória de forma são consideradas um material inteligente por causa da sua capacidade de recuperação de forma e superelasticidade apenas aplicando uma força ou estresse térmico pré-determinados. Neste trabalho foram produzidas duas ligas de Cu-13Al-3Ni(%peso): a primeira com alumínio puro e a segunda com alumínio reciclado. Para ambas as amostras, foram realizados estudos termodinâmicos, microestrutura e ensaios microdureza com o objetivo de avaliar a influência, investigar o efeito e avaliar os parâmetros termodinâmicos do Al reciclado na liga de Cu-13Al-3Ni. Com isso, podemos concluir que os resultados demonstrados no estudo se apresentaram de maneira satisfatória e demonstraram a viabilidade da utilização de matérias obtidas por meio de reciclagem tornado assim um meio econômico de fabricação.

Palavras-chaves: Reciclagem; Ligas CuAlNi; Memória de forma; Microdureza; Parâmetros termodinâmicos.

STUDY OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS, MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF A CuAlNi ALLOY PRODUCED WITH RECYCLED ALUMINUM

ABSTRACT

Currently, the use of materials with peculiar characteristics has been gaining its space in research and industry. Shape memory alloys are considered a smart material because of their ability to recover shape and superelasticity just by applying a predetermined force or thermal stress. In this work, two Cu-13Al-3Ni(%wt) alloys were produced: the first with pure aluminum and the second with recycled aluminum. Thermodynamic, microstructure and microhardness test studies were carried out in both samples in order to evaluate the influence, investigate the effect and evaluate the thermodynamic parameters of recycled Al in the Cu-13Al-3Ni alloy. Therefore, we can conclude that the results demonstrated in the study presented satisfactory and demonstrated the viability of the use of materials obtained through recycling, thus becoming an economical means of manufacturing.

Keywords: Recycling; CuAlNi alloys; Shape memory; Microhardness; Thermodynamic parameters.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	3
Banca Examinadora	3
CAPÍTULO I	14
1. INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS GERAIS	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
CAPÍTULO II	17
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (SMA)	17
2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA DE ALTA TEMPERATURA	18
2.3 PRINCIPAIS LIGAS	19
2.3.1 LIGAS À BASE DE COBRE.....	19
2.3.2 LIGAS À BASE DE NÍQUEL	20
2.3.3 LIGAS À BASE DE FERRO	20
2.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS E SUAS APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.....	21
2.5 ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGAS NAS SMA's	22
2.6 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E OBTENÇÃO DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA	22
CAPÍTULO III.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 ELABORAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS	24
3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)	25
3.3 MICROSCOPIA ÓTICA.....	25
3.4 DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DAS LIGAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.	25
3.5 MICRODUREZA VICKERS	26

CAPÍTULO IV.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 RESULTADOS DRX.....	27
Fonte: Autor (2022)	28
4.2 RESULTADOS MICROSCOPIA ÓTICA	28
4.3 RESULTADOS EDS/MEV	29
4.4 RESULTADOS DSC.....	31
4.5 RESULTADOS DA MICRODUREZA	36
CAPÍTULO V	38
5. CONCLUSÕES	38
CAPÍTULO VI.....	39
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento típico de uma liga com memória de forma.....	15
Figura 2 - Forno de indução com atmosfera controlada.	21
Figura 3 - Resultados do DRX para as ligas CuAl _P Ni e CuAl _R Ni.....	25
Figura 4 - Microestrutura das ligas com ataque químico por cloreto férrico: a) CuAl _P Ni e b) CuAl _R Ni.	26
Figura 5 - Micrografia obtida por MEV para liga a) CuAl _P Ni e b) CuAl _R Ni, onde se indicam regiões de análise pontual por EDS.	27
Figura 6 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na liga CuAl _P Ni.	27
Figura 7 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na liga CuAl _R Ni.....	27
Figura 8 - Mudança de entalpia das transformações de fases direta e reversa para as ligas CuAl _P Ni e CuAl _R Ni.	32
Figura 9 - Mudança de entropia das transformações de fases direta e reversa para as ligas CuAl _P Ni e CuAl _R Ni.	32
Figura 10 - Mudança de energia livre de Gibbs e de energia elástica da transformação reversa para as ligas CuAl _P Ni e CuAl _R Ni.	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Termograma para as ligas CuAl _P Ni e CuAl _R Ni.	29
Gráfico 2 - Microdureza Vickers para as ligas CuAl _R Ni e CuAl _P Ni, em função da carga de indentação.	34

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

γ – Gama

μm – Micro

s - Segundos

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - Graus Celsius por minutos

$\varnothing$ - Diâmetro

mm - Milímetros

mg - Miligramas

kgf - Quilogramas força

g - Gramas

SE - Superelasticidade

SME - Efeito de memória de forma

HTSMA - High Temperature Shape Memory Alloy

As - Austenita inicial

Af - Austenita final

Ms - Martensita inicial

Mf - Martensita final

T0 - Temperatura de equilíbrio

ΔH - Variação de entalpia

ΔG - Energia livre de Gibbs

SLS - Selective laser sintering

DRX – Difractometria de raio-x

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Cu - Cobre

Al – Alumínio

Hf – Háfnio

Re – Rênio

Fe – Ferro

Gd – Gadolínio

Si - silício

CuAl - Liga Cobre/Alumínio

FeMn - Liga de Ferro/Manganês

CuZn - Liga de Cobre/Zinco

TiAlV - Liga de Titânio/Alumínio/Vanádio

CuAlNiTi - Liga de cobre/Alumínio/Níquel/Titânio

CuAlNiTiRe - Liga Cobre/Alumínio/Níquel/Titânio/Rênio

CuAl_RNi – Liga de Cobre/Alumínio/Níquel produzida com alumínio reciclado

CuAl_PNi - Liga de Cobre/Alumínio/Níquel produzida com alumínio puro

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Ligas com memória de forma (SMA), são materiais metálicos que apresentam a capacidade de retornar sua forma original, após sofrer uma deformação pseudoplástica, mediante um estímulo térmico (efeito memória de forma) e/ou pela liberação do esforço mecânico (superelasticidade), por meio da transformação de fase, entre martensita e austenita. Essa característica peculiar é causada pela ausência de difusão e transformação martensítica reversível, que acontece entre a transição da fase de austenita de alta temperatura e a fase de martensita metaestável obtida em baixa temperatura (ZHAO et al., 2020). Durante os últimos anos, as ligas de memória de forma de alta temperatura têm ganhado espaço nas pesquisas, com o avanço da tecnologia e a demanda do setor industrial foi necessário criação de ligas com as quais se possa trabalhar em uma determinada faixa de temperatura sem perder suas principais propriedades de superelasticidade e memória de forma (LÓPEZ-FERREÑO et al., 2020).

Diferentes sistemas de ligas metálicas apresentam as propriedades de recuperação de forma, dentre estes, as ligas de NiTi são as mais famosas e facilmente encontradas na literatura, possuem excelente propriedades, porém com um custo de processamento bastante elevado (SAMAL et al., 2021; MAZZER et. al., 2022). No entanto, as ligas a base de Cu vêm sendo bastante exploradas nos últimos anos, principalmente por possuírem um custo de processamento menor e, por apresentarem excelentes propriedades funcionais que, são semelhantes as exibidas pelas ligas NiTi (SUTOU et. al., 2004; DASGUPTA, 2014; MAZZER et. al., 2022). Em particular, as ligas CuAlNi têm sido selecionadas como materiais de alto potencial para aplicações em altas temperaturas pois, essas ligas apresentam alta estabilidade térmica a uma temperatura acima de 100 °C (PELTIER et. al., 2021).

As temperaturas de transformação de fases martensíticas e o tipo de martensita induzida termicamente nas ligas CuAlNi são fortemente dependentes dos teores de Al e Ni (RECARTE et. al., 2002; LÓPEZ-FERREÑO et. al., 2020). É bem estabelecido que ligas com teor de Al entre 11 e 13% em peso, prevalece a martensita β'_1 , tendo uma estrutura monoclinica 18R. Por outro

lado, um teor de Al acima de 13% em peso, prevalece a martensita ortorrômbico tipo γ'_1 (2H) (AL-HUMAIRI, 2019; SEIFOLLAHZADEH et. al., 2022). Considerando que o elemento alumínio é o segundo elemento com maior proporção em peso nas ligas CuAlNi e, que a obtenção deste elemento a partir da reciclagem de componentes automotivos, como latas de bebidas usadas e ligas forjadas está crescendo devido a questões econômicas e seus efeitos positivos na economia de energia e nas tendências ambientais (VELASCO & NINO, 2011).

Reciclagem é a técnica atual para diminuição dos danos ao meio ambiente, pois a grande maioria dos materiais tem capacidade de serem reciclados sem perder suas propriedades químicas e físicas. A reciclagem tem objetivos a diminuição de gases na camada de ozônio, a diminuição da quantidade de materiais dispensados de forma inadequada e preservação de reservas de minérios por muito mais tempo (CHANG et al., 2019). Com aparição de novas ligas de alumínio, esse material tem ganhado destaque na sociedade atual, por causa da sua boa resistência com baixa densidade, tornando-se aplicável em diversas áreas, como: automobilística e principalmente na aeroespacial (YANG et al., 2022).

Neste sentido, o presente trabalho realizou uma investigação sistemática da influência do alumínio reciclado, obtido a partir da reciclagem de latas de bebidas usadas, na microestrutura, temperaturas de transformação de fase, parâmetros termodinâmicos e na microdureza de uma liga CuAlNi com memória de forma de alta temperatura.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo a fabricação de duas ligas de CuAlNi com memória de forma, uma com a utilização de alumínio puro e a outra com alumínio reciclado, analisar suas propriedades através de ensaios e demonstrar a viabilidade de fabricação de ligas que foram obtidas por meio de materiais reciclados.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do Al reciclado na microestrutura e na microdureza da liga CuAlNi.
- Investigar o efeito do Al reciclado nas temperaturas de transição da liga CuAlNi.

- Avaliar a influência do Al reciclado nos parâmetros termodinâmicos da transformação martensítica da liga CuAlNi.

CAPÍTULO II

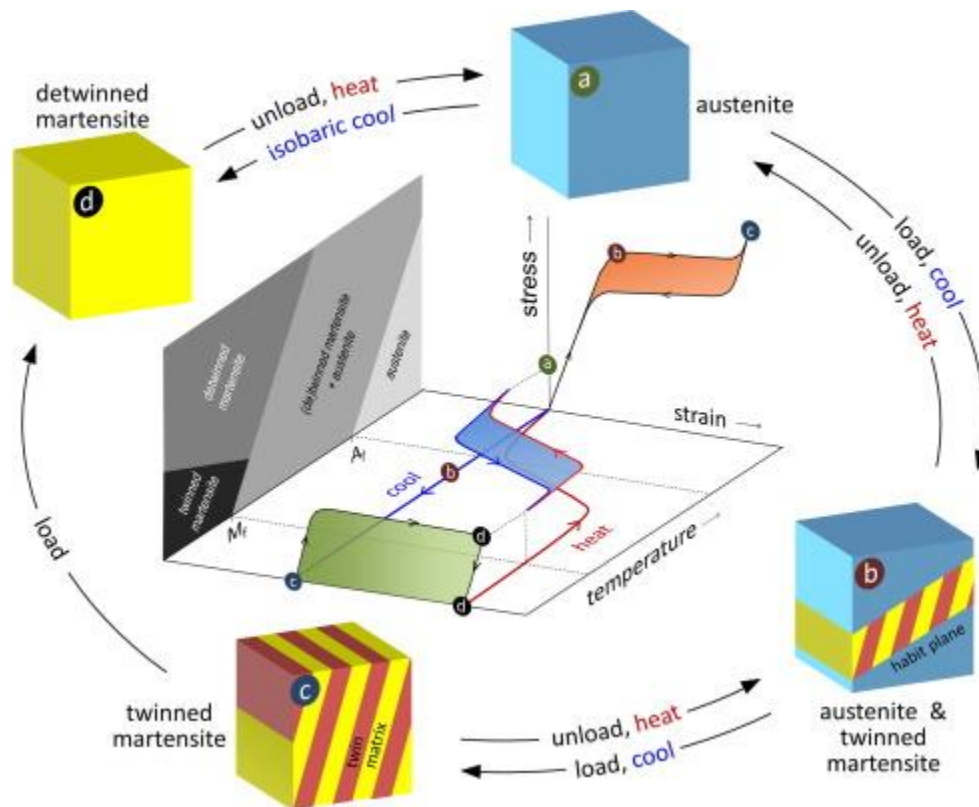
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (SMA)

As ligas com memória de forma ou do termo em inglês “*Shape memory alloy*” (SMA), são considerados materiais inteligentes por causa das suas propriedades bastante peculiares, como sua incrível capacidade de retornar sua forma original, logo após sofrer uma deformação, por meio da transição de duas fases: a martensita e a austenita (WANG; HUANG, 2017). Foram descobertas uma quantidade de ligas consideráveis que apresentam esses efeitos, as mais conhecidas são: NiTi (Nitinol), as ligas à base de cobre e as ligas à base de ferro. Após a fabricação das ligas é necessário um tratamento térmico apropriado para que ocorra uma “memorização” de sua forma/tamanho, com aplicação de uma determinada carga para que ocorra sua deformação, acontece uma pequena recuperação ao seu tamanho/forma original logo após a retirada da carga e para sua completa recuperação é necessário um aquecimento até sua temperatura crítica. Essas propriedades são chamadas de superelasticidade (SE) e efeito de memória de forma (SME) (LAI *et al.*, 2018).

As ligas com memória de forma apresentam duas fases (martensita e austenita) e suas propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade acontecem devido a uma transformação martensítica termoelástica. De acordo com CHOWDHURY & SEHITOGLU (2017), O efeito de memória de forma refere-se a uma recuperação completa de deformações mecânicas inelásticas por meio de descarga, aquecimento e resfriamento. Em temperaturas abaixo de M_f , a martensita geminada inicial, quando deformada externamente, torna-se uma martensita totalmente desgeminada, que permanece assim após a descarga. Agora, aquecendo a martensita desgeminada descarregada acima de A_f o transformaria em um cristal austenítico, que pode então ser resfriado para recuperar a fase original de martensita geminada. No interior central da Figura 1, o caminho ao longo da curva verde-sombreada, as linhas vermelha e azul ($c \rightarrow d \rightarrow a \rightarrow c$) refere-se ao efeito de memória de forma.

Figura 1 - Comportamento típico de uma liga com memória de forma



Fonte: CHOWDHURY & SEHITOGLU (2017)

Uma característica importante das SMA's é a sua superelasticidade ou pseudoelasticidade, que significa a recuperação completa induzida por uma transformação direta logo após sofrer uma determinada tensão, quando essa tensão é removida, ocorre uma recuperação parcial para seu tamanho original (CHOWDHURY; SEHITOGLU, 2017). Além disso, as SMA's possuem biocompatibilidade e apresentam um bom desempenho mecânico, dessa forma, tem chamado bastante atenção para inúmeras áreas como, indústria automotiva, medicina, na fabricação de atuadores e sensores, defesa, aeronáutica e aeroespacial, naval, energia e comunicação entre outras.

2.2 LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA DE ALTA TEMPERATURA

A crescente demanda de materiais que possam trabalhar em níveis elevados de temperatura possibilitou um investimento maior em criações de novas ligas, essas novas ligas são denominadas como: ligas memória de forma de alta temperatura, do inglês *High*

Temperature Shape Memory Alloy (HTSMA) e, representam uma alternativa para um mercado específico. Com a possibilidade de trabalhar em temperaturas acima dos 100°C e manter suas principais propriedades, apresentam assim, uma nova categoria de estudo atraindo diversos pesquisadores em busca de melhorias, novos métodos de fabricação e diminuição de custo. (BALCI; AKPINAR, 2021). No geral, as HTSMA's apresentam propriedades similares as SMA's convencionais, entretanto, a transformação martensítica ocorre em temperaturas mais elevadas, possibilitando o uso em áreas mais específicas como: robótica, aeroespacial e a indústria automotiva. (PÉREZ-CERRATO *et al.*, 2021).

Novas ligas com essa propriedade têm recebido atenção nas pesquisas, mas as ligas à base de cobre têm ganhado mais destaque por causa de suas vantagens como seu baixo custo e facilidade de fabricação, criando uma demanda e possibilitando diversos trabalhos. Por outro lado, sua principal desvantagem está relacionada a baixa ductilidade e baixa tensão de recuperação se comparado as ligas NiTi. Desse modo, o acréscimo de um novo elemento que possibilita a diminuição dessas características nada negativas. (MILHORATO; MAZZER, 2019).

2.3 PRINCIPAIS LIGAS

2.3.1 LIGAS À BASE DE COBRE

As ligas à base de cobre, são conhecidas pelo seu baixo custo, facilidade de fabricação e apresentam boas propriedades mecânicas, de modo que podem ser uma boa substituta para a liga de NiTi e possuem capacidade de trabalhar em temperaturas maiores. Existem inúmeras ligas, com diversas propriedades e características, sendo uma das principais as ligas CuAl, apresentam boa trabalhabilidade e excelente capacidade de amortecimento, que podem ser ajustadas com a adição de um novo elemento ou até mesmo um novo método de fabricação (LI *et al.*, 2020). Essas ligas possuem destaque em diversas áreas seja na fabricação de atuadores e amortecedores principalmente por causa do seu baixo custo de fabricação. Mas, apesar das características positivas, apresentam algumas desvantagens, por isso, parte do desenvolvimento dessas ligas tem como finalidade de melhoria com adições de novos elementos ou até mesmo métodos de fabricação e tratamentos térmicos. (ZHANG *et al.*, 2021).

2.3.2 LIGAS À BASE DE NÍQUEL

A principal liga à base de níquel é a NiTi, conhecida como “Nitinol”, é um material excelente para aplicações que exigem flexibilidade e movimentos cíclicos, ou seja, aplicações que apresentem esforços de fadiga. Estas ligas possuem um custo elevado de fabricação se comparado as outras ligas com memória de forma, além de uma boa biocompatibilidade em razão do acréscimo de titânio em sua composição (NARGATTI; AHANKARI, 2021). Por possuírem biocompatibilidade são bastante usadas na área médica para criação especificamente de implantes e próteses, tendo em vista que em condições fisiológicas ocorre a produção óxido de titânio que é altamente resistente a corrosão e não prejudica o corpo, ou seja, não apresente nenhuma reação ou rejeição do paciente (HOLMAN; KAVARANA; RAJAB, 2020). Apesar da biocompatibilidade ser uma característica de extrema importância, essas ligas são aplicadas em temperaturas elevadas, a pesquisa de Benafan, Bigelow e Garg (2021) apresenta uma liga de NiTi com a adição do elemento químico háfnio (Hf) e com um envelhecimento adequado, possibilitou o trabalho em temperaturas mais elevadas sem perder suas propriedades de efeito memória de forma e superelasticidade.

2.3.3 LIGAS À BASE DE FERRO

O desenvolvimento de ligas que apresentem boa resistência, baixo custo e facilidade de fabricação é um ponto importante para indústria. As ligas à base de ferro têm características interessantes, principalmente pelo seu custo baixo e propriedades mecânicas satisfatória, no entanto, apresentam baixo efeito de memória de forma se comparadas as outras ligas encontradas no mercado que podem ser melhoradas com adição de elementos de liga apropriado (ABUZOID; SEHITOGLU, 2019). Ligas de ferro são utilizadas para aplicações onde esforços mecânicos em temperatura ambiente é mais importante, são relativamente baratas e apresentam uma desordem na rede durante seu mecanismo de transformação, enquanto as outras liga, apresentam uma estrutura de rede ordenada pela transformação martensítica bidirecional. A liga FeMn possui excelentes características e dependendo do elemento de adição (silício, alumínio, cromo, entre outros) pode apresentar novas propriedades e assim, reforçar algum atributo indesejado (CHOWDHURY; CANADINC; SEHITOGLU, 2017).

2.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS E SUAS APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA.

Essa categoria de materiais apresenta diversas vantagens, que possibilitaram aplicações que outras ligas não possuem capacidade para executar, facilitado assim novos processos de fabricação, novas áreas de estudos e melhoria de processos. Porém também apresentam algumas desvantagens, por isso selecionar o material adequado para determinadas aplicações é de extrema importância. Por mais que as ligas de cobre tenham suas vantagens em comparação as demais, apresenta diversos problemas, fatura frágil, uma baixa resistência a fadiga e resistência mecânica inferior, por causa dos seus grãos serem mais grossos, por isso, refino de grãos e tratamentos térmicos específicos são importantes para desenvolver ligas cada vez mais resistentes e que possam suportar diversas exigências (BABACAN *et al.*, 2017).

O estudo realizado por Jiao *et al.* (2018) demonstra que o efeito do refino de grãos do inoculante CuZr e da precipitação durante o envelhecimento da fase inicial sobre a microestrutura e propriedades de uma liga de memória de forma CuAlMn, melhora a dureza e a propriedade de amortecimento em temperaturas elevadas de envelhecimento, mas por outro lado, com o aumento da temperatura diminui seu efeito de memória de forma.

As ligas NiTi são excelentes quando aplicadas em operações que possuem altas temperaturas e elevados ciclos de tensão mecânica, principalmente por manterem suas propriedades em comparação as demais ligas com memória de forma. Por isso, as ligas à base de níquel têm destaques em aplicações como, indústria aeroespacial, automobilística e sistemas onde necessitam conversão de energia. (ACAR *et al.*, 2019).

As ligas de NiTi, são bastante utilizadas na área médica, apresentam excelente biocompatibilidade e boa resistência, sendo aplicada na fabricação de instrumentos cirúrgico, implantes ortopédicos, materiais odontológicos e entre outros (LI *et al.*, 2019). Estudo realizado por Hamann *et al.* (2021), demonstra a utilização de liga NiTi com memória de forma para criação de parafusos para implantes, servindo de ancoragem de uma liga de Ti6Al4V, essa estrutura híbrida demonstra eficiência (com o efeito de memória de forma do nitinol e a biocompatibilidade da liga Ti6Al4V) trazendo conforto para o paciente evitando futuras intervenções para troca ou manutenção do aparelho.

2.5 ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGAS NAS SMA's

Devido à interação de múltiplos fatores e condições de processamento, é necessário analisar a dependência das temperaturas de transformação com a composição da liga, desta forma, é útil obter uma primeira aproximação precisa das faixas de temperatura de transformação em função da composição química ao projetar uma liga para sua melhoria, especialmente para o sistema multicomponente (PELTIER et al., 2021).

O estudo realizado por Young *et al.* (2018) demonstra adição de estanho na liga de NiTi, amplia sua temperatura de transformação, que é causado pelo ajuste dos elétrons na composição, possibilitando aplicações onde exigem baixas temperaturas.

A liga CuAlNi é bastante promissora em altas temperaturas, a pesquisa de Dalvand *et al.* (2019) utilizando essa liga propôs adição de Ti e Re e com o resultado demonstrou um refinamento de grão e melhoria em suas propriedades mecânica e melhoria em sua propriedade de efeito de memória de forma na liga que possui Re em sua composição com a conclusão promissora para uma nova liga de HTSMA.

2.6 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E OBTENÇÃO DAS LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA

O método mais comum e conhecido de fabricação das SMA, é a fundição que consiste no aquecimento dos elementos de liga até sua completa fusão em um forno e, logo em seguida é vazado em um molde até sua solidificação. Este método apresenta baixo custo de produção e, possibilita a fabricação de uma gama de ligas, de forma rápida e relativamente simples (GANGIL; SIDDIQUEE; MAHESHWARI, 2020)

A fabricação das ligas por meio de metalurgia do pó, onde a liga produzida por meio do pó metálico, que é aquecido sob uma determinada pressão para que possa possibilitar sua solidificação, apresenta uma alta precisão, porém é um método caro, por isso essa aplicação é feita apenas para pequenos componentes (DONOSO; WALCZAK; MOORE; RAMOS-GREZ, 2017). Elsayed *et al.* (2018) apresentam em sua pesquisa a fabricação de uma liga de CuAlNi, por meio de metalurgia do pó e resfriamento em água, mostrando que a liga apresenta transição entre as fases (martensita e austenita) e mantém suas propriedades de efeito de memória de forma e superelasticidade.

Outra forma de fabricação que tem sido explorada é a manufatura aditiva utilizando a técnica de Fusão seletiva a Laser (FSL) na fabricação de ligas com memória de forma, por mais que esse método seja atrativo por causa da sua rapidez, facilidade de fabricação, produção de peça com maior complexidade, ótima geometria e acabamento superficial, apresenta algumas desvantagens, pois as peças apresentam baixa ductilidade e baixa resistência a fatura por causa da formação de poros e trincas proveniente desse método de fabricação, por isso, é necessário algum tipo de tratamento térmico para diminuir essas dificuldades inerentes desse processo (XIONG *et al.*, 2019).

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ELABORAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DAS LIGAS

As ligas CuAlNi (produzida com alumínio reciclado) e CuAlNi (produzida com alumínio puro), com composição nominal Cu-13Al-3Ni (%peso), foram preparadas em um forno de indução com atmosfera controlada, como o mostrado na figura 2 e utilizou-se argônio como gás de proteção. Neste trabalho para liga CuAlNi (produzida com alumínio reciclado) usamos a nomenclatura CuAl_RNi e para CuAlNi (produzida com alumínio puro) foi usada a nomenclatura CuAl_PNi.

Figura 2 - Forno de indução com atmosfera controlada.



Fonte: Autor (2022)

Após o processo de fundição as ligas CuAlNi foram homogeneizadas a 850°C durante 12 horas em um forno do tipo mufla, modelo 0912 da JUNG sem controle de atmosfera. Posteriormente, ao processo de homogeneização dos lingotes, as amostras produzidas foram usinadas em uma máquina de corte STRUERS MINITOM com disco de diamante. As amostras foram temperadas, após uma solubilização em temperaturas de 850°C em água a 25°C para obtenção do efeito memória de forma.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)

Para a identificação das fases presentes em cada liga as amostras foram submetidas para análises em um difratômetro de raios-X, utilizando um difratômetro modelo SIEMENS D5000 operando com radiação Cu-K α , na faixa de 20°-90°, com passo de 0,02°, foi realizada para identificação de fase através do software High Score Plus.

3.3 MICROSCOPIA ÓTICA

A observação da morfologia das fases foi realizada a temperatura de 25°C com auxílio de um microscópio ótico Axiotech 30 da Carl Zeiss. As ligas foram previamente lixadas com lixas de granulometrias variando de 380 até 1200 gramas, em seguida foram polidas utilizando alumina com 1 e 0,3 μ m e atacadas quimicamente com uma solução aquosa de cloreto de ferro durante um intervalo 10 s.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE DAS LIGAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.

As temperaturas de transformação de fase austenita-martensita e da transformação reversa martensita-austenita foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura utilizando-se um equipamento DSC-60 da Shimadzu em taxas de aquecimento e refrigeração de 10°C/min. As amostras usadas no ensaio de DSC possuíam geometria cilíndrica com dimensões aproximadas de Ø5 x 1,6 mm e massa de aproximadamente 208 mg.

3.5 MICRODUREZA VICKERS

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers, quantificando assim a dureza das amostras analisadas, esse ensaio foi realizado através de um equipamento Shimadzu HMV MicroHardness Tester. Foram utilizadas carga de 0,025 kgf (25 g), 0,05 kgf (50 g) e 0,1 kgf (100 g), o tempo de carga foi 15s. Para cada amostra, foram realizadas um total de 10 indentações.

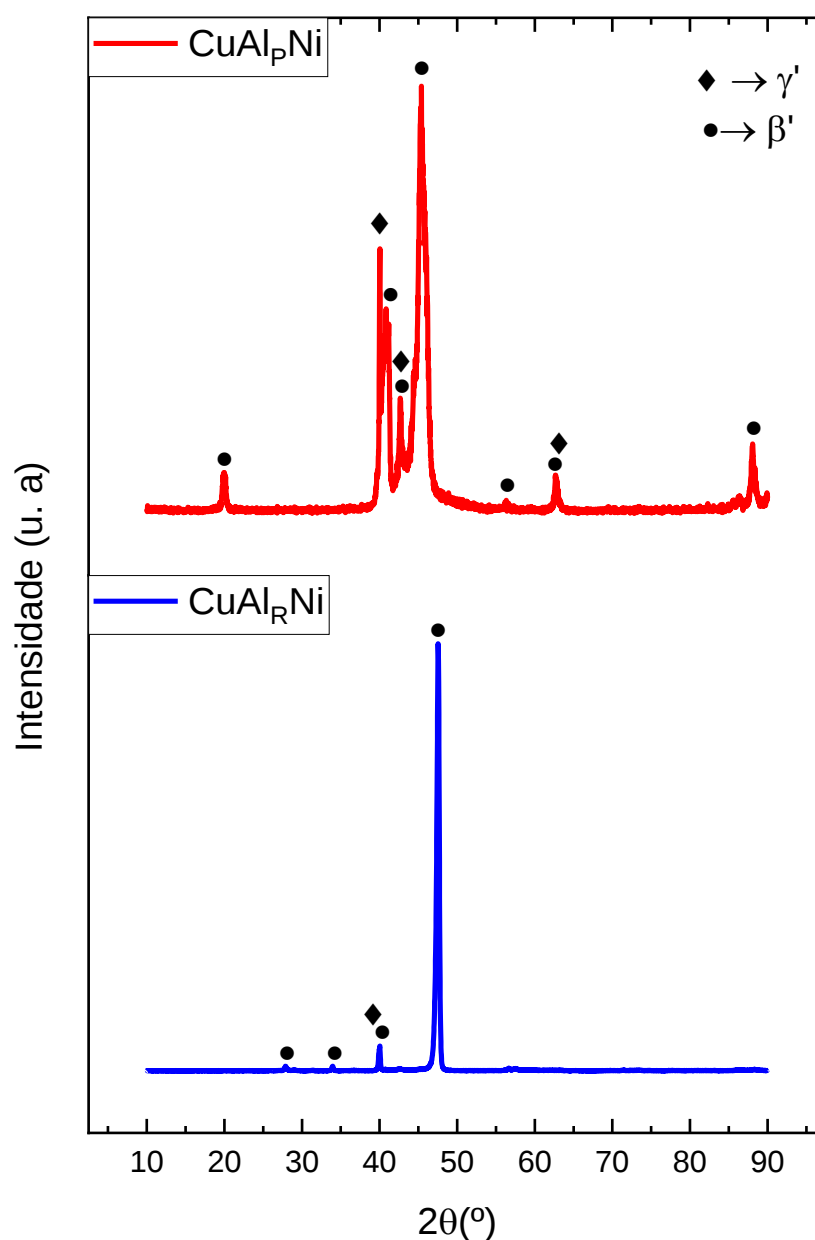
CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DRX

A Figura 3 mostra os resultados do DRX para as ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi . Os difratogramas foram indexados considerando os padrões para duas fases distintas. A primeira fase corresponde a uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pmm2 (ICSD - 150574), associado à fase martensita (β') 18R. A segunda é uma estrutura monoclinica de grupo espacial P112/m1 (ICSD - 57699) associada à fase martensita (γ') 2H. Além disso, foi observado, para liga CuAl_RNi , uma redução na amplitude dos picos da fase martensita 2H, indicando que o uso de alumínio reciclado para elaboração da liga CuAlNi levou a uma redução da quantidade relativa da fase martensita 2H. Este resultado pode ser atribuído a presença de Fe na liga CuAl_RNi . Conforme reportado por Zhang & Liu (2016) a adição de Fe e Gd reduz o tamanho de grão da liga CuAlNi e gera uma liga com uma estrutura martensítica monofásica 18R. Hu et. al. (2021) reportaram que o notável refinamento da fase austenita induzida por ultrassom também geraria mais contornos de grão, o que poderia aumentar a restrição de grão e restringir as discordâncias no interior do grão suprimindo a formação da martensita 2H enquanto a nucleação da martensita 18R. Esse refinamento do grão da fase austenita gera um crescimento cooperativo das martensitas 2H e 18R provocando uma variação do conteúdo relativo das fases martensíticas (HU et. al., 2021).

Figura 3 - Resultados do DRX para as ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi.



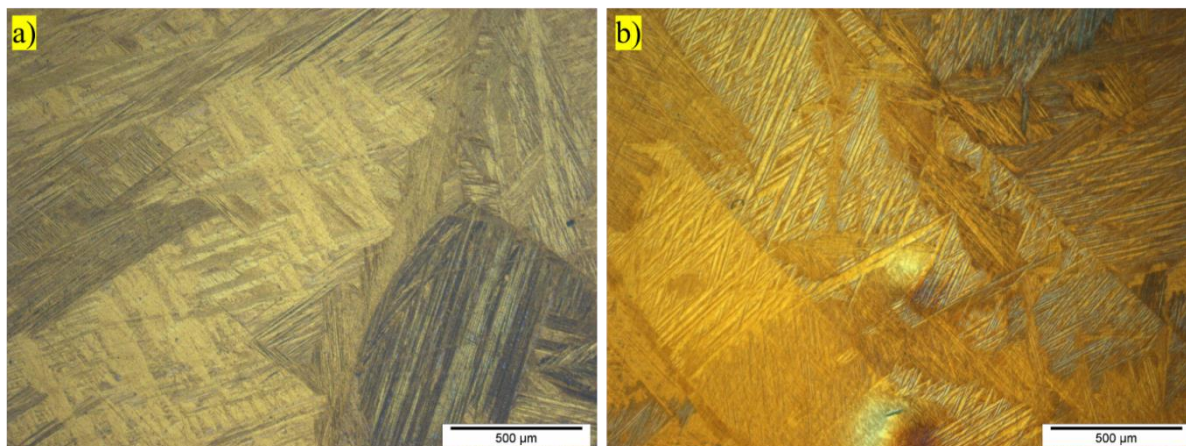
Fonte: Autor (2022)

4.2 RESULTADOS MICROSCOPIA ÓTICA

As Figuras 4 apresentam a microestrutura, obtida por microscopia ótica e com ataque químico, das ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi, a temperatura ambiente. Ambas as ligas apresentaram uma microestrutura composta pela mistura das martensitas 18R e 2H. Este resultado é consistente com o observado na análise de DRX. Além disso foi verificado que a liga CuAl_RNi

apresentou uma predominância da morfologia zig-zag auto-acomodante típica da martensita 18R (Sari & Kirindi, 2008).

Figura 4 - Microestrutura das ligas com ataque químico por cloreto férrico: a) CuAl_PNi e b) CuAl_RNi.



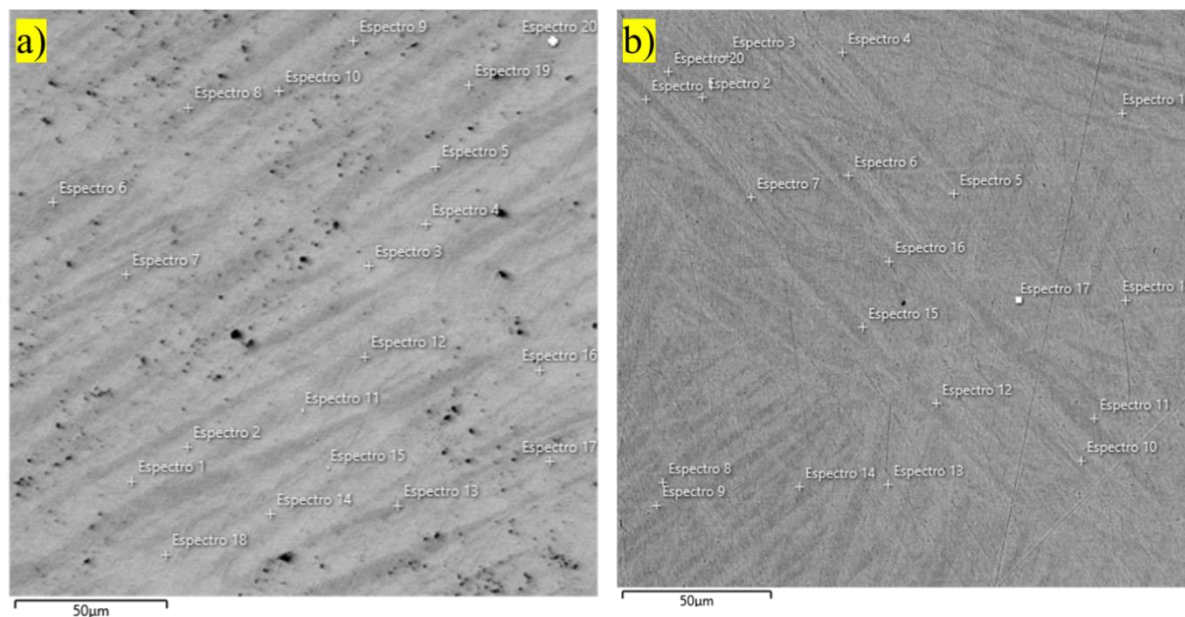
Fonte: Autor (2022)

4.3 RESULTADOS EDS/MEV

A Figura 5 apresenta uma micrografia por MEV, com indicações das regiões onde foi realizada análise química pontual por EDS, onde também foi possível observar a predominância da martensita 18R na liga CuAl_RNi, corroborando com os resultados da microscopia ótica e do DRX.

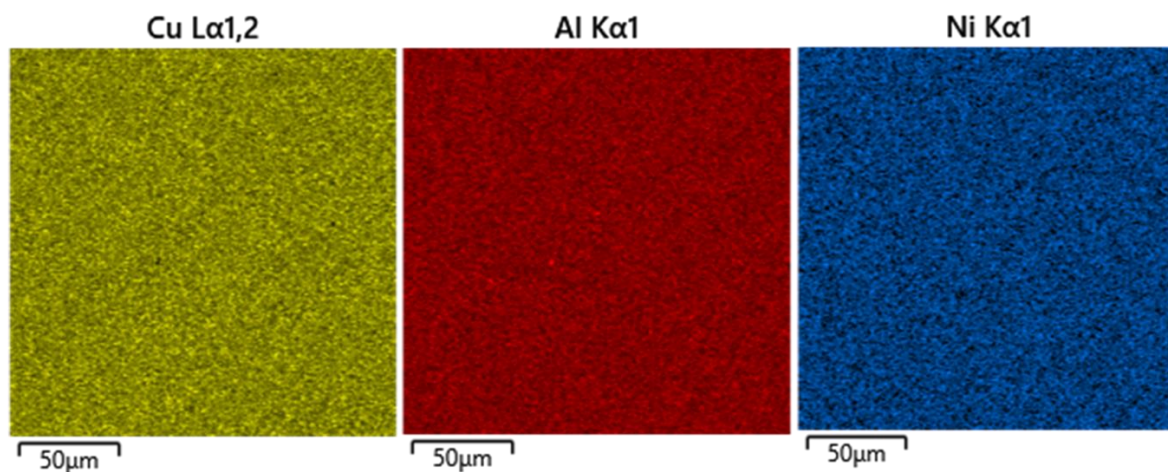
As Figuras 6 e 7 mostram os resultados da microanálise química realizada por EDS/MEV para as ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi, respectivamente e, apresentam os mapas em raios X característicos de Cu, Al e Ni. Os resultados quantitativos da análise química se encontram na Tabela 1. Foi observado para a liga CuAl_RNi a presença dos elementos Fe e Si em sua composição química, no entanto, estes elementos estão distribuídos de forma dispersa na matriz da liga. Foi verificado que os elementos Cu, Al e Ni apresentaram uma distribuição uniforme em ambas as ligas, o que indica uma boa homogeneidade da composição das ligas.

Figura 5 - Micrografia obtida por MEV para liga a) CuAl_PNi e b) CuAl_RNi, onde se indicam regiões de análise pontual por EDS.



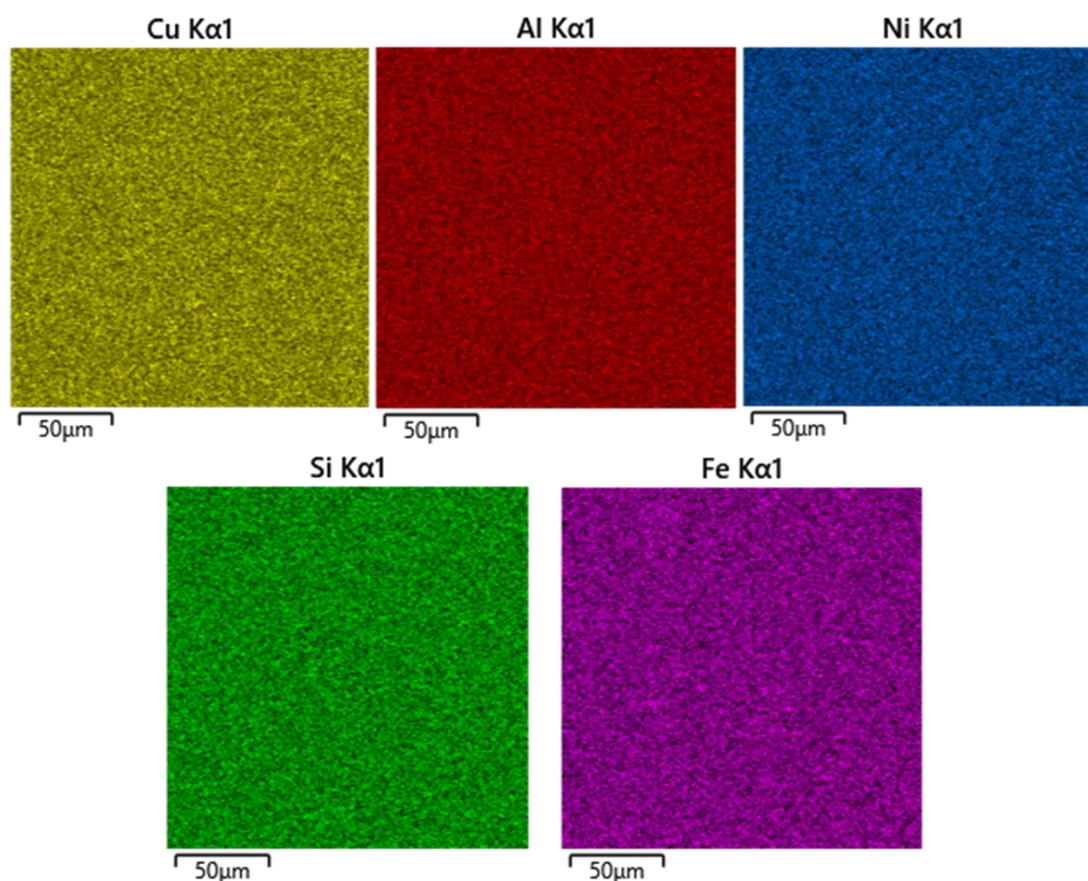
Fonte: Autor (2022)

Figura 6 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na liga CuAl_PNi.



Fonte: Autor (2022)

Figura 7 - Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na liga CuAl_RNi



Fonte: Autor (2022)

Tabela 1 - Composição química das ligas em estudo, percentual em peso, realizado por EDS em diferentes pontos.

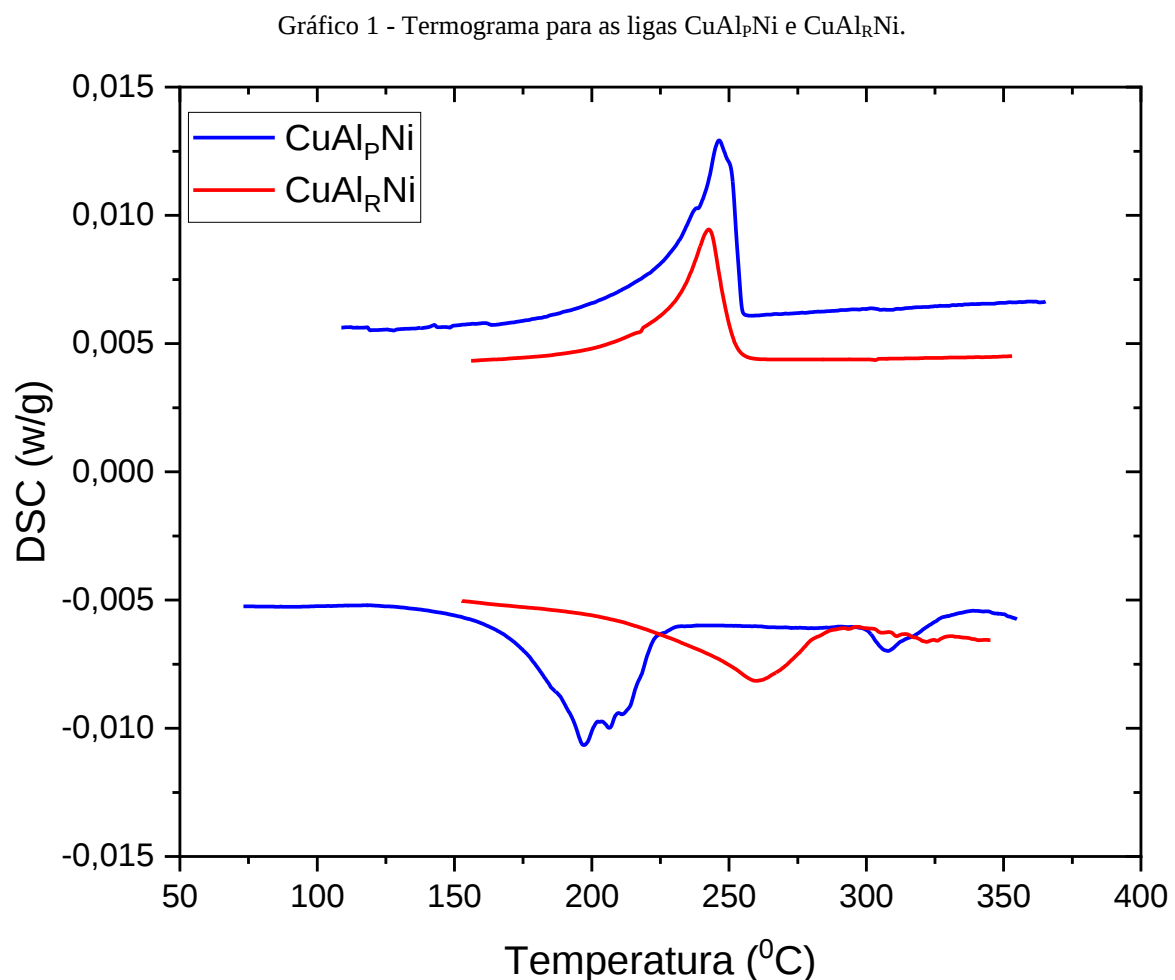
LIGA	COMPOSIÇÃO (% peso)				
	Cu	Al	Ni	Si	Fe
CuAl _P Ni	83,95±0,24	12,80±0,26	3,27±0,21	-----	-----
CuAl _R Ni	83,79±0,24	12,81±0,15	3,21±0,15	0,09±0,07	0,11±0,07

Fonte: Autor (2022)

4.4 RESULTADOS DSC

O gráfico 1 mostra os termogramas das ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi. Após análise da curva foi possível obter os respectivos pontos de início e fim das transformações de fases: A_i e A_f

que ocorrem durante o aquecimento, M_i e M_f durante a etapa de resfriamento das amostras que são apresentados na Tabela 2. Foi observado um deslocamento do pico da transformação da martensita em austenita, para a liga CuAl_RNi , para valores de temperatura superiores aos apresentados pela liga CuAl_PNi . Além disso foi obtido o valor de $T_0 = (M_s + A_f)/2$ que é a temperatura de equilíbrio representada pela temperatura onde a energia livre de Gibbs das transformações da austenita (A) $\leftrightarrow$ martensita (M) e da martensita (M) $\leftrightarrow$ austenita (A) são iguais a zero. Já na Tabela 3 apresentamos os valores das histereses térmicas para as duas ligas estudadas.



Fonte: Autor (2022)

Tabela 2 - Temperaturas de transformação das ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi.

	TEMPERATURAS (K)				
LIGA	M_i	M_f	A_i	A_f	T₀
CuAl_pNi	527,41	455,07	436,43	496,42	511,915
CuAl_RNi	526,42	485,75	481,86	557,57	541,995

Fonte: Autor (2022)

Tabela 3 - Histereses térmicas da transformação martensítica para as ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi.

	Histereses (K)			
LIGA	M_i - M_f	A_f - A_i	A_i - M_f	A_f - M_i
CuAlNi (Al puro)	72,34	59,99	-18,64	-30,99
CuAlNi (Al reciclado)	40,67	75,71	-3,89	31,15

Fonte: Autor (2022)

Os parâmetros termodinâmicos (entropia, energia livre de Gibbs e energia elástica) da transformação martensítica foram obtidos a partir dos valores das entalpias (ΔH) das transformações endotérmicas e exotérmicas, ou seja, da transformação martensítica direta e reversa, respectivamente, que foram determinados a partir da área dos picos endotérmicos e exotérmicos. As entropias das transformações de fases reversa e direta podem ser calculadas a partir da equação 1 (TATAR & YILDIRIM, 2017).

$$\Delta S_{A(M) \rightarrow M(A)} = \frac{\Delta H_{A(M) \rightarrow M(A)}}{T_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Outro parâmetro termodinâmico avaliado, no presente estudo, foi a força motriz para a retração dos domínios da fase martensita. Essa força pode ser obtida calculando a energia livre de Gibbs na temperatura inicial da transformação martensítica reversa (A_s), a partir da seguinte equação:

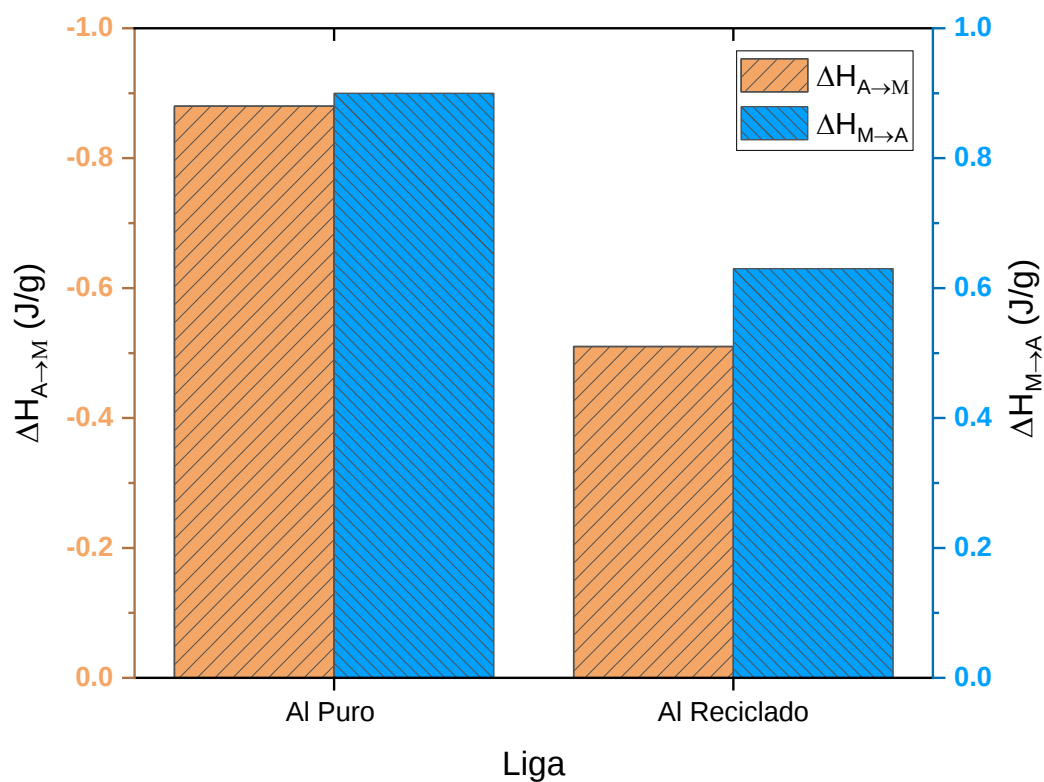
$$\Delta G_{M \rightarrow A}(A_s) = (A_s - T_0)\Delta S_{M \rightarrow A} \quad (\text{Equação 2})$$

Além disso, calculou-se a energia elástica, ΔG_e , que está relacionada as temperaturas A_s e A_f de acordo com a equação 3:

$$\Delta G_e = (A_f - A_s)\Delta S_{M \rightarrow A} \quad (\text{Equação 3})$$

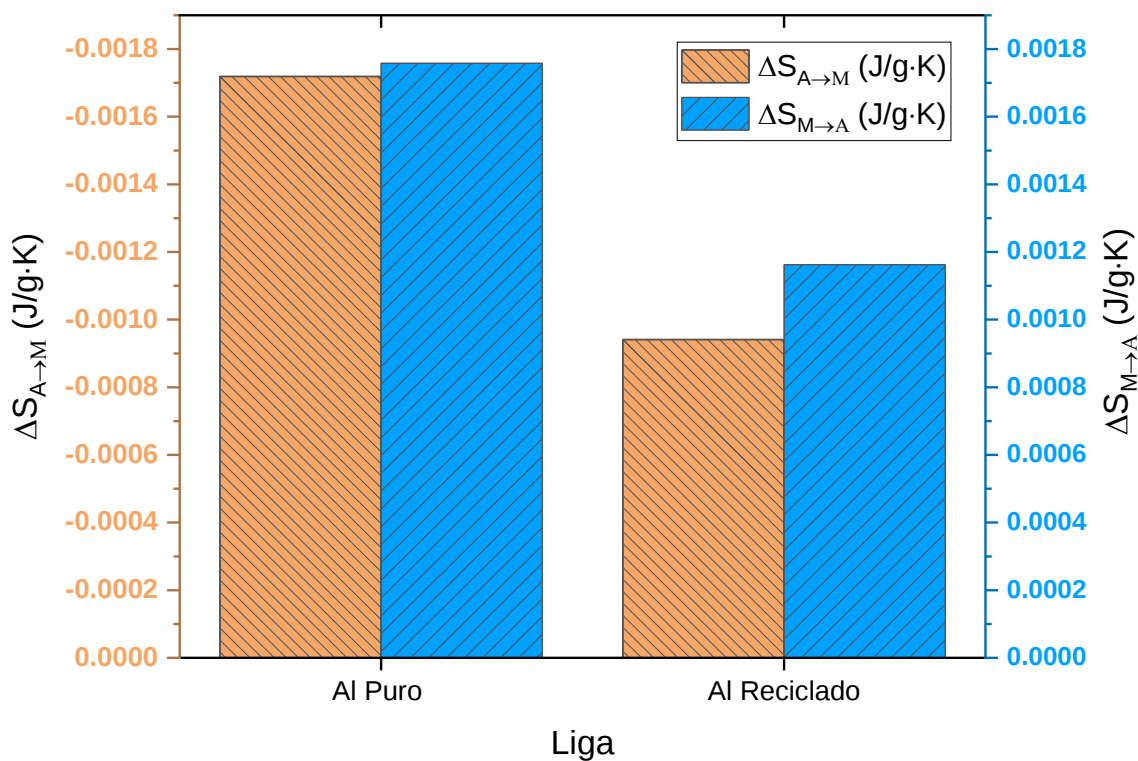
As Figuras 8 e 9 apresentam as variações de entalpia e entropia das transformações, para ligas estudadas no presente trabalho, respectivamente. A liga CuAl_PNi apresentou os maiores valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para as transformações direta e reversa. Este fato está relacionado ao acúmulo de energia de deformação elástica durante a transformação direta que ocorre na liga CuAl_PNi em função da interação/crescimento competitivo de diferentes variantes martensíticas, bem como, as interações usuais de fricção da interface móvel que ocorrem durante os ventos de nucleação e pinning-depinning (BEKE et. al., 2018). Os dados de DRX, microscopia ótica e MEV indicam que a liga CuAl_RNi apresenta um percentual menor da martensita 2H, em comparação a liga CuAl_PNi, o que reduz as interações/crescimento competitivo das variantes de martensita e consequentemente, minimizam desta forma o aumento de energia elástica durante a transformação martensítica. É bem estabelecido que a força motriz, $\Delta G_{A \rightarrow M}$, necessária para a nucleação da martensita 2H é maior que a da martensita 18R (RECARTE et. al., 2002). Este fato explica o maior valor de $\Delta G_{M \rightarrow A}$ apresentado pela liga CuAl_PNi pois, ela apresenta uma fração relativa da martensita 2H maior que a apresentada pela liga CuAl_RNi.

Figura 8 - Mudança de entalpia das transformações de fases direta e reversa para as ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi.



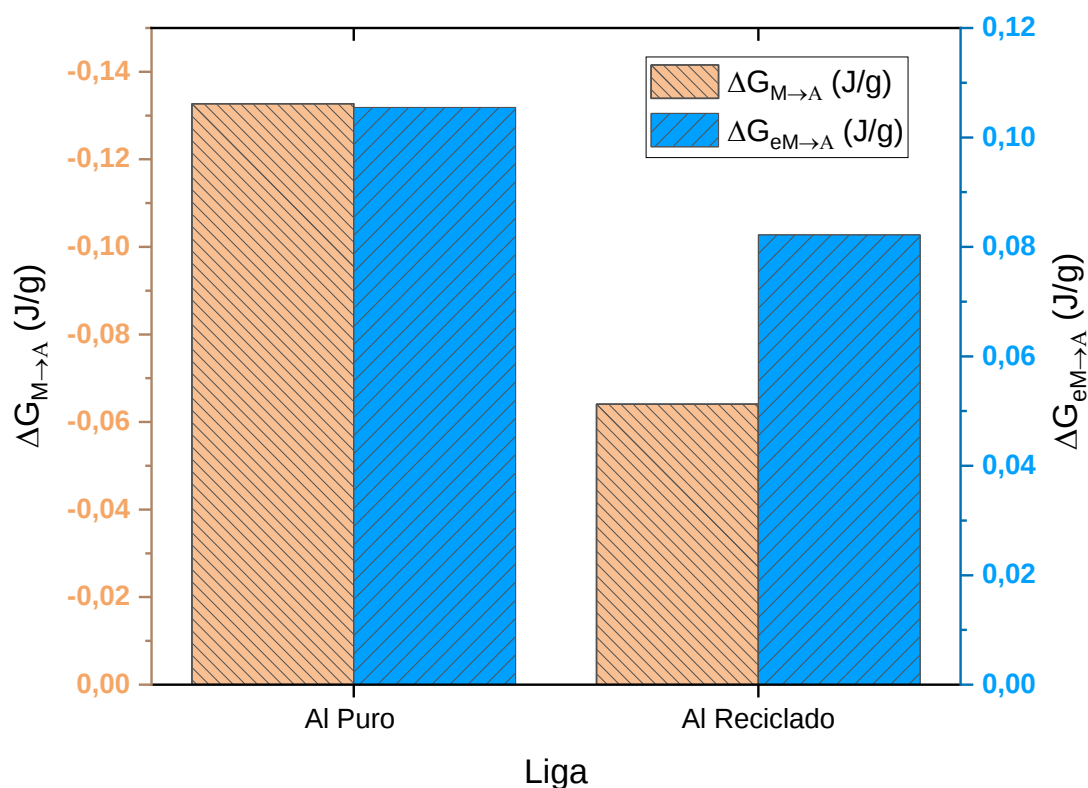
Fonte: Autor (2022)

Figura 9 - Mudança de entropia das transformações de fases direta e reversa para as ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi.



Fonte: Autor (2022)

Figura 10 - Mudança de energia livre de Gibbs e de energia elástica da transformação reversa para as ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi.

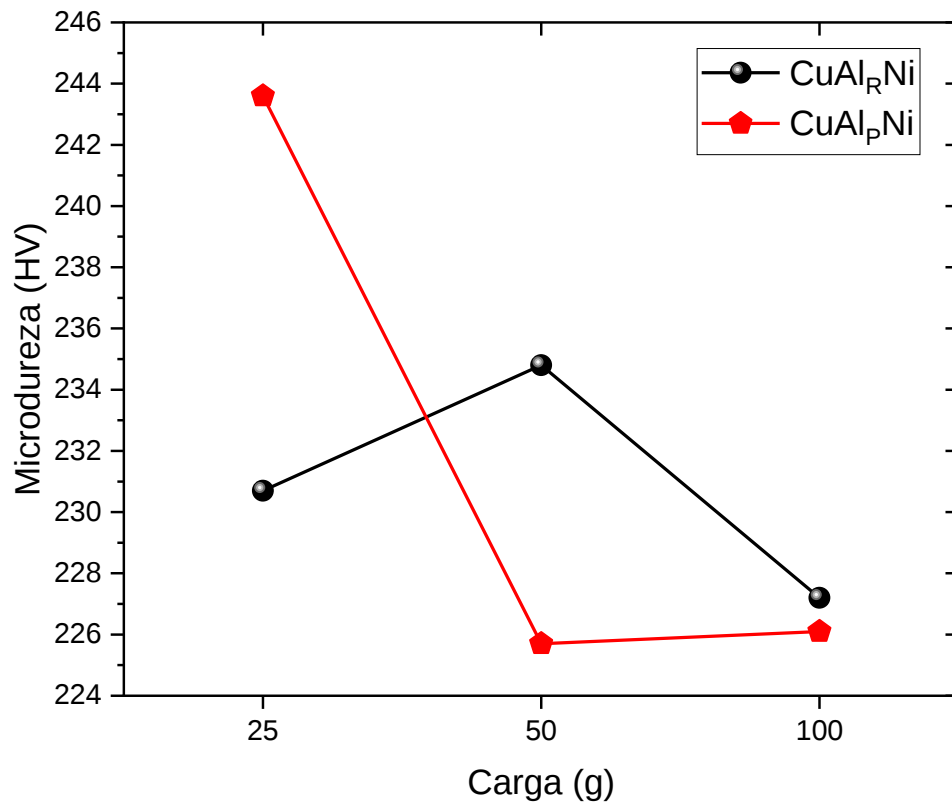


Fonte: Autor (2022)

4.5 RESULTADOS DA MICRODUREZA

O gráfico 2 apresenta os valores de microdureza Vickers para as ligas CuAl_PNi e CuAl_RNi, em função da carga de indentação. Foi verificado que a liga CuAl_PNi apresentou, para carga de 25 g, um valor médio de microdureza ligeiramente maior que o apresentado pela liga CuAl_RNi. Além disso, foi verificado que o aumento da carga de indentação provocou uma redução nos valores médios de microdureza para liga CuAl_PNi. Esta redução pode ser atribuída a mudanças nas quantidades relativas de martensitas 18R e 2H, em relação a liga não deformada, que ocorrem devido a transformação adicional da martensita 18R em 2H durante o processo de deformação (Sari & Kirindi, 2008). De acordo com Sari and Kirindi (2008) o aumento da magnitude da deformação provoca um aumento da densidade de martensitas reorientadas, desagregação e discordâncias.

Gráfico 2 - Microdureza Vickers para as ligas as ligas CuAl_RNi e CuAl_PNi , em função da carga de indentação.



Fonte: Autor (2022)

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho ligas CuAl_pNi e CuAl_RNi foram elaboradas sob atmosfera de argônio e caracterizadas por microscopia, difração de raios-X, Calorimetria Diferencial de varredura e microdureza. As conclusões foram as seguintes:

- Foi verificado que a liga CuAl_RNi apresentou uma microestrutura composta por fases martensita 18R e 2H. Esta microestrutura é semelhante a apresentada pela liga CuAl_pNi , no entanto, a fração relativa da martensita 2H foi menor para liga CuAl_RNi ;
- A liga CuAl_RNi apresentou os menores valores de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e energia elástica para as transformações direta e reversa. Este fato está relacionado a redução da fração relativa da martensita 2H na liga CuAl_RNi ;
- Os valores médios de microdureza da liga CuAl_RNi não modificou com o aumento da carga de indentação;
- Nossos resultados demonstram que a microestrutura, temperaturas de transformação de fase, parâmetros termodinâmicos e a microdureza da liga CuAl_RNi são compatíveis aos apresentados pela liga CuAl_pNi , tornando a obtenção de ligas com memória de forma CuAlNi com alumínio reciclado uma alternativa econômica e com efeitos positivos na economia de energia e nas tendências ambientais.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUZAID, Wael; SEHITOGLU, Huseyin. Shape memory effect in FeMnNiAl iron-based shape memory alloy. Scripta Materialia, [S.L.], v. 169, p. 57-60, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.006>.

ACAR, Emre et al. High temperature shape memory behavior of Ni_{47.3}Ti_{29.7}Hf₂₀Pd₃ alloys. Intermetallics, [S.L.], v. 111, p. 106518, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106518>.

ALANEME, Kenneth Kanayo; UMAR, Shaibu. Mechanical behaviour and damping properties of Ni modified Cu–Zn–Al shape memory alloys. Journal Of Science: Advanced Materials and Devices, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 371-379, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.05.002>.

BABACAN, N. et al. The effect of dynamic aging on the cyclic stability of Cu 73 Al 16 Mn 11 shape memory alloy. Materials Science And Engineering: A, [S.L.], v. 701, p. 352-358, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.104>.

BALCI, Esra; AKPINAR, Sinan. Quaternary Element Incorporation Effects on Thermal Properties and Crystal-Micro Structure of Cu-Al-Fe High Temperature Shape Memory Alloys. International Journal Of Thermodynamics, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 119-126, 26 maio 2021. International Centre for Applied Thermodynamics (ICAT). <http://dx.doi.org/10.5541/ijot.805275>.

BENAFAN, O.; BIGELOW, G. S.; GARG, A. Thermomechanical Behavior of NiTi-8Hf Low-Temperature Shape Memory Alloys. Shape Memory And Superelasticity, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 314-332, 7 maio 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40830-021-00325-2>.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução. 10. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2020. 864 p.

CHANG, Jiyou C. et al. Integrated planning for design and production in two-stage recycling operations. European Journal Of Operational Research, [S.L.], v. 273, n. 2, p. 535-547, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejor.2018.08.022>.

CHOWDHURY, Piyas; CANADINC, Demircan; SEHITOGLU, Huseyin. On deformation behavior of Fe-Mn based structural alloys. Materials Science And Engineering: R, [S.L.], v. 122, p. 1-28, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2017.09.002>.

CHOWDHURY, Piyas; SEHITOGLU, Huseyin. A revisit to atomistic rationale for slip in shape memory alloys. Progress In Materials Science, [S.L.], v. 85, p. 1-42, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.10.002>.

CHOWDHURY, Piyas; SEHITOGLU, Huseyin. Deformation physics of shape memory alloys – Fundamentals at atomistic frontier. Progress In Materials Science, [S.L.], v. 88, p. 49-88, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.03.003>.

C. Tatar, Z. Yildirim Phase transformation kinetics and microstructure of NiTi shape memory alloy: effect of hydrostatic pressure Bull. Mater. Sci., 40 (2017), pp. 799-803.

DALVAND, Pegah et al. Effect of Aging on the Structure and Transformation Behavior of Cu–12Al–3.5Ni–0.7Ti–0.05RE High Temperature Shape Memory Alloy. Metals And Materials International, [S.L.], v. 26, n. 9, p. 1354-1365, 24 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12540-019-00376-2>.

DALVAND, Pegah et al. Properties of rare earth added Cu–12wt%Al–3wt%Ni–0.6wt%Ti high temperature shape memory alloy. Materials Science And Engineering: A, [S.L.], v. 754, p. 370-381, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.022>.

Dasgupta, R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present scenario and future prospects. Journal of Materials Research 29, 1681–1698 (2014). <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.189>.

D.L. Beke, M.K. Bolgár, L.Z. Tóth, L. Daróczy On the asymmetry of the forward and reverse martensitic transformations in shape memory alloys J. Alloys Compd., 741 (2018), pp. 106-115, 10.1016/j.jallcom.2017.11.271.

DONOSO, Gonzalo Reyes; WALCZAK, Magdalena; MOORE, Esteban Ramos; RAMOS-GREZ, Jorge Andres. Towards direct metal laser fabrication of Cu-based shape memory alloys. Rapid Prototyping Journal, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 329-336, 20 mar. 2017. Emerald. <http://dx.doi.org/10.1108/rpj-02-2016-0017>.

ELSAYED, Ayman et al. Synthesis of Cu-Ni-Al Shape Memory Alloy by Powder Metallurgy. Materials Science Forum, [S.L.], v. 941, p. 1618-1622, dez. 2018. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.941.1618>.

GANGIL, Namrata; SIDDIQUEE, Arshad Noor; MAHESHWARI, Sachin. Towards applications, processing and advancements in shape memory alloy and its composites. Journal

Of Manufacturing Processes, [S.L.], v. 59, p. 205-222, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.048>.

HAMANN, Isabell et al. Investigation into the Hybrid Production of a Superelastic Shape Memory Alloy with Additively Manufactured Structures for Medical Implants. Materials, [S.L.], v. 14, n. 11, p. 3098, 5 jun. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14113098>.

HOLMAN, Heather; KAVARANA, Minoo Naozer; RAJAB, Taufiek Konrad. Smart materials in cardiovascular implants: shape memory alloys and shape memory polymers. Artificial Organs, [S.L.], v. 45, n. 5, p. 454-463, 9 dez. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/aor.13851>.

Hu, Y.J., Wang, X., Wang, J.Y. et al. Austenite Grain Refinement and Subsequent Martensite Transformation of Ternary Cu–Al–Ni Alloy Solidified Within Ultrasonic Field. *Metall Mater Trans A* 52, 3097–3106 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06303-8>

HONG, Ki-Nam et al. Fatigue Characteristics of Fe-Based Shape-Memory Alloys. Applied Sciences, [S.L.], v. 10, n. 17, p. 5812, 22 ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app10175812>.

Hu, Y.J., Wang, X., Wang, J.Y. et al. Austenite Grain Refinement and Subsequent Martensite Transformation of Ternary Cu–Al–Ni Alloy Solidified Within Ultrasonic Field. *Metall Mater Trans A* 52, 3097–3106 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06303-8>.

I. López-Ferreño, J.F. Gómez-Cortés, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, J.M. San Juan, High-temperature shape memory alloys based on the Cu-Al-Ni system: design and thermomechanical characterization, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 9, Issue 5, 2020, Pages 9972-9984, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.002>.

JIAO, Zhixian et al. Effect of precipitation during parent phase aging on the microstructure and properties of a refined CuAlMn shape memory alloy. Materials Science And Engineering: A, [S.L.], v. 737, p. 124-131, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.037>.

KÖK, Mediha et al. Examination of phase changes in the CuAl high-temperature shape memory alloy with the addition of a third element. Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, [S.L.], v. 133, n. 2, p. 845-850, 10 mar. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7176-0>.

LAI, M.J. et al. On the origin of the improvement of shape memory effect by precipitating VC in Fe–Mn–Si-based shape memory alloys. Acta Materialia, [S.L.], v. 155, p. 222-235, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.06.008>.

LI, H.F. et al. Nanocrystalline Ti49.2Ni50.8 shape memory alloy as orthopaedic implant material with better performance. Journal Of Materials Science & Technology, [S.L.], v. 35, n. 10, p. 2156-2162, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.026>.

LI, Mohan et al. Effect of aging treatment on damping capacity in Cu–Al–Mn shape memory alloy. Journal Of Alloys And Compounds, [S.L.], v. 821, p. 153213, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153213>.

LÓPEZ-FERREÑO, I. et al. High-temperature shape memory alloys based on the Cu-Al-Ni system: design and thermomechanical characterization. Journal Of Materials Research And Technology, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 9972-9984, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.002>.

LU, H.Z. et al. Ultrahigh-performance TiNi shape memory alloy by 4D printing. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 763, p. 138166, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.138166>.

Mazzer, EM, da Silva, MR & Gargarella, P. Revisitando ligas com memória de forma baseadas em Cu: Desenvolvimentos recentes e novas perspectivas. *Journal of Materials Research* 37 , 162–182 (2022). <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00444-7>.

MILHORATO, F.R.; MAZZER, E.M.. Effects of aging on a spray-formed Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. *Materials Science And Engineering: A*, [S.L.], v. 753, p. 232-237, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.024>.

Nargatti K, Ahankari S. Advances in enhancing structural and functional fatigue resistance of superelastic NiTi shape memory alloy: A Review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. June 2021. doi:10.1177/1045389X211023582.

Peltier, L., Perroud, O., Moll, P. et al. Production and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni-Be Shape Memory Alloy Thin Ribbons Using a Cold Co-Rolled Process. *Shap. Mem. Superelasticity* 7, 344–352 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40830-021-00336-z>.

PELTIER, L. et al. Relationship between Chemical Composition and Ms Temperature in High-Entropy Shape Memory Alloys. *Shape Memory And Superelasticity*, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 438-446, 12 ago. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40830-021-00342-1>.

PÉREZ-CERRATO, M. et al. Ni–Ti–Hf high-temperature shape memory alloy: measure of the clausius-clapeyron coefficient through mechanical spectroscopy. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 856, p. 157948, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157948>.

QADER, Ibrahim Nazem; KÖK, Mediha; DAĞDELEN, Fethi. Effect of heat treatment on thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy. *Physica B: Condensed Matter*, [S.L.], v. 553, p. 1-5, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.021>.

Recarte, V., Pérez-Sáez, R.B., San Juan, J. et al. Influence of Al and Ni concentration on the Martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape-memory alloys. *Metall Mater Trans A* 33, 2581–2591 (2002). <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0379-8>.

SAMAL, Sneha et al. Net-Shape NiTi Shape Memory Alloy by Spark Plasma Sintering Method. *Applied Sciences*, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 1802, 18 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app11041802>.

Seifollahzadeh, P.; Alizadeh, M.; Szabó, Á.; Gubicza, J.; El-Tahawy, M. Microstructure and Mechanical Behavior of Cu–Al–Ag Shape Memory Alloys Processed by Accumulative Roll Bonding and Subsequent Annealing. *Crystals* 2022, 12, 1167. <https://doi.org/10.3390/cryst12081167>.

S. Ozgen, O. Orhan, C. Aksu Canbay, G. F. Brazolin, and R. A. G. Silva, "Investigation of grain formation mechanism in CuAl shape memory alloy by molecular dynamic simulation", *AIP Conference Proceedings* 2042, 020039 (2018) <https://doi.org/10.1063/1.5078911>.

S. N. S. Al-Humairi, "Cu-Based Shape Memory Alloys: Modified Structures and Their Related Properties", in *Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition*. London, United Kingdom: IntechOpen, 2019 [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/chapters/67075> doi: 10.5772/intechopen.86193.

U. Sarı, T. Kırındı, Effects of deformation on microstructure and mechanical properties of a Cu–Al–Ni shape memory alloy, *Materials Characterization*, Volume 59, Issue 7, 2008, Pages 920-929, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.07.017>.

Velasco E, Nino J. Recycling of aluminium scrap for secondary Al-Si alloys. *Waste Manag Res.* 2011 Jul;29(7):686-93. doi: 10.1177/0734242X10381413. Epub 2010 Sep 13. PMID: 20837560.

WANG, T. X.; HUANG, W. M.. Shape Memory Alloys for Monitoring Minor Over-Heating/Cooling Based on the Temperature Memory Effect via Differential Scanning Calorimetry: a review of recent progress. *Shape Memory And Superelasticity*, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 414-421, 30 out. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40830-017-0130-3>.

XIONG, Zhiwei et al. Selective laser melting of NiTi alloy with superior tensile property and shape memory effect. *Journal Of Materials Science & Technology*, [S.L.], v. 35, n. 10, p. 2238-2242, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.015>.

YANG, Caoyu et al. Dynamic material flow analysis of aluminum from automobiles in China during 2000–2050 for standardized recycling management. *Journal Of Cleaner Production*, [S.L.], v. 337, p. 130544, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130544>.

Yildiz, K. Influence of Ta content on martensitic transformation and shape memory properties of Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy. *Appl. Phys. A* 126, 307 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03475-9>.

YOUNG, Avery W. et al. Effects of Sn Addition on NiTi Shape Memory Alloys. Shape Memory And Superelasticity, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 125-135, 12 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40830-018-00197-z>.

Y. Sutou, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications, Materials Science and Engineering: A, Volume 378, Issues 1–2, 2004, Pages 278-282, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.048>.

Zhang, X., Liu, QS. Influence of Alloying Element Addition on Cu–Al–Ni High-Temperature Shape Memory Alloy without Second Phase Formation. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 29, 884–888 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0467-1>.

ZHANG, Xin et al. Effect of Nd addition on the microstructure, mechanical properties, shape memory effect and corrosion behaviour of Cu–Al–Ni high-temperature shape memory alloys. Journal Of Alloys And Compounds, [S.L.], v. 858, p. 157685, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157685>.

ZHANG, Xin et al. Effect of Nd addition on the microstructure, mechanical properties, shape memory effect and corrosion behaviour of Cu–Al–Ni high-temperature shape memory alloys. Journal Of Alloys And Compounds, [S.L.], v. 858, p. 157685, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157685>.

ZHANG, Xin; LIU, Qingsuo. Cu-Al-Ni-V high-temperature shape memory alloys. Intermetallics, [S.L.], v. 92, p. 108-112, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.001>.

ZHAO, Xin-Peng; HUANG, Hai-You; WEN, Cheng; SU, Yan-Jing; QIAN, Ping. Accelerating the development of multi-component Cu-Al-based shape memory alloys with high

elastocaloric property by machine learning. Computational Materials Science, [S.L.], v. 176, p. 109521, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109521>.