



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM**

**Carlos Cássio de Alcântara**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE Fe NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS,  
MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DE LIGAS CuAlMn**

*Tese*

**João Pessoa**

**2024**

**Carlos Cássio de Alcântara**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE Fe NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS,  
MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DE LIGAS CuAlMn**

**Tese de doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica - PPGEM, da  
Universidade Federal da Paraíba,  
como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica.**

**Orientador: Prof. Dr. Bruno  
Alessandro Silva Guedes de Lima**

**João Pessoa**

**2024**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A347e Alcantara, Carlos Cassio de.

Efeito da adição de Fe nas propriedades microestruturais, magnéticas e térmicas de ligas CuAlMn / Carlos Cassio de Alcantara. - João Pessoa, 2024.  
79 f. : il.

Orientação: Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Engenharia mecânica. 2. CuAlMn. 3. CuAlMnFe. 4. L21. 5. Propriedades magnéticas. 6. Tratamentos térmicos. 7. Dopagem de ferro. 8. Caracterização microestrutural. I. Lima, Bruno Alessandro Silva Guedes de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

**EFEITO DA ADIÇÃO DE Fe NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS,  
MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DE LIGAS CuAlMn**

**por**

**Carlos Cássio de Alcântara**

**Tese aprovada em 29 de fevereiro de 2024**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA  
Data: 25/06/2024 09:32:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima**

**Orientador – UFPB**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FRANCISCO RICCELLY PEREIRA FEITOSA  
Data: 25/06/2024 11:25:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa**

**Examinador Interno ao Programa – UFPB**



**Profa. Dra. Danielle Guedes De Lima Cavalcante**

**Examinadora Interna ao Programa – UFPB**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA  
Data: 26/06/2024 09:11:15-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira**

**Examinador Externo ao Programa – UFPB**



**Prof. Dr. Nilmário Galdino Guedes**

**Examinador Externo à Instituição – IFPB**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese à memória de meu amado pai, Carlos Jorge de Alcântara, cuja ausência é sentida todos os dias. Seu legado de valores morais, sabedoria e exemplo de vida continua a ser minha bússola e inspiração. Agradeço profundamente por tudo o que ele me ensinou, não apenas com suas palavras, mas principalmente com suas ações e o amor incondicional que sempre demonstrou. Pai, sua memória e ensinamentos são tesouros imortais que carrego comigo em cada página escrita e em cada desafio superado.

Esta tese também é dedicada à memória de meu orientador, Rodinei Medeiros Gomes, que guiou minha jornada acadêmica com dedicação e sabedoria. Sou eternamente grato por sua orientação e apoio ao longo deste caminho. Sua influência profissional e o seu comprometimento com a pesquisa e o ensino permanecerão comigo como uma fonte contínua de inspiração e motivação em minha carreira futura.

## **AGRADECIMENTOS**

Esta tese é o resultado não apenas do meu esforço individual, mas também do suporte, orientação e incentivo de inúmeras pessoas cujas contribuições foram fundamentais em cada etapa deste percurso. Expresso minha mais profunda gratidão a todos que me acompanharam nesta jornada, oferecendo seu conhecimento, tempo, e apoio emocional. Opto por não nomear cada um, não por falta de apreço, mas pelo temor de, sem querer, esquecer alguém em uma lista tão extensa e valiosa. Saibam que cada palavra de incentivo, cada gesto de apoio e cada momento de orientação ficaram gravados em meu coração e refletidos neste trabalho. A todos vocês, meu sincero obrigado.

## RESUMO

Ligas com Memória de Forma Ferromagnética (FSMAs) são materiais inteligentes que combinam propriedades de memória de forma com comportamento ferromagnético, retornando à forma predeterminada quando submetidas a estímulos térmicos ou magnéticos. A composição química e os tratamentos térmicos são cruciais para suas propriedades magnéticas e estruturais. Dessa forma, este trabalho analisa a substituição parcial do Cu pelo Fe em ligas CuAlMn, investigando sua influência nas propriedades magnéticas, térmicas e mecânicas. Para isso foram elaboradas e analisadas as ligas CuAlMn e CuAlMnFe<sub>x</sub> (x=1,5 e 3,0 %at.). A caracterização microestrutural foi realizada por EDS, DRX e MO, as propriedades magnéticas foram avaliadas por VSM e a caracterização térmica por DTA, com a dureza medida por microdureza Vickers (MH). Os resultados mostraram que todas as ligas apresentaram as fases L2<sub>1</sub>+DO<sub>3</sub> em temperatura ambiente. A adição de Fe aumentou o parâmetro de rede nas ligas homogeneizadas e nas temperadas. Em relação às propriedades magnéticas, as amostras homogeneizadas exibiram propriedades magnéticas mais intensas que as amostras temperadas, e a adição de Fe diminuiu a remanência, a coercividade e a magnetização de saturação nas amostras homogeneizadas e elevou a coercividade nas temperadas. A análise comparativa entre as ligas homogeneizadas e as temperadas revelou que o processo de têmpera não eliminou nenhuma transformação de fase nas amostras. Tanto o tratamento de têmpera como a adição de Fe promoveram a redução da entalpia da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ . Ligas com maiores teores de Fe apresentaram entalpias de fusão maiores. O aumento no teor de Fe nas ligas está fortemente correlacionado com uma maior redução percentual na dureza após a têmpera. Em conclusão, as análises realizadas indicam que tanto a adição de Fe e como os tratamentos térmicos empregados possuem potencial de promover alterações significativas nas propriedades microestruturais, magnéticas e térmicas das ligas CuAlMn.

**Palavras-chave:** CuAlMn; CuAlMnFe; L2<sub>1</sub>; Propriedades Magnéticas; Tratamentos Térmicos; Dopagem de Ferro; Caracterização Microestrutural.

## ABSTRACT

Ferromagnetic Shape Memory Alloys (FSMAs) are intelligent materials that combine shape memory properties with ferromagnetic behavior, returning to a predetermined shape when subjected to thermal or magnetic stimuli. The chemical composition and thermal treatments are crucial for their magnetic and structural properties. This work analyzes the partial substitution of Cu by Fe in CuAlMn alloys, investigating its influence on magnetic, thermal, and mechanical properties. To this end, CuAlMn and CuAlMnFe<sub>x</sub> ( $x=1.5$  and  $3.0$  at.%) alloys were prepared and analyzed. The microstructural characterization was performed using EDS, XRD, and OM; the magnetic properties were evaluated using VSM, and the thermal characterization was carried out using DTA, with hardness measured by Vickers microhardness (MH). The results showed that all the alloys exhibited L2<sub>1</sub>+DO<sub>3</sub> phases at room temperature. The addition of Fe increased the lattice parameter in the homogenized and quenched alloys. Regarding magnetic properties, the homogenized samples exhibited more intense magnetic properties than the quenched samples, and the addition of Fe decreased remanence, coercivity, and saturation magnetization in the homogenized samples while increasing coercivity in the quenched ones. Comparative analysis between homogenized and quenched alloys revealed that the quench process did not eliminate any phase transformation in the samples. Both quenching and the addition of Fe promoted a reduction in the enthalpy of the L2<sub>1</sub> + DO<sub>3</sub> → L2<sub>1</sub>(p) reaction. Alloys with higher Fe content exhibited higher fusion enthalpies. Additionally, the increase in Fe content in the alloys strongly correlated with a greater percentage reduction in hardness after quenching. In conclusion, the analyses conducted indicate that both the addition of Fe and the applied heat treatments have the potential to significantly alter the microstructural, magnetic, and thermal properties of CuAlMn alloys.

**Keywords:** CuAlMn; CuAlMnFe; L2<sub>1</sub>; Magnetic Properties; Heat Treatments; Iron Doping; Microstructural Characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva Tensão-Deformação-Temperatura a) efeito superelástico; e b) efeito memória de forma.....	18
Figura 2 - Esquema do alinhamento das variantes martensíticas com o campo magnético aplicado.....	19
Figura 3 - Exemplo de uma estrutura cristalina de Heusler .....	21
Figura 4 - Elementos de uma liga de Heusler.....	21
Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as transições de ordem-desordem A2-B2 e B2-DO3/L2 <sub>1</sub> .....	24
Figura 6 - fase $\beta$ (FeAl) (área preta) nas ligas a) Cu-13.0Al-6.5Mn-3.2Fe; b) Cu-12.4Al-6.5Mn-3.2Fe; c) Cu-11.7Al-9.3Mn-4.4Fe; e d) Cu-12.9Al-4.5Mn-2.6Fe (% em peso). ....	26
Figura 7 - Metodologia utilizada na execução do trabalho. ....	31
Figura 8 - Esquema de elaboração das amostras. ....	33
Figura 9 - Seção vertical do digrama de fases ternário da liga Cu-Al-10%at.Mn.....	37
Figura 10 - Distribuição dos elementos na liga 0Fe. ....	38
Figura 11 - Distribuição dos elementos na liga 1,5Fe. ....	38
Figura 12 - Distribuição dos elementos na liga 3Fe .....	39
Figura 13 - Difratomogramas das amostras homogeneizadas e da fase L2 <sub>1</sub> (PDF 01-071-5729). .....	40
Figura 14 - Parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase L2 <sub>1</sub> nas ligas homogeneizadas.....	42
Figura 15 - Difratomogramas das amostras temperadas e da fase L2 <sub>1</sub> (PDF 01-071-5729). ...	43
Figura 16 - Parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase L2 <sub>1</sub> das ligas temperadas. ....	45
Figura 17 - Micrografia da liga H0Fe.....	47
Figura 18 - Micrografia da liga H1,5Fe.....	48
Figura 19 - Micrografia da liga H3Fe.....	49
Figura 20 - Micrografia da liga T0Fe. ....	50
Figura 21 - Micrografia da liga T1,5Fe. ....	51

Figura 22 - Micrografia da liga T3Fe. ....	52
Figura 23 - a) Curvas de magnetização das amostras homogeneizadas; b) Curvas de magnetização das amostras temperadas; c) parâmetros magnéticos das ligas homogeneizadas; d) parâmetros magnéticos das ligas temperadas. ....	53
Figura 24 - Curva de aquecimento das ligas homogeneizadas. ....	56
Figura 25 - Curva de aquecimento das ligas temperadas. ....	57
Figura 26 - Temperaturas de transição nas ligas homogeneizadas e temperadas. ....	60
Figura 27 - Curvas de dureza das ligas homogeneizadas. ....	62
Figura 28 - Curvas de dureza das ligas temperadas. ....	64
Figura 29 - Comparativo entre as durezas das ligas H0Fe e T0Fe. ....	65
Figura 30 - Comparativo entre as durezas das ligas H1,5Fe e T1,5Fe. ....	66
Figura 31 - Comparativo entre as durezas das ligas H3Fe e T3Fe. ....	67
Figura 32 - Redução de dureza após a têmpera em relação ao teor de ferro das ligas. ....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nominal das ligas (% at.).....	32
Tabela 2 - Composição das ligas obtida através de EDS (% atômica).....	36
Tabela 3 - Valores de remanência ( $M_r$ ), coercividade ( $H_c$ ) e magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) das ligas homogeneizadas e temperadas. ....	54
Tabela 4 - Temperaturas das reações durante o aquecimento das ligas homogeneizadas e temperadas. ....	58
Tabela 5 - Entalpias durante o aquecimento das ligas homogeneizadas e temperadas. ....	60

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

FSMA: Liga com Memória de Forma Ferromagnética

A2: Estrutura cúbica de corpo centrado

B2: Estrutura cúbica de corpo centrado ordenada

DO<sub>3</sub>: Estrutura cúbica de corpo centrado ordenada, fase intermetálica

L2<sub>1</sub>: Estrutura cúbica de Heusler

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX: Difração de Raios X

MO: Microscopia Óptica

VSM: Magnetômetro de Amostra Vibrante

DTA: Análise Térmica Diferencial

MH: Microdureza Vickers

MRI: Imagem por Ressonância Magnética

## LISTA DE SÍMBOLOS

% at. - Porcentagem atômica

$2\theta$  - Ângulo em difração de raios X

3d - Referência a elétrons de valência no contexto de magnetismo

A2, B2, L2<sub>1</sub>, DO<sub>3</sub> - Estruturas cristalográficas específicas

Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Ge, Si, Ti - Símbolos químicos de elementos

emu - unidade eletromagnética

(f) – Fase ferromagnética

g - grama

H<sub>c</sub> - Coercividade ou Campo Coercitivo

H<sub>fusão</sub> – Entalpia de fusão

H<sub>t</sub> – Entalpia de transição de fase

J – Joule

Mr – Remanência Magnética ou Magnetização Remanente

M<sub>s</sub> - Temperatura de início da transformação martensítica

M<sub>sat</sub> – Magnetização de Saturação

nm - Nanômetro, unidade de medida

°C - Graus Celsius, unidade de temperatura

Oe - Oersted, unidade de campo magnético

(p) - Fase paramagnética

T<sub>t</sub> - Temperatura de transição de fase

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>1.1. OBJETIVO GERAL</b> .....	17
<b>1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	17
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	18
<b>2.1. LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA FERROMAGNÉTICA</b> .....	18
<b>2.2. LIGAS DE HEUSLER</b> .....	20
<b>2.4. EFEITO DOS ELEMENTOS NAS PROPRIEDADES DA LIGA CuAlMnFe</b> 25	
<b>2.4.1. Alumínio</b> .....	25
<b>2.4.2. Manganês</b> .....	25
<b>2.4.3. Ferro</b> .....	26
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
<b>3.1. ELABORAÇÃO DAS LIGAS</b> .....	31
<b>3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b> .....	33
<b>3.3. ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</b> .....	33
<b>3.4. ENSAIOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA</b> .....	34
<b>3.5. MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRATÓRIA (VSM)</b> .....	34
<b>3.6. ENSAIOS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)</b> .....	34
<b>3.7. ENSAIO DE MICRODUREZA (MH)</b> .....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
<b>4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b> .....	36

<b>4.2.</b>	<b>ANÁLISE MICROESTRUTURAL</b> .....	39
<b>4.2.1.</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	39
<b>4.2.2.</b>	<b>Microscopia Óptica (MO)</b> .....	46
<b>4.3.</b>	<b>MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)</b> .....	52
<b>4.4.</b>	<b>ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)</b> .....	56
<b>4.5.</b>	<b>MICRODUREZA (MH)</b> .....	62
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	70
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	71

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

Ligas com memória de forma (SMAs) são materiais metálicos que têm a capacidade de retornar à sua forma original após serem deformadas de maneira pseudoplástica (HAMID; IBRAHIM; ADNAN, 2019). Esse retorno à forma predefinida é possível quando submetidas a um processo termomecânico adequado. Entre essas ligas, as ligas de Heusler se destacam porque oferecem memória ferromagnética, tornando-as úteis para uma variedade de aplicações, incluindo setores como robótica e medicina (SRIVASTAVA; BHATTI, 2012).

As Ligas com Memória de Forma Ferromagnética (FSMA) têm a capacidade de serem controladas por campos magnéticos (LIU et al., 2005). Esse controle ocorre pela reorganização reversível das variantes de martensita ou pela indução de uma transformação de fase austenita-martensita com a aplicação de campos magnéticos (BRUNO et al., 2017). Essas características são fundamentais para o desenvolvimento de atuadores magnéticos que são mais eficientes e responsivos (KAINUMA et al., 2006).

As FSMA apresentam uma série de outras características significativas, incluindo o efeito magnetostritivo, que é a mudança na forma do material em resposta a campos magnéticos, e o efeito magnetocalórico, que envolve mudanças nas propriedades térmicas quando exposto a tais campos. Essas características são fortemente influenciadas pela composição química da liga e pelos métodos de tratamento térmico aplicados (TOLEA et al., 2015).

Dentre os sistemas que exibem o comportamento das FSMAs, as ligas CuAlMn se destacam por suas vantagens, como alta temperatura de transformação e custos de produção mais acessíveis (RAJU; SAMPATH, 2011). Elas permitem também ajustes por meio de modificações em sua composição e nos processos de fabricação, tornando-as ideais para aplicações industriais onde a eficiência de custo é uma prioridade (ACITEI et al., 2014). Essas ligas apresentam uma fase  $\beta$  de alta temperatura com estrutura A2 (cúbica de corpo centrado) que sofre duas transições de ordem-desordem: A2 (Cu) para B2 (CuAl) e B2

(CuAl) para  $DO_3$  ( $Cu_3Al$ ), com a ordenamento  $DO_3$ - $L2_1$  representando um estágio intermediário entre  $DO_3$  ( $Cu_3Al$ ) e  $L2_1$  ( $Cu_2MnAl$ ) (KAINUMA et al., 1998).

A fase  $L2_1$ , uma estrutura cúbica de Heusler na liga  $CuAlMn$ , promove o alinhamento magnético entre os átomos de manganês, contribuindo com as propriedades ferromagnéticas da liga. Esse alinhamento não apenas reforça o ferromagnetismo, mas também influencia a resistência e a ductilidade da liga (YOUSUF; GUPTA, 2018).

A composição química tem um papel crucial nas propriedades magnéticas e transformações estruturais das FSMA, influenciando diretamente as quantidades da fase  $L2_1$  (TSUCHIYA et al., 2006). A substituição de elementos como Ni por Co, Fe, Mn e Cr na liga Ni-Mn-Sn altera significativamente a ordem magnética da fase  $L2_1$ . Cálculos de primeiros princípios sugerem que a ordem magnética da  $L2_1$  pode variar de antiferromagnética (com Ni e Cu) para ferromagnética (com Co, Fe, Mn e Cr), impactando as transições de fase e as características magnéticas das ligas. Estudos adicionais indicam que substituições de Fe ou Co no lugar de Ni nas ligas Ni-Mn-Ga reduzem a temperatura da transformação martensítica, enquanto a substituição de Co por Mn aumenta essa temperatura, afetando a estabilidade da fase  $L2_1$  (WANG et al., 2014).

Tratamentos térmicos, principalmente aqueles com taxas de resfriamento mais lentas, podem promover a separação das fases  $L2_1$  e  $DO_3$ , resultando em uma maior concentração da fase  $L2_1$ , o que tende a beneficiar a magnetização por saturação das ligas (SANTOS, ADORNO, *et al.*, 2019). Além disso, a inserção de elementos quaternários nas ligas  $CuAlMn$  é conhecida por poder modificar a dinâmica entre as fases desenvolvidas no resfriamento, alterando dessa forma algumas propriedades materiais (ALDIRMAZ, GÜLER e GÜLER, 2021).

A adição de diferentes elementos de liga também influencia significativamente a temperatura inicial da transformação martensítica nas ligas  $CuAlMn$ . Elementos como Zn, Si e Fe elevam esta temperatura, enquanto Ti, Cr, Mg e Ni tendem a reduzi-la (DASGUPTA et al., 2015). Estas alterações têm impactos diretos nas propriedades mecânicas e na capacidade de memória de forma da liga, o que é crucial para ajustar o material a aplicações específicas (AL-HUMAIRI, 2020). Em linha com essas observações, outras investigações que continham Fe como elemento quaternário às ligas  $CuAlMn$  também trouxeram novas informações sobre o efeito deste elemento em relação às temperaturas de transformação martensítica (ZHU; HU; LIU, 2011), à microestrutura (LI et al., 2023) e às propriedades de memória de forma (SUTOU; KAINUMA; ISHIDA, 1999).

Neste contexto, observa-se mudanças significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de memória de forma da liga CuAlMn dopada com metais com elétrons de valência no orbital 3d (Fe, Ti, Ni entre outros). Baseando-se nisso, o presente trabalho terá por objetivo analisar a substituição parcial do Cu por um outro metal com elétrons de valência no orbital 3d, nesse caso o Fe, e analisar a sua influência nas propriedades magnéticas, térmicas e mecânicas.

A escolha do Fe como elemento de liga foi motivada pela constatação de que, apesar de estudos prévios sobre sua dopagem em ligas CuAlMn, os dados sobre seu impacto nas propriedades térmicas e magnéticas ainda são insuficientes na literatura científica. Essa lacuna de conhecimento impede uma compreensão completa dos mecanismos envolvidos e limita o desenvolvimento de ligas com desempenho otimizado. Compreender melhor a influência do Fe é essencial para avançar na criação de materiais com propriedades específicas que atendam às crescentes demandas industriais e tecnológicas.

## **1.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da substituição parcial do Cu pelo Fe e analisar a sua influência nas propriedades magnéticas, térmicas e mecânicas de uma liga de Heusler - CuAlMn.

## **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Elaborar as ligas CuAlMn e CuAlMnFe<sub>x</sub> sendo x=1,5% e 3,0% (% at.);
- Analisar a influência do Fe na microestrutura das ligas através de ensaios de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia óptica (MO);
- Verificar o efeito do Fe sobre as propriedades magnéticas das ligas através do magnetômetro de amostra vibrante (VSM).
- Examinar o impacto do Fe sobre as temperaturas de transformação e entalpia das ligas através do ensaio de análise térmica diferencial (DTA);
- Mensurar a dureza das ligas através do ensaio de microdureza Vickers (MH);

## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1. LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA FERROMAGNÉTICA

Ligas com Memória de Forma Ferromagnética (FSMAs) são uma classe especial de materiais inteligentes que combinam propriedades de memória de forma com comportamento ferromagnético (FARAN; SHILO, 2015). Essas ligas têm a capacidade de retornar a uma forma predeterminada quando submetidas a estímulos térmicos ou magnéticos, o que as torna valiosas em diversas aplicações tecnológicas (JANI et al., 2014).

As propriedades gerais das FSMAs são baseadas em duas características principais: a transformação de fase termoelástica e a presença de uma estrutura cristalina ferromagnética (RANI et al., 2011). A transformação de fase termoelástica refere-se à capacidade do material de mudar de uma fase austenítica (fase de alta temperatura) para uma fase martensítica (fase de baixa temperatura) de forma reversível. Tal transformação pode ocorrer através do efeito superelástico ou pelo efeito memória de forma, Figura 1.

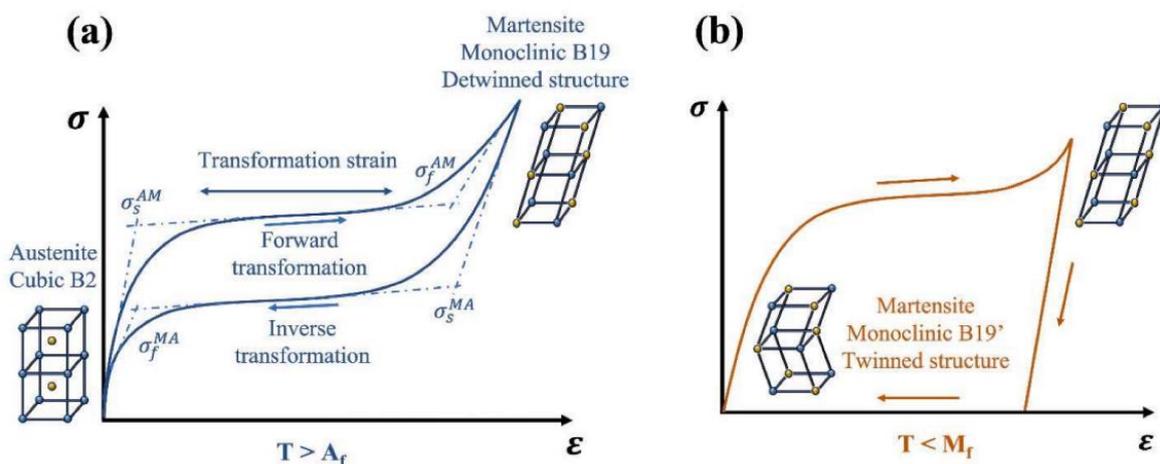


Figura 1 - Curva Tensão-Deformação-Temperatura a) efeito superelástico; e b) efeito memória de forma. Fonte: (MEVADA et al., 2024).

Essa transformação é acompanhada por uma mudança de forma, permitindo que as FSMAs "lembrem" sua forma original após deformação (LIANG; ROGERS, 1990). A presença de ferromagnetismo nas FSMAs acrescenta uma dimensão adicional de controle, permitindo que a transformação de fase seja influenciada por campos magnéticos.

O controle por campos magnéticos nas FSMAs é uma área de pesquisa intensiva devido à sua aplicabilidade em sistemas de atuação e sensores avançados. Um dos fenômenos centrais neste contexto é a reorganização das variantes de martensita. As variantes de martensita são diferentes orientações cristalográficas que a fase martensítica pode assumir. Quando um campo magnético é aplicado, ele pode reorientar essas variantes, resultando em uma mudança na forma macroscópica do material (CHEN et al., 2014), Figura 2.

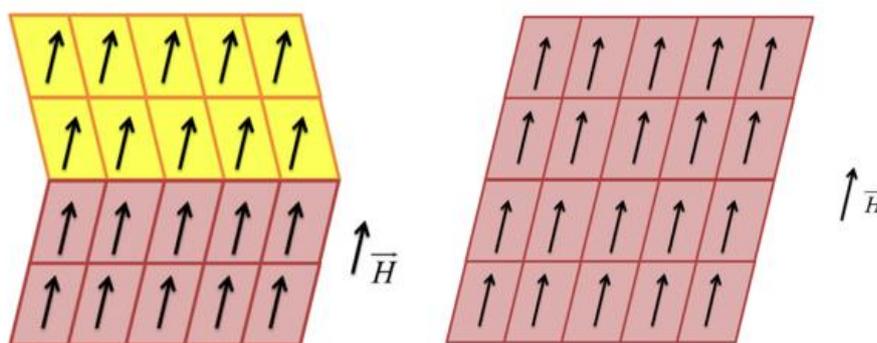


Figura 2 - Esquema do alinhamento das variantes martensíticas com o campo magnético aplicado. Adaptado de (LECCE, 2015).

Outro aspecto fundamental é a transformação austenita-martensita sob influência de campos magnéticos. Campos magnéticos fortes podem induzir a transformação reversível entre a fase austenítica e a martensítica, proporcionando uma forma de controle preciso sobre as propriedades mecânicas e magnéticas do material. Esse mecanismo é particularmente útil em sistemas de resfriamento magnético, onde a capacidade de induzir e reverter a transformação de fase pode ser usada para efeitos de refrigeração eficientes (CONG; ROTH; SCHULTZ, 2012).

A transformação austenita-martensita sob influência de campos magnéticos não só permite o controle preciso das propriedades do material, mas também se conecta diretamente aos efeitos magnetostritivo (RECARTE et al., 2007) e magnetocalórico (PÉREZ-

LANDAZÁBAL et al., 2017). Esses efeitos são fenômenos críticos que emergem das interações entre a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas das FSMAs.

O efeito magnetostritivo refere-se à mudança na forma ou dimensões de um material quando submetido a um campo magnético. Nas FSMAs, este efeito é amplificado pela transformação de fase austenita-martensita, permitindo grandes deformações sob influência de campos magnéticos relativamente pequenos (KUBOTA et al., 2002).

O efeito magnetocalórico, por outro lado, envolve a mudança de temperatura de um material quando submetido a um campo magnético. Nas FSMAs, a transformação de fase é acompanhada por uma absorção ou liberação significativa de calor, que pode ser modulada pelo campo magnético aplicado (CABALLERO-FLORES et al., 2016). Este efeito é particularmente promissor para aplicações em sistemas de refrigeração ecológicos, onde o uso de FSMAs pode reduzir a necessidade de refrigerantes tradicionais que prejudicam o meio ambiente (FRANCO et al., 2018).

A composição das FSMAs e os tratamentos térmicos aplicados a elas têm uma influência significativa sobre esses efeitos (JIANG et al., 2017). Alterações na composição, podem ajustar as temperaturas de transformação de fase e melhorar as propriedades magnéticas (SHIH et al., 2015). Tratamentos térmicos, como têmpera e envelhecimento, também podem refinar a microestrutura, otimizando a resposta magnetostritiva e magnetocalórica (BRUNO et al., 2014).

## **2.2. LIGAS DE HEUSLER**

As Ligas de Heusler são uma classe de materiais intermetálicos que exibem uma variedade de propriedades físicas e químicas, tornando-as altamente versáteis e aplicáveis em diversas tecnologias. Descobertas pelo químico alemão Fritz Heusler no início do século XX, essas ligas têm atraído atenção significativa devido às suas propriedades ferromagnéticas, magnetocalóricas e semicondutoras, entre outras (GRAF; PARKIN; FELSER, 2010). A estrutura das Ligas de Heusler é tipicamente composta por três ou quatro elementos diferentes, formando uma estrutura cristalina específica, Figura 3.

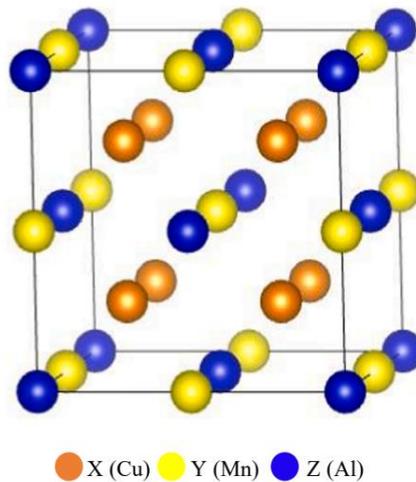


Figura 3 - Exemplo de uma estrutura cristalina de Heusler. Adaptado de (TAVARES; YANG; MEYERS, 2023)

As ligas Heusler clássicas têm a fórmula geral  $X_2YZ$ , onde X e Y são metais de transição, e Z é um elemento do grupo principal (BAINSLA; SURESH, 2016), Figura 4. Há também variantes chamadas semi-Heusler, que seguem a fórmula XYZ (YADAV; BHANDARI; KAPHLE, 2020).

**$X_2YZ$  Elementos de uma Liga de Heusler**

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

Figura 4 - Elementos de uma liga de Heusler. Adaptado de (GRAF; FELSER; PARKIN, 2011).

A estrutura cristalina das Ligas de Heusler é do tipo cúbico de face centrada (CFC), onde os átomos são organizados de maneira altamente ordenada, resultando em uma simetria cúbica característica. Essa ordenação atômica permite que as ligas exibam uma série de propriedades eletrônicas e magnéticas únicas (BRADLEY; RODGERS, 1934). A composição das Ligas de Heusler pode ser ajustada para otimizar diferentes propriedades. Por exemplo, a substituição parcial de átomos em posições específicas na estrutura cristalina pode alterar as temperaturas de transição magnética, a magnetização e outras propriedades eletrônicas (NI et al., 2018). Isso faz das Ligas de Heusler materiais extremamente adaptáveis para várias aplicações tecnológicas.

As Ligas de Heusler são amplamente conhecidas por suas notáveis propriedades ferromagnéticas. Essas propriedades são derivadas da interação entre os átomos metálicos na estrutura cristalina, que resulta em um alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos dos átomos (KURTULUS; GILLESSEN; DRONSKOWSKI, 2006). Uma característica importante dessas ligas é sua alta temperatura de Curie (KANOMATA; SHIRAKAWA; KANEKO, 1987), que é a temperatura acima da qual o material perde suas propriedades ferromagnéticas. A capacidade de manter propriedades magnéticas a altas temperaturas torna essas ligas ideais para aplicações em ambientes exigentes. Além disso, algumas Ligas de Heusler exibem o efeito magnetocalórico, onde a aplicação de um campo magnético altera a temperatura do material. Essa propriedade é explorada em tecnologias de refrigeração magnética, oferecendo uma alternativa eficiente e ecológica aos métodos tradicionais de resfriamento (LIU et al., 2012). Devido às suas propriedades ferromagnéticas e outras características notáveis, as Ligas de Heusler têm uma ampla gama de aplicações em várias indústrias. Duas áreas particularmente promissoras são a robótica e a medicina.

Na robótica, as Ligas de Heusler são utilizadas principalmente em atuadores e sensores magnéticos (YU et al., 2015). Atuadores baseados em Ligas de Heusler aproveitam as propriedades magnetostritivas do material para converter energia magnética diretamente em movimento mecânico. Isso permite a criação de atuadores compactos, eficientes e de alta precisão, que são essenciais para robôs de próxima geração que requerem movimentos finos e controlados (ZHANG et al., 2005). Além disso, sensores magnéticos feitos de Ligas de Heusler podem detectar mudanças sutis em campos magnéticos, tornando-os ideais para aplicações em controle de posição e navegação de robôs. A alta sensibilidade e estabilidade desses sensores são cruciais para o desempenho e a segurança em sistemas robóticos avançados (MAHENDRA et al., 2023).

Em medicina, as Ligas de Heusler têm um potencial significativo em várias aplicações biomédicas. Uma aplicação promissora é em dispositivos de ressonância magnética (MRI), onde as propriedades magnéticas das ligas podem ser utilizadas para melhorar a qualidade das imagens e reduzir o ruído. A capacidade de operar a altas temperaturas e a estabilidade magnética das Ligas de Heusler são particularmente vantajosas nesses ambientes (NAYAK et al., 2015). Outra aplicação médica das Ligas de Heusler está em implantes biomédicos. A depender da sua biocompatibilidade e propriedades magnéticas, esses materiais podem ser usados para desenvolver implantes que interagem de forma controlada com campos magnéticos externos. Isso abre possibilidades para tratamentos avançados, como terapias baseadas em campos magnéticos para controle de liberação de medicamentos (PANJA et al., 2015) e regeneração de tecidos (LI; WEI; LV, 2020).

As Ligas de Heusler representam uma classe de materiais com um potencial vasto e diversificado, graças às suas propriedades estruturais e magnéticas únicas. A capacidade de ajustar sua composição para otimizar propriedades específicas torna essas ligas ideais para uma ampla gama de aplicações tecnológicas, desde a robótica avançada até a medicina moderna. A contínua pesquisa e desenvolvimento nessas áreas prometem levar a novas descobertas e inovações que aproveitarão plenamente as capacidades excepcionais dessas ligas.

Assim como as Ligas de Heusler, outras ligas intermetálicas têm demonstrado potencial significativo em várias aplicações devido às suas propriedades. Uma dessas ligas é a CuAlMn, que, de fato, pode ser considerada uma variante das Ligas de Heusler. Assim como outras Ligas de Heusler, a CuAlMn possui uma estrutura complexa e propriedades ajustáveis que a tornam altamente versátil.

### **2.3. LIGAS CuAlMn**

As ligas CuAlMn são notáveis por sua combinação de estrutura cristalina complexa e propriedades magnéticas ajustáveis (LANZINI; ALÉS, 2015). Esses materiais têm atraído atenção devido às suas vantagens em termos de temperatura de transformação (EMRE GERDAN et al., 2018) e custo de produção (ÖZKUL; KARADUMAN; CANBAY, 2024), além da possibilidade de melhorar suas propriedades através da substituição de elementos específicos (DASGUPTA et al., 2015). A estrutura das ligas CuAlMn pode ser classificada em diferentes tipos, como A2, B2 e DO<sub>3</sub>, que são formas distintas de arranjos atômicos

cúbicos. Essas estruturas variam em termos de ordem atômica e simetria, influenciando diretamente as propriedades magnéticas e mecânicas da liga (AYDOGDU et al., 2016).

Além das estruturas A2, B2 e DO<sub>3</sub>, a estrutura L2<sub>1</sub> é outra forma específica encontrada nas ligas CuAlMn, Figura 5, e é conhecida por suas propriedades ferromagnéticas (MORRIS; PRICE, 1963). Essa estrutura ordenada possui uma simetria cúbica que contribui para uma magnetização elevada e uma resposta magnetocalórica significativa, tornando-a ideal para aplicações em tecnologias de refrigeração e sensores magnéticos (LANZINI; ALÉS, 2015). A capacidade de ajustar a estrutura cristalina para maximizar determinadas propriedades magnéticas destaca a flexibilidade das ligas CuAlMn em comparação com outras ligas intermetálicas.

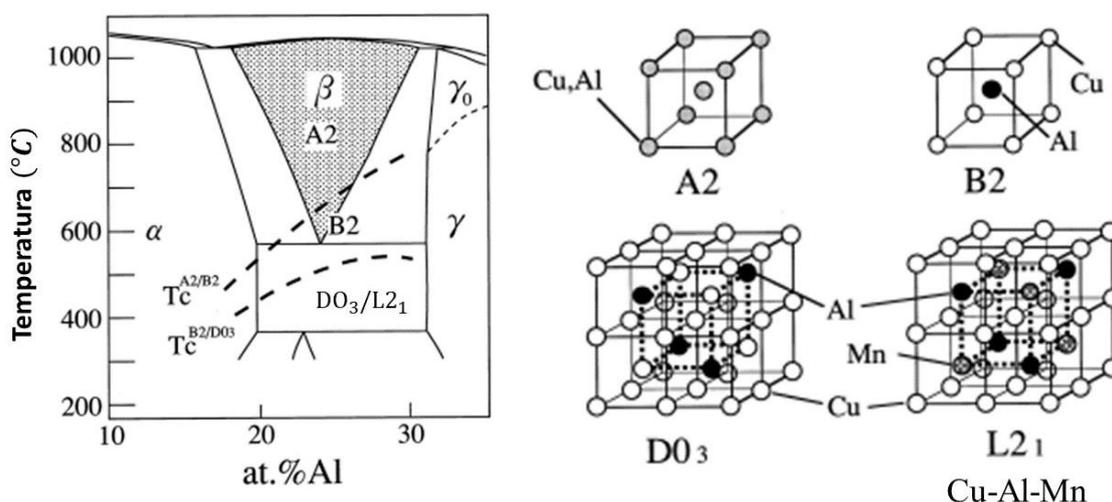


Figura 5 - Diagrama de fases do sistema Cu-Al mostrando as transições de ordem-desordem A2-B2 e B2-DO<sub>3</sub>/L2<sub>1</sub>. Adaptado de (KAINUMA et al., 1998)

A substituição de elementos na composição das ligas CuAlMn pode ter um impacto significativo nas suas propriedades (ÖZKUL; KARADUMAN; CANBAY, 2024). Além disso, a adição de diferentes elementos de liga também influencia significativamente a temperatura inicial da transformação martensítica (DASGUPTA et al., 2015).

Essas adaptações estruturais e composicionais permitem que as ligas CuAlMn se destaquem em uma variedade de contextos industriais, desde componentes de engenharia de alta precisão até aplicações em sistemas de energia e tecnologias ambientais. A pesquisa contínua e o desenvolvimento de novas composições e tratamentos térmicos prometem

expandir ainda mais as fronteiras das capacidades desses materiais avançados, proporcionando soluções inovadoras para os desafios tecnológicos do futuro.

## 2.4. EFEITO DOS ELEMENTOS NAS PROPRIEDADES DA LIGA CuAlMnFe

### 2.4.1. Alumínio

O alumínio exerce forte influência no ordenamento da fase  $\beta$  nesse sistema ternário. Ligas com teores de Al inferiores a 18% (% at.) exibem boa ductilidade, com alongamentos da ordem de 15%, e excelente trabalhabilidade a frio decorrente de um grau inferior de ordenamento na fase original de Heusler ( $L2_1$ ). Ademais, tal elemento promove alterações nas temperaturas de transformação martensíticas (CASTILLO, MELLOR, *et al.*, 1987; KAINUMA, TAKAHASHI e ISHIDA, 1995; ZAK, KNEISSL e ZATULSKIJ, 1996; MALLIK e SAMPATH, 2008) e modificam fortemente as temperaturas de transformação de ordenamento e desordenamento (KAINUMA, SATOH, *et al.*, 1998). Ademais, nas ligas estudadas por Kainuma, Satoh, *et al.* (1998), percebeu-se que a temperatura de Curie diminuiu com a diminuição do teor de Al na liga.

### 2.4.2. Manganês

O manganês promove melhor fundibilidade (BREZINA, 1982), aumenta a ductilidade (MATSUSHITA, OKAMOTO e OKAMOTO, 1985), melhoram a usinabilidade e a adição de teores acima de 12% (% em peso) suprimem a formação da fase  $\gamma_2$  das ligas (ZAK, KNEISSL e ZATULSKIJ, 1996). Ademais, o elemento também é responsável por mudanças nas temperaturas de transformação martensítica (MATSUSHITA, OKAMOTO e OKAMOTO, 1985; CASTILLO, MELLOR, *et al.*, 1987; ZAK, KNEISSL e ZATULSKIJ, 1996; MALLIK e SAMPATH, 2008) e na histerese das ligas (CANBAY, KARAGOZ e YAKUPHANOGLU, 2014). O Mn também torna a fase  $\beta$  (CCC) mais estável à decomposição difusional (MATSUSHITA, OKAMOTO e OKAMOTO, 1985; CASTILLO, MELLOR, *et al.*, 1987) e retarda essa decomposição quando a fase  $\beta$  se torna metaestável (WEST e THOMAS, 1956; KATO, DUTKIEWICZ e MIURA, 1994 apud OBRADÓ, FRONTERA, *et al.*, 1998). Em relação às propriedades magnéticas, o ordenamento atômico do manganês é o responsável pelo comportamento ferromagnético da fase  $L2_1$  e o momento

magnético de saturação também depende do grau de ordenamento deste elemento (KAINUMA, SATOH, *et al.*, 1998). Além disso, Kainuma, Satoh, *et al.* (1998), também perceberam que a temperatura de Curie diminuía com a diminuição do teor de Mn na liga.

### 2.4.3. Ferro

Ao estudarem a adição de elementos de liga quaternários em uma liga Cu-12,5%Al-5,0%Mn (% peso), Mallik e Sampath (2008) verificaram que o ferro promoveu tanto uma diminuição da temperatura de início da transformação martensítica ( $M_s$ ) e quanto da superelasticidade. Em contrapartida, o efeito memória de forma das ligas foi aumentado. Resultados similares, em relação à temperatura de início da transformação martensítica ( $M_s$ ) e ao efeito memória de forma, foram encontrados por Sutou, Kainuma e Ishida (1999) em uma liga  $\text{Cu}_{73}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$  (% at.). Além disso, Yang, Qingb, *et al.* (2020) observaram a formação de nanopartículas de uma fase  $\beta$  (FeAl), Figura 6, responsável pelo crescimento anormal de grão em ligas CuAlMn com adição de Fe.

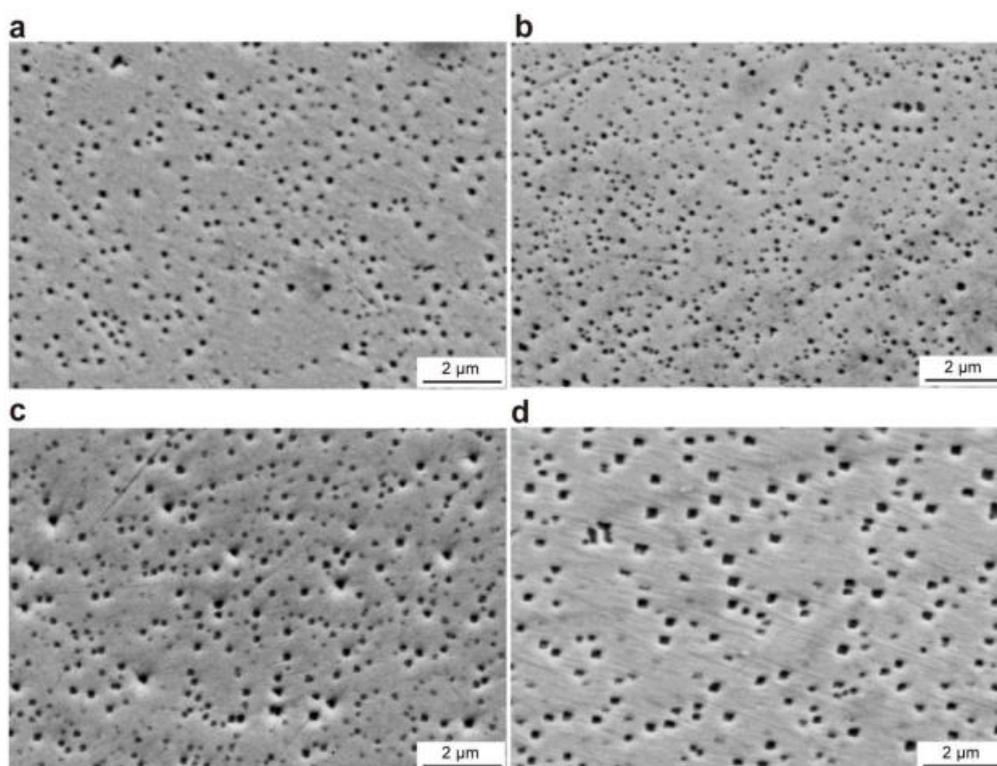


Figura 6 - fase  $\beta$  (FeAl) (área preta) nas ligas a) Cu-13.0Al-6.5Mn-3.2Fe; b) Cu-12.4Al-6.5Mn-3.2Fe; c) Cu-11.7Al-9.3Mn-4.4Fe; e d) Cu-12.9Al-4.5Mn-2.6Fe (% em peso). Adaptado de (YANG *et al.*, 2020).

## 2.5. ESTUDOS SOBRE A SUBSTITUIÇÃO DE ELEMENTOS EM FSMAs

A substituição de elementos em Ligas com Memória de Forma Ferromagnética (FSMAs) é um campo de pesquisa que visa aprimorar suas propriedades físicas e funcionais. Alterações na composição química dessas ligas podem resultar em melhorias significativas na temperatura de transformação (XUAN et al., 2015), resistência mecânica (CAO et al., 2019) e propriedades magnéticas (ALDIRMAZ; GULER; GULER, 2017). Pesquisas sobre como diferentes elementos influenciam as propriedades dessas ligas são fundamentais para otimizar seu desempenho em aplicações práticas.

Por exemplo, a liga Ni–Mn–Sn é uma das FSMAs que têm sido extensivamente estudada devido às suas propriedades magnéticas e de memória de forma. A substituição de elementos nesta liga pode ter impactos profundos tanto na ordem magnética quanto nas transições de fase. A ordem magnética de uma liga refere-se ao alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos. Nesta liga, a substituição de Mn por outros elementos, como Fe ou Co, pode aumentar a magnetização e alterar a ordem magnética. Esses elementos adicionais podem influenciar as interações de troca magnética, resultando em uma maior magnetização e estabilidade magnética (BEHERA; BEHERA; MISHRA, 2013). Este efeito é particularmente importante para aplicações que exigem uma forte resposta magnética.

Outra liga FSMA importante é a Ni-Mn-Ga, conhecida por suas excepcionais propriedades magnetomecânicas, tornando-se uma escolha popular para atuadores e dispositivos de energia (BEHERA; BEHERA; MISHRA, 2013). A substituição de Fe e Co nesta liga pode ter uma influência significativa na temperatura de transformação martensítica. Na liga Ni-Mn-Ga, a substituição de Mn por Fe pode elevar a temperatura de transformação martensítica, permitindo que a liga opere a temperaturas mais altas (KOHO et al., 2004). Por outro lado, a adição de Co pode estabilizar a fase austenítica, baixando a temperatura de transformação martensítica e ajustando a resposta magnetomecânica da liga (ZHENG et al., 2005).

Esses estudos sobre a substituição de elementos em FSMAs destacam a importância de ajustar a composição para melhorar as propriedades do material, o que também é observado nas ligas CuAlMn (MEDEIROS, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2021).

A temperatura de transformação martensítica das ligas CuAlMn pode ser ajustada pela adição de diferentes elementos. Elementos como Zn, Si e Fe elevam esta temperatura, enquanto Ti, Cr, Mg e Ni tendem a reduzi-la (DASGUPTA et al., 2015). Estas alterações

têm impactos diretos nas propriedades mecânicas e na capacidade de memória de forma da liga, o que é crucial para ajustar o material a aplicações específicas (AL-HUMAIRI, 2020)..

Assim como a substituição de elementos, os tratamentos térmicos desempenham um papel crucial na otimização das propriedades das FSMAs.

## 2.6. TRATAMENTO TÉRMICO EM FSMAs

Os tratamentos térmicos são processos essenciais na modificação das propriedades microestruturais e funcionais das FSMAs (SALAS et al., 2021). Esses processos envolvem o aquecimento e o resfriamento controlados das ligas, influenciando diretamente as transformações de fase, a distribuição de defeitos e a estabilidade térmica. O conhecimento e o controle precisos dos parâmetros de tratamento térmico são fundamentais para maximizar o desempenho das FSMAs em diversas aplicações.

Um dos principais fatores nos tratamentos térmicos é a taxa de resfriamento, que pode ter um impacto significativo nas propriedades das FSMAs. A velocidade com que uma liga é resfriada a partir de uma temperatura elevada determina a microestrutura final do material, influenciando suas propriedades magnéticas e mecânicas (LIU et al., 2006). Nas FSMAs, as fases  $L2_1$  e  $DO_3$  são estruturas cristalinas que podem coexistir e influenciar as propriedades do material (RAJA; KAMAT, 2015).

No resfriamento lento, as ligas de CuAlMn podem apresentar decomposição de fases abaixo de 623 K, produzindo as fases  $DO_3$  ( $Cu_3Al$ ) e  $L2_1$  ( $Cu_2MnAl$ ) (OBRADÓ, FRONTERA, *et al.*, 1998). Abaixo da temperatura de decomposição, a fase  $L2_1$  ( $Cu_2MnAl$ ) apresenta comportamento ferromagnético, enquanto a fase  $DO_3$  ( $Cu_3Al$ ) é paramagnética. Estas fases ordenadas apresentam como principal diferença a troca de átomos de Cu por Mn na subrede da fase  $L2_1$  ( $Cu_2MnAl$ ), em comparação com a fase  $DO_3$  ( $Cu_3Al$ ) (LANZINI et al., 2008). A taxa de resfriamento pode controlar a separação e a distribuição dessas fases (ÜNLÜ; ÖZKUL; CANBAY, 2018).

Tratamentos térmicos, principalmente aqueles com taxas de resfriamento mais lentas, podem promover a separação das fases  $L2_1$  e  $DO_3$ , resultando em uma maior concentração da fase  $L2_1$ , o que tende a beneficiar a magnetização por saturação das ligas (SANTOS, ADORNO, *et al.*, 2019). Além disso, a inserção de elementos quaternários nas ligas CuAlMn é conhecida por poder modificar a dinâmica entre as fases desenvolvidas no resfriamento,

alterando dessa forma algumas propriedades materiais (ALDIRMAZ, GÜLER e GÜLER, 2021).

A sinergia entre a substituição de elementos, a taxa de resfriamento e a inserção de elementos quaternários oferece um caminho promissor para a personalização e o aprimoramento das FSMAs. A contínua exploração dessas estratégias promete levar a desenvolvimentos significativos na engenharia de materiais inteligentes, abrindo novas possibilidades para aplicações inovadoras e de alto desempenho. Esses tratamentos térmicos cuidadosamente controlados, combinados com a inserção estratégica de elementos quaternários, são fundamentais para a otimização das FSMAs. Ao ajustar esses parâmetros, é possível desenvolver ligas com propriedades específicas para uma variedade de aplicações tecnológicas, desde dispositivos médicos até sistemas de energia avançados, demonstrando o vasto potencial desses materiais no avanço da tecnologia.

## **2.7. CONCLUSÕES E DIREÇÕES FUTURAS NA PESQUISA DE FSMAs**

### **CuAlMn**

A pesquisa sobre ligas com Memória de Forma Ferromagnética (FSMAs) CuAlMn tem avançado significativamente, revelando diversas propriedades e potenciais aplicações (ALDIRMAZ; GULER; GULER, 2017). Entre as suas principais características, destaca-se a transformação termoelástica entre as fases austenita e martensita, que é fundamental para o efeito de memória de forma (BIAN et al., 2022). Essa transformação pode ser controlada por ajustes na composição (SUTOU; KAINUMA; ISHIDA, 1999) e tratamentos térmicos (CANBAY et al., 2019).

Outro aspecto relevante é o efeito magnetocalórico das FSMAs, onde a aplicação de um campo magnético provoca uma mudança de temperatura no material, com implicações importantes para tecnologias de refrigeração magnética (KHOVAYLO, 2013). As propriedades mecânicas, como a resistência e a ductilidade, também podem ser otimizadas através da adição de elementos quaternários e/ou através de tratamentos térmicos específicos (TU et al., 2022), essenciais para a durabilidade e eficiência em aplicações práticas.

Apesar dos avanços, ainda existem várias lacunas na compreensão e aplicação das FSMAs CuAlMn que oferecem oportunidades para futuras pesquisas. A relação entre a microestrutura das FSMAs CuAlMn e suas propriedades funcionais necessita de uma investigação mais aprofundada. Estudos detalhados utilizando técnicas avançadas de

microscopia e análise estrutural podem elucidar os mecanismos subjacentes à transformação de fase e comportamento magnético. Além disso, há espaço para a otimização das composições das ligas CuAlMn e os respectivos tratamentos térmicos. Pesquisas que exploram diferentes proporções de elementos e ciclos de aquecimento/resfriamento podem levar ao desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas.

A durabilidade das FSMAs CuAlMn sob condições operacionais, como ciclos repetitivos de carga e variações de temperatura, precisa ser mais bem compreendida (QIAN et al., 2016). Estudos de fadiga (YANG et al., 2019) e envelhecimento (MIELCZAREK; KOPP; RIEHEMANN, 2009) são essenciais para garantir a confiabilidade em aplicações de longo prazo. O desenvolvimento de modelos computacionais precisos que possam prever o comportamento das FSMAs CuAlMn sob diferentes condições (ZHOU et al., 2020) pode acelerar o desenvolvimento de novas ligas e aplicações, fornecendo insights valiosos sobre os processos de transformação de fase (RAM et al., 2023) e resposta a campos magnéticos (ZHANG et al., 2022).

A transição das FSMAs de pesquisa de laboratório para aplicações práticas ainda enfrenta desafios. O desenvolvimento de protótipos e testes em condições reais são passos cruciais para a comercialização e implementação em larga escala (FARAN; SHILO, 2015). Além disso, a pesquisa deve considerar a sustentabilidade na produção e o custo-benefício das FSMAs CuAlMn (KHALID; ABBAS, 2011). Estratégias para reduzir os custos de fabricação e melhorar a eficiência dos processos de produção serão fundamentais para viabilizar a ampla adoção dessas ligas.

Em conclusão, embora as FSMAs CuAlMn tenham demonstrado grande potencial, a pesquisa contínua é necessária para superar os desafios existentes e explorar plenamente as possibilidades oferecidas por esses materiais inovadores. A combinação de investigação fundamental, desenvolvimento de novos materiais e testes de aplicações práticas promete expandir ainda mais o impacto dessas ligas na ciência e tecnologia.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de execução do trabalho estão representadas no fluxograma disposto na Figura 7:

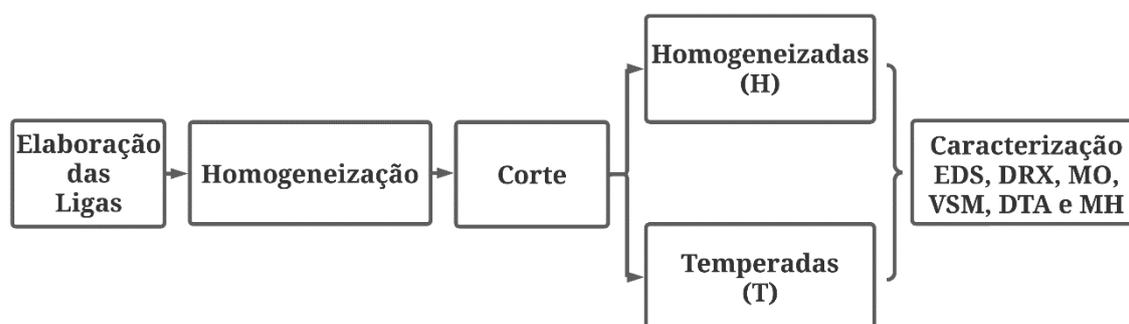


Figura 7 - Metodologia utilizada na execução do trabalho.

#### 3.1. ELABORAÇÃO DAS LIGAS

Neste trabalho foram confeccionadas três ligas, sendo uma delas sem ferro e as outras duas contendo 1,5%Fe e 3,0%Fe (% at.), respectivamente. A composição nominal está mostrada na Tabela 1. As ligas foram confeccionadas a partir de elementos de pureza comercial, tais como cobre eletrolítico (99,9% mínimo), alumínio (99,9% mínimo), manganês (99,9% mínimo) e uma liga mãe de alumínio-ferro de composição 70,07%Al-29,93%Fe (% em peso).

Tabela 1 - Composição nominal das ligas (% at.).

Designação	Cu	Al	Mn	Fe
0Fe	60,62	23,80	15,58	-
1,5Fe	59,12	23,80	15,58	1,5
3Fe	57,62	23,80	15,58	3,0

Inicialmente, para a remoção de impurezas e de camadas de óxidos, todos os metais foram submetidos a um processo de limpeza superficial. O Cu, o Al e o AlFe foram limpos com uso de uma escova rotativa de aço acoplada a um motoesmeril de bancada. Para a limpeza do Mn, foi realizado um processo de decapagem com uma solução de água adicionada de ácido nítrico, com composição  $\text{H}_2\text{O}-5\%\text{HNO}_3$  (% em volume). Na continuação, os elementos foram pesados em uma balança analítica da Shimadzu, modelo AUX220. Após a pesagem, os materiais foram fundidos em um forno de indução da marca INDUTHERM, modelo UM 400, com auxílio de um cadinho cerâmico com parte interna de grafite, a uma temperatura de  $1300^\circ\text{C}$ , em uma quantidade de aproximadamente 200g, sob atmosfera ambiente. O vazamento para a obtenção dos lingotes foi realizado em um molde de aço 1045, de seção quadrada contendo 5 furos passantes com dimensões 12 mm de diâmetro e 130 mm de altura. Os lingotes obtidos foram homogeneizados a  $850^\circ\text{C}$  por um período de 24 horas em um forno tipo mufla da marca Jung, modelo LF0912, seguido de resfriamento lento dentro do próprio forno. Por fim, uma parte dos lingotes cilíndricos homogeneizados foi seccionada, através de uma cortadora de bancada com disco de diamante, em dimensões de 2 mm de espessura e submetida a tratamento de têmpera a  $850^\circ\text{C}$  por 30 min com resfriamento em água a temperatura ambiente. Dessa forma, as ligas trabalhadas neste estudo foram designadas por: H0Fe, H1,5Fe, H3Fe, sendo H para as ligas apenas homogeneizadas, e T0Fe, T1,5Fe, T3Fe, sendo T para as ligas homogeneizadas e temperadas, Figura 8.

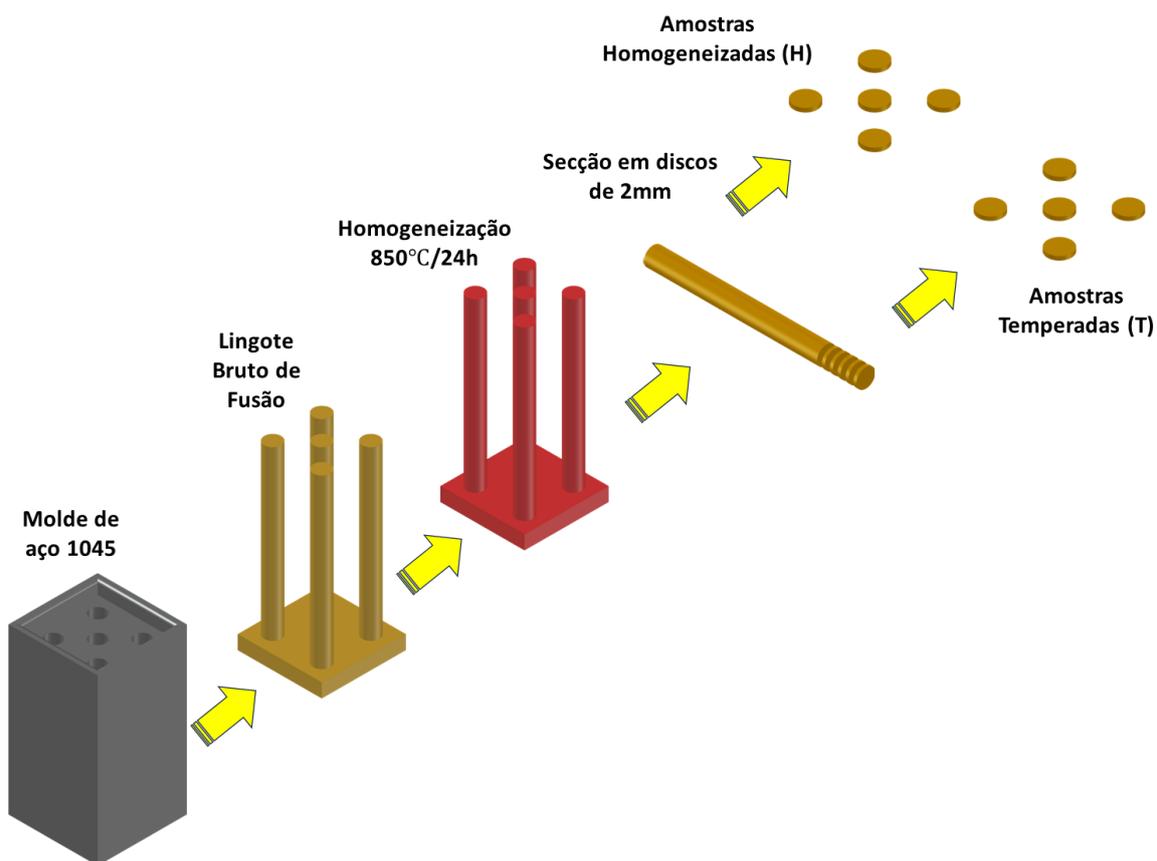


Figura 8 - Esquema de elaboração das amostras.

### 3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A determinação da composição química do material foi realizada por espectroscopia por energia dispersiva - EDS através de um equipamento da marca Tescan – modelo Vega 3.

### 3.3. ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A identificação das fases nas amostras e, conseqüentemente, a determinação dos seus respectivos parâmetros de rede e estrutura cristalina foi realizada através de difração de raios x. O ensaio foi realizado com o auxílio de um difratômetro da BRUKER, modelo D2 PHASER, passo de  $0,02^\circ$ , varredura de  $20$  a  $80^\circ$  e tempo de passo de  $1s$ , utilizando a radiação K-alfa do cobre como fonte de radiação monocromática. Os dados gerados no ensaio foram interpretados através do software X'Pert HighScore Plus, sendo possível a coleta dos  $2\theta$  referentes aos picos de difração. As informações coletadas foram comparadas com o banco

de dados de fases e estruturas do aplicativo *Crystmet*, permitindo a identificação das fases presentes nas amostras. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

### **3.4. ENSAIOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA**

O ensaio de microscopia óptica foi empregado na análise da morfologia dos grãos e das fases presentes. Inicialmente, as amostras foram embutidas a quente com auxílio de resina fenólica de baquelite e então submetidas a lixamento manual com lixas 80, 100, 320, 600 e 1200, seguidas de polimento mecânico em pastas de diamante com  $6\mu\text{m}$ ,  $3\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ . Para a visualização dos contornos de grão foi utilizado o método de ataque por imersão em uma solução de cloreto férrico (5g  $\text{FeCl}_3$ , 50 ml HCl e 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  destilada) durante o tempo de 5s. O microscópio óptico utilizado foi o OLYMPUS BX60.

### **3.5. MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRATÓRIA (VSM)**

A magnetização de saturação, campo de coercividade e magnetização de remanência foram obtidas a partir da histerese isotérmica usando um magnetômetro de amostra vibratória (VSM) da Lakeshore (modelo 7400) em um campo de até 15000Oe.

### **3.6. ENSAIOS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)**

O ensaio de Análise Térmica Diferencial (DTA) foi utilizado para verificar a ocorrência de transformações de fase e transição magnética nas amostras, bem como obter as suas respectivas temperaturas e entalpias. Para isso, utilizou-se o Analisador Térmico da marca TA Instruments, modelo Q600 SDT. Os ensaios foram realizados num cadinho de alumina, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até  $1100^\circ\text{C}$ , com atmosfera de nitrogênio e fluxo constante de 50ml/min. Os resultados obtidos foram analisados com auxílio do software ta60 versão 2.11.

### **3.7. ENSAIO DE MICRODUREZA (MH)**

O ensaio de dureza foi realizado com auxílio de um microdurômetro da marca Shimadzu modelo HVM-2 Series, com cargas 980 mN, 1.960 mN, 2.942 mN, 4.903 mN,

9.807 mN e 19.614 mN e tempo de aplicação da carga de 10s. Para cada carga foram feitas 10 indentações de forma randomizada. O valor de dureza usado foi obtido através das médias das indentações, sendo desprezados os valores máximo e mínimo. Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 2 fornece informações detalhadas sobre a composição química das ligas metálicas designadas como 0Fe, 1,5Fe e 3Fe.

Tabela 2 - Composição das ligas obtida através de EDS (% atômica).

Designação	Cu	Al	Mn	Fe
0Fe	65,35	22,71	11,94	-
1,5Fe	62,71	23,52	11,94	1,83
3Fe	59,27	22,70	14,47	3,56

A liga 0Fe é caracterizada por uma alta porcentagem de cobre (Cu – 65,35%), que é o componente majoritário. O alumínio (Al) e o manganês (Mn) também estão presentes em proporções significativas, 22,71% e 11,94%, respectivamente. A liga 1,5Fe, comparada com a 0Fe, apresenta uma redução na porcentagem de cobre (Cu) e um aumento no teor de ferro (Fe). O alumínio (Al) mostra pouca variação e o manganês (Mn) permanece constante. Por fim, a liga 3Fe exibe uma diminuição adicional na porcentagem de cobre (Cu), enquanto o teor de ferro (Fe) continua aumentando. O manganês (Mn) também mostra um aumento, indicando uma mudança substancial na composição em comparação com as ligas anteriores. De forma geral, a evolução da composição química mostra uma tendência de diminuição no teor de cobre (Cu) e um aumento correspondente no teor de ferro (Fe), proporcionando a oportunidade para examinar os efeitos resultantes da substituição do Cu por Fe na liga.

Ao analisar a composição de alumínio (Al) das ligas 0Fe, 1,5Fe e 3Fe em uma seção vertical do diagrama de fases ternário da liga Cu-Al-10%at.Mn, representado na Figura 9, observa-se que em altas temperaturas, todas as composições estão situadas na região da fase

$\beta$  representada por  $\text{Cu}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ . À medida que a temperatura diminui, as ligas transitam para a região correspondente à fase  $\text{L}_{21}$  representada por  $\text{Cu}_2\text{AlMn}$ . Concentrações mais elevadas de manganês (Mn) ampliam a extensão da região da fase  $\beta$  ( $\text{Cu}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ ). Essa observação sugere que, em altas temperaturas, todas as ligas elaboradas se encontram na fase  $\beta$ , e têm o potencial de apresentarem a fase  $\text{L}_{21}$  durante o resfriamento.

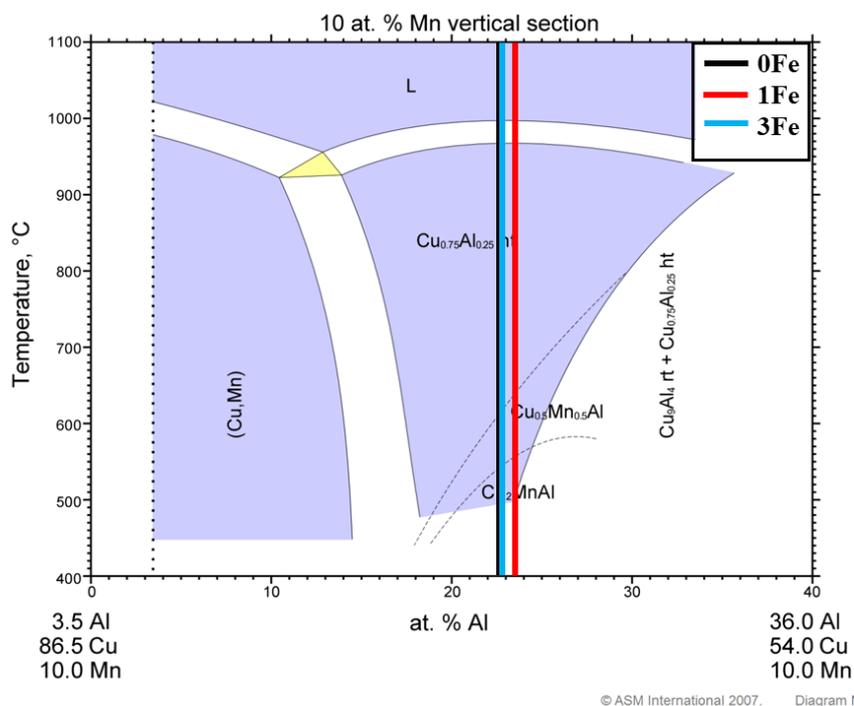


Figura 9 - Seção vertical do diagrama de fases ternário da liga Cu-Al-10%at.Mn (Adaptado de KAINUMA, SATOH, *et al.*, 2007)

Outro indicativo que as ligas deste trabalho podem apresentar a fase  $\text{L}_{21}$  se dá através da comparação da composição química obtida no EDS com os resultados expostos por Kainuma, Satoh, *et al.*, 1998. Segundo eles, ligas  $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , apresentam uma mistura das fases ordenadas  $\text{L}_{21}+\text{DO}_3$ . No presente estudo foi encontrado  $x \approx 0,47$  para as ligas 0Fe e 1,5Fe e  $x \approx 0,58$  para as ligas 3Fe. Dessa forma, pode-se pressupor que as ligas se encontram na região de miscibilidade entre as fases  $\text{L}_{21}+\text{DO}_3$ .

Na Figura 10 está representada a distribuição dos elementos na liga 0Fe. Nela é possível verificar que os elementos estão distribuídos de maneira homogênea.

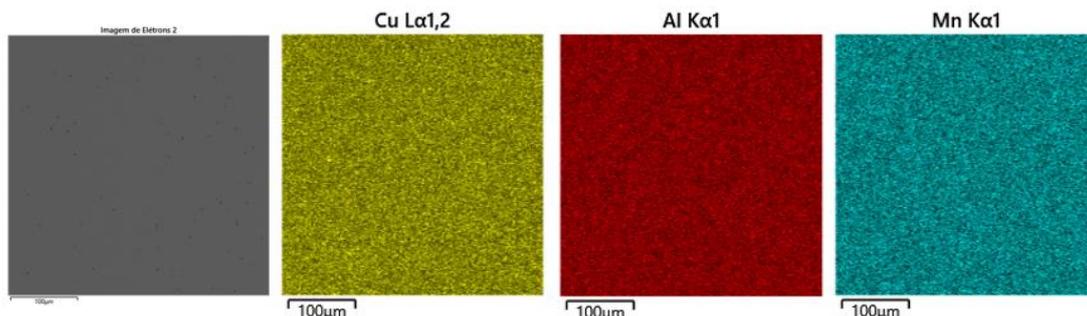


Figura 10 - Distribuição dos elementos na liga 0Fe.

Na Figura 11, a liga 1,5Fe também exibe uniformidade na distribuição dos elementos, incluindo o ferro (Fe).

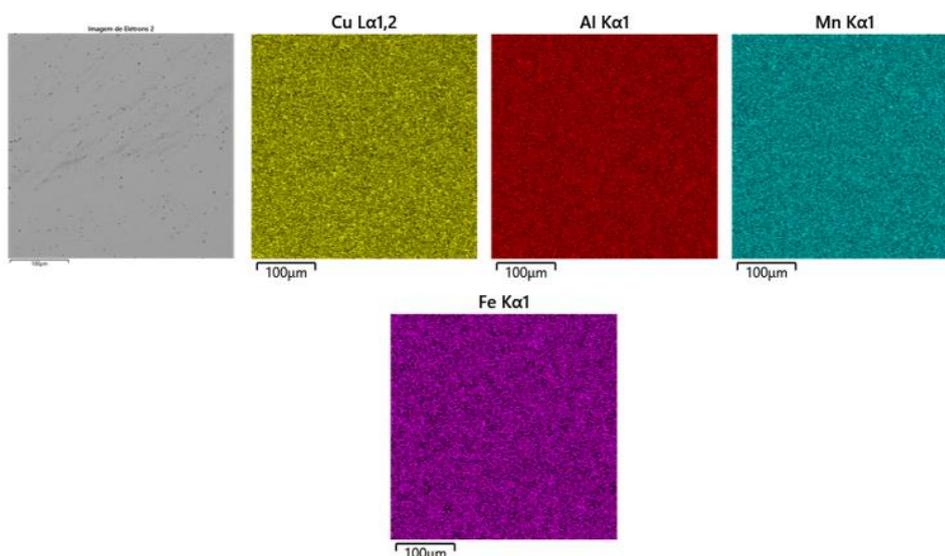


Figura 11 - Distribuição dos elementos na liga 1,5Fe.

Na liga 3Fe, Figura 12, em comparação com a liga 1,5Fe, é evidenciado um aumento na concentração do elemento ferro (Fe). Ademais, também se observa que todos os elementos estão uniformemente distribuídos na microestrutura. Essa análise ressalta não apenas a variação na concentração de Fe entre as ligas, mas também destaca a consistente homogeneidade na distribuição dos elementos na matriz da liga 3Fe.

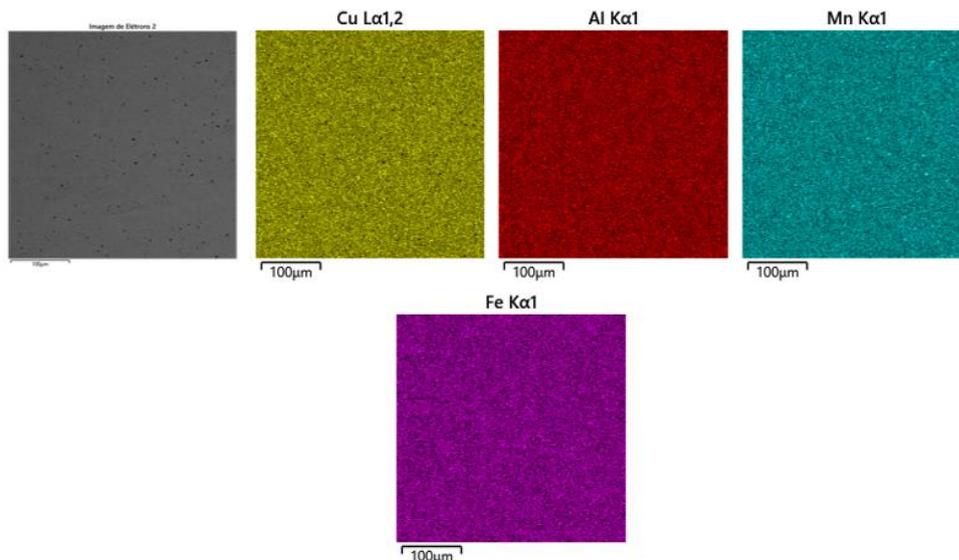


Figura 12 - Distribuição dos elementos na liga 3Fe

A análise da composição química mostrou uma tendência de diminuição no teor de cobre (Cu) e um aumento correspondente no teor de ferro (Fe), o que torna as ligas elaboradas ideais para se estudar os efeitos da substituição do Cu pelo Fe. Ademais, através da análise da composição química também foi possível pressupor que as ligas se encontram na região de miscibilidade entre as fases  $L2_1+DO_3$ .

## 4.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

### 4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras homogeneizadas estão mostrados na Figura 13.

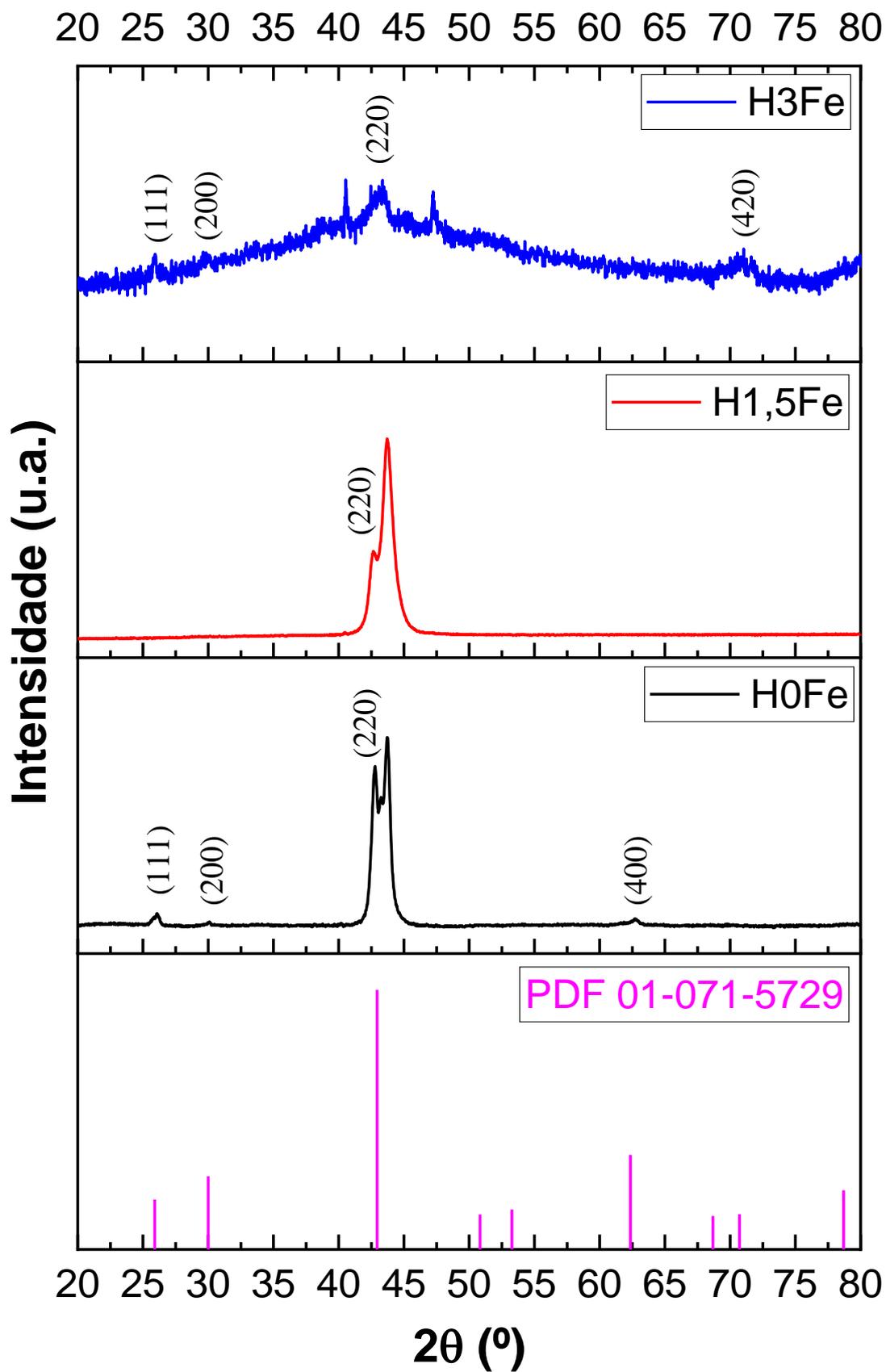


Figura 13 - Difractogramas das amostras homogeneizadas e da fase  $L2_1$  (PDF 01-071-5729).

Inicialmente, para confirmar os pressupostos da presença da fase  $L2_1$  citados na análise da composição química, os difratogramas das amostras homogeneizadas foram comparados com o padrão de difração da fase  $L2_1$  (PDF 01-071-5729), de simetria cúbica e grupo espacial Fm-3m, obtido por Soltys (1981).

A análise do padrão de difração da liga H0Fe mostra que os picos associados aos planos (111), (200), (220) e (400), cujas respectivas posições de difração  $2\theta$  são  $26,0102^\circ$ ,  $30,0246^\circ$ ,  $42,6776^\circ$  e  $62,6216^\circ$ , mostram compatibilidade com a fase cúbica  $L2_1$ . O parâmetro de rede médio calculado a partir desses dados foi  $a = b = c \approx 0,59530$  nm.

Para a liga H1,5Fe também é possível identificar o pico (220) referente à fase  $L2_1$ , cuja respectiva posição de difração  $2\theta$  é  $42,5761^\circ$ . Quando comparada à liga H0Fe, a liga H1,5Fe demonstrou uma diminuição na intensidade do pico (220). O parâmetro de rede médio calculado a partir dos dados do padrão de difração foi  $a = b = c \approx 0,60059$  nm.

A liga com a maior adição de ferro (H3Fe) apresenta os picos (111), (200), (220) e (420), cujas respectivas posições de difração  $2\theta$  são  $25,9391^\circ$ ,  $29,8319^\circ$ ,  $43,4910^\circ$  e  $69,3690^\circ$ , sendo todos compatíveis com a fase  $L2_1$ . O parâmetro de rede médio calculado a partir dos dados do padrão de difração foi  $a = b = c \approx 0,59709$  nm.

Após análise dos difratogramas das ligas homogeneizadas, é possível confirmar a existência da fase  $L2_1$  nas amostras, corroborando os pressupostos feitos na análise da composição química por EDS. Contudo, é importante destacar que as ligas não contêm exclusivamente a fase  $L2_1$ . De acordo com a sua composição química, elas se encontram em na região de miscibilidade entre as fases  $L2_1+DO_3$ , e que, devido às posições de reflexão similares entre essas fases (GRAF et al., 2009), suas distinções não ficam evidentes no DRX. Além disso, observa-se que há uma redução gradual e proporcional na intensidade do pico (220) à medida que a concentração de Fe aumenta, sendo este o pico de maior intensidade da fase  $L2_1$  de acordo com o padrão de difração (PDF 01-071-5729). Essa redução sugere que o Fe pode estar promovendo uma diminuição na quantidade da fase  $L2_1$ .

Embora haja a presença de Fe nas ligas H1,5Fe e H3Fe, ressalta-se que não foi possível detectar a fase FeAl através do ensaio de DRX. Esta fase de ferro e alumínio é comumente citada em trabalhos contendo sistemas CuAlMn com adição ferro, tais como: Sutou, Kainuma e Ishida (1999) e Yang, Qingb *et al.* (2020).

A Figura 14 apresenta os parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase  $L2_1$  das ligas homogeneizadas.

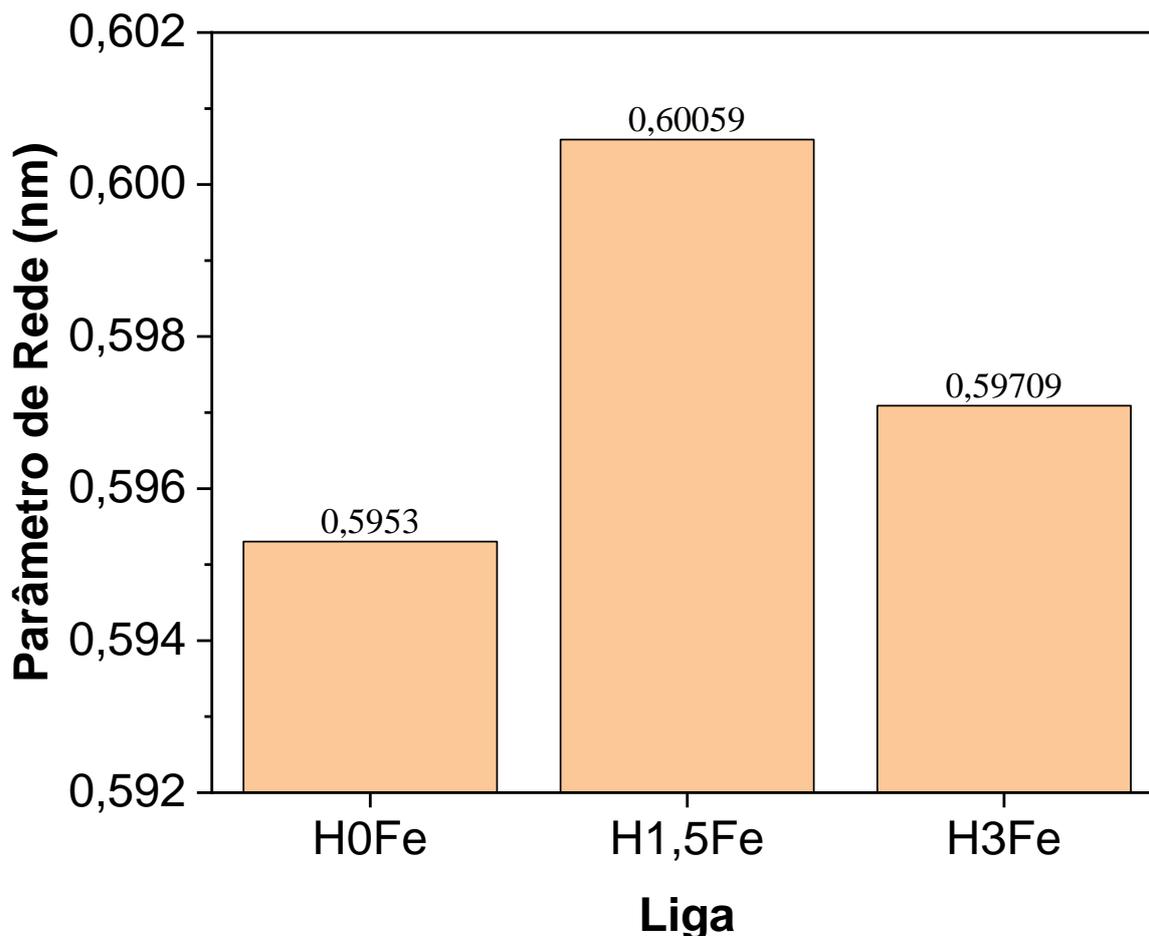


Figura 14 - Parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase  $L2_1$  nas ligas homogeneizadas.

A análise dos parâmetros de rede das ligas homogeneizadas revela que as ligas com adição de ferro (Fe) apresentam maiores parâmetros de rede quando comparadas à liga sem ferro. Na liga H1,5Fe, o aumento foi de aproximadamente 0,89% e na liga H3Fe, esse aumento atingiu aproximadamente 0,30%. Quando comparadas entre si, a liga H3Fe apresentou uma diminuição de apenas 0,58% em relação à H1,5Fe. É importante destacar que as variações nos parâmetros de rede podem não estar relacionadas apenas à presença do ferro (Fe) na microestrutura, pois a composição química das ligas inclui diferentes concentrações de outros elementos.

Os difratogramas das amostras temperadas estão mostrados na Figura 15.

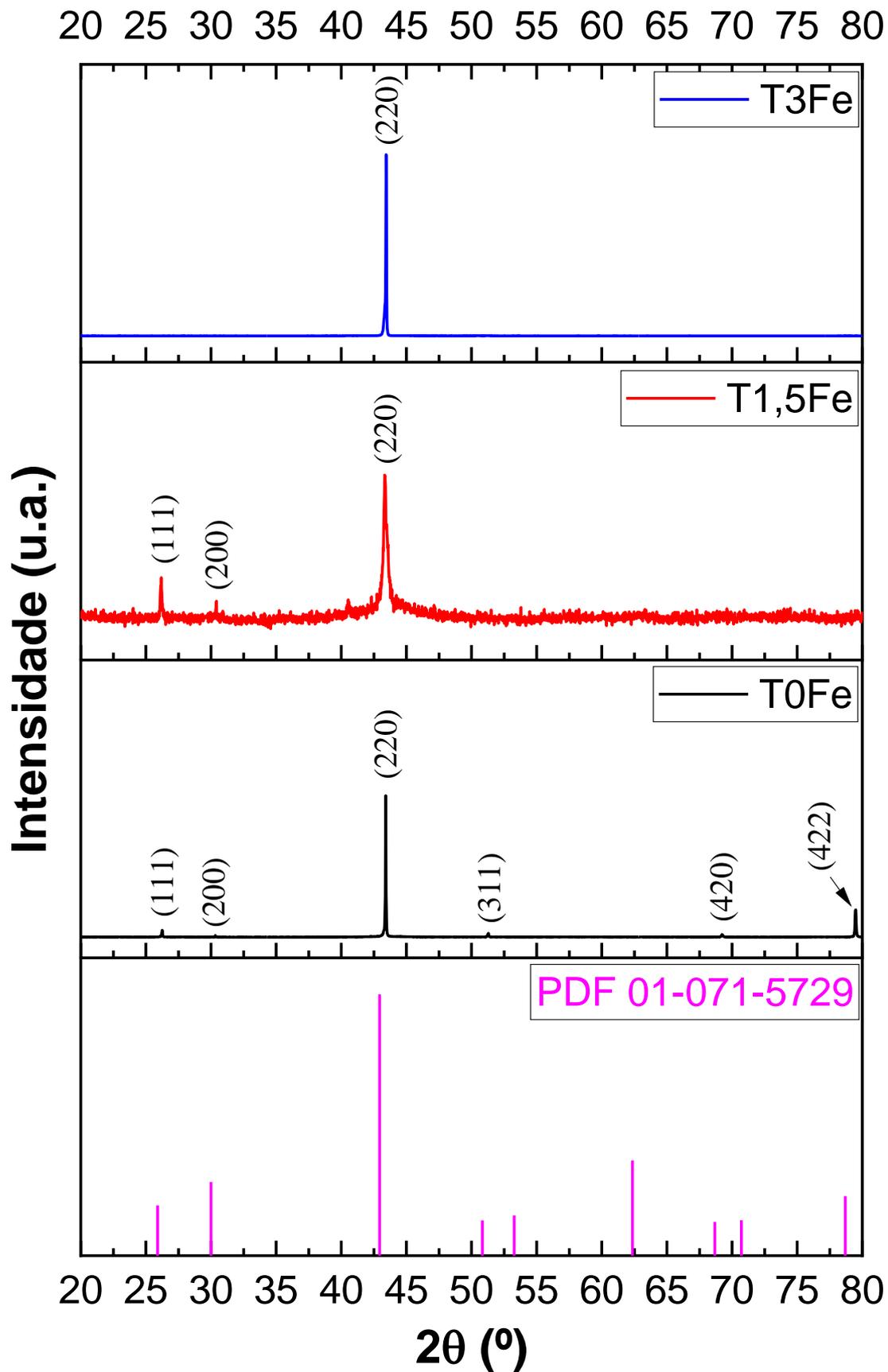


Figura 15 - Difratogramas das amostras temperadas e da fase  $L2_1$  (PDF 01-071-5729).

Para as ligas temperadas, a análise da presença da fase  $L2_1$  também foi realizada através da comparação dos difratogramas das amostras com o padrão de difração da fase  $L2_1$  (PDF 01-071-5729) (SOLTYIS, 1981).

A análise do padrão de difração da liga T0Fe mostra que os picos obtidos no difratograma estão associados aos planos (111), (200), (220), (311), (331) e (422), cujas respectivas posições de difração  $2\theta$  são 25,8533°; 29,9515°; 43,0431°; 50,9242°; 68,9092°; e 79,1755°, sendo todas compatíveis com a fase cúbica  $L2_1$ . O parâmetro de rede médio calculado a partir dos dados do padrão de difração foi  $a = b = c \approx 0,59406$  nm.

O difratograma da amostra temperada T1,5Fe mostra que os picos obtidos estão associados aos planos (111), (200) e (220), cujas respectivas posições de difração  $2\theta$  são 25,8306°; 30,0594°; e 43,0364°, sendo todas também compatíveis à fase  $L2_1$ . O parâmetro de rede médio calculado a partir dos dados do padrão de difração foi  $a = b = c \approx 0,59548$  nm.

Por fim, o difratograma da amostra temperada T3Fe resultou na obtenção dos picos referentes aos planos (220) e (311), cujas respectivas posições de difração  $2\theta$  são 43,0165° e 50,8234°, ambos compatíveis com a fase cúbica  $L2_1$ . O parâmetro de rede médio calculado a partir dos dados do padrão de difração foi  $a = b = c \approx 0,59528$  nm.

A composição das ligas temperadas é a mesma que a das respectivas ligas homogeneizadas. Dessa forma, pode-se concluir que picos mostrados pelos difratogramas das amostras temperadas são referentes não apenas à fase  $L2_1$ , mas sim à  $L2_1+DO_3$ . Outro dado que corrobora com a presença dessas duas fases está relacionado ao teor de Mn. Ligas  $Cu_{3-x}Mn_xAl$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , apresentam uma mistura das fases ordenadas  $L2_1+DO_3$  quando tratadas a partir de uma região de fase única (desordenada), seguida de têmpera (YANG e LIU., 2006). Para o presente trabalho essa relação é de  $x \approx 0,47$  para as ligas 0Fe e 1,5Fe e de  $x \approx 0,58$  para as ligas 3Fe.

Uma comparação entre os padrões de difração das ligas temperadas mostra que existe uma redução gradual na quantidade de picos existentes proporcional à quantidade de Fe na liga. De forma similar à interpretação realizada nas amostras homogeneizadas, esse resultado pode estar indicando uma diminuição da fase  $L2_1$ .

A Figura 16 apresenta os parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase  $L2_1$  das ligas temperadas.

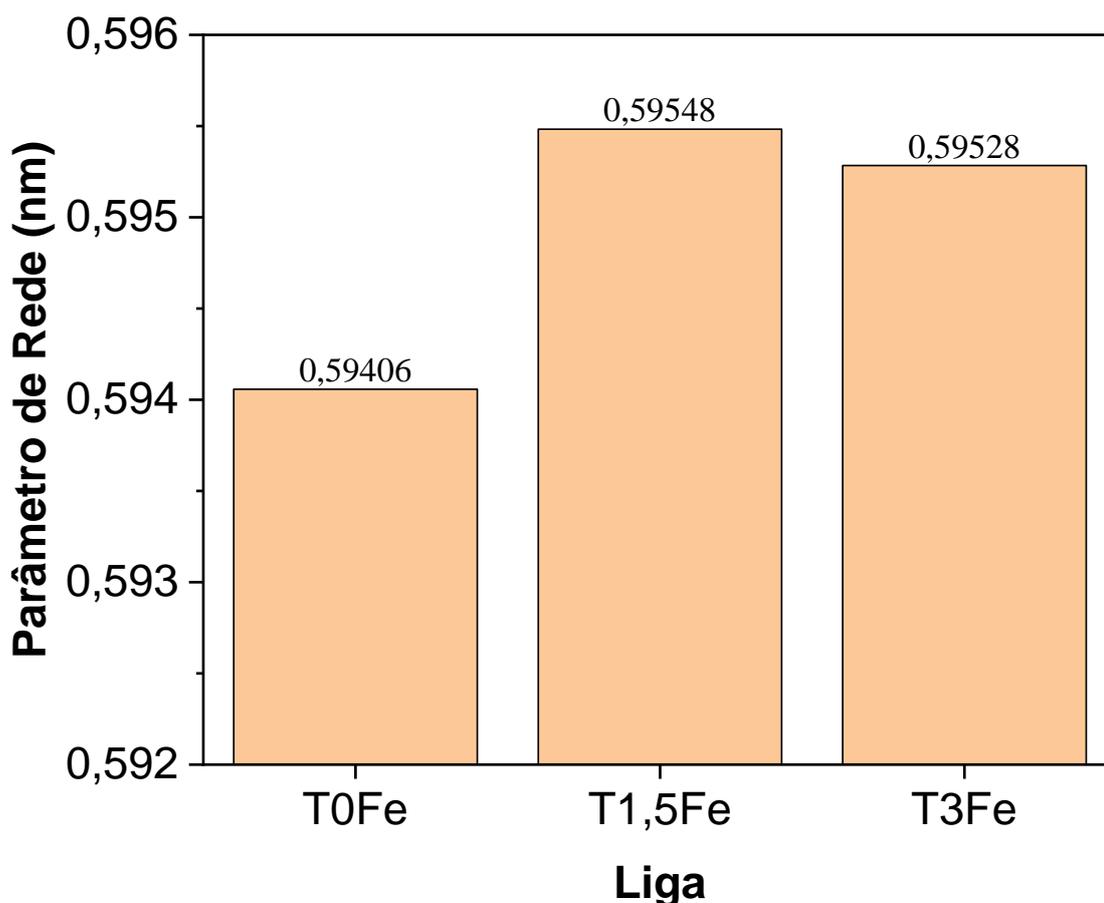


Figura 16 - Parâmetros de rede calculados a partir dos dados dos picos associados à fase  $L2_1$  das ligas temperadas.

A análise dos parâmetros de rede das ligas temperadas revelou, assim como nas homogeneizadas, que as ligas com adição de ferro (Fe) apresentam maiores parâmetros de rede quando comparadas com a liga sem ferro. Na liga T1,5Fe, o aumento foi de aproximadamente 0,24% e na liga T3Fe, esse aumento atingiu aproximadamente 0,21%. Quando comparadas entre si, a liga T3Fe apresentou uma diminuição de apenas 0,03% em relação à T1,5Fe. Vale ressaltar que essas variações nos parâmetros de rede podem não estar associadas apenas à presença do ferro (Fe) na microestrutura, uma vez que há diferentes teores dos outros elementos na composição química das ligas. De acordo com os resultados reportados por Kainuma, Satoh, *et al.* (1998), alterações na quantidade de manganês podem promover variações dos parâmetros de rede da ordem de 2% nas ligas CuAlMn.

Através da análise dos difratogramas foi possível confirmar a presença da fase  $L2_1$  tanto nas ligas homogeneizadas quanto nas temperadas. Combinando esse resultado às análises da composição química via EDS, foi possível concluir a existência não apenas da fase  $L2_1$ , mas sim das fases  $L2_1+DO_3$ . A presença da fase  $L2_1$  indica que as ligas apresentem comportamento ferromagnético, o qual será verificado posteriormente no ensaio de VSM. Por fim, observou-se um aumento do parâmetro de rede das ligas homogeneizadas e das temperadas após adição de Fe.

#### **4.2.2. Microscopia Óptica (MO)**

A análise morfológica da liga homogeneizada sem ferro, H0Fe, revelou características detalhadas da microestrutura. A observação da Figura 17 evidencia a presença de grãos equiaxiais e grãos grosseiros austeníticos na matriz da liga. Outro aspecto que confirma isso é a ausência de placas e/ou agulhas, sugerindo que a transformação martensítica não ocorreu no material. A explicação para a presença de grãos grosseiros na liga H0Fe pode ser atribuída ao tratamento de homogeneização aplicado durante o processo de elaboração. Este tratamento pode ter influenciado a formação da microestrutura, resultando na presença desses grãos específicos. A não ocorrência da transformação martensítica é explicada pela temperatura  $M_s$  (temperatura de início da transformação martensítica) estar muito baixa, o que é consequência das elevadas concentrações de alumínio (Al) e manganês (Mn) presentes na liga (CASTILLO, MELLOR, *et al.*, 1987).

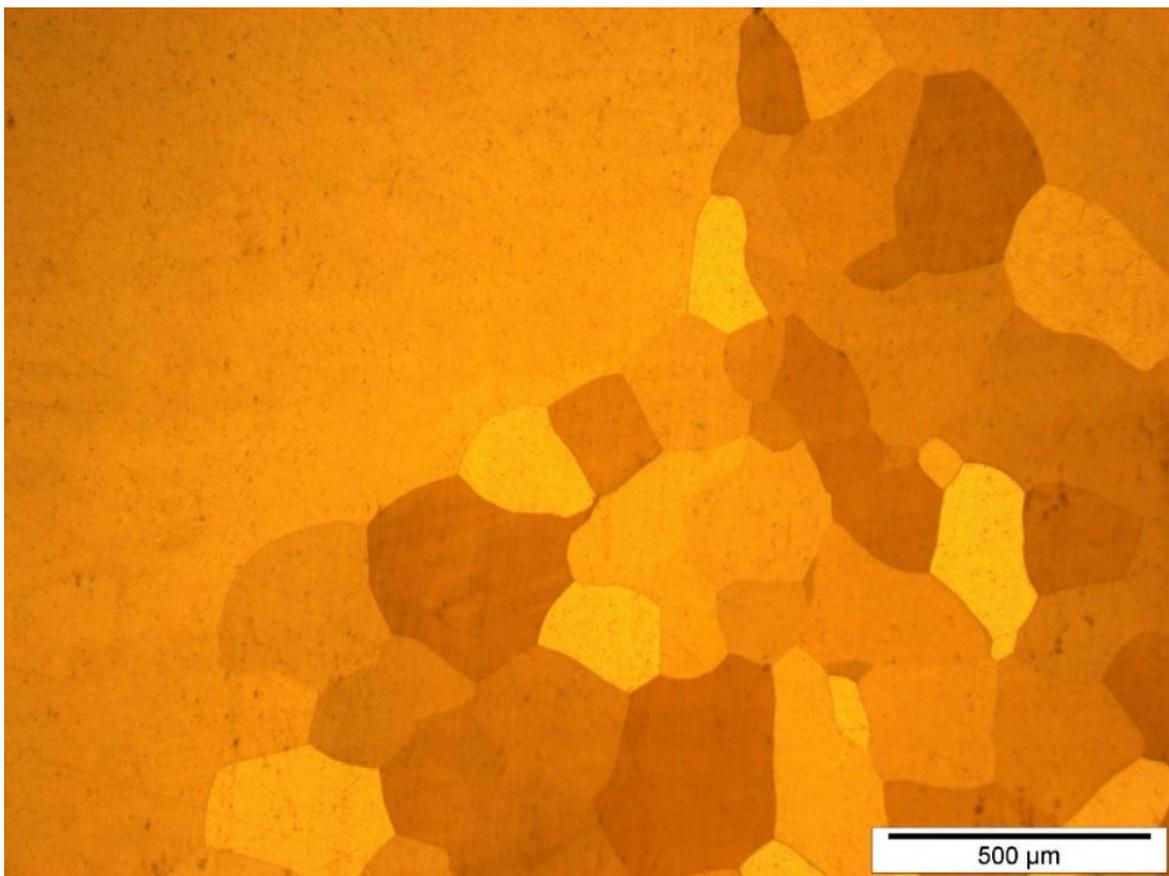


Figura 17 - Micrografia da liga H0Fe.

A análise da micrografia da liga H1,5Fe, Figura 18, revela predominantemente a presença de grãos grosseiros, com uma pequena porção de grãos equiaxiais localizada à esquerda da região central do contorno dos grãos. Essa observação sugere a ocorrência de um crescimento anormal de grão na liga. Em um estudo conduzido por Yang, Qingb, *et al.* (2020), foi constatado um fenômeno semelhante de crescimento anormal de grão por meio do tratamento de recozimento em ligas CuAlMnFe. Os pesquisadores atribuíram esse fenômeno à formação de nanopartículas  $\beta(\text{FeAl})$ , as quais, ao se solubilizarem durante o recozimento, provocam mudanças microestruturais que servem como força motriz para a migração dos contornos de grão. No entanto, é importante destacar que o crescimento anormal de grão em ligas CuAlMnFe não é exclusivamente dependente da formação de nanopartículas  $\beta(\text{FeAl})$ . A fração volumétrica e o tamanho dessas nanopartículas também desempenham um papel crucial nesse processo. A presença significativa ou ausência desses fatores pode influenciar a magnitude do crescimento anormal de grão nas ligas mencionadas. Acredita-se que a liga H1,5Fe possua a formação das nanopartículas  $\beta(\text{FeAl})$  ainda que indetectáveis no DRX e na microscopia óptica. Ademais, não foi notada a presença de fase

martensítica na liga. A ausência da martensita pode ser explicada pelas concentrações de Al, Mn e Fe que atuam abaixando as temperaturas de transformação martensítica nas ligas CuAlMn (MALLIK e SAMPATH, 2009) impedindo a formação da martensita na liga.

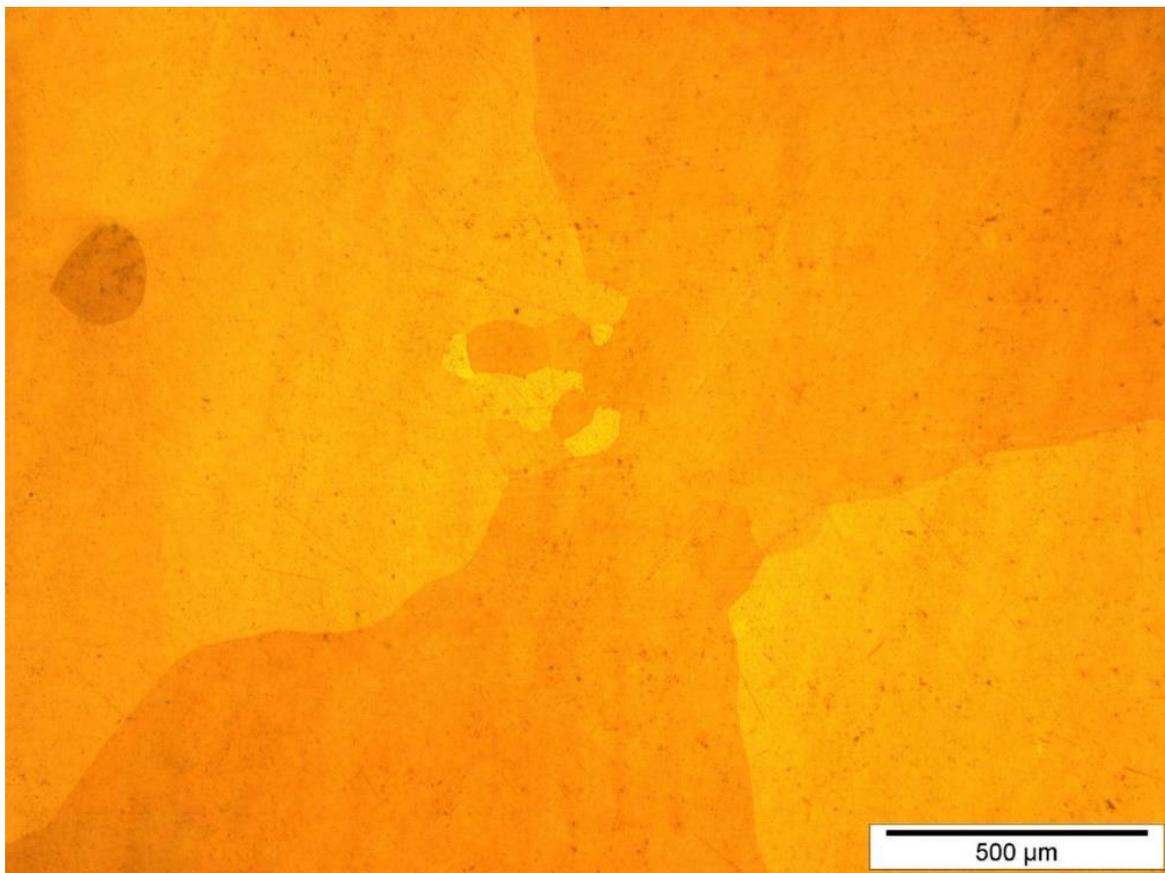


Figura 18 - Micrografia da liga H1,5Fe

A análise microestrutural da liga homogeneizada H3Fe, Figura 19, caracterizada por uma concentração significativamente maior de ferro (Fe), revelou uma morfologia distinta. A observação detida da micrografia indica a predominância de grãos anormalmente grandes, destacando a ausência de regiões contendo grãos equiaxiais. Esta evidência sugere que o fenômeno de crescimento anormal de grão se manifestou de maneira acentuada à medida que a concentração de Fe aumentou na liga. A interpretação dessa observação sugere que a presença mais pronunciada de grãos anormalmente grandes pode estar diretamente correlacionada com o teor elevado de Fe. Da mesma forma que na liga H1,5Fe, as nanopartículas  $\beta(\text{FeAl})$  permaneceram indetectáveis pelos ensaios de DRX e microscopia óptica, mesmo com o aumento da concentração de ferro. Ademais, acredita-se que as temperaturas de transformação martensítica estejam muito baixas devido às concentrações

de Al, Mn (ZAK, KNEISSL e ZATULSKIJ, 1996) e Fe, apresentando dessa forma a fase austenítica na matriz.

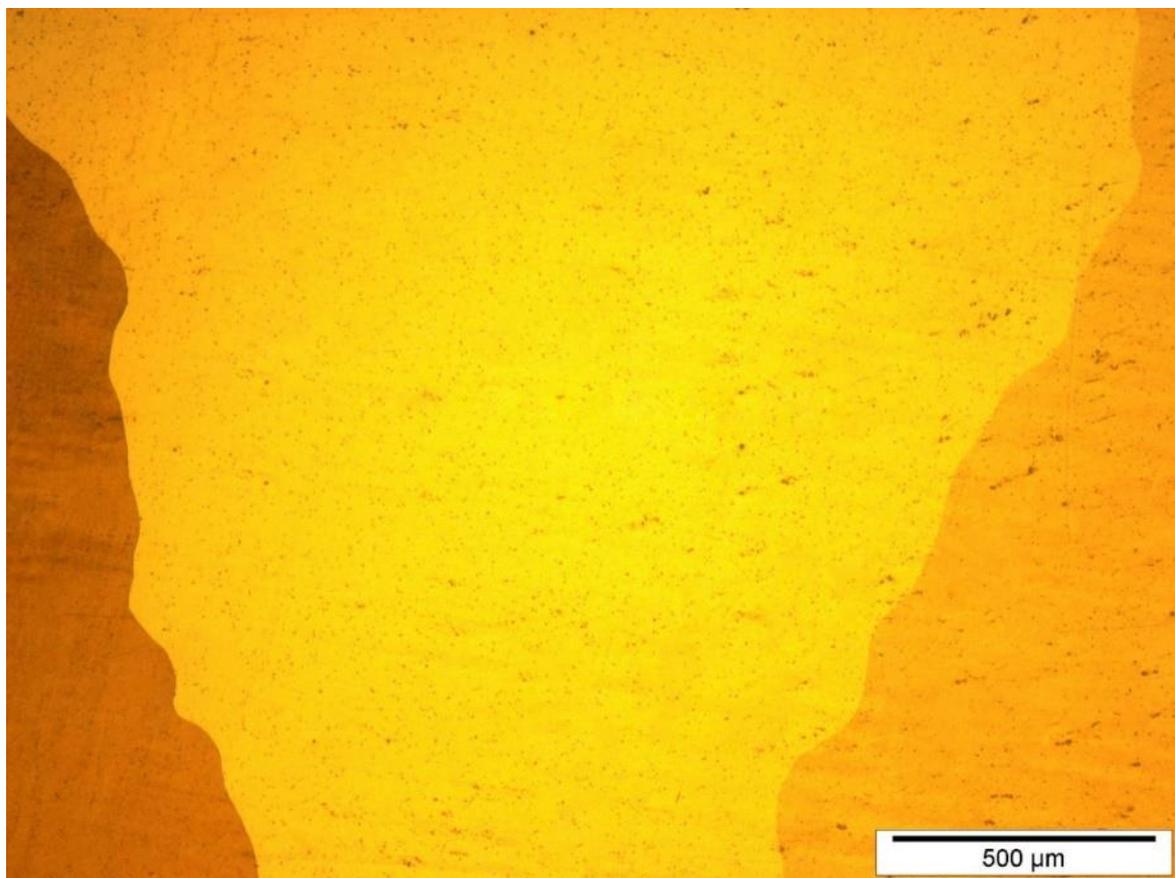


Figura 19 - Micrografia da liga H3Fe.

A análise da micrografia da amostra temperada T0Fe, conforme apresentada na Figura 20, revelou a coexistência de grãos equiaxiais e grãos grosseiros na matriz. Os grãos grosseiros, semelhantes aos observados na liga H0Fe, foram atribuídos ao tratamento prévio de homogeneização, indicando a influência desse processo na morfologia da microestrutura. Ademais, é relevante notar que, apesar do processo de têmpera ao qual a amostra foi submetida, não foram identificados sinais de transformação martensítica, estando a liga na fase austenítica. Tal resultado corrobora com os achados no respectivo DRX.

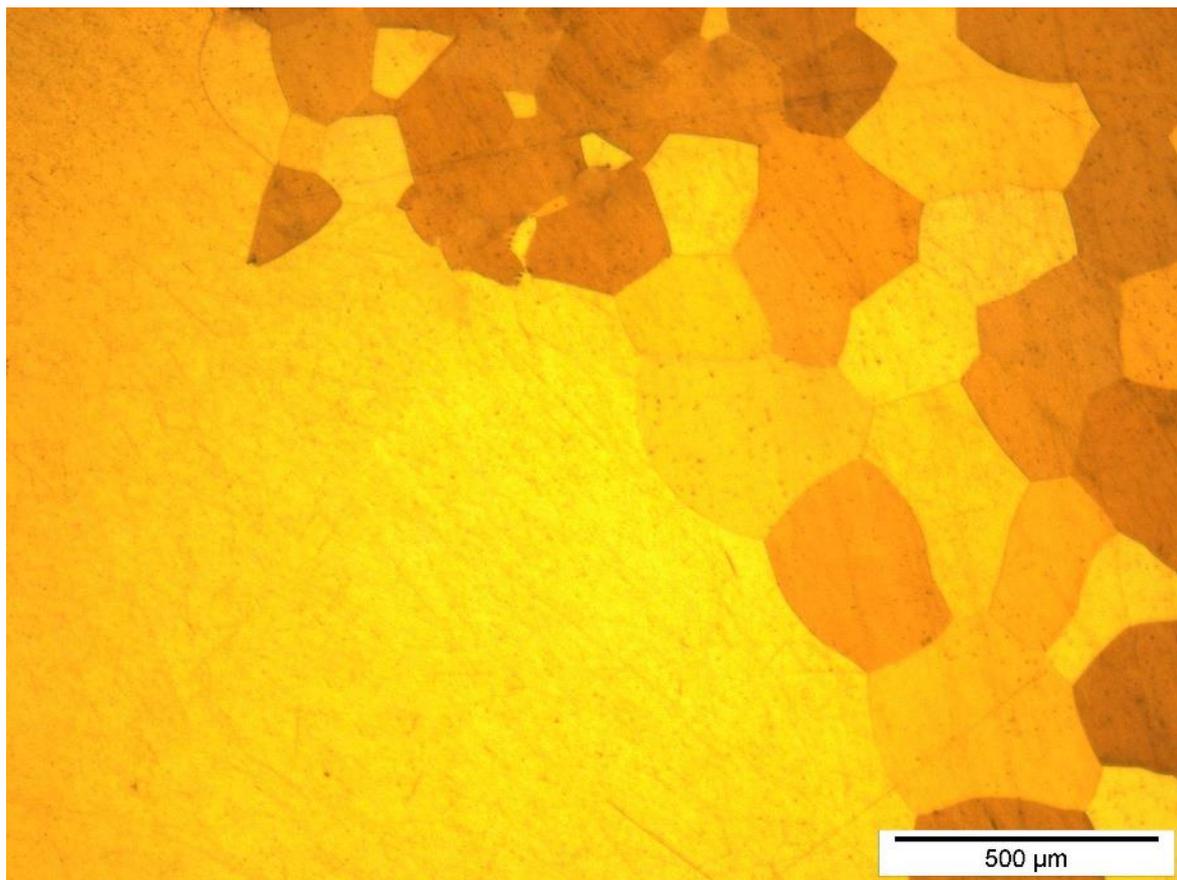


Figura 20 - Micrografia da liga T0Fe.

A estrutura microscópica da liga T1,5Fe, conforme ilustrado na Figura 21, revela grãos de tamanho anormalmente grande, contendo pequenas porções de subgrãos internos, indicando a ocorrência de recristalização nessas áreas. Outro aspecto importante notado é a presença de uma trinca na amostra após o processo de têmpera. Uma possível hipótese para a formação da trinca baseia-se na perda de ductilidade resultante do grau de ordenamento promovido pelo alumínio e nas tensões térmicas geradas durante a têmpera, que excedem o limite de resistência à tração do material, provocando, assim, a formação da trinca. Conforme destacado por Sutou, Omori, *et al.* (2008), o alumínio exerce uma influência direta na ductilidade, no alongamento e na capacidade de trabalho a frio das ligas CuAlMn devido ao efeito de ordenamento que esse elemento induz na matriz. Teores de alumínio superiores a 18% (%at.) são apontados como responsáveis por um declínio significativo nessas propriedades, podendo tornar o material mais propenso à fragilidade. Da mesma forma que a liga anterior, a liga T1,5Fe apresenta apenas a fase austenítica em sua microestrutura, descartando sinais de fase martensítica. Tal resultado está de acordo com o DRX da amostra.

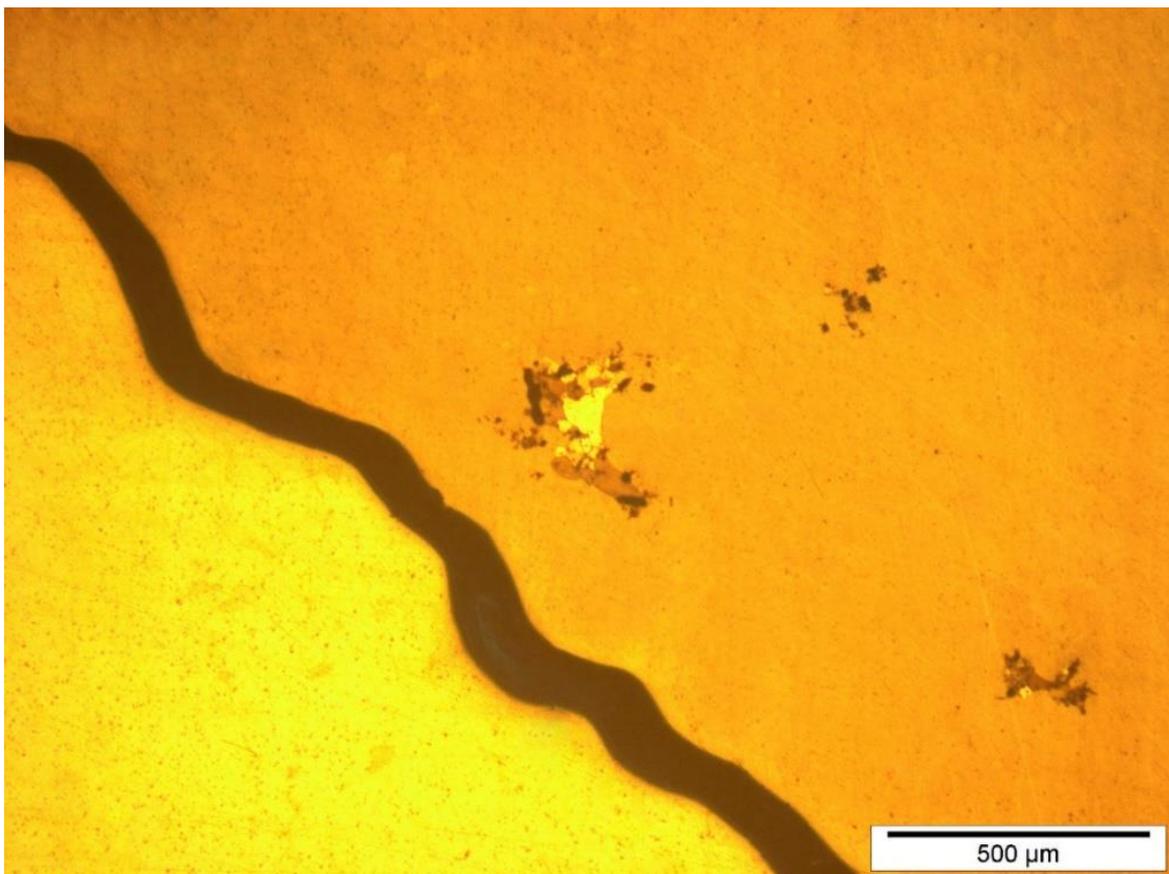


Figura 21 - Micrografia da liga T1,5Fe.

A observação da microestrutura na liga T3Fe, Figura 22, revela uma semelhança com a liga T1,5Fe, pois ambas exibem grãos excepcionalmente grandes. Ademais, destaca-se ainda que a liga T3Fe também apresenta a formação de trincas e a ausência de transformação martensítica após o processo de têmpera. Da mesma forma como aconteceu na liga T1,5Fe, a trinca presente na liga T3Fe está relacionada com perda de ductilidade resultante do grau de ordenamento promovido pelo alumínio e nas tensões térmicas geradas durante a têmpera. A ausência de sinais de transformação martensítica está de acordo com o DRX desta amostra, mostrando que a microestrutura observada na micrografia é referente apenas à austenita.

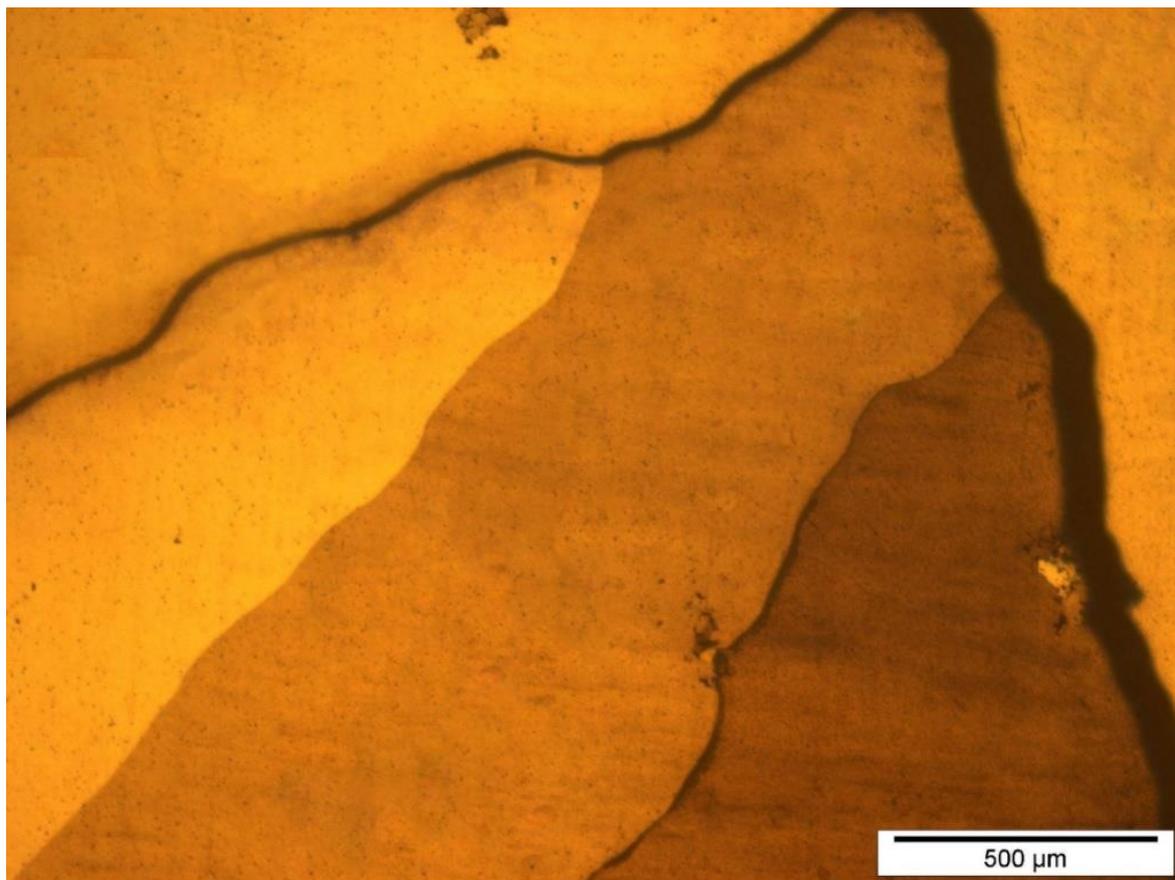


Figura 22 - Micrografia da liga T3Fe.

Correlacionando os aspectos morfológicos dos grãos (ausência de placas e/ou agulhas) obtidos nas microscopias ópticas com as análises de composição química e dos respectivos difratogramas do ensaio de DRX, foi possível confirmar que a matriz microestrutural das ligas homogeneizadas e das temperadas é austenítica, cuja composição é feita pela combinação entre as fases  $L2_1+DO_3$ . De fato, todos os resultados apresentados pelas ligas até o presente momento (composição química, teor de Mn, análise dos DRXs e aspectos morfológicos dos grãos) corroboram com esta afirmação.

#### **4.3. MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)**

A Figura 23 apresenta os resultados das propriedades magnéticas das ligas.

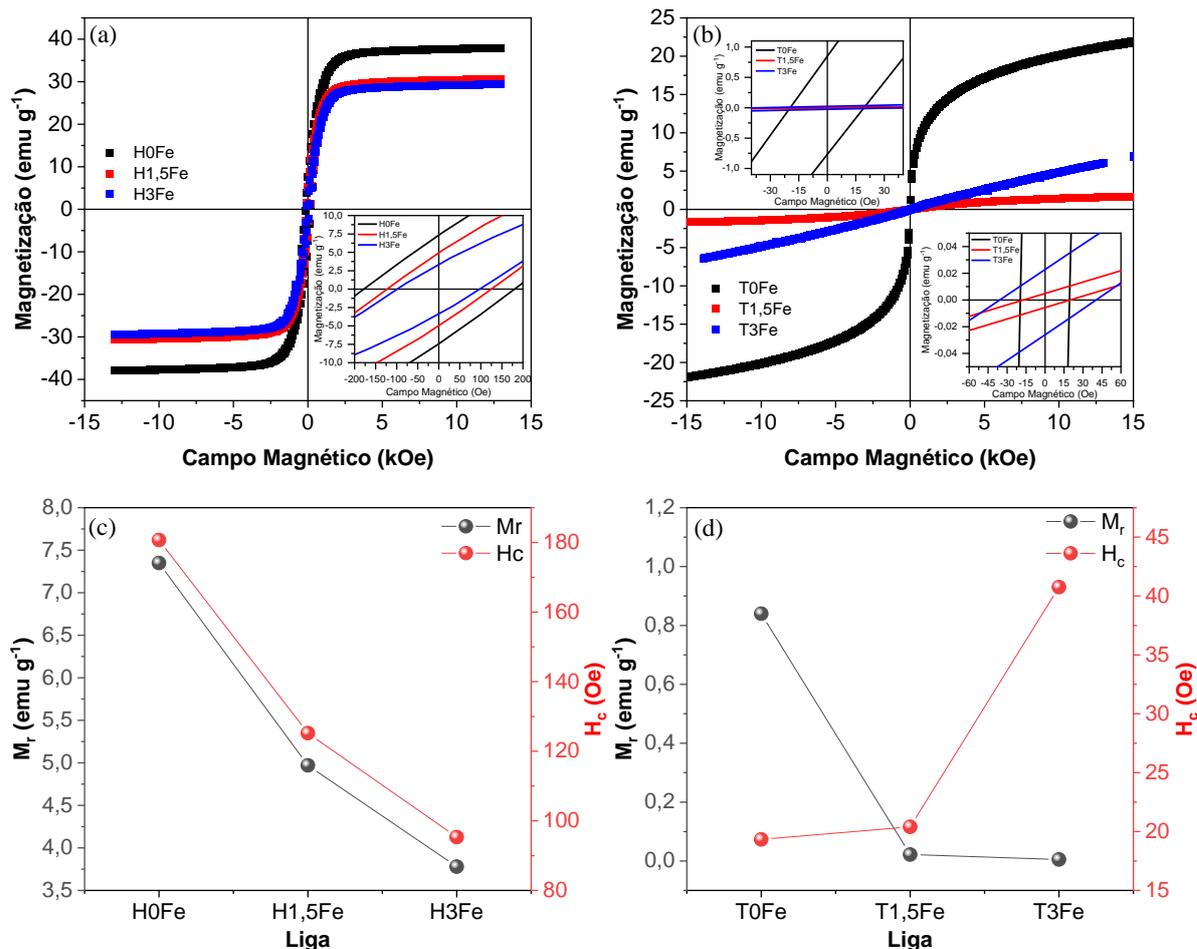


Figura 23 - a) Curvas de magnetização das amostras homogeneizadas; b) Curvas de magnetização das amostras temperadas; c) parâmetros magnéticos das ligas homogeneizadas; d) parâmetros magnéticos das ligas temperadas.

Na Figura 23 - a) é mostrada as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as diferentes ligas homogeneizadas. O gráfico anexo, localizado no quadrante inferior direito, apresenta uma visão ampliada da região da origem dos eixos. Nele percebe-se a histerese formada durante do ensaio. Desta figura, conclui-se que, pelo fato da ocorrência de histerese nas curvas, todas as ligas homogeneizadas apresentam comportamento ferromagnético, confirmando a presença da fase L2<sub>1</sub>. Além disso, a adição de Fe aparenta estar promovendo a diminuição das propriedades magnéticas das ligas homogeneizadas.

Na Figura 23 – b) estão as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as ligas temperadas. Através das curvas plotadas no gráfico principal, é possível notar que apenas a liga T0Fe apresenta magnetização de saturação definida. No gráfico anexo, situado no quadrante superior esquerdo, nota-se a histerese formada pela

curva de magnetização da liga T0Fe. Nesta ampliação não é possível concluir se as ligas T1,5Fe e T3Fe exibem o comportamento de histerese. Entretanto, através de uma visão ampliada da região da origem dos eixos, ilustrada pelo gráfico do quadrante inferior direito, é possível observar a histerese das curvas T1,5Fe e T3Fe. Dessa forma, conclui-se que todas as ligas temperadas também exibem comportamento ferromagnético, tendo T0Fe um comportamento ferromagnético mais evidente que as ligas com Fe, sugerindo que haja uma maior quantidade da fase  $L2_1$  nesta liga. O teor de ferro aparentemente parece diminuir o comportamento ferromagnético das ligas. Para T0Fe, a visualização mais clara de seus parâmetros magnéticos ocorre no gráfico do quadrante superior esquerdo. O gráfico do quadrante inferior direito é mais adequado para visualizar os parâmetros magnéticos das ligas T1,5Fe e T3Fe.

Na Figura 23 - c) estão ilustrados os valores da magnetização remanente ( $M_r$ ) e do campo de coercividade ( $H_c$ ) das ligas homogeneizadas. De fato, nota-se uma tendência à diminuição das propriedades com o aumento da quantidade de Fe. No mesmo sentido estão as ligas temperadas, Figura 23 - d), onde aumento do teor de Fe exibe uma tendência de diminuição da magnetização remanente. Em contrapartida, o aumento do Fe aparenta aumentar a coercividade nestas ligas.

Os parâmetros magnéticos obtidos das curvas de magnetização estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de remanência ( $M_r$ ), coercividade ( $H_c$ ) e magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) das ligas homogeneizadas e temperadas.

Designação	$M_r$ emu g <sup>-1</sup>	$H_c$ Oe	$M_{sat}$ emu g <sup>-1</sup>
H0Fe	7,35	180,70	38,01
H1,5Fe	4,97	125,22	30,62
H3Fe	3,78	95,33	29,48
T0Fe	0,85	19,58	21,78
T1,5Fe	0,004	20,06	-
T3Fe	0,023	40,40	-

Em relação à remanência, as amostras homogeneizadas mostram valores de  $M_r$  significativamente maiores em comparação com as amostras temperadas. Além disso, dentro de cada grupo, observa-se uma tendência de diminuição da remanência com o aumento do conteúdo de Fe. Com relação à coercividade, nas amostras homogeneizadas, a coercividade diminui com o aumento do teor de ferro. Por outro lado, nas amostras temperadas, a coercividade se mostra mais baixa do que nas homogeneizadas, mas aumenta com o aumento da concentração de Fe. A magnetização de saturação é fornecida para as amostras homogeneizadas e apenas para a liga T0Fe das amostras temperadas. Observa-se uma diminuição geral na  $M_{sat}$  com o aumento do conteúdo de ferro. Ademais, para as ligas sem Fe, a têmpera promoveu uma redução de 42,7% na  $M_{sat}$ , indo de 38,01 emu g<sup>-1</sup> em H0Fe para 21,78 emu g<sup>-1</sup> em T0Fe. Uma hipótese para explicar a diminuição das propriedades magnéticas das ligas pode estar relacionada à diminuição da fração volumétrica da fase ferromagnética L2<sub>1</sub>. Em relação aos tratamentos térmicos empregados, Carvalho, Adorno, *et al.* (2015) relatam que taxas de resfriamento lentas podem favorecer um aumento na separação das L2<sub>1</sub> e DO<sub>3</sub>. Dessa forma, as ligas submetidas apenas à homogeneização apresentam uma maior quantidade de fase L2<sub>1</sub> em comparação às ligas resfriadas a taxas mais elevadas (temperadas), justificando assim a diminuição das propriedades magnéticas das ligas temperadas em relação às homogeneizadas. A adição do Fe também parece exercer influência sobre a quantidade de fase L2<sub>1</sub>, uma vez que a adição deste elemento tende a diminuir as propriedades magnéticas das ligas.

Em geral, as amostras homogeneizadas mostram propriedades magnéticas mais fortes em comparação com as amostras temperadas. Além disso, o aumento do conteúdo de Fe parece reduzir as propriedades magnéticas das ligas estudadas, mostrando comportamento inverso apenas na coercividade das amostras temperadas. Uma hipótese para explicar esses resultados é baseada na quantidade da fase L2<sub>1</sub>. Resultados discutidos em tópicos anteriores mostraram que a matriz das ligas estudadas é austenítica formada pelas fases L2<sub>1</sub>+DO<sub>3</sub>. O ensaio de DRX deu um indicativo de diminuição da fase L2<sub>1</sub> pela adição do Fe. Através do ensaio de VSM foi possível confirmar este indicativo através da redução das propriedades magnéticas pelo efeito da têmpera ou pela adição de Fe, que pode ser justificada pela diminuição da quantidade da fase L2<sub>1</sub>.

#### 4.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As curvas da análise térmica diferencial e os respectivos eventos térmicos das ligas homogeneizadas estão mostrados na Figura 24.

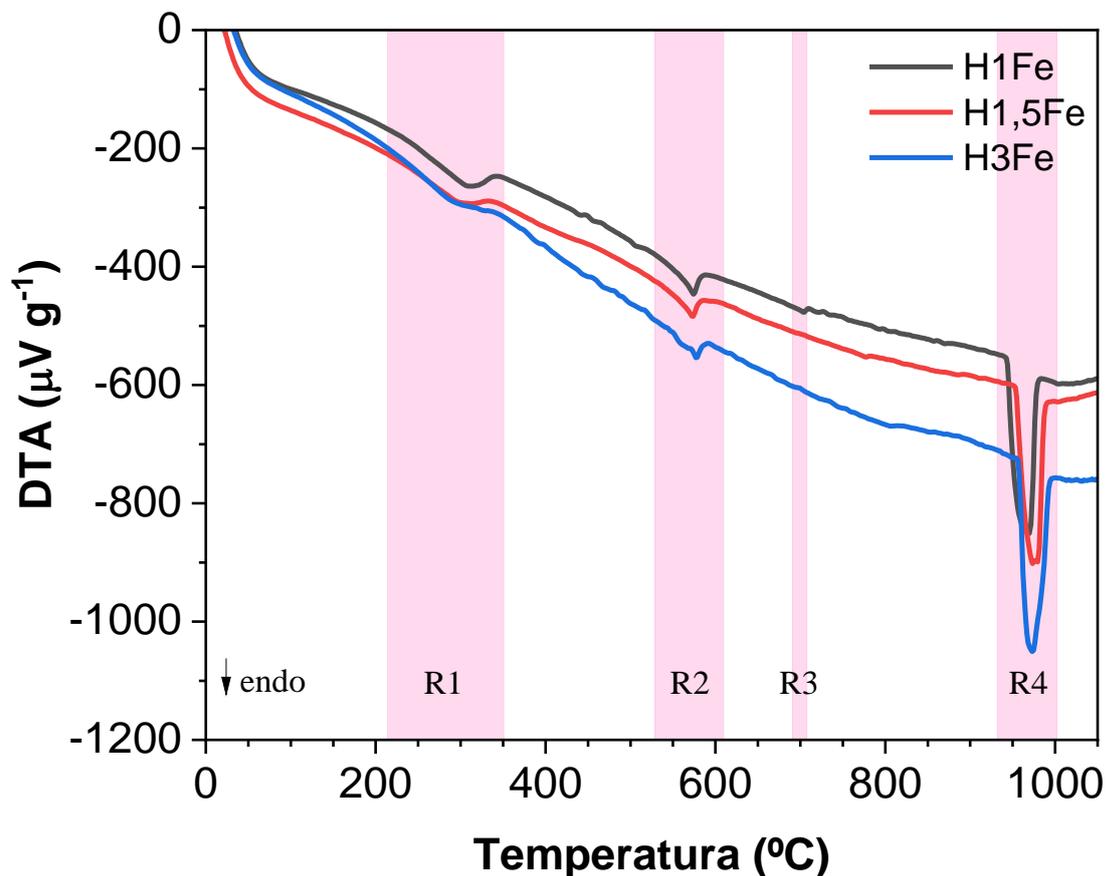


Figura 24 - Curva de aquecimento das ligas homogeneizadas.

A ocorrência dos eventos térmicos em função do teor de Fe das ligas é focada em quatro regiões de temperatura específicas. A primeira delas, R1, está localizada entre 214 °C e 351 °C. Na faixa de 529°C a 610 °C situa-se a segunda região, R2. A terceira região, R3, está situada entre 691°C e 708 °C. Por fim, na quarta região, R4, localiza-se entre 932 °C e 1002 °C.

Na região R1 todas as ligas homogeneizadas apresentam a reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ . A reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$  esteve presente na região R2 de todas as ligas. Na região R3 apenas a liga H0Fe mostrou a reação de desordem  $B_2 \rightarrow A_2$ . Ao final, todas as ligas homogeneizadas também mostraram a reação de fusão  $A_2 \rightarrow L$  na região R4.

A reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  indica a transição do comportamento ferromagnético para paramagnético da fase  $L2_1$  e a dissolução da fase  $DO_3$  (KAINUMA, SATOH, *et al.*, 1998). A reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$  é uma reação de desordenamento comum às ligas CuAlMn. A ocorrência da reação de  $B_2 \rightarrow A_2$ , vista apenas na liga H0Fe, não conseguiu ser detectada nas demais. Uma hipótese para explicar esse fenômeno pode estar relacionada à composição química da amostra. Obradó, Frontera, *et al.* (1998) relatam que a reação  $B_2 \rightarrow A_2$  resulta em um pico calorimétrico fraco, com uma área sempre menor do que um décimo da área do pico correspondente à reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$ , ademais essa transição pode ainda ser ocultada por alguma reação de precipitação ou dissolução de fases de equilíbrio. A reação  $A_2 \rightarrow L$  corresponde à fusão da liga.

Os eventos térmicos das ligas temperadas estão mostrados na Figura 25.

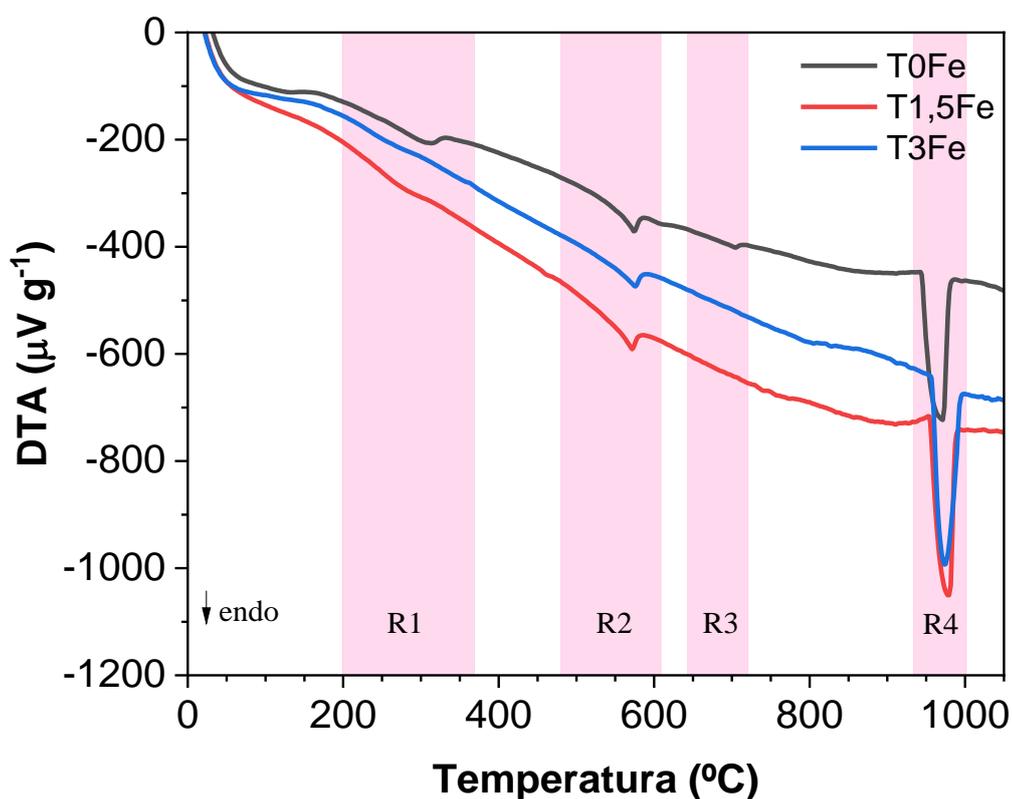


Figura 25 - Curva de aquecimento das ligas temperadas.

Em relação às regiões de ocorrência dos eventos térmicos, a primeira região, R1, está localizada entre 199  $^{\circ}C$  e 369  $^{\circ}C$ . Na faixa de 480  $^{\circ}C$  a 609  $^{\circ}C$  situa-se a segunda região, R2. A terceira região, R3, limita-se entre 643  $^{\circ}C$  a 721  $^{\circ}C$ . Por fim, na quarta região, R4, localiza-se entre 934  $^{\circ}C$  e 1002  $^{\circ}C$ .

Nota-se que na região R1 todas as ligas temperadas apresentam a reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ , sendo mais notável na liga T0Fe e menos evidente na liga T3Fe. A reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$  esteve presente na região R2 de todas as ligas. Na região R3, apenas a liga T0Fe mostrou a reação de desordem  $B_2 \rightarrow A_2$ . Ao final, todas as ligas homogeneizadas também mostraram a reação de fusão  $A_2 \rightarrow L$  na região R4.

Uma análise comparativa entre as curvas das amostras homogeneizadas e das temperadas mostra que o processo de têmpera aparentemente não suprimiu nenhuma reação, tendo as ligas temperadas apresentado as mesmas reações que as ligas homogeneizadas.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas das reações durante o aquecimento das ligas homogeneizadas e temperadas.

Tabela 4 - Temperaturas das reações durante o aquecimento das ligas homogeneizadas e temperadas.

Designação	$T_c^{(L2_1+DO_3)/(L2_1(p))}$		$T_t^{(L2_1(p)/B_2)}$		$T_t^{(B_2/A_2)}$		$T_{fusão}$	
	°C		°C		°C		°C	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
H0Fe	224,09	340,93	529,55	592,51	681,58	708,69	932,98	984,19
H1,5Fe	214,20	339,54	522,42	589,09	-	-	943,85	991,98
H3Fe	215,37	340,30	530,61	594,99	-	-	947,23	1002,24
T0Fe	242,58	365,60	522,32	598,95	673,62	711,44	934,61	993,35
T1,5Fe	201,20	338,59	513,69	590,22	-	-	937,18	995,22
T3Fe	206,45	329,97	517,74	592,99	-	-	948,15	1002,55

Nas curvas de aquecimento das ligas homogeneizadas, a liga H0Fe apresenta uma temperatura de fim da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ , de 340,93 °C. Para essa mesma reação, a temperatura de fim apresentada pela liga H1,5Fe foi de 339,54 °C, representando um decréscimo de aproximadamente 0,41%. Quando a comparada com a liga H0Fe, a liga H3Fe apresenta temperatura de fim da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  de 340,30 °C mostrando uma diminuição próxima de 0,18%. Usando o mesmo raciocínio da análise da reação anterior, a reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$  tem a temperatura de 592,51°C na liga H0Fe, apresentando uma redução de 0,57% na liga H1,5Fe, alcançando 589,09 °C, e um aumento de 0,42% na liga H3Fe, atingindo 594,99°C. A reação  $B_2 \rightarrow A_2$  foi apenas detectada na liga H0Fe, tornando impossível a análise da variação da temperatura com o teor de ferro nas ligas. Por fim, a

reação  $A_2 \rightarrow L$  exibe uma temperatura de 984,19°C na liga H0Fe, mostrando um aumento linear de temperatura de 0,79% e 1,83%, alcançando 991,98°C e 1002,24°C nas ligas H1,5Fe e H3Fe, respectivamente.

Nas curvas de aquecimento das ligas temperadas, a liga T0Fe apresenta uma temperatura de fim da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  de 365,60 °C. Para essa mesma reação, a temperatura de fim apresentada pela liga T1,5Fe foi de 338,59 °C, representando uma diminuição de aproximadamente 7,39%. Quando a comparada com a liga T0Fe, a liga T3Fe apresenta temperatura de fim da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  de 329,97 °C mostrando uma diminuição próxima de 9,75%. Usando o mesmo raciocínio da análise da reação anterior, a reação  $L2_1(p) \rightarrow B_2$  tem a temperatura de 598,95 °C na liga T0Fe, apresentando uma diminuição de 1,46% na liga T1,5Fe, alcançando 590,22 °C, e próxima a 1,00% na liga T3Fe, atingindo 592,99 °C. A reação  $B_2 \rightarrow A_2$  foi apenas detectada na liga T0Fe, tornando impossível a análise da variação da temperatura com o teor de ferro nas ligas. Por fim, a reação  $A_2 \rightarrow L$  exibe uma temperatura de 993,35 °C na liga T0Fe, mostrando um aumento aparentemente linear de temperatura de 0,19% e 0,93%, alcançando 995,22 °C e 1002,55 °C nas ligas T1,5Fe e T3Fe, respectivamente.

Em geral, percebe-se que a adição de Fe promoveu alterações significativas apenas nas temperaturas da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  das ligas temperadas, não exercendo efeito considerável nas homogeneizadas. Além disso, o aumento da temperatura de fusão com o incremento do teor de Fe implica na ocorrência de uma maior estabilidade térmica nas ligas com maior concentração de Fe. Um diagrama da evolução das temperaturas de transição nas ligas homogeneizadas e temperadas é mostrado na Figura 26.

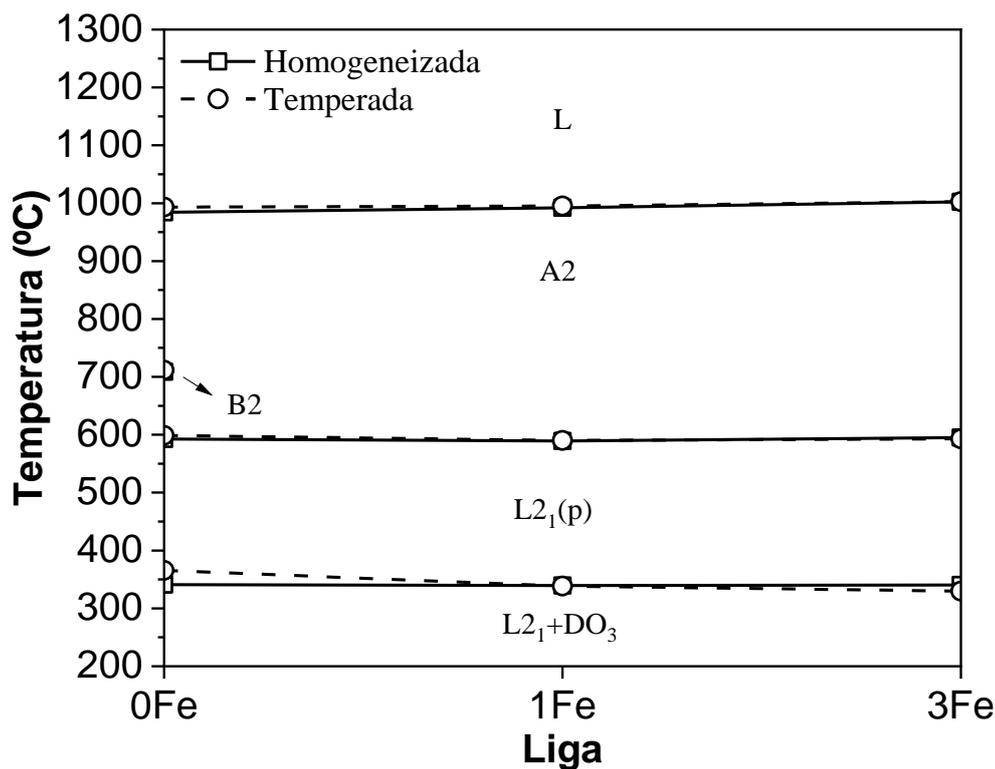


Figura 26 - Temperaturas de transição nas ligas homogêneas e temperadas.

A Tabela 5 apresenta as entalpias de transição de fase durante o aquecimento das ligas homogêneas e temperadas.

Tabela 5 - Entalpias durante o aquecimento das ligas homogêneas e temperadas.

Designação	$H_t^{(L2_1+DO_3)/(L2_1(p))}$ J g <sup>-1</sup>	$H_t^{(L2_1(p)/B2)}$ J g <sup>-1</sup>	$H_t^{(B2/A2)}$ J g <sup>-1</sup>	$H_{fusão}$ J g <sup>-1</sup>
H0Fe	-12,49	-5,99	-0,57	-41,77
H1,5Fe	-10,22	-5,48	-	-41,91
H3Fe	-9,19	-5,04	-	-45,66
T0Fe	-6,48	-5,38	-0,72	-39,78
T1,5Fe	-5,12	-6,99	-	-40,39
T3Fe	-1,63	-6,00	-	-48,00

Na análise da Tabela 5, nota-se alterações significativas nas entalpias da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ . Para as ligas homogêneas, observa-se que à medida que o teor de Fe aumenta (de H0Fe para H3Fe), estas entalpias tendem a diminuir, de - 12,49 J g<sup>-1</sup> para -

9,19 J g<sup>-1</sup>, respectivamente. Similarmente, nas amostras temperadas, um aumento no teor de Fe (de T0Fe para T3Fe) leva a uma diminuição nestas entalpias, variando de -6,48 J g<sup>-1</sup> para -1,63 J g<sup>-1</sup>, respectivamente. A entalpia é uma propriedade termodinâmica dependente da quantidade da fase que participa da reação. Para a reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ , observa-se que a entalpia tende a reduzir tanto pelo processo de têmpera quanto pela adição de Fe. Uma vez que esta reação está associada tanto a dissolução da fase DO<sub>3</sub>, quanto à perda de magnetização da fase L2<sub>1</sub>, isso sugere que pode estar havendo a diminuição de uma dessas duas fases. Adicionalmente, foi visto que as propriedades magnéticas das ligas também diminuem seja pelo processo de têmpera ou pela adição de ferro. Dessa forma, se pode associar a diminuição da entalpia da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  à diminuição da fase L2<sub>1</sub>, o que também justifica a redução das propriedades magnéticas.

A fusão das amostras homogeneizadas e temperadas também é afetada pelo teor de ferro. As ligas com maior teor de ferro (H3Fe e T3Fe) apresentam valores mais altos de  $H_{fusão}$  (-45,66 J g<sup>-1</sup> e -48,00 J g<sup>-1</sup>, respectivamente) em comparação com as amostras com menor ou sem teor de ferro. Isso indica que a presença de ferro aumenta a energia necessária para a fusão do material, possivelmente devido a uma maior estabilidade da matriz promovida pelo ferro.

Através do ensaio de DTA foi possível identificar as reações presentes, as temperaturas de início e fim destas reações e respectivamente as suas entalpias. A análise das curvas das amostras homogeneizadas e das amostras temperadas indicou que o processo de têmpera não eliminou nenhuma reação, tendo as ligas temperadas exibido as mesmas reações que as ligas homogeneizadas. Também foi possível notar que a adição de Fe promoveu alterações significativas apenas nas temperaturas da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  das ligas temperadas, não tendo exercido efeito considerável nas homogeneizadas. Em relação às entalpias, alterações consideráveis desta propriedade foram notadas apenas na reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ , tendendo a diminuir com o aumento do teor de Fe e com o tratamento de têmpera. A redução desses valores foi associada à diminuição da quantidade da fase L2<sub>1</sub>. Essa afirmativa se alinha com os resultados achados no DRX, pela redução na intensidade e quantidade de picos ligados a esta fase, e no VSM, onde a redução das propriedades magnéticas também foi ligada à diminuição da fase L2<sub>1</sub>. Dessa forma, se conclui que tanto o tratamento de têmpera como a adição de Fe estão promovendo a redução das propriedades magnéticas e da entalpia da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  através da diminuição da quantidade da fase L2<sub>1</sub> das amostras. Em sentido contrário, as entalpias de

fusão das amostras homogeneizadas e temperadas aumentaram com o acréscimo do teor de ferro. Isso indica que a adição de Fe eleva a quantidade de energia necessária para fundir essas amostras, sugerindo um aumento na resistência do material à fusão devido à presença deste elemento.

#### 4.5. MICRODUREZA (MH)

A Figura 27 mostra os valores de dureza para diferentes cargas aplicadas nas ligas homogeneizadas.

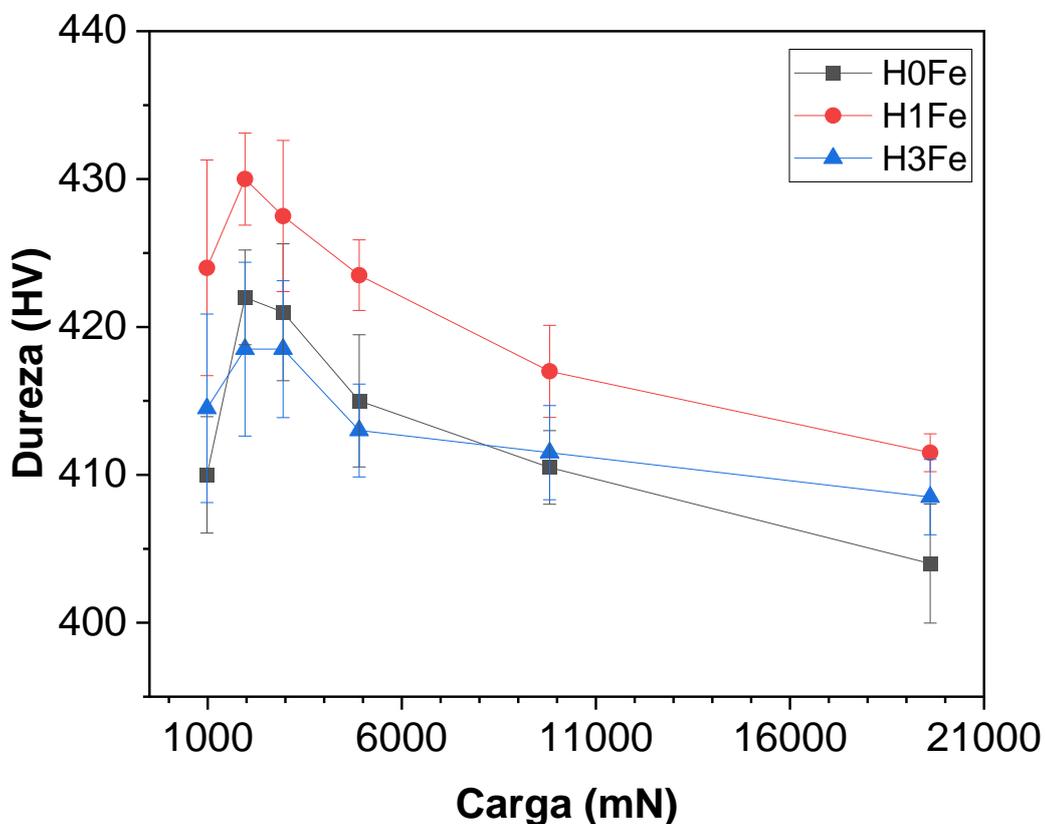


Figura 27 - Curvas de dureza das ligas homogeneizadas.

Analisando o gráfico da Figura 27, observa-se um leve aumento na dureza da liga H1,5Fe em comparação com as demais ligas examinadas. Este acréscimo na dureza pode ser explicado pela localização onde o ensaio foi executado. As indentações, mesmo tendo sido feitas de forma randomizada, podem ter sido realizadas em áreas de alta energia, como nas proximidades dos contornos de grãos, o que justificam o aumento de dureza. Ademais,

diferenças na composição química, especialmente no teor de Al, também podem exercer alguma parcela de contribuição no aumento desta propriedade devido ao alumínio promover maior ordenamento na amostra. Sutou, Otori, *et al.* (2008) reportam que ligas com altas concentrações de alumínio exibem baixa trabalhabilidade a frio e baixo alongamento. Esta observação corrobora com a hipótese de um aumento na dureza das ligas. Nota-se ainda que as ligas H0Fe e H3Fe, ambas contendo a mesma proporção de alumínio, apresentam durezas similares.

Em relação às cargas utilizadas no ensaio, nota-se que na transição da carga de 980 mN para a carga de 1960 mN houve um aumento nos valores de dureza, indo de 410 HV para 422 HV na liga H0Fe, de 424 HV para 430 HV na liga H1,5Fe e de 414,5 HV para a 418,5 HV na liga H3Fe, acompanhados de altos desvios-padrão para a carga de 980 mN. Voort e Fowler (2012) constataram que, em ensaios de microdureza com carga menor ou igual a 980 mN, diferentes tendências de resultados são geradas devido a problemas de percepção visual dos operadores ao decidir onde estão as pontas das indentações. Dessa forma, os valores de dureza obtidos para essa carga devem ser interpretados com cautela. Na transição da carga de 1960 mN para a de 2942 mN é notada uma queda discreta nos valores de dureza para as ligas H0Fe e H1,5Fe, indo de 422 HV para 421 HV e de 430 HV para 427,5 HV, respectivamente. Esse achado pressupõe a ocorrência da transformação martensítica gerada por tensão. Na liga H3Fe a dureza permaneceu constante em 418,5 HV. Após a carga de 2942 mN, nota-se agora que todas as ligas experimentam um decréscimo gradual na dureza. Esse resultado também pode ser explicado pela formação da martensita induzida pela carga do ensaio. Com a progressão da carga, mais martensita é induzida por tensão, promovendo uma diminuição nos valores de dureza da liga (MEDEIROS, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2021). O menor valor de dureza é obtido na carga de 19614 mN, alcançando 404 HV para a liga H0Fe, 411,5 HV para a liga H1,5Fe e 408,5 HV para a liga H3Fe.

Na Figura 28 são mostrados os valores de dureza para diferentes cargas aplicadas nas ligas temperadas.

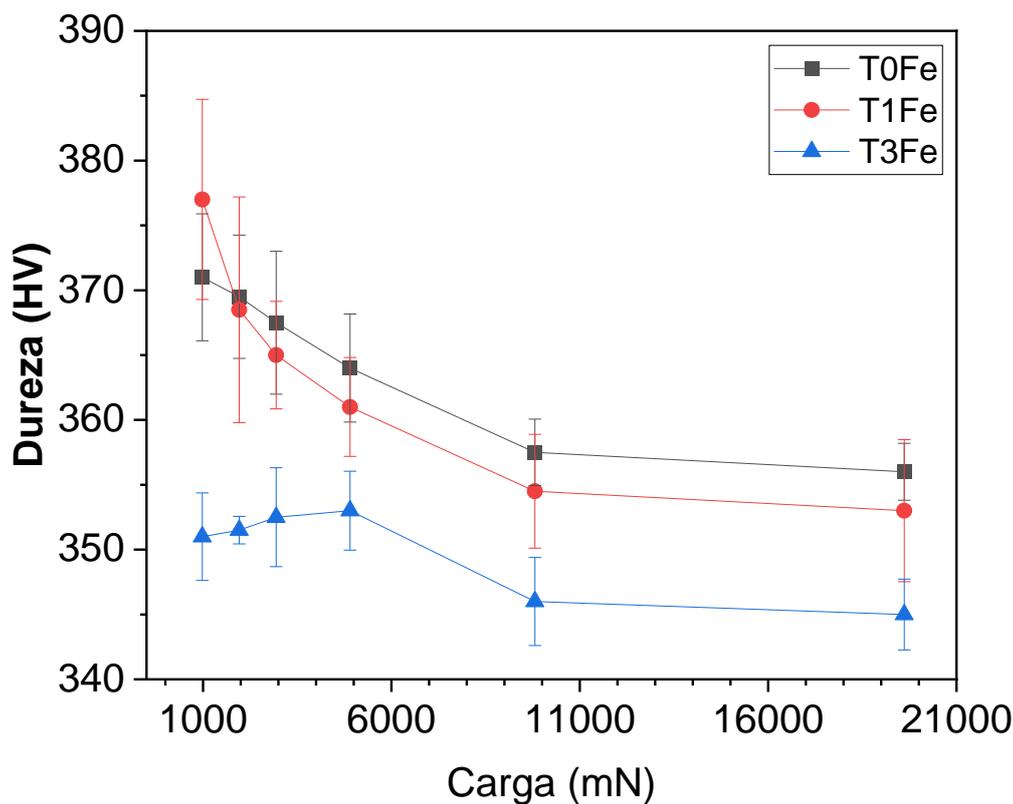


Figura 28 - Curvas de dureza das ligas temperadas.

A análise do gráfico revela que a liga T3Fe tem sua dureza significativamente reduzida em comparação com outras ligas. Da mesma forma que nas ligas homogeneizadas, essa variação de dureza das ligas pode estar associada ao local onde foi realizado o ensaio e também a variações na composição química das amostras.

Em relação às cargas, percebe-se que o comportamento da curva de dureza no trecho composto pelas quatro primeiras cargas (980 mN, 1960 mN, 2942 mN e 4903 mN) é diferente para cada liga. Na liga T0Fe nota-se um decaimento da dureza, exibindo 371 HV para a carga de 980 mN, 369,5 HV para a carga 1960 mN, 367,5 HV para 2942 mN e 364 HV para a carga de 4903 mN, gerando um decréscimo de 1,5 HV, 2 HV e 3,5 HV, respectivamente. A dureza da liga T1,5Fe alcançou 377 HV para a carga de 980 mN, 368,5 HV para a carga 1960 mN, 365 HV para 2942 mN e 361 HV para a carga de 4903 mN, gerando uma queda mais acentuada de 8,5 HV, 3,5 HV e 4 HV, respectivamente. Em sentido oposto, a liga T3Fe mostrou um aumento dos valores de dureza com a variação da carga, tendo 351 HV para a carga de 980 mN, 351,5 HV para a carga 1960 mN, 352,5 HV para 2942 mN e 353 HV para a carga de 4903 mN. Na transição da carga de 4903 mN para a de

9807 mN, as ligas T0Fe, T1,5Fe e T3Fe, mostram aparentemente um mesmo comportamento em relação à diminuição da dureza, apresentando um decréscimo de 6,5 HV, 6,5 HV e 7 HV, alcançado 357,5 HV, 354,5 HV e 346 HV, respectivamente, para a carga de 9807 mN. Na carga de 9807 mN a curva de dureza se estabiliza e termina atingindo 356 HV na liga T0Fe, 353 HV na liga T1,5Fe e 345 HV na liga T3Fe, gerando uma queda de apenas 1,5 HV, 1,5 HV e 1 HV para a carga de 19614 mN.

A Figura 29 mostra um comparativo de dureza entre as ligas homogeneizadas e as ligas temperadas do grupo 0Fe (sem adição de ferro).

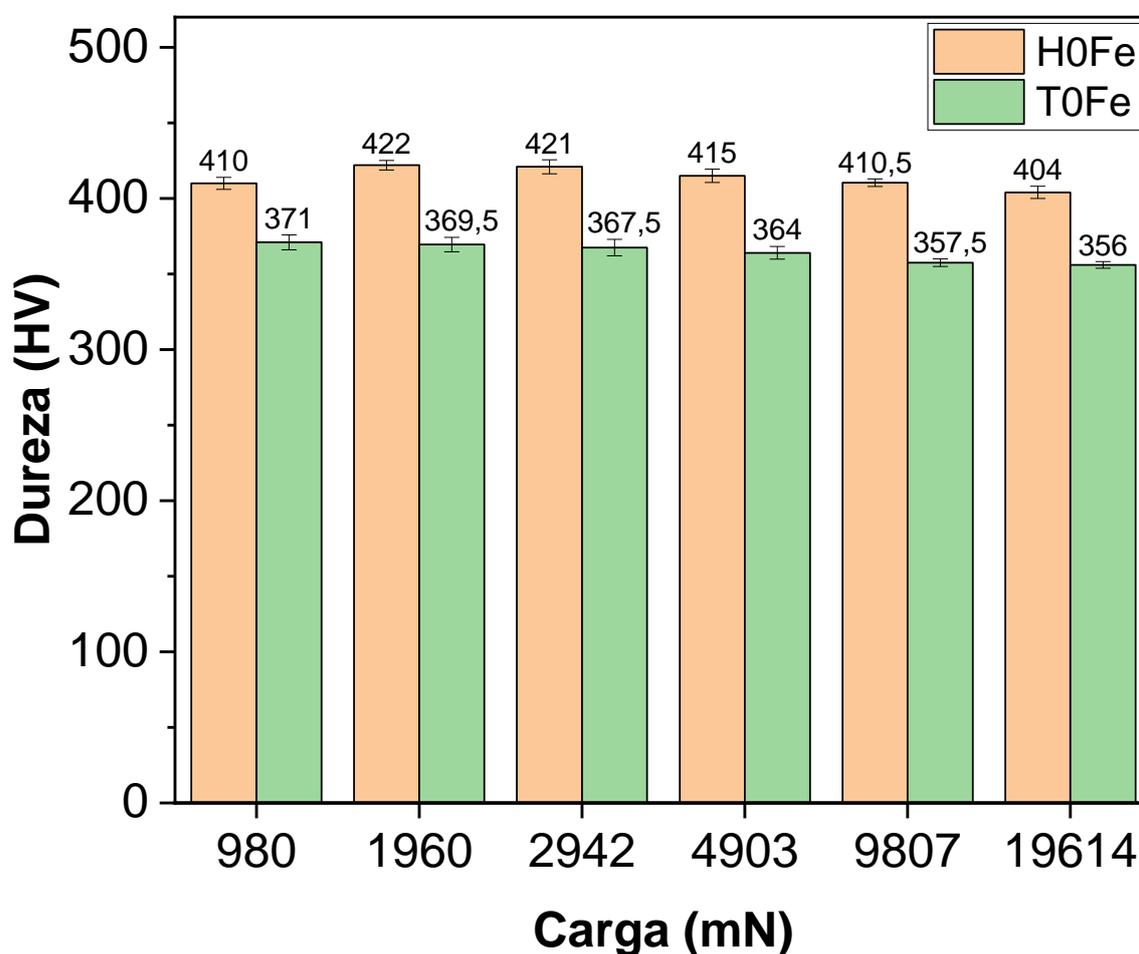


Figura 29 - Comparativo entre as durezas das ligas H0Fe e T0Fe.

Para a carga de 980 mN, nota-se que a têmpera das ligas sem ferro resultou numa redução de dureza de 9,51%, indo de 410 HV quando homogeneizadas para 371 HV após a têmpera. Para a carga de 1960 mN foi constatada uma redução de dureza de 12,44%, indo

de 422 HV (homogeneizadas) para 369,5 HV (temperadas). Na carga de 2942 mN, a dureza foi de 421 HV para 367,5 HV, resultando numa redução de 12,71% após tratamento de têmpera. Para as cargas de 4903 mN e 9807 mN, a têmpera gerou uma redução percentual na dureza das ligas de 12,29% e 12,91%, respectivamente, indo de 415 HV para 364 HV e de 410,5 HV para 357,5 HV, nessa ordem. Por fim, na carga 19614 mN a redução de dureza ficou em 11,88% após a têmpera, partindo de 404 HV para 356 HV. Ao analisar os dados, é possível concluir que o tratamento de têmpera promove uma redução percentual média de 11,96% nas ligas.

A Figura 30 mostra um comparativo de dureza entre as ligas homogeneizadas e as ligas temperadas do grupo 1,5Fe (1,5% at. de Fe).

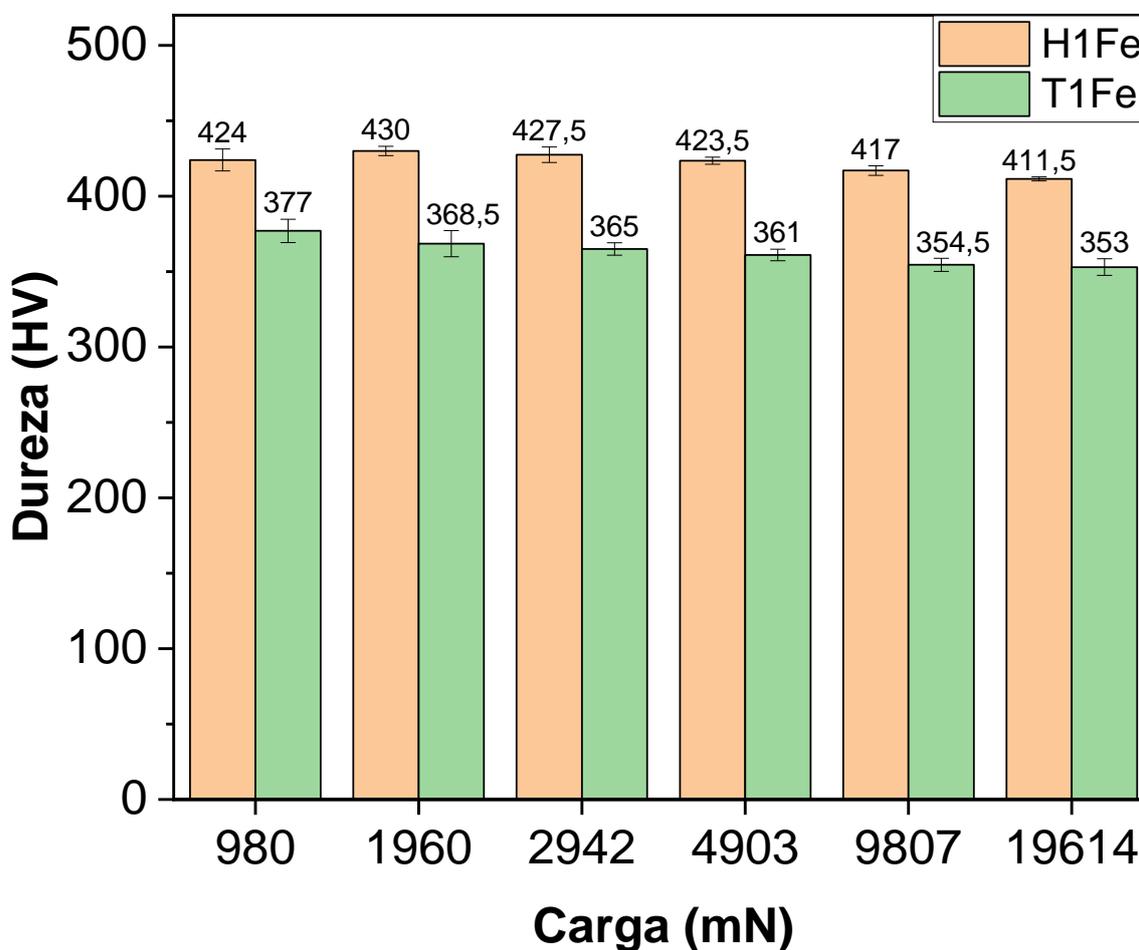


Figura 30 - Comparativo entre as durezas das ligas H1,5Fe e T1,5Fe.

Para a carga de 980 mN, nota-se que a têmpera das ligas resultou numa redução de dureza de 11,08%, indo de 424 HV quando homogeneizadas para 377 HV após a têmpera. Para a carga de 1960 mN foi constatada uma redução de dureza de 14,30%, indo de 430 HV (homogeneizadas) para 368,5 HV (temperadas). Na carga de 2942 mN, a dureza foi de 427,5 HV para 365 HV, resultando numa redução de 14,62% após tratamento de têmpera. Para as cargas de 4903 mN e 9807 mN, a têmpera gerou uma redução percentual na dureza das ligas de 14,76% e 14,99%, respectivamente, indo de 423,5 HV para 361 HV e de 417 HV para 354,5 HV, nessa ordem. Por fim, na carga 19614 mN a redução de dureza ficou em 14,22% após a têmpera, partindo de 411,5 HV para 353 HV. Ao analisar os dados, é possível concluir que o tratamento de têmpera promoveu uma redução percentual média de 13,99% nas ligas.

A Figura 31 mostra um comparativo de dureza entre as ligas homogeneizadas e as ligas temperadas do grupo 3Fe (3,0% at. de Fe).

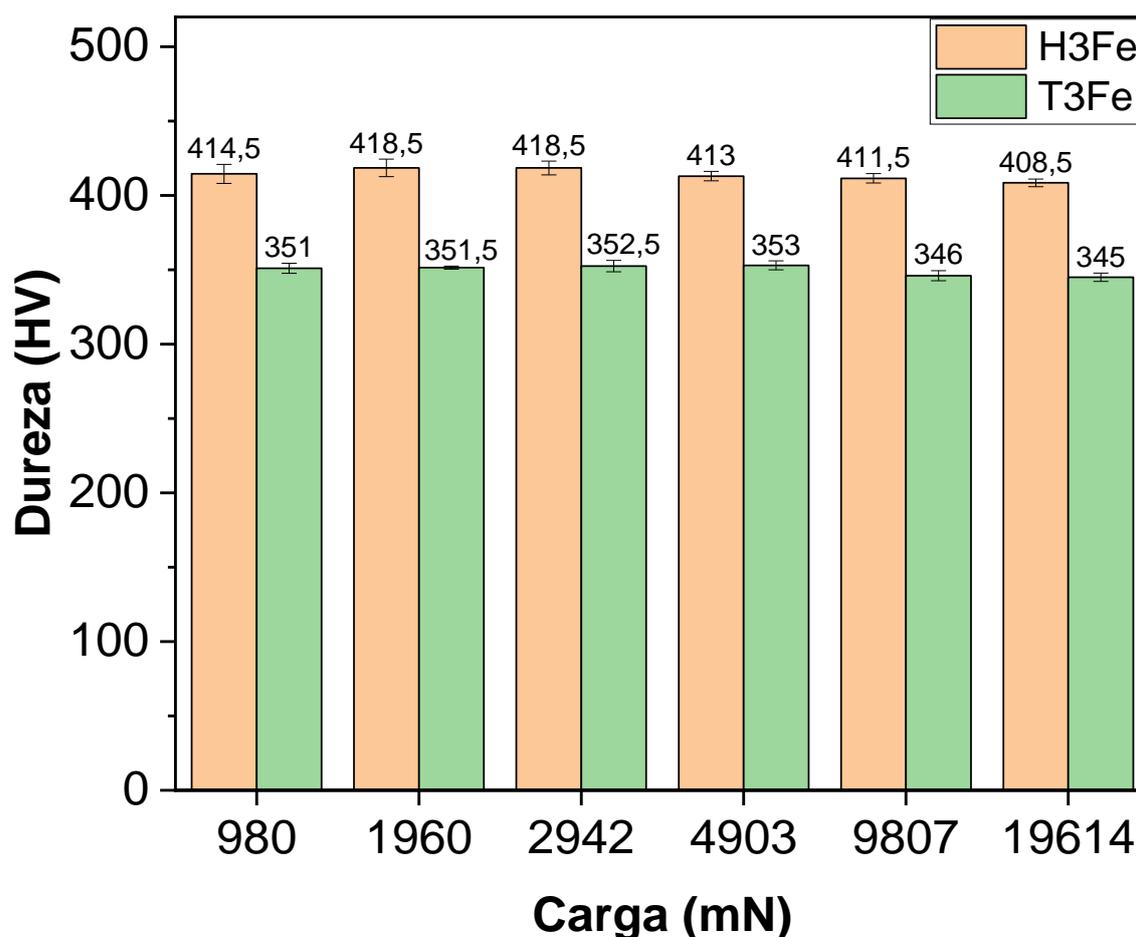


Figura 31 - Comparativo entre as durezas das ligas H3Fe e T3Fe.

Para a carga de 980 mN, nota-se que a têmpera das ligas resultou numa redução de dureza de 15,32%, indo de 414,5 HV quando homogeneizadas para 351 HV após a têmpera. Para a carga de 1960 mN foi constatada uma redução de dureza de 16,01%, indo de 418,5 HV (homogeneizadas) para 351,5 HV (temperadas). Na carga de 2942 mN, a dureza foi de 418,5 HV para 352,5 HV, resultando numa redução de 15,77% após tratamento de têmpera. Para as cargas de 4903 mN e 9807 mN, a têmpera gerou uma redução percentual na dureza das ligas de 14,53% e 15,92%, respectivamente, indo de 413 HV para 353 HV e de 411,5 HV para 346 HV, nessa ordem. Por fim, na carga 19614 mN a redução de dureza ficou em 15,54% após a têmpera, partindo de 408,5 HV para 345 HV. Ao analisar os dados, é possível concluir que o tratamento de têmpera promoveu uma redução percentual média de 15,51% nas ligas.

A média de redução de dureza após têmpera para as ligas 0Fe, 1,5Fe e 3Fe foi de 11,96%, 13,99% e 15,51%, respectivamente. A Figura 32 apresenta um gráfico percentual da redução da dureza após o tratamento de têmpera em relação ao teor de ferro presente nas ligas metálicas.

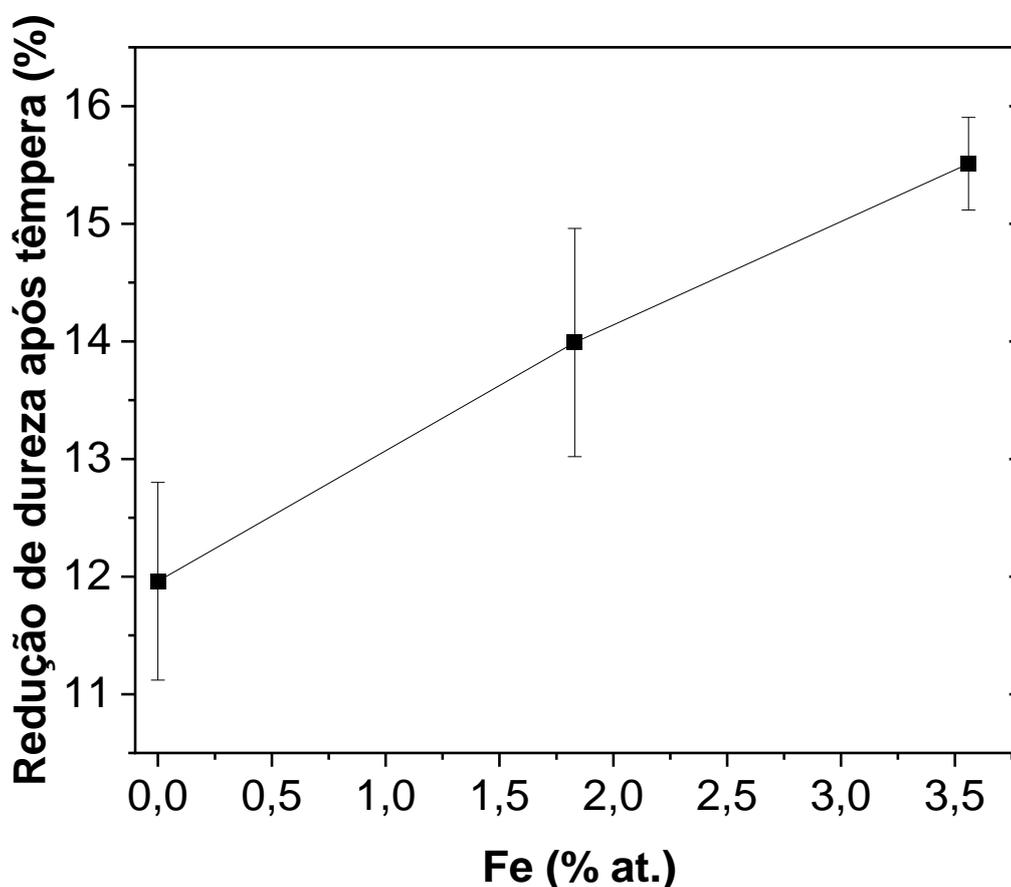


Figura 32 - Redução de dureza após a têmpera em relação ao teor de ferro das ligas.

A interpretação desse resultado indica que, à medida que o teor de ferro nas ligas aumenta, há uma correlação positiva forte com a redução percentual de dureza após o processo de têmpera. Essa relação sugere uma associação direta entre o aumento do teor de ferro e a intensificação da redução de dureza após o tratamento térmico. Em relação à diminuição de dureza de ligas CuAlMn, Jain, Hussain, *et al.*, (2016) obtiveram resultados similares após tratamento térmico de têmpera e Zhu, Hu e Liu (2011) também observaram uma diminuição da dureza com o incremento de Fe em uma liga CuAlMn,

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas nas ligas homogeneizadas e temperadas com diferentes percentuais de ferro é possível concluir que:

- Todas as ligas do estudo apresentaram as fases  $L2_1+DO_3$  em temperatura ambiente;
- O Fe promoveu um aumento do parâmetro de rede tanto nas ligas homogeneizadas como nas temperadas;
- As amostras homogeneizadas exibiram propriedades magnéticas mais intensas que as amostras temperadas;
- A adição de Fe diminuiu a remanência, a coercividade e a magnetização de saturação nas amostras homogeneizadas e elevou a coercividade nas temperadas;
- A análise comparativa entre as ligas homogeneizadas e as temperadas revelou que o processo de têmpera não eliminou nenhuma transformação, visto que as ligas temperadas exibiram as mesmas reações que as homogeneizadas;
- A adição de Fe promoveu alterações relativamente significativas apenas nas temperaturas da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$  das ligas temperadas;
- Tanto o tratamento de têmpera como a adição de Fe promoveram a redução da entalpia da reação  $L2_1 + DO_3 \rightarrow L2_1(p)$ ;
- Ligas com maiores teores de Fe apresentaram entalpias de fusão maiores, indicando um aumento na resistência do material à fusão;
- O aumento no teor de Fe nas ligas está fortemente correlacionado com uma maior redução percentual na dureza após a têmpera.

Em conclusão, as análises realizadas indicam que tanto a adição de Fe como os tratamentos térmicos empregados possuem potencial de promover alterações significativas nas propriedades microestruturais, magnéticas e térmicas das ligas CuAlMn.

## REFERÊNCIAS

ACITEI, D. C. et al. On the structure of shape memory alloys. *Key Engineering Materials*, v. 594, p. 140–145, 2014.

ALDIRMAZ, E.; GULER, M.; GULER, E. Investigation of magnetic properties of phase transformations in copper-based alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 30, p. 1257–1261, 2017.

ALDIRMAZ, E.; GÜLER, M.; GÜLER, E. Effect of Quaternary Element (Ni and Mn) Additions on Structural and Magnetic Properties of Cu-Based Alloys. *Brazilian Journal of Physics*, 2021.

AL-HUMAIRI, S. N. S. Cu-based shape memory alloys: modified structures and their related properties. *Recent advancements in the metallurgical engineering and electrodeposition*, v. 25, 2020.

AYDOGDU, Y. et al. The effects of substituting B for Cu on the magnetic and shape memory properties of CuAlMnB alloys. *Applied Physics A*, v. 122, p. 1–8, 2016.

BAINSLA, L.; SURESH, K. G. Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications. *Applied Physics Reviews*, v. 3, n. 3, 2016.

BEHERA, A.; MISHRA, S. C. Martensitic transformation characteristic of Ni-Mn based ferromagnetic shape memory alloys. 2013.

BIAN, Z. et al. In Situ Observation of Thermoelastic Martensitic Transformation of Cu-Al-Mn Cryogenic Shape Memory Alloy with Compressive Stress. *Materials*, v. 15, n. 11, p. 3794, 2022.

BRADLEY, A. J.; RODGERS, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 144, n. 852, p. 340–359, 1934.

BREZINA, P. Heat treatment of complex aluminium bronzes. International Metals Reviews, Vol. 27, 1982.

BRUNO, N. M. et al. The effect of heat treatments on Ni<sub>43</sub>Mn<sub>42</sub>Co<sub>4</sub>Sn<sub>11</sub> meta-magnetic shape memory alloys for magnetic refrigeration. Acta materialia, v. 74, p. 66–84, 2014.

BRUNO, N. M. et al. Reversible martensitic transformation under low magnetic fields in magnetic shape memory alloys. Scientific reports, v. 7, n. 1, p. 40434, 2017.

CABALLERO-FLORES, R. et al. Latent heat contribution to the direct magnetocaloric effect in Ni–Mn–Ga shape memory alloys with coupled martensitic and magnetic transformations. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 49, n. 20, p. 205004, 2016.

CANBAY, C. A.; KARAGOZ, Z; YAKUPHANOGLU, F. Controlling of Transformation Temperatures of Cu–Al–Mn Shape Memory Alloys by Chemical Composition. ACTA PHYSICA POLONICA A 125, 2014.

CANBAY, C. A. et al. Heat treatment and quenching media effects on the thermodynamical, thermoelastical and structural characteristics of a new Cu-based quaternary shape memory alloy. Composites Part B: Engineering, v. 174, p. 106940, 2019.

CAO, T. et al. Enhanced elastocaloric effect and mechanical properties of Fe-doped Ni–Mn–Al ferromagnetic shape memory alloys. Intermetallics, v. 112, p. 106529, 2019.

CARVALHO, T.M et al. Effect of the Heusler phase formation on the magnetic behavior of the Cu–10 wt.%Mn alloy with Al and Ag additions. Journal of Alloys and Compounds, 2015.

CASTILLO, C. L. et al. THE INFLUENCE OF COMPOSITION AND GRAIN SIZE ON THE MARTENSITIC TRANSFORMATION TEMPERATURES OF Cu–Al–Mn SHAPE MEMORY ALLOYS. Scripta METALLURGICA Vol. 21, 1987. 1711-1716.

CHEN, X. et al. A three-dimensional model of magneto-mechanical behaviors of martensite reorientation in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 64, p. 249–286, 2014.

CONG, D. Y.; ROTH, S.; SCHULTZ, L. Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys. *Acta Materialia*, v. 60, n. 13–14, p. 5335–5351, 2012.

DASGUPTA, R. et al. Role of alloying additions on the properties of Cu–Al–Mn shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, p. 60–66, 2015a.

EMRE GERDAN, Y. et al. Martensitic transformation and magnetic properties of the CuAl, CuAlMn, and CuAlMnZn alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 31, p. 3919–3923, 2018.

FARAN, E.; SHILO, D. Ferromagnetic shape memory alloys—challenges, applications, and experimental characterization. *Experimental Techniques*, 2015.

FRANCO, V. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Progress in Materials Science*, v. 93, p. 112–232, 2018.

GRAF, T. et al. Crystal structure of new Heusler compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 635, n. 6-7, p. 976–981, 2009.

GRAF, T.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C. Heusler compounds—A material class with exceptional properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 47, n. 2, p. 367–373, 2010.

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

HAMID, N. A.; IBRAHIM, A.; ADNAN, A. Smart Structures with Pseudoelastic and Pseudoplastic Shape Memory Alloy: a critical review of their prospective, feasibility and current trends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Anais...IOP Publishing, 2019.

JAIN, A. K. R. et al. Effect of Varying Al/Mn Ratio on Phase Transformation in Cu–Al–Mn Shape Memory Alloys. *Trans Indian Inst Met*, 2016.

JANI, J. M. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 56, p. 1078–1113, 2014.

JIANG, Z. et al. Influence of cooling rate on magneto-structural transition and magnetocaloric effect of Ni<sub>30</sub>Cu<sub>8</sub>Co<sub>12</sub>Mn<sub>37</sub>Ga<sub>13</sub> alloy. *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 24, n. 7, p. 711–717, 2017.

KAINUMA, R et al. Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu–Al–Mn system. *Journal of Alloys and Compounds* 266, 1998. 191-200.

KAINUMA, R. et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, v. 439, n. 7079, p. 957–960, 2006.

KANOMATA, T.; SHIRAKAWA, K.; KANEKO, T. Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni<sub>2</sub>MnZ (Z= Al, Ga, In, Sn and Sb). *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 65, n. 1, p. 76–82, 1987.

KHALID, F. A.; ABBAS, S. Z. Characterization and properties of ferromagnetic shape memory alloys. *Materials characterization*, v. 62, n. 12, p. 1134–1140, 2011.

KHOVAYLO, V. Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577, p. S362–S366, 2013.

KOHO, K. et al. Effect of the chemical composition to martensitic transformation in Ni–Mn–Ga–Fe alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 378, n. 1–2, p. 384–388, 2004.

KUBOTA, T. et al. Effect of rapid solidification on giant magnetostriction in ferromagnetic shape memory iron-based alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 3, n. 2, p. 201, 2002.

KURTULUS, Y.; GILLESSEN, M.; DRONSKOWSKI, R. Electronic structure, chemical bonding, and finite-temperature magnetic properties of full Heusler alloys. *Journal of computational chemistry*, v. 27, n. 1, p. 90–102, 2006.

LANZINI, F. et al. Long-range ordering in  $\beta$ -Cu–Zn–Al: Experimental and theoretical study. *Physical Review B*, v. 77, n. 13, p. 134207, 2008.

LANZINI, F.; ALÉS, A. The role of magnetism in the formation of the two-phase miscibility gap in  $\beta$  Cu–Al–Mn. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 395, p. 234–239, 2015.

LECCE, L. Shape Memory Alloy ENGINEERING for Aerospace, Structural and Biomedical Applications Editors-in-Chief.

LI, S.; WEI, C.; LV, Y. Preparation and application of magnetic responsive materials in bone tissue engineering. *Current Stem Cell Research & Therapy*, v. 15, n. 5, p. 428–440, 2020.

LI, S. et al. Simultaneously improving memory effect and mechanical properties in Cu-based alloys by  $\alpha$  phase spheroidization and Fe alloying: A CuAlMnFe as an example. *Materials Science and Engineering: A*, v. 881, p. 145396, 2023.

LIANG, C.; ROGERS, C. A. One-dimensional thermomechanical constitutive relations for shape memory materials. *Journal of intelligent material systems and structures*, v. 1, n. 2, p. 207–234, 1990.

LIU, G. D. et al. Investigation on ferromagnetic shape memory alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6, n. 7, p. 772, 2005.

LIU, J. et al. Effect of annealing on the microstructure and martensitic transformation of magnetic shape memory alloys CoNiGa. *Journal of alloys and compounds*, v. 417, n. 1–2, p. 96–99, 2006.

LIU, J. et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature materials*, v. 11, n. 7, p. 620–626, 2012.

MAHENDRA, A. et al. Shaping perpendicular magnetic anisotropy of Co<sub>2</sub>MnGa Heusler alloy using ion irradiation for magnetic sensor applications. *Sensors*, v. 23, n. 9, p. 4564, 2023.

MALLIK, U.S; SAMPATH, V. Influence of quaternary alloying additions on transformation temperatures and shape memory properties of Cu–Al–Mn shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 469, 2009. 156–163.

MATSUSHITA, KENICHI; OKAMOTO, TAKASHI; OKAMOTO, TAIRA. Effects of manganese and ageing on martensitic transformation of Cu-Al-Mn alloys. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 20, 1985. 689-699.

MEDEIROS, F. K. et al. Improving the thermomechanical and magnetic properties of CuMnAl Heusler alloy by TiB doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. , 2021.

MEVADA, H. et al. Elastocaloric cooling: A pathway towards future cooling technology. *International Journal of Refrigeration* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2024.

MIELCZAREK, A.; KOPP, N.; RIEHEMANN, W. Ageing effects after heat treatment in Cu-Al-Mn shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 521–522, p. 182–185, 15 set. 2009.

MORRIS, D. P.; PRICE, C. D. L 21 Structure of the Alloy AuAgZn<sub>2</sub>. *Nature*, v. 198, n. 4884, p. 983–984, 1963.

NAYAK, A. K. et al. Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias. *Nature materials*, v. 14, n. 7, p. 679–684, 2015.

NI, Z. et al. Effect of Zn-doping on the phase transition and magnetic properties of Heusler alloys Ni<sub>2</sub>MnGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 464, p. 65–70, 2018.

OBRADÓ, Eduard et al. Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 58, NUMBER 21, 1998.

ÖZKUL, İ.; KARADUMAN, O.; CANBAY, C. A. Effects of Ga, Nb, V, Zr, and Cr on the crystal structures and thermal behavior of CuAlMn shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, v. 238, n. 6, p. 2150–2156, 2024.

PANJA, S. et al. A smart magnetically active nanovehicle for on-demand targeted drug delivery: where van der waals force balances the magnetic interaction. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 43, p. 24229–24241, 2015.

PÉREZ-LANDEZÁBAL, J. I. et al. Giant direct and inverse magnetocaloric effect linked to the same forward martensitic transformation. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 13328, 2017.

QIAN, S. et al. Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 374, n. 2074, p. 20150309, 2016.

RAJA, M. M.; KAMAT, S. V. Structure, Magnetic, and Electrical Properties of Heusler-Type  $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{Si}$  Ferromagnetic Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, p. 4688–4697, 2015.

RAJU, T. N.; SAMPATH, V. Influence of aluminium and iron contents on the transformation temperatures of Cu-Al-Fe shape memory alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 64, p. 165–168, 2011.

RAM, B. R. et al. Development of empirical correlations for assessing the CuAlMn based shape memory alloy thermal switch phase transition temperatures. *Sādhanā*, v. 48, n. 3, p. 189, 2023.

RANI, R. J. et al. Structural, thermal and magnetic characterization of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *American Journal of Condensed Matter Physics*, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2011.

RECARTE, V. et al. Magnetic study of the martensitic transformation in a Fe–Pd alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, n. 2, p. e614–e617, 2007.

SALAS, D. et al. Competing interactions between mesoscale length-scales, order-disorder, and martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 206, p. 116616, 2021.

SANTOS, C.M.A. et al. Effects of Ag presence on phases separation and order/disorder transitions in Cu-xAl-Mn alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2019.

SHIH, C. W. et al. Martensitic Transitions and Magnetocaloric Properties in  $\text{Mn}_{49-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{41}\text{Sn}_{10}$  ( $x=0-4$ ) Ribbons. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 51, n. 11, p. 1-4, 2015.

SOLTYŚ, J. X-ray diffraction research of the order-disorder transitions in the ternary heusler alloys  $\text{B}_2\text{MnAl}$  (B= Cu, Ni, Co, Pd, Pt). *physica status solidi (a)*, v. 66, n. 2, p. 485-491, 1981.

SRIVASTAVA, V.; BHATTI, K. P. Ferromagnetic shape memory Heusler alloys. *Solid State Phenomena*, v. 189, p. 189-208, 2012.

SUTOU, Y; KAINUMA, R; ISHIDA, K. Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys. *Materials Science and Engineering A* 273-275, 1999. 375-379.

SUTOU, Y. et al. Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: general properties and applications. *Materials Science and Technology*, 2008.

TAVARES, S.; YANG, K.; MEYERS, M. A. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects. *Progress in Materials Science* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2023.

TOLEA, F. et al. Magnetocaloric effect in Ni-Fe-Ga Heusler alloys with Co and Al substitutions. *MATEC Web of Conferences. Anais...EDP Sciences*, 2015.

TSUCHIYA, K. et al. Phase Transformation and Magnetic Properties in  $\text{Ni}_{52}\text{Fe}_x\text{Mn}_{21-x}\text{Ga}_{27}$  Alloys. *ISIJ international*, v. 46, n. 9, p. 1283-1286, 2006.

TU, J. et al. Ductile CuAlMn shape memory alloys with higher strength by Fe alloying and grain boundary engineering. *Materials Science and Engineering: A*, v. 841, p. 143032, 2022.

ÜNLÜ, N.; ÖZKUL, İ.; CANBAY, C. A. Investigation of shape memory behavior in Cu-based quaternary shape memory alloys. *AIP Conference Proceedings. Anais...AIP Publishing*, 2018.

WANG, X. et al. Effect of 3d transition elements substitution for Ni in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x$  on the phase stability and magnetic properties: A first principle investigation. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 368, p. 286–294, 2014.

XUAN, H. C. et al. The martensitic transformation and magnetic properties in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$  ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics A*, v. 119, p. 597–602, 2015.

YADAV, D. K.; BHANDARI, S. R.; KAPHLE, G. C. Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of  $\text{MnNbZ}$  ( $Z = \text{As, Sb}$ ) and  $\text{FeNbZ}$  ( $Z = \text{Sn, Pb}$ ) semi-Heusler alloys. *Materials Research Express*, v. 7, n. 11, p. 116527, 2020.

YANG, S.Y.; LIU., T.F. As-quenched microstructures of  $\text{Cu}_3 - x\text{Mn}_x\text{Al}$  alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 2006.

YANG, S. et al. Excellent superelasticity and fatigue resistance of Cu-Al-Mn-W shape memory single crystal obtained only through annealing polycrystalline cast alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 749, p. 249–254, 11 mar. 2019.

YANG, Shuiyuan et al. Role of  $\beta(\text{FeAl})$  nanoparticles in abnormal grain growth in the annealing of cast Cu-Al-Mn-Fe shape memory alloys. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020.

YOUSUF, S.; GUPTA, D. C. Insight into half-metallicity, spin-polarization and mechanical properties of L21 structured  $\text{MnY}_2\text{Z}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$ ) Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 735, p. 1245–1252, 2018.

YU, G.-H. et al. Recent progress in Heusler-type magnetic shape memory alloys. *Rare Metals*, v. 34, p. 527–539, 2015.

ZAK, G.; KNEISSL, A.C.; ZATULSKIJ, G. SHAPE MEMORY EFFECT IN CRYOGENIC ALLOYS. *Scripta Materialia*, 1996. 363-367.

ZHANG, T. et al. Dynamic magnetostrain properties of giant magnetostrictive alloy actuators for damping. *Smart materials and structures*, v. 14, n. 4, p. N38, 2005.

ZHANG, Y. et al. Semi-analytical and numerical models for magnetic field induced magneto-elastocaloric cooling in the multiferroic composite system. *Composite Structures*, v. 289, p. 115409, 2022.

ZHENG, H. X. et al. Martensitic transformation of Ni-Fe-Ga-(Co, Ag) magnetic shape memory alloys. *Journal of alloys and compounds*, v. 387, n. 1-2, p. 265-268, 2005.

ZHOU, T. et al. Modeling the two-way shape memory and elastocaloric effects of bamboo-grained oligocrystalline shape memory alloy microwire. *Acta Materialia*, v. 198, p. 10-24, 2020.

ZHU, Kunpeng; HU, Ning; LIU, Fushun. Effect of Fe on phase transformation of low temperature Cu-Al-Mn memory alloy. *Materials Science Forum*, 2011.