

# CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES DE Cu-Al-Mn FABRICADAS EN HORNO DE ARCO

## CARACTERIZATION OF Cu-Al-Mn ALLOYS FABRICATED USING ARC FURNACE

**Diego E. Velázquez<sup>1</sup>**

(1) Universidad Nacional del Centro de l Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería,  
Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT)-CONICET, Pinto 399, Tandil, Bs. As. - Argentina  
(e-mail: diegovelazquez@conicet.gov.ar)

*Recibido: 18/12/2015 - Evaluado: 01/03/2016 - Aceptado: 09/03/2016*

### RESUMEN

Se caracterizaron dos aleaciones de Cu-Al-Mn fabricadas utilizando un horno de arco construido en el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT). La fabricación de aleaciones con Mn es dificultosa, debido a su alto punto de fusión y a su baja presión de vapor. Además, el Mn a alta temperatura reacciona fácilmente con materiales utilizados para construir crisoles o cápsulas. En la fundición por arco se presentan dificultades para evitar la volatilización, por lo cual es muy importante la elección del electrodo, el ajuste de la fuente, la refrigeración, y la disposición de los materiales puros dentro del crisol. Se determinaron las temperaturas críticas de la transformación martensítica y de orden mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Utilizando Microscopía Óptica (MO) se determinó la presencia de fase martensita. De los resultados obtenidos se concluye que este método es adecuado para la fabricación de las aleaciones de Cu-Al-Mn.

### ABSTRACT

Two alloys of Cu-Al-Mn fabricated using an arc furnace built at the Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) were studied. The manufacture of alloys containing Mn is difficult, due to their high melting point and its low vapor pressure. Moreover, Mn at high temperature easily reacts with the materials used to build crucibles or capsules. In the casting arc difficulties arise to prevent volatilization, so it is very important the choice of electrode, the source setting, cooling, and the arrangement of the pure materials into the crucible. Critical temperatures of martensitic transformation and order were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Using Optical Microscopy (OM) the presence of martensite phase was determined. From the results obtained it is concluded that this method is suitable for producing Cu-Al-Mn alloys.

Palabras clave: Cu-Al-Mn, aleaciones con memoria de forma, fundición por arco, transformación martensítica  
Keywords: Cu-Al-Mn, shape memory alloys, arc melting, martensitic transformation

## INTRODUCCIÓN

El sistema Cu-Al-Mn pertenece a la relativamente numerosa familia de aleaciones con memoria de forma (SMA) de base Cobre. Las SMA tienen la capacidad de 'memorizar' o recuperar su forma anterior cuando se someten a ciertos estímulos tales como variaciones termomecánicas o magnéticas. En los últimos años, estos materiales han despertado un significativo interés debido a su utilización en una amplia gama de aplicaciones. Este desarrollo tecnológico viene siendo acompañado por estudios fundamentales de sus propiedades únicas y de los fenómenos involucrados en las mismas (Aslani *et al.*, 2012; Mohd Jani *et al.*, 2014; O'Brien & Bruzzi, 2011; Sutou *et al.*, 2004).

En cierto rango de composiciones las aleaciones de Cu-Al-Mn tienen, a altas temperaturas, una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) estable denominada habitualmente fase  $\beta$ , sufriendo una descomposición de fases a temperaturas más bajas. Sin embargo, la fase  $\beta$  puede retenerse metaestablemente (fuera del equilibrio) mediante templado. Si posteriormente las muestras son tratadas a térmicamente dentro del rango de metaestabilidad, tienen lugar diferentes procesos: descomposiciones de fase, transiciones de orden, transformación martensítica, etc., que modifican completamente las propiedades de la aleación.

La estabilidad de fases de estos sistemas de aleaciones están principalmente determinados por la concentración electrónica ( $e/a$ ) (Ahlers, 1986), que se determina a partir de las concentraciones atómicas relativas de cada uno de los aleantes, y de su aporte de electrones a la banda de conducción el cual es, en este caso, de un electrón por parte del *Cu* y el *Mn* y de tres electrones por parte del *Al* (Prado *et al.*, 1995).

El fenómeno de memoria de forma está vinculado con la transformación martensítica (TM), que tiene lugar en la fase  $\beta$ , cuando la misma es retenida en forma metaestable por tratamiento térmico adecuado desde la región donde es estable. En el proceso de enfriamiento, las muestras sufren dos transiciones de orden: de bcc desordenada a orden en primeros vecinos,  $A2 \rightarrow B2$  a una temperatura  $T_{A2 \rightarrow B2}$  y de  $B2 \rightarrow L2_1$ , orden en primeros y segundos vecinos, a la temperatura  $T_{B2 \rightarrow L2_1}$ . Si se continúa enfriando, evitando la descomposición, tiene lugar la TM. Esta es una transición de fase sólido-sólido de primer orden, cuya temperatura de equilibrio (denominada  $T_0$ ) se estima habitualmente a partir de las temperaturas de inicio de la fase martensita ( $M_s$ ) y de final de la fase austenita ( $A_f$ ) mediante  $T_0 = (A_f + M_s)/2$ . Mediante la TM, para valores de  $e/a < 1,46$ , la aleación pasa de una estructura  $L2_1$  a una ortorrómbica denominada martensita  $18R$  (Obradó *et al.*, 1997).

Todas las temperaturas características mencionadas dependen de la composición relativa de los componentes de la aleación, siendo  $T_0$  la que depende más fuertemente de la misma, lo que puede verse en los diagramas de fase metaestables disponibles en la literatura (Kainuma *et al.*, 1998; Obradó *et al.*, 1998). Incluso se han obtenido expresiones que permiten estimar  $T_0$  (Prado *et al.*, 1995) en función de la composición, de manera que puede fabricarse una aleación para que la TM tenga lugar en un determinado rango de temperaturas a elección.

Asimismo, la TM tiene asociado un cambio de entropía  $\Delta S$ , el cual es de origen esencialmente vibracional, dado el carácter no difusivo de la transformación (Ahlers, 1986), y está vinculado al cambio de estructura cristalina que tiene lugar durante la misma. Debido a que la entropía es una magnitud extensiva, el valor de  $\Delta S$  brinda información sobre la fracción en volumen que transforma de una fase a la otra, y por lo tanto sobre la homogeneidad de la aleación. El valor de  $\Delta S$  puede determinarse, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de la siguiente expresión (Planes *et al.*, 1989):

$$\Delta S = \int_{M_s}^{M_f} \left| \frac{W}{T} \right| \frac{dT}{\dot{T}} \quad (1)$$

para la transformación directa ( $\beta \rightarrow M$ ), donde  $M_s$  y  $M_f$  son las temperaturas de inicio y final de la transformación martensítica,  $W$  es la potencia calorífica,  $T$  la temperatura y  $\dot{T} = \frac{dT}{dt}$ .

Por otro lado, es conocido que la fabricación de aleaciones que contienen *Mn* es dificultosa, debido a su alto punto de fusión y a su baja presión de vapor (Tabla 1) (Lide, 2005). Además, el *Mn* a alta temperatura reacciona fácilmente con los materiales típicamente utilizados en el laboratorio para construir crisoles o cápsulas (principalmente cuarzo), formando diferentes compuestos, lo cual modifica la composición.

Tabla 1: Propiedades de los elementos puros utilizados para fabricar las aleaciones (Lide, 2005).  
PA es el peso atómico,  $T_f$  la temperatura de fusión y  $P_v$  la presión de vapor.

Elemento	PA (UMA)	$T_f$ (K)	$P_v$ : 10Torr (K)	Estructura Cristalina
Cu	63.54	1356	1870	FCC
Al	26.98	933	1780	FCC
Mn	54.94	1517	1510	BCC

De la bibliografía, surge que el método más utilizado para la fabricación de estas aleaciones es mediante horno de inducción con atmósfera de argón (*Ar*) utilizando crisol de alúmina (Afanasieva *et al.*, 2009; Blazquez *et al.* 1989; Bouchard & Thomas 1975; Kainuma *et al.*, 1998). Sin embargo, la disponibilidad de hornos de inducción acordes a las necesidades de generación de atmósfera controlada y a los volúmenes de aleación necesarios a escala de laboratorio es muy acotada.

Por otro lado, la fundición por arco es una alternativa relativamente poco utilizada para la fabricación de aleaciones de Cu-Al-Mn, que permite obtener una diversidad importante de composiciones, fabricando relativamente pequeñas cantidades de aleación. Para ello, es necesario sortear las dificultades que se presentan para evitar la volatilización de los componentes de la aleación, la cual genera variaciones de composición difíciles de cuantificar, y determinar un procedimiento estándar que garantice la confiabilidad de las aleaciones obtenidas (Oyawale & Olawale, 2007).

El objetivo de este trabajo es determinar la factibilidad de la fabricación de aleaciones de Cu-Al-Mn a escala de laboratorio utilizando fundición por arco y caracterizar las aleaciones obtenidas utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Microscopía Óptica (MO) para evaluar la confiabilidad de la técnica de fabricación.

## METODOLOGÍA

Se utilizó un horno de arco de pequeña escala construido en el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) utilizando materiales de costo razonable y de fácil acceso en comercios convencionales, el cual permite fabricar hasta aproximadamente 20g de aleación.

El mismo cuenta con una cámara de vacío, dentro de la cual se encuentra un crisol de cobre refrigerado por circulación de agua, y anexado a la tapa cuenta con una torcha también refrigerada por agua donde se coloca el electrodo (Figura 1), cuya altura es regulable permitiendo adaptarla a la cantidad de aleación que se desea fundir. La cámara cuenta con una ventana que permite monitorear el proceso de fundición.

Para evitar la pérdida de material por volatilización durante la fundición, es muy importante tanto la elección del electrodo a utilizar, como el ajuste de los parámetros de la fuente, la refrigeración, y la disposición espacial de los materiales puros dentro del crisol de cobre.

Se utilizó una fuente de alimentación de corriente continua (DC) comúnmente utilizada para soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) y un electrodo de Tungsteno de 2mm de diámetro.

La refrigeración se realizó con un caudal de aproximadamente 10L/min de agua a temperatura ambiente. Luego de varias pruebas, la corriente se fijó en 40A, la cual resultó ser la más adecuada para realizar una fundición relativamente lenta y controlada, minimizando la pérdida de material.



Fig. 1: Horno de arco utilizado en este trabajo. Pueden verse indicados algunos de los componentes principales

Para la fabricación de las aleaciones se partió de materiales de pureza 99,99% a los cuales se les realizó una limpieza que consistió, para cada caso, de:

- *Cu*: Se sumergió durante unos 2 minutos en una solución al 50% de  $\text{HNO}_3$ .
- *Mn*: Se sumergió en una solución de 200ml de Acetona y 2ml de  $\text{HNO}_3$ , y se realizó ultrasonido durante 10 minutos mientras estaba sumergido.
- *Al*: Se sumergió durante 5 minutos en una solución de hidróxido de sodio y agua.

Luego se realizó el pesaje de las cantidades correspondientes de cada elemento para obtener la composición deseada en cada uno de los casos, utilizando una balanza analítica con resolución de décimas de mg. Teniendo en cuenta el tamaño del crisol del horno, se prepararon aproximadamente 15g de cada aleación, con las dos composiciones indicadas en la Tabla 2. Para monitorear una eventual pérdida de material, se pesan todos los materiales puros antes de comenzar, y de las aleaciones al terminar la fundición.

Tabla 2: Composición de las aleaciones fabricadas.

Elemento	%wt.		%at.		e/a	
	CAM01	CAM02	CAM01	CAM02	CAM01	CAM02
Cu	81,29	81,3	70,24	70,6	1,43	1,42
Al	10,68	10,2	21,73	20,86		
Mn	8,03	8,5	8,03	8,53		

Se colocaron los elementos puros en el crisol de cobre del horno, colocando el *Mn* por encima del *Al*, y situando el *Cu* por encima de ambos. Esta disposición resultó ser la más eficiente para lograr un pegado de los materiales en la primera fundición, y al mismo tiempo para evitar la volatilización del *Mn* que suele evidenciarse por la presencia de un residuo de color negro, posiblemente  $\text{MnO}_2$  (pirolusita), en las paredes de la cámara del horno. Una vez colocados los elementos puros, se coloca la tapa del horno, se realiza vacío dentro de la cámara y se inyecta *Ar* hasta una presión de 20cm de Hg (0,26 atm, 200Torr). Mediante este procedimiento se logró obtener un arco estable y fácilmente dirigible mediante el movimiento de la torcha durante la fundición.

Con el fin de obtener una aleación homogénea, se realizaron 8 re-fundiciones, volteando verticalmente el material luego de cada una de ellas. La aleación terminada tiene aspecto de "botón" debido a la forma del crisol del horno, tal como puede verse en la Figura 2. Por último, se realizó un solubilizado a 973K durante 48 horas en horno resistivo.

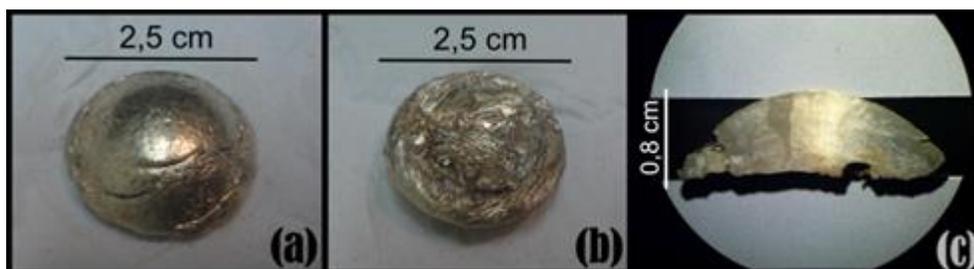


Fig. 2: Fotografía del "botón" obtenido luego de la fundición. (a) Vista de la cara en contacto con el fondo del crisol, (b) vista de la cara en contacto con atmósfera de Ar, (c) corte transversal luego de un ataque químico con HNO<sub>3</sub> al 50%.

Para la caracterización de las aleaciones, se cortaron muestras de aproximadamente 5mm de lado y 1,5mm de alto a las cuales se les realizó un tratamiento térmico previamente a realizar cada ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica (MO). El mismo consistió en solubilizar la muestra durante al menos 15 minutos a 973K, templar en agua a temperatura ambiente ( $\sim 290\text{K}$ ) y envejecer a temperatura ambiente durante 24h para eliminar vacancias retenidas por templado.

Los ensayos de DSC se realizaron en un calorímetro Setaram 131Evo bajo atmósfera de argón y a velocidad de barrido constante de 10K/min. Para alcanzar temperaturas debajo de ambiente, se refrigeró la cámara con un termo accesorio que se llenó con una mezcla frigorífica a 200K.

Para las determinaciones por MO, se realizó pulido mecánico hasta pasta de diamante de 3 $\mu\text{m}$ , seguido de pulido electroquímico con una tensión de 10V durante 3s en una solución de 25g de CrO<sub>3</sub> + 100ml de HPO<sub>4</sub>. Las observaciones se realizaron utilizando un microscopio Leica DMI3000-M a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los registros del peso previo y posterior a la fundición, se determinó una variación en el peso ( $\Delta_{\text{peso}}$ ) de  $\sim 3,8\%$  en el caso de la aleación CAM01 y  $\sim 2\%$  en el caso de la aleación CAM02, los cuales son valores aceptables si se los compara con la variación registrada para otros métodos de fundición. Aunque es difícil determinar qué material es el que se pierde durante el proceso, es evidentemente que esto afecta la composición final de la aleación obtenida, la cual será levemente diferente de la nominal. Más adelante se tratará este punto en detalle.

Por otro lado, en las Figura 2(a) y 2(b), se muestran fotografías del botón obtenido por fundición de arco luego de la limpieza de la escoria, y en la Figura 2(c) la fotografía de un corte sobre la sección transversal del mismo luego de un ataque químico con HNO<sub>3</sub> al 50% para revelar borde de grano a temperatura ambiente. Puede apreciarse que el botón obtenido se presenta homogéneo y no se percibe la existencia poros, lo que indica una correcta fundición de todos los componentes de la aleación y un correcto mezclados de los mismos.

En la Figura 3 se muestran los termogramas obtenidos a bajas temperaturas para las dos aleaciones fabricadas, previa sustracción de la línea de base mediante software. Pueden apreciarse las señales de la transformación (exotérmica) y la re-transformación (endotérmica) martensítica. De acuerdo a la suavidad de las señales y a la baja histéresis que presenta el ciclo, se comprueba que según lo esperado para el valor de  $e/a$  de las

composiciones deseadas, las mismas experimentan una transformación a fase martensita tipo *18R* (Obradó *et al.*, 1997). En la Tabla 3 se presentan los valores de las temperaturas críticas, la temperaturas ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ ) de equilibrio ( $T_0$ ), el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) correspondientes a cada una de las aleaciones fabricadas, determinados a partir de las medidas calorimétricas.

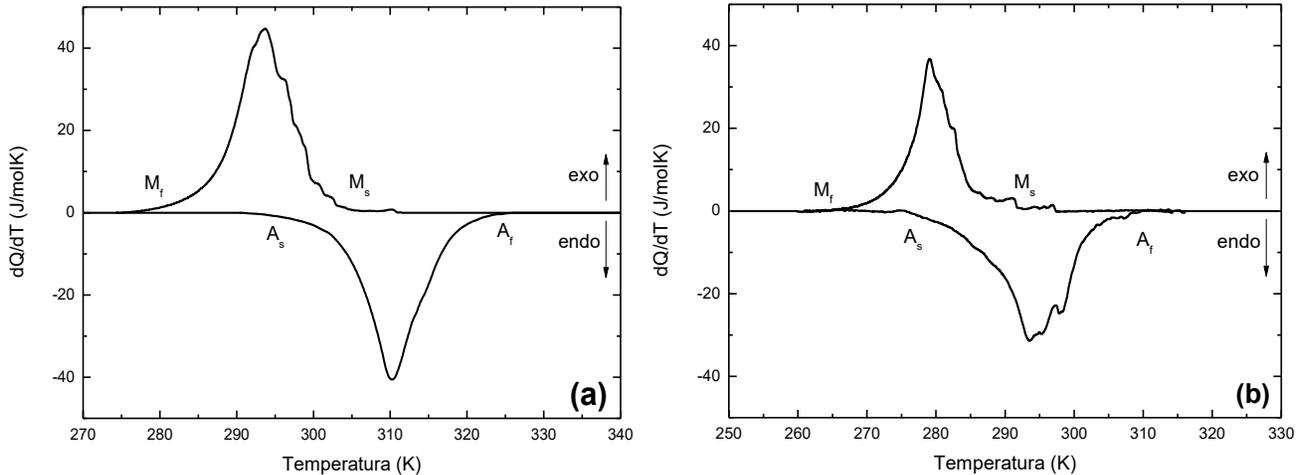


Fig. 3: Termogramas obtenidos para las aleaciones a bajas temperaturas. (a) CAM01, (b) CAM02. Se aprecian las señales calorimétricas correspondientes a la transformación  $\beta \rightarrow M$  y  $M \rightarrow \beta$  y se indican las temperaturas características de la TM.

Tabla 3: Temperaturas y energías asociadas a la transformación martensítica.

Aleación	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$T_0$ (K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/molK)
CAM01	301	276	300	318	309,5	395	1,27
CAM02	292	264	275	309	300,5	378	1,26

Las magnitudes de  $\Delta S$  determinadas a partir de los termogramas mediante la ecuación (1), están en muy buen acuerdo con los valores reportados anteriormente para concentraciones electrónicas similares en Cu-Al-Mn, determinados por DSC Obradó *et al.* (1997), de  $\Delta S = 1,26 \pm 0,06$  J/molK. Como ya se mencionó anteriormente, debido a la extensividad de la entropía, el valor de  $\Delta S$  refleja la fracción en volumen que transforma a fase martensita, y por lo tanto brinda información respecto de la homogeneidad de la aleación obtenida. A partir del valor de  $\Delta S$  determinado para cada una de ellas, podemos considerar que las aleaciones fabricadas en este trabajo son homogéneas. Otro indicador de la homogeneidad de las aleaciones es el ancho de las señales de la transformación  $\beta \rightarrow M$  ( $M_s - M_f$ ) y  $M \rightarrow \beta$  ( $A_f - A_s$ ), que se encuentra dentro de los valores esperados para este tipo de TM (Pelegriña & Romero 2000).

Es necesario mencionar que, teniendo en cuenta la pequeña pérdida de peso registrada, la composición obtenida puede diferir de la nominal, y por lo tanto las temperaturas determinadas podrían corresponder a composiciones ligeramente diferentes de las expuestas en la Tabla 2. Sin embargo, la temperatura  $T_0$ , que es la más sensible a cambios de composición de las que estudiamos en este trabajo, variará entre 10K y 20K dependiendo de cuál de los materiales sea el principal responsable de la pérdida de peso, con lo cual los valores igualmente se mantienen dentro de la dispersión de los datos disponibles hasta el momento.

La Figura 4 muestra los termogramas obtenidos a altas temperaturas para las aleaciones CAM01 (a) y para CAM02 (b).

En la misma se indican las señales correspondientes a las dos transiciones de orden en primeros y segundos vecinos,  $T_{A2 \rightarrow B2}$  y  $T_{B2 \rightarrow L21}$  respectivamente, durante el calentamiento y el enfriamiento a velocidad de barrido constante de 10K/min. Los valores de las temperaturas de orden determinados a partir de los gráficos se listan en la Tabla 4.

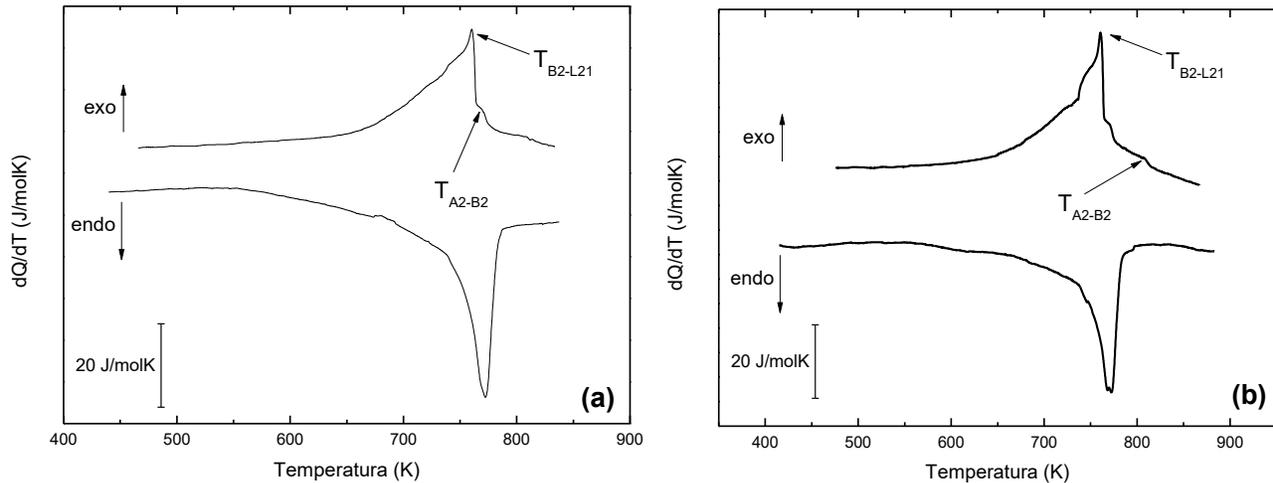


Fig. 4: Termogramas obtenidos para las aleaciones a altas temperaturas. (a) CAM01 (b) CAM02. En las mismas se aprecian las señales calorimétricas obtenidas, y se indican las temperaturas de las dos transiciones de orden.

Tabla 4: Temperaturas correspondientes a las transformaciones de orden.

Aleación	$T_{A2 \rightarrow B2}$ (K)	$T_{B2 \rightarrow L21}$ (K)
CAM01	770	761
CAM02	806	760

En la Figura 5 puede observarse el diagrama de fases metaestable reportado por Obradó *et al.* (1998) para el sistema Cu-Al-Mn sobre la línea pseudobinaria  $Cu_3Al-Cu_3Mn_{2r}$ , sobre la cual caen aproximadamente las composiciones de las dos aleaciones fabricadas en este trabajo. Sobre el mismo se ubicaron los valores determinados en este trabajo mediante DSC para  $T_{A2 \rightarrow B2}$ ,  $T_{B2 \rightarrow L21}$  y  $T_0$  (puntos sin rellenar) tanto para CAM01 como para CAM02. De esta manera, se evidencia que los valores determinados para las tres temperaturas coinciden muy satisfactoriamente para las dos composiciones estudiadas.

Cabe mencionar que, según puede verse en la Figura 5, además del correcto ajuste de los puntos obtenidos en este trabajo con los reportados anteriormente (Obradó *et al.*, 1998), si se comparan entre sí los valores de las temperaturas características de las dos aleaciones fabricadas en este trabajo, las tendencias en la variación de cada una de ellas coincide con la observada en el diagrama de fases, es decir, que a medida que aumenta la concentración relativa de Mn, disminuyen  $T_0$  y  $T_{B2 \rightarrow L21}$  y aumenta, tanto el valor de  $T_{A2 \rightarrow B2}$ , como la diferencia entre  $T_{A2 \rightarrow B2}$  y  $T_{B2 \rightarrow L21}$ . Esto indica, al menos sutilmente, que si se estuviera produciendo un cambio en la composición debido a la pérdida de materiales durante la fundición, el mismo es similar para ambas aleaciones.

En la Figura 6 se observan MO correspondientes a la aleación CAM01 a una temperatura de 285K obtenidas con diferentes aumentos, tal como se evidencia a partir de la escala indicada en cada una de ellas. Los colores se deben al uso de la combinación de luz polarizada y un interferómetro.

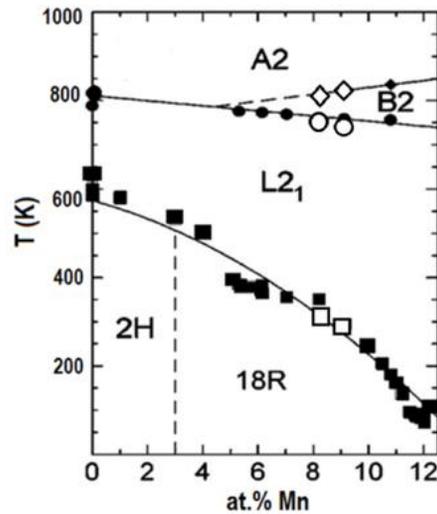


Fig. 5: Diagrama de fases metaestable sobre la línea pseudobinaria  $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{Cu}_3\text{Mn}_2$ . (■) Temperatura de transformación martensítica  $T_0$ , (●) temperatura de transición B2- $L_{21}$ , (♦) temperatura de transición A2-B2. Los puntos llenos corresponden a la referencia (Obradó *et al.*, 1998), mientras que los puntos huecos son los obtenidos para las aleaciones de este trabajo.

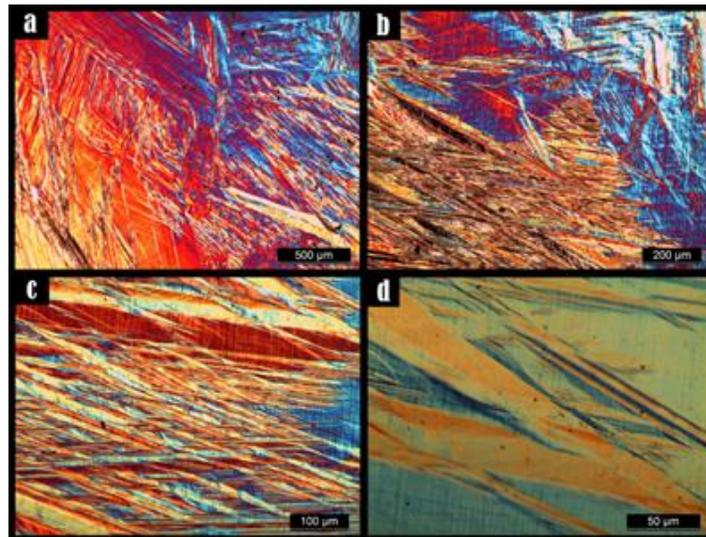


Fig. 6: Micrografías ópticas de la fase martensita obtenidas utilizando diferentes aumentos.

En las mismas se puede observar la morfología típica de la fase martensita (Kainuma *et al.*, 1996; Sutou *et al.*, 2009), que es la que corresponde a la aleación a esa temperatura. En la figura 6 (d) se percibe con claridad la presencia de variantes autoacomodantes de martensita tipo 18R.

## CONCLUSIONES

Se consiguió fabricar aleaciones de Cu-Al-Mn de las composiciones deseadas, utilizando un horno de arco fabricado en el laboratorio.

Se caracterizó su transformación martensítica, determinando tanto las temperaturas críticas como el cambio de entropía asociado a la transformación, el cual indicó que la aleación obtenida fue homogénea.

Se determinaron las temperaturas de orden, las cuales resultaron estar en muy buen acuerdo con los valores reportados en la literatura.

De los resultados obtenidos se deduce que el método utilizado en el presente trabajo para la fabricación de las aleaciones de Cu-Al-Mn es adecuado, pudiendo incluso mejorarse si se estudia en mayor detalle la pérdida de aleantes durante el proceso.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ricardo Romero, como así también a los técnicos Sr. Osvaldo Toscano y Sr. Emanuel Portalez, por su apoyo y sus aportes imprescindibles para la realización de este trabajo. Este trabajo contó con financiamiento de ANPCYT, SECAT-UNCPBA y CICPBA.

## REFERENCIAS

1. Afanasieva, L., Breczko, T., Bykov, D. & Zalyotov, A. (2009). Thermomagnetic Analysis and Martensitic Phase Transitions in Cu-Mn-Al Heusler Alloy. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 20, 107–111.
2. Ahlers, M. (1986). Martensite and Equilibrium Phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys. *Progress in Materials Science*, 30, 135–186.
3. Aslani, H., Cabrera, C. & Rahnama, M. (2012). Potential of Cu-Al-Mn alloys bars for seismic applications. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, 41 (11), 1549–1568.
4. Blazquez, M.L.Z., Lopez Del Castillo, C. & Gomez, C. (1989). Influence of the Composition and Maximum Cycling Temperature on the Microstructure of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys. *Metallography*, 23, 119–133.
5. Bouchard, M. & Thomas, G. (1975). Phase Transitions and Modulated Structures in Ordered (Cu-Mn) 3Al Alloys. *Acta Metallurgica*, 23, 1485–1500.
6. Kainuma, R., Satoh, N., Liu, X.J., Ohnuma, I. & Ishida, K. (1998). Phase equilibria and Heusler phase stability in the Cu-rich portion of the Cu-Al-Mn system. *Journal of Alloys and Compounds*, 266 (1-2), 191–200.
7. Kainuma, R., Takahashi, S. & Ishida, K. (1996). Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (8), 2187-2195.
8. Lide, D.R. ed. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL.
9. Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A. & Gibson, M.a. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*, 56, 1078–1113.
10. O'Brien, B. & Bruzzi, M. (2011). *Shape Memory Alloys for use in medicine*. In *Comprehensive Biomaterials Volume 1* (pp. 49–72). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00014-3>
11. Obradó, E., Frontera, C., Mañosa, L. & Planes, A. (1998). Order-disorder transitions of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *Physical Review B*, 58 (21), 14245–14255.
12. Obradó, E., Mañosa, L. & Planes, A. (1997). Stability of the bcc phase of Cu-Al-Mn shape-memory alloys. *Physical Review B*, 56 (1), 20–23.
13. Oyawale, F.A. & Olawale, D.O. (2007). Design and Prototype Development of a Mini-Electric Arc Furnace. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 8 (1), 12–16.

14. Pelegrina, J.L. & Romero, R. (2000). Calorimetry in Cu-Zn-Al alloys under different structural and microstructural conditions, *282*, 16–22.
15. Planes, A., Romero, R. & Ahlers, M. (1989). Thermal properties of the martensitic transformation of Cu-Zn and Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Scripta Metallurgica*, *23*, 989–994.
16. Prado, M.O., Decorte, P.M. & Lovey, F.C. (1995). Martensitic Transformation in Cu-Al-Mn Alloys. *Scripta Metallurgica et Materialiargica et Materialia*, *33* (6), 877–883.
17. Sutou, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R. & Ishida, K. (2009). Effects of ageing on bainitic and thermally induced martensitic transformations in ductile Cu-Al-Mn-based shape memory alloys. *Acta Materialia*, *57* (19), 5748-5758.
18. Sutou, Y., Omori, T., Wang, J. J., Kainuma, R. & Ishida, K. (2004). Characteristics of Cu-Al-Mn-based shape memory alloys and their applications. *Materials Science and Engineering A*, *378* (1-2 SPEC. ISS.), 278–282.