

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DA LIGA Cu-0,8Cr-0,07Zr APÓS
EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR EM TEMPERATURA CRIOGÊNICA

Pedro Henrique Fernandes Oliveira

São Carlos

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DA LIGA Cu-0,8Cr-0,07Zr APÓS
EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR EM TEMPERATURA CRIOGÊNICA

Pedro Henrique Fernandes Oliveira

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

Orientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Coorientadora: Dr^a. Danielle Cristina Camilo Magalhães

Agência Financiadora: CAPES (Proc. 88882.332697/2010-01)

São Carlos

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Vicente de Oliveira e Maria Fernandes Couto Oliveira (*in memoriam*): os primeiros doutores que conheci.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG (2016)

Bacharel em Engenharia de Materiais pelo Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UNILESTE (2014).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Pedro Henrique Fernandes Oliveira, realizada em 20/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi (UFSCar)

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Anibal de Andrade Mendes Filho (UFABC)

Prof. Dr. Cassius Olivio Figueiredo Terra Ruchert (USP)

Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho (UEPG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me capacitar a chegar até aqui. Às minhas irmãs, Rafaela e Daniela, por compreender minhas ausências e pelo apoio durante esses 4 anos. À minha namorada, Larissa Caroline Salvador, pelo companheirismo, incentivo e apoio durante parte dessa jornada.

Agradeço ao professor Dr. Vitor Luiz Sordi, por aceitar a orientação deste trabalho e pelas inestimáveis contribuições.

Agradeço à minha coorientadora Dra. Danielle Cristina Camillo Magalhães, pelo apoio e suporte e pelo imensurável incentivo quando me faltou força e motivação, principalmente durante a hora mais sombria da pandemia do COVID-19.

Agradeço ao professor Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pela amizade, pela disponibilização em realizar as análises de EBSD e utilização da linha XTMS/XDR1. Também agradeço à professora Dra. Andrea Madeira Kliauga pelas inúmeras contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos amigos do DEMa-UFSCar, pelos momentos compartilhados e pelo apoio durante a realização dessa pesquisa. Em especial ao Diogo Pedrino Braga, por estar presente em toda essa jornada, ajudando de inúmeras formas e ao Leonardo Gonçalves, por estar sempre disponível para busca de nitrogênio líquido.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradeço à equipe da Linha de Luz XTMS/XRD1 pela assistência durante os experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela oportunidade de desenvolvimento deste curso de Doutorado e ao Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa/UFSCar pela infraestrutura utilizada.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de

estudos, processo nº 88882.332697/2010-01. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização e que involuntariamente não foram nominados.

RESUMO

O processamento via rotas de Deformação Plástica Severa (DPS) é bem estabelecido no que se refere ao intenso refino microestrutural de metais e ligas até as escalas submicrométrica ($< 1 \mu\text{m}$) e/ou nanométrica ($< 100 \text{ nm}$). A redução da temperatura de processamento é, também, uma maneira de aumentar a severidade da deformação imposta, favorecendo o encruamento e refino de grão. Portanto, é esperado que a combinação de DPS e temperaturas na escala criogênica permitam obter materiais com elevada resistência mecânica. Entretanto, microestruturas severamente deformadas em temperaturas criogênicas possuem uso limitado em função da instabilidade microestrutural apresentada, consequência da elevada energia interna armazenada como defeitos cristalinos (lacunas e discordâncias). Com objetivo de estudar o comportamento mecânico em baixa temperatura e projetar microestruturas severamente deformadas que sejam estáveis a longo prazo, o presente trabalho investigou a liga Cu-0,8Cr-0,07Zr após o processamento Extrusão em Canal Angular (ECA) a $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, em termos de estabilidade microestrutural, comparando-a com cobre puro processado sob as mesmas condições. Com relação ao comportamento mecânico da liga estudada, foi definido que há a ocorrência tanto de deslizamento de discordâncias como maclagem, a depender do nível de deformação e da temperatura. Os resultados pós-ECA indicaram que para a liga Cu-0,8Cr-0,07Zr foi possível, não só superar o obstáculo da instabilidade microestrutural pela precipitação pós-processamento ECA criogênica, como também conferir um ganho adicional no limite de escoamento (+22%). Ambos os efeitos foram possíveis devido à formação de precipitados ricos em cromo sobre uma microestrutura severamente deformada, que atuaram de forma a ancorar o movimento de discordâncias e de contornos de grão. Assim, este conjunto de resultados permitiu entender sobre os mecanismos de endurecimento, a evolução microestrutural e a estabilidade térmica da liga Cu-0,8Cr-0,07Zr, úteis para aplicações práticas de materiais processados por DPS criogênica.

Palavras-chave: Extrusão em Canal Angular; Conformação Criogênica; Ligas de Cobre; Deformação Plástica Severa; Estabilidade Microestrutural; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL STABILITY OF A Cu-0.8Cr-0.07Zr ALLOY AFTER EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING AT CRYOGENIC TEMPERATURE

Severe Plastic Deformation (SPD) are well established routes with regard to the intense microstructural refining of metals and alloys up to the submicrometer ($< 1 \mu\text{m}$) and/or nanometer ($< 100 \text{ nm}$) scales. Lowering the processing temperature is also a way to increase the severity of the imposed strain, favoring strengthening and grain refinement. Therefore, it is expected that the combination of SPD and temperatures on the cryogenic scale allow obtaining materials with higher strength. However, severely deformed microstructures at cryogenic temperatures have limited use due to their microstructural instability, a consequence of the high internal energy stored as crystalline defects (vacancies and dislocations). In order to study the mechanical behavior at low temperature and design severely deformed microstructures that are stable in the long term, the present work investigated the Cu-0.8Cr-0.07Zr alloy after Equal Channel Angular Pressing (ECAP) processing at $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, in terms of microstructural stability, comparing it to pure copper processed under the same conditions. Regarding the mechanical behavior of the studied alloy, it was defined that there is the occurrence of both dislocation slipping and mechanical twinning, depending on the level of deformation and temperature. Post-ECAP results indicated that for the Cu-0.8Cr-0.07Zr alloy it was possible not only to overcome the obstacle of microstructural instability by post-processing cryogenic ECAP processing, but also to provide an additional increase in the yield stress (+ 22%). Both effects were possible due to the formation of chromium-rich precipitates on a severely deformed microstructure, which hindered the movement of dislocations and grain boundaries. Thus, this set of results allowed us to understand about the strengthening mechanisms, microstructure evolution and thermal stability of the Cu-0.8Cr-0.07Zr alloy, useful for practical applications of materials processed by cryogenic DPS.

Keywords: Equal Channel Angular Pressing; Cryogenic Conformation; Copper Alloys; Severe Plastic Deformation; Microstructural Stability; Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS

Oliveira, P. H. F.; Sousa, T. G.; Brandao, L. P.; Sordi, V. L. Resistência Mecânica Da Liga Cu-0,1Zr-0,9Cr Processada Por Extrusão Em Canal Angular In: Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais, 2018, 23° CBECIMAT, P.6646 – 6658, 2018.

Oliveira, P. H. F.; Magalhães, D.C.C.; Izumi, M.T.; Cintho, O.M.; Kliauga, A.M.; Sordi, V.L. Evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test: an in-situ synchrotron X-ray diffraction analysis. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v.813, p.141154, 2021.

Oliveira, P. H. F.; Magalhaes, D. C. C.; Izumi, M. T.; Cintho, O. M.; Kliauga, A. M.; Sordi, Vitor Luiz. In-Situ Synchrotron X-Ray Evaluation on The Evolution Of Dislocation And Stacking-Fault Densities For A Cu-0.7Cr-0.07Zr Alloy During Cryogenic Tensile Test In: XIX Brazilian Materials Research Society Meeting, 2021 - Characterization Of Organic And Non-Organic Materials By X-Ray Source Techniques. V.1.

Oliveira, P.H.F.; Magalhaes, D. C. C.; Kliauga, A. M.; Sordi, V.L. Effect Of Cryogenic Equal Channel Angular Pressing On Mechanical Behavior And Microstructure Of Pure Copper In: TMS, Orlando, 2021 - Deformation Induced Microstructural Modification.

Oliveira, P.H.F.; Magalhaes, D. C. C.; Izumi, M. T.; Cintho, O. M.; Kliauga, A. M.; Sordi, V.L. Mechanical Behavior and Microstructural Evolution of A Cu- 0.7Cr-0.1Zr Alloy At Cryogenic Temperature: An In-Situ Synchrotron X-Ray Evaluation In: Tms, Orlando 2021 - Mechanical Response Of Materials Investigated Through Novel In-Situ Experiments And Modeling.

Prêmio Bernhard Gross de melhor trabalho apresentado no simpósio de *Characterization of organic and non-organic materials by x-ray source techniques* no XIX Brazilian MRS Meeting 2021: “In-situ synchrotron X-ray evaluation on the evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test”.

Prêmio Royal Society of Chemistry de melhor trabalho apresentado no XIX Brazilian MRS Meeting 2021: “In-situ synchrotron X-ray evaluation on the evolution of dislocation and stacking-fault densities for a Cu-0.7Cr-0.07Zr alloy during cryogenic tensile test”.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Cobre e suas ligas.....	5
2.1.2 Ligas Cobre-Cromo-Zircônio (CuCrZr)	8
2.2 ENDURECIMENTO POR DEFORMAÇÃO A FRIO.....	12
2.2.1 Deformação por escorregamento de discordâncias	13
2.2.2 Deformação por maclação mecânica	16
2.2.3 Influência das partículas de precipitados durante a deformação a frio	21
2.3 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA – DPS.....	23
2.3.1 Extrusão em Canal Angular (ECA).....	25
2.3.2 Processamento mecânico em temperaturas criogênicas	29
2.4 Fenômenos de recuperação e recristalização em materiais metálicos .	34
2.4.1 Recuperação e recristalização estáticas	37
2.4.2 Recuperação e recristalização dinâmicas	42
2.4.3 Influência de partículas de precipitados e átomos de soluto nos mecanismos de amaciamento.....	48

2.5	ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS PROCESSADOS POR DPS	54
2.6	PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO NO ESTUDO DA ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL	58
2.6.1	Difração de raios X	58
2.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	67
2.6.3	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	72
3	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1	Material	79
3.2	Procedimento experimental	80
3.3	Tratamentos térmicos	82
3.3.1	Recozimento e solubilização	82
3.3.2	Tratamento térmico de precipitação	83
3.4	Processamento por ECA	83
3.5	Análise microestrutural	85
3.6	Caracterização Mecânica	89
3.6.1	Caracterização realizada na estação XTMS	89
3.6.2	Caracterização realizada no DEMa-UFSCar	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.1	Caracterização mecânica e microestrutural dos materiais de partida	97
4.2	Comportamento mecânico em temperatura criogênica: análises <i>in-situ</i> ..	108
4.3	Efeito da temperatura no processamento ECA	131
4.3.1	Efeito da temperatura na microestrutura dos materiais processados	131
4.3.2	Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos materiais processados	141
4.4	Estudo da estabilidade microestrutural pós ECA em TA e TC	147

4.4.1	Estabilidade microestrutural dos materiais armazenados em temperatura ambiente.....	147
4.4.2	Estabilidade microestrutural dos materiais submetidos ao tratamento térmico de recozimento	153
5	CONCLUSÕES.....	175
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	177
7	REFERÊNCIAS	179

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades do cobre puro.	5
Tabela 3.2 - Divisão geral para especificação das ligas de cobre.	6
Tabela 3.3 - Solubilidade do Cromo (Cr) e Zircônio (Zr) no Cobre (Cu).	9
Tabela 3.4 - Mecanismos de amaciamento dinâmico em função da EFE. Adaptado de [94].	47
Tabela 3.5 -Principais resultados encontrados em trabalhos que associaram a ECA e tratamento térmico, posterior ou durante o processamento, em ligas CuCrZr.	57
Tabela 4.1 - Composição química do cobre comercialmente puro (% em peso).	79
Tabela 4.2 - Composição química da liga comercial CuCrZr em % em peso. .	79
Tabela 5.1 - Resumo das principais propriedades compressivas verdadeiras e parâmetros K-M da liga Cu e CuCrZr testados em diferentes temperaturas..	106
Tabela 5.2 - Resumo das principais propriedades de tração verdadeira e parâmetros K-M da liga CuCrZr testada em diferentes condições de envelhecimento e temperaturas.	110
Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados no cálculo do limite de escoamento σ_y . ..	124
Tabela 5.4 - Contribuições calculadas para fator contribuinte para o valor de σ_y da liga CuCrZr nas condições 0X,450/120 e 500/90.	125
Tabela 5.5 - Tamanho médio de grão (d), espaçamento médio entre maclas (t) e caminho livre médio para movimentação de discordâncias (L) na liga CuCrZr	126
Tabela 5.6 - Parâmetros utilizados para o ajuste da cinética de maclação mecânica da liga CuCrZr.....	127
Tabela 5.7 - Dados microestruturais de dados do cobre puro e CuCrZr processados ECA-TA.....	131
Tabela 5.8 - Dados microestruturais de dados do cobre puro e CuCrZr processados ECA-TC.....	135

Tabela 5.9 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para o cobre puro e a liga CuCrZr processadas por ECA-TA e ECA-TC.	147
Tabela 5.10 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para o cobre puro e para a liga CuCrZr processados por ECA-TC e armazenadas em temperatura ambiente (A.T.A) por aproximadamente 630 dias.	150
Tabela 5.11 - Temperaturas e entalpias obtidas a partir da análise de DSC do cobre puro nas condições 10X-TA e 10X-TC.	154
Tabela 5.12 – Temperaturas e entalpias obtidas a partir da análise de DSC da liga CuCrZr nas condições 0X, 10X-TA e 10X-TC.	154
Tabela 5.13 - Diferentes contribuições de energia armazenada e concentração de lacunas para o cobre puro e para a liga CuCrZr nas condições 10X-TA e 10X-TC.	161
Tabela 5.14 - Dados microestruturais do cobre puro e da liga CuCrZr na condição 10X-TA e pós-recozimento.	166
Tabela 5.15 - Dados microestruturais do cobre puro e da liga CuCrZr na condição 10X-TC e pós-recozimento.	169
Tabela 5.16 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para a liga CuCrZr submetida ao processamento ECA e posterior recozimento.	172

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Efeitos de elementos de liga na resistividade elétrica do cobre (Adaptado de [1]).....	7
Figura 2.2 - Efeito do teor de soluto na temperatura de recristalização do cobre puro cobre (Adaptado de [1]).....	8
Figura 2.3 - (a) Diagrama de fases do sistema Cu-Zr completo e (b) seção rica em Cu do diagrama de fases Cu-Zr [18].	10
Figura 2.4 - (a) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Cr completo e (b) seção rica em Cu do diagrama Cu-Cr (adaptado de [19]).	11
Figura 2.5 - Ilustração do arranjo de discordâncias no interior de um grão de metais com (a) baixa EFE e (b) alta EFE, quando submetidos à deformação plástica em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização [5].....	14
Figura 2.6 - Hierarquia das estruturas formadas durante a deformação de materiais de alta EFE: formação de (a) emaranhados de discordâncias, (b) contornos de células de discordâncias, (c) bandas de deformação e bandas de transição e (c) bandas de cisalhamento. Adaptado de [7].....	16
Figura 2.7 - Desenho esquemático da evolução microestrutural em metais e ligas de média e alta EFE em: (a) deformações intermediárias e (b) grandes deformações [33].....	16
Figura 2.8 - Sistemas cristalográficos preferenciais para a ocorrência de escorregamento de discordâncias e maclação mecânica.	17
Figura 2.9 - Variação da taxa de encruamento com o grau de deformação para o cobre puro e latão. Adaptado de [31].	19
Figura 2.10 - Maclas de deformação em (a) latão 90:10 deformado por compressão (32% de deformação) em temperatura ambiente, (b) cobre puro laminado (62% de deformação) a -196°C e (c) latão 70:30 laminado a frio (50% de deformação) [41].	20
Figura 2.11 - Variação de resistência em função do tamanho de partícula de segunda fase (Adaptado de [35]).	21

Figura 2.12 - Imagem obtida via microscopia eletrônica de transmissão mostrando partículas de Ni–19% Cr–69% Al cisalhadas pela passagem de várias discordâncias [31].	22
Figura 2.13 - Em (a) representação esquemática do mecanismo de Orowan e em (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando anéis de discordâncias em volta de uma partícula de NiSi ₃ [7]......	23
Figura 2.14 - Ilustração, em corte, de uma matriz de ECA mostrando a deformação por cisalhamento do material em processamento, o ângulo entre canais (Φ) e o ângulo de curvatura (Ψ) da matriz.	25
Figura 2.15 - Ilustração das quatro rotas fundamentais de ECA [58].	27
Figura 2.16 - (a) Prensa utilizada para a realização de ECA industrial e (b) placa de alumínio (AA5083) após 4 passes em ECA.	29
Figura 2.17 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras de alumínio AA10150 processadas em ECA após 1 passe em (a) TA e (b) TC, 4 passes em (c) TA e (d) TC e após 8 passes em (e)TA e (f) TC. TA = Temperatura ambiente, TC = Temperatura criogênica [60]......	31
Figura 2.18 - (a) Curva tensão x Deformação de engenharia das amostras processadas em 1, 4 e 8 passes em ECA, em temperatura ambiente (RT) e em temperatura criogênica (CT); (b) Limite de resistência à tração em alongamento uniforme, em função do número de passes em ECA, das amostras processadas em 1, 4 e 8 passes em ECA, em temperatura ambiente (RT) e em temperatura criogênica (CT). Adaptado de [60]......	32
Figura 2.19 – (a) aumento da dureza do Cu-puro com o grau de deformação em CCMF (CT= temperatura criogênica; RT=temperatura ambiente); (b) efeito da auto recuperação na dureza das amostras deformadas, após longo tempo de armazenamento em T ambiente (6X-RT=6 passes CCMF em T. Ambiente, 4X-CT = 4 passes CCMF em T. Criogênica). Adaptado de [89].	33
Figura 2.20 - Diagrama esquemático dos principais fenômenos durante o recozimento. (a) material deformado, (b) material após recuperação, (c) material parcialmente recristalizado, (d) material completamente recristalizado.	36

Figura 2.21 - Representação esquemática do processo de poligonização. (a) material no estado deformado (b) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e (c) formação de subcontornos inclinados (tilt boundaries) [7].	38
Figura 2.22 - Estágios da recuperação de um metal deformado a frio: (a) emaranhados de discordâncias, (b) formação de células, (c) aniquilação de discordâncias nas paredes de células e (d) formação de subgrãos [5].	39
Figura 2.23 - Migração de contornos de CBA em um ponto triplo. Adaptado de [7].	40
Figura 2.24 - Ilustração do mecanismo de rotação e coalescência de subgrãos. Adaptado de [7].	40
Figura 2.25 - Observação in situ em um microscópio eletrônico de varredura durante a recristalização a 300°C do cobre laminado até uma redução de 50% [7]. O vídeo dessa sequência de etapas durante a recristalização pode ser encontrado em https://www.youtube.com/watch?v=Cy_rYNc0UAY	41
Figura 2.26 - Resumo das mudanças microestruturais que ocorrem durante a recuperação dinâmica. Adaptado de [98].	43
Figura 2.27 - Ilustração da influência da recristalização durante a deformação em temperaturas acima de 0.5T _m . Adaptado de [7].	44
Figura 2.28 - Diagrama esquemático da densidade de discordância em uma frente de recristalização dinâmica. Adaptado de [102].	45
Figura 2.29 - Evolução microestrutural durante a recristalização dinâmica: (a) nucleação de grãos em contornos preexistentes, (b) nucleação de novos grãos nos contornos de grãos recristalizados, (c) formação de banda de grãos recristalizados e (d) material completamente recristalizado. Adaptado de [7]. ..	46
Figura 2.30 - Modelo esquemático de recristalização dinâmica contínua por meio de processos de DPS. Adaptado de [94].	47
Figura 2.31 - Diagrama esquemático de recuperação estendida. Adaptado de [7].	51
Figura 2.32 - Diagrama TTT esquemático para recristalização e precipitação em liga supersaturada. Adaptado de [7].	52
Figura 2.33 - Microestrutura de uma liga Al-0,12%SC parcialmente recristalizado, após laminação e recozimento a 425°C durante 1 minuto [7]. ..	53

Figura 2.34 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras de Cu-15Zn laminadas em (a) T ambiente (298 K) e em (b) T criogênica (77 K) [79].	55
Figura 2.35 - Ilustração esquemática da ocorrência de interferência (a) destrutiva e (b) construtiva durante a difração de raios X. Adaptado de [122].	59
Figura 2.36 - Geometria da difração de radiação x. Adaptado de [124].	60
Figura 2.37 – Ilustração dos formatos dos picos de difração de raios X: (a) idealizado; (b) alargamento devido ao efeito instrumental; (c) alargamento devido aos efeitos instrumental e do tamanho de cristalito; (d) alargamento devido aos efeitos instrumental, tamanho de cristalito e microdeformação [119].	62
Figura 2.38 - (a) Williamson-Hall Plot ($\beta \times \sin\theta$) indicando o coeficiente linear $k\lambda/L$ (tamanho de cristalito) e inclinação η (microdeformação); (b) Williamson-Hall Plot indicando as posições relativas das retas, quando tamanho de cristalito relativamente altos ($D = \infty$), ausência de microdeformação ($\eta=0$) e quando tanto o tamanho de cristalito e microdeformação (D e $\eta \neq 0$) contribuem para o alargamento de pico. Adaptado de [119].	65
Figura 2.39 - Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I) mudança da linha de base (transição vítrea), II) e III) picos endotérmicos, IV) pico exotérmico. Adaptado de [136].	68
Figura 2.40 - Efeito da massa da amostra na análise de DSC [136].	69
Figura 2.41 - Influência de diferentes taxas de aquecimento em uma análise de DSC [136].	70
Figura 2.42 - Ilustração esquemática da obtenção do padrão de difração de linhas de Kikuchi. Adaptado de [141].	73
Figura 2.43 - Indexação do padrão de difração de linhas de Kikuchi por meio da transformada de Hough (a) padrão de difração original, (b) padrão da transformada de Hough, (c) pontos indexados na imagem após a transformada de Hough, (d) linhas de Kikuchi correspondentes aos pontos encontrados na transformada de Hough e (e) padrão de difração indexado. Adaptado de [144].	74
Figura 2.44 - Microestrutura após processamento de uma liga CuCrZr após 1(a), 2(b), 4(c), 8(d) e 12(e) passes em ECA a 400°C. As linhas brancas e pretas	

indicam contornos de baixo e alto ângulo, respectivamente. ND= direção normal, SD= direção de cisalhamento, PD= direção de processamento, TD= direção transversal. Adaptado de [113].	75
Figura 2.45 - Figuras de polo invertidas mostrando a evolução microestrutural de um Aço Inox AISI 201 laminado a frio com (a) 0,11, (b) 0,22, (c) 0,51 (d) 0,92. Adaptado de [145].	76
Figura 2.46 - Distribuição GOS de uma amostra de liga de alumínio (AA6063) (a) antes e (b) após deformação por cisalhamento [152].	78
Figura 3.1 - Amostras para processamento em ECA.	80
Figura 3.2 - Fluxograma com as atividades da primeira etapa do trabalho. (M.O - Microscopia óptica, DRX - Difração de raios X, DSC - Calorimetria diferencial de varredura, EBSD - Difração de elétrons retroespalhados, MEV - Microscopia eletrônica de varredura, MET - Microscopia eletrônica de transmissão).	81
Figura 3.3 - Fluxograma com as atividades da segunda etapa do trabalho. ...	81
Figura 3.4 - Fluxograma com as atividades da terceira etapa do trabalho	82
Figura 3.5 - Geometria da seção transversal da matriz de ECA utilizada.	84
Figura 3.6 - (a) Câmara criogênica utilizada no processamento por ECA em temperatura criogênica, (b) set-up experimental mostrando a inserção do termopar na matriz.	85
Figura 3.7 - Representação esquemática indicando o plano Y em que foi realizada a caracterização microestrutural.	86
Figura 3.8 - Simulador termomecânico Gleeble 3S50® da linha XTMS.	89
Figura 3.9 - (a) Ilustração das dimensões (e mm) dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração na estação XTMS e (b) detalhe da amostra dentro da câmara de teste de tração.	91
Figura 3.10 - Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de tração (Dimensões em milímetros).	95
Figura 4.1 – Figura de polo Inversa m (FPI) mostrando a Microestrutura inicial do (a) Cu puro e (b) da liga CuCrZr.	97
Figura 4.2 - (a) Imagem de campo claro no modo STEM, (b) respectivo espectro EDS e (c) padrão SAED da partícula grossa da liga CuCrZr na condição SOL.	

(d) Imagem de campo claro no modo STEM, (e) respectivo espectro EDS e (f) padrão SAED das zonas GP da liga CuCrZr na condição SOL.	98
Figura 4.3 - Curva de DSC para a liga CuCrZr na condição solubilizada (0X).99	
Figura 4.4 - Evolução da dureza da liga CuCrZr submetida ao tratamento térmico de envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas.....	100
Figura 4.5 - Imagens de MEV e respectivos mapeamentos EDS para cromo da liga CuCrZr nas condições: (a) SOL; (b) 450/120; (c) 500/90; e (d) curva representativa da distribuição do tamanho de partícula para todas as condições.	102
Figura 4.6 - (a) Imagem de campo claro no modo STEM, (b) respectivo espectro EDS e (c) padrão SAED da liga CuCrZr na condição 450/120. (d) Imagem de campo claro no modo STEM, (e) respectivo espectro EDS e (f) padrão SAED da liga CuCrZr na condição 500/90.....	103
Figura 4.7 - Distribuição do diâmetro de precipitados para a condição 0X (área hachurada), 450/120 (curva de pontos) e 500/90 (curva tracejada).....	104
Figura 4.8 - Curvas Tensão x Deformação verdadeiras dos ensaios de compressão realizados no (a) Cobre puro e (b) liga CuCrZr. Taxa de deformação inicial = $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	105
Figura 4.9 - Digramas K-M obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 4.9 para o (a) Cu puro e (b) liga CuCrZr.	107
Figura 4.10 - Curvas tensão-deformação verdadeira da liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90. Taxa de deformação inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. .	109
Figura 4.11 - Gráficos K-M dos ensaios de tração a 25 °C e -150 °C da liga CuCrZr nas condições: (a) SOL, (b) 450/120 e (C) 500/90. As linhas tracejadas indicam a inclinação da região do estágio III nos gráficos K-M.....	111
Figura 4.12 - Microestruturas típicas das amostras da liga CuCrZr após os ensaios de tração a 25 °C (coluna da esquerda) e -150 °C (coluna da direita), (a, b) SOL; (c, d) 450/120; (e, f) 500/90.....	113
Figura 4.13 - Fração de área de grãos maclados das imagens mostradas na Figura 4.13.	114
Figura 4.14 - Perfis de difração obtidos simultaneamente com testes de tração uniaxial na liga CuCrZr para a condição 0X em (a) 25 °C e (b) -150 °C; Condição	

de envelhecimento 450/120 em (c) 25 °C e (d) -150°C; e condição de envelhecimento 500/90 em (e) 25°C e (f) -150°C.	115
Figura 4.15 - Evolução da densidade de falha de empilhamento (DFE) com o aumento da deformação plástica verdadeira em (a) 25 °C e (b) -150 °C para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr.	116
Figura 4.16 - Evolução da densidade média de discordâncias com o aumento da deformação plástica de engenharia para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr em: (a) 25 °C e (b) -150 °C	118
Figura 4.17 - Tamanho médio de cristalito em função da deformação plástica verdadeira para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr em: (a) 25 °C e (b) -150 °C.....	120
Figura 4.18 - Cinética de maclação para os ensaios de tração realizados a 123 K para a liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90. A distribuição de pontos referem-se aos dados experimentais e as linhas pontilhadas referem-se aos dados estimados do modelo JMAK.	127
Figura 4.19 - Imagem de MET, em alta resolução, em campo claro da liga CuCrZr na condição 500/90 na região de empescoçamento do corpo de prova submetido à tração, mostrando (a) a interação entre precipitados ricos em Cr (setas brancas) maclas de deformação (setas vermelhas), (b) ampliação da imagem (a).	129
Figura 4.20 - Ilustração esquemática mostrando os diferentes tipos de mecanismos de deformação atuando na liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90 nos ensaios de tração realizados a 25°C e - 150°C.....	130
Figura 4.21 - Mapas de contorno de grão para o cobre puro (a-c) e para a liga CuCrZr (g-i); Mapas GOS para liga o cobre puro (d-f) e para a liga CuCrZr (j-l). Ambos os materiais foram processados por ECA-TA. Nos mapas de contornos, as linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA.....	132
Figura 4.22 - Mapas de contorno de grão para o cobre (a-c) e para a liga CuCrZr (g-i); Mapas GOS para liga o cobre puro (d-f) e para a liga CuCrZr (j-l). Ambos os materiais foram processados por ECA-TC. Nos mapas de contornos, as linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA.....	137

- Figura 4.23** - Imagem em campo claro no modo STEM das microestruturas do cobre puro após (a) 10X-TA e (b) 10X-TC, e da liga CuCrZr após (c) 10X-TA e (d) 10X-TC. Os respectivos padrões de DAS para cada amostra são mostrados no canto superior direito. 139
- Figura 4.24** - Imagem de campo claro no modo STEM e HRTEM para liga CuCrZr nas condições (a-b) 10X-TA e (c-d) 10X-TC. Setas vermelhas apontam para maclas de deformação formadas durante o processamento..... 141
- Figura 4.25** - Evolução da dureza com o aumento da deformação equivalente para o cobre puro e para a liga CuCrZr após o processamento ECA em (a) temperatura ambiente e (b) temperatura criogênica. 143
- Figura 4.26** - Curvas tensão x deformação de engenharia para o cobre puro e para a liga CuCrZr: (a) ECA TA, (b) ECA-TC..... 145
- Figura 4.27** - Evolução da dureza do cobre puro e da liga CuCrZr após o processamento em ECA (10X) em (a) TA e (b) TC..... 148
- Figura 4.28** - Curvas tensão x deformação de engenharia para o cobre puro e para a liga CuCrZr processados por ECA-TC e armazenadas em temperatura ambiente (A.T.A) por aproximadamente 630 dias..... 150
- Figura 4.29** - Imagem em campo claro no modo STEM das microestruturas do cobre puro processado na condição 10X-TC e armazenado por (a) 413 dias e (b) 637 dias em temperatura ambiente..... 152
- Figura 4.30** - Análises de DSC: (a) cobre puro e (b) liga CuCrZr, em diferentes condições..... 153
- Figura 4.31** – Imagem de MO mostrando as microestruturas do cobre puro nas condições (a) TA/283 e (b) TC/260. Setas azuis indicam regiões deformadas. 156
- Figura 4.32** - Imagem de MO Microestruturas da liga CuCrZr nas condições (a) TA/560 e (b) TC/615..... 158
- Figura 4.33** - Evolução da dureza do cobre puro (a-b) e da liga CuCrZr (c-d) nas condições submetidos ao processamento ECA (10X) e posterior tratamento térmico de recozimento. 159
- Figura 4.34** – Mapas de contornos de grão e mapas GOS, respectivamente, para o cobre puro nas condições (a-b) TA 250/15, (c-d) TA 250/120 e para a liga

CuCrZr nas condições (e-f) TA 400/15 e TA 400/120. Linhas pretas são CAA e linhas azuis são CBA. 165

Figura 4.35 - Mapas de contorno de grão e mapas GOS, respectivamente, para o cobre puro nas condições (a-b) T.C 250/15, (c-d) T.C 250/120 e para a liga CuCrZr nas condições (e-f) T.C 400/15 e T.C 400/120. As linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA..... 168

Figura 4.36 - Imagens de MET em campo claro para a liga CuCrZr na condição (a) TA-400/15, (b) TA-400/120, (c) T.C-400/15 e (d) T.C-400/120. 171

Figura 4.37 - Curvas tensão x deformação de engenharia para a liga CuCrZr submetida ao processamento ECA em TA e TC e posterior recozimento a 400°C durante 15 e 20 minutos..... 172

1 INTRODUÇÃO

A utilização do cobre como material metálico remonta há mais de dez mil anos. Os primeiros artefatos feitos de cobre foram encontrados no Oriente Médio e datam 8700 a.C, sendo martelados para moldar pepitas de cobre puro. Tamanha era a importância do cobre para as civilizações antigas que se nomeia um período inteiro da história da humanidade com uma liga feita a partir de cobre e estanho – Idade do bronze (3000 a.C até 1200 a.C).

Atualmente, cobre de alta pureza (> 99,99%) é utilizado em aplicações que requerem elevada condutividade térmica e elétrica. Por sua vez, as ligas de cobre são extensivamente utilizadas devido à elevada resistência à corrosão e relativamente alta resistência mecânica. Algumas ligas de cobre ainda são tratáveis termicamente, tais como as ligas de CuAg, CuBe, CuNiBe, CuCr, CuZr e CuCrZr, o que contribui ainda mais para o aumento da resistência mecânica.

As ligas de CuCrZr, mais especificamente, têm sido foco de alguns estudos devido a capacidade de se combinar elevada resistência mecânica, consequência do endurecimento por precipitados finamente dispersos de cromo, e baixa resistividade elétrica. Tal liga possui aplicações avançadas, como em componentes utilizados no ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), um projeto de reator experimental a fusão nuclear, na tentativa de gerar eletricidade por energia nuclear isenta de emissões. Além disso, esta liga também é aplicada em trocadores de calor e fios transmissores de eletricidade.

O cobre e suas ligas também se destacam como materiais amplamente utilizados no estudo das rotas de Deformação Plástica Severa (DPS), tendo sua resistência mecânica alterada expressivamente após este tipo de processamento. O principal objetivo da DPS é aplicar altos graus de deformação plástica sem alteração significativa de seção transversal inicial, visando a redução do tamanho de grão até a escala submicrométrica (< 1 μm), também denominada de ultrafina. Isto favorece o grande incremento de resistência mecânica e supera muitas das limitações com relação ao intenso refino de grão observadas em processos convencionais de conformação mecânica.

A produção de materiais de granulação ultrafina via DPS é interessante, também, do ponto de vista de aplicações em engenharia, pois é possível uma

melhora nos níveis de resistência mecânica em até 80% em metais puros e de 30-50% para ligas metálicas. Além disso, tratamentos térmicos após o processamento por DPS podem otimizar a relação resistência/ductilidade, conferir um ganho adicional de resistência ou modificar a textura dos materiais processados, possibilitando um ganho concomitante das duas propriedades.

A aplicação das rotas de DPS tem sido estudada para uma ampla gama de materiais metálicos e em diferentes temperaturas. Contudo, o processamento por DPS em temperaturas próximas à do nitrogênio líquido (~ 77 K), ditas criogênicas, começou a ser investigada apenas recentemente. O processamento em temperaturas muito baixas é uma estratégia para aumentar a densidade de defeitos cristalinos, principalmente pela supressão parcial de mecanismos de recuperação dinâmica. Adicionalmente, há a possibilidade de se conferir, para alguns metais e ligas, o ganho concomitante de resistência e ductilidade na rota criogênica. Entretanto, alguns estudos abordando a DPS nesta faixa de temperaturas apontaram que a estabilidade microestrutural a longo prazo constitui um obstáculo a ser superado: observou-se um evidente crescimento de grão pós-processamento criogênico, quando estes materiais foram armazenados em temperatura ambiente.

Assim, a questão a ser respondida é: como projetar microestruturas que sejam estáveis a longo prazo após o processamento em temperaturas criogênicas? Uma possível estratégia para superar esta instabilidade microestrutural é por meio da introdução de uma fina dispersão de precipitados em uma microestrutura severamente deformada, para ancorar o movimento de discordâncias e/ou contornos de alto e baixo ângulo. Como consequência, fenômenos termicamente ativados relativos aos fenômenos de recuperação e recristalização tem sua cinética significativamente reduzida.

Neste contexto, o presente trabalho investiga a estabilidade térmica e microestrutural de uma liga de cobre (Cu-0,8Cr-0,07Zr) após o processamento por DPS em temperatura criogênica, comparando-a com cobre eletrolítico processado nas mesmas condições. Destaca-se que o presente trabalho é o primeiro em nível nacional a utilizar o processamento via Extrusão em Canal Angular (ECA) em temperaturas criogênicas na liga Cu-0,8Cr-0,07Zr e propõe

estudar a estabilidade térmica de tais ligas a longo prazo pós-processamento criogênico. Assim, espera-se fornecer contribuição científica suficiente para o entendimento da evolução microestrutural durante a deformação criogênica, além de contribuir também para o projeto de microestruturas que conferem alta resistência e se mostrem estáveis sob determinadas temperaturas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cobre e suas ligas

A importância industrial das ligas de cobre tem se estendido ao longo dos séculos XX e XXI devido à facilidade com que o cobre se combina com outros elementos, formando ligas com combinações únicas de propriedades mecânicas e físicas. Além disso, o desenvolvimento contínuo em supercondutores, veículos elétricos, aquecimento solar e dessalinização de água em grande escala devem garantir que o cobre continue sendo um material essencial no futuro [1, 2].

Possuindo estrutura cristalina do tipo Cúbica de Face Centrada (CFC), o cobre e suas ligas são atrativos, do ponto de vista de aplicação, devido à elevada ductilidade, elevada resistência à corrosão, elevado coeficiente de encruamento e altas condutividades térmica e elétrica. Além do mais, o cobre e suas ligas são geralmente capazes de serem conformados em várias formas e dimensões por meio de processos de conformação, tais como laminação, extrusão, trefilação e estampagem [1, 3]. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades do cobre puro.

Tabela 2.1 - Propriedades do cobre puro.

Propriedade	Valor
Parâmetro de rede (25°C)	0,361509 nm ^[3]
Tensão de escoamento*	33,3 MPa ^[3]
Limite de resistência à tração*	209 MPa ^[3]
Alongamento percentual*	50% ^[3]
Redução de área*	92% ^[3]
Módulo de elasticidade	125 GPa ^[4]
Módulo de cisalhamento	46 GPa ^[3]
Condutividade térmica	388 W/m.K ^[4]
Temperatura de recristalização	180°C ^[5]
Energia de ativação para autodifusão (Q)	200,3 kJ/mol ^[6]
Coeficiente de auto-difusão (D ₀)	31 mm ² /s ^[6]
Energia de Falha de Empilhamento (EFE)	78 mJ/m ² ^[7]

*Estado recozido

Os elementos de liga mais comumente adicionados ao cobre são o alumínio, níquel, silício, cromo, estanho e o zinco. Outros elementos ainda são adicionados, em menores quantidades, visando melhorar características específicas. As ligas de cobre podem ser divididas em nove grandes grupos, conforme mostrado na Tabela 2.2 [1, 3]:

Tabela 2.2 - Divisão geral para especificação das ligas de cobre.

Grupo	Componente
Cobre	Ligas contendo no mínimo 99,3 (%p) Cu
Cobre ligado	Ligas contendo até 6% de elementos de liga.
Latão (Cu-Zn)	Ligas contendo até 40%Zn
Bronze ao fósforo (Cu-Sn-P)	Ligas contendo até 10%Sn e 0,2%P
Bronze ao alumínio (Cu-Sn-Al)	Ligas contendo até 10%Al
Bronze ao silício (Cu-Sn-Si)	Ligas contendo até 3%Si
Cobre-Níquel	Ligas contendo até 30%Ni
Cobre-Zinco-Níquel	Ligas contendo até 27%Zn e 18%Ni
Ligas especiais	Ligas contendo elementos visando a melhoria de uma propriedade específica (ex.: resistência mecânica)

Fonte: [1, 3].

As ligas pertencentes a esses grupos são identificadas pela designação UNS (do inglês, “*Unified Numberig System*”). Cada designação consiste de cinco números seguindo um prefixo de letra “C”. Nesse sistema, as ligas forjadas são identificadas como C1xxxx à C7xxxx, e as ligas fundidas são identificadas como C8xxxx à C9xxxx. As ligas de cobre comercialmente puras são representadas pelo sistema UNS C10100-C15999. As várias ligas desse grupo possuem diferentes níveis de pureza e, portanto, diferentes propriedades. Tais ligas são

utilizadas para aplicações nas quais necessita-se de alta condutividade, elevada ductilidade e reduzida tendência à fragilização por hidrogênio [3].

Um outro grupo que merece destaque é o grupo das ligas de cobre UNS C16200-C19900, que contém adição de elementos de liga tais como cádmio, cromo, berílio ou zircônio, visando o aumento da resistência, estabilidade térmica ou outras propriedades [1]. A adição de elementos de liga altera significativamente as propriedades do cobre puro, como pode ser visto nas Figuras 3.1 e 3.2.

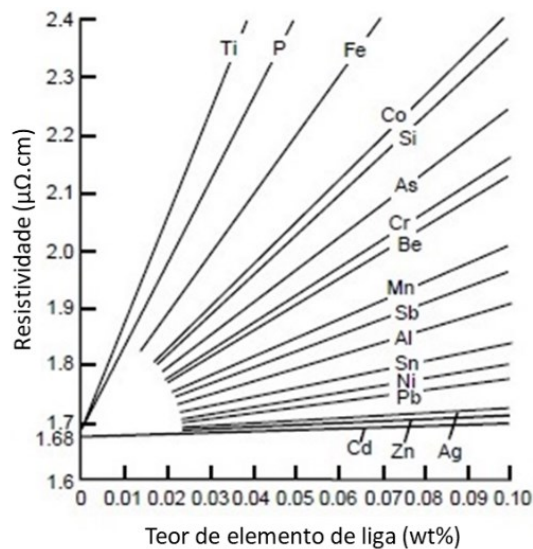


Figura 2.1 - Efeitos de elementos de liga na resistividade elétrica do cobre (Adaptado de [1]).

Na Figura 2.1 nota-se o aumento da resistividade com o aumento do teor de elementos de liga. Os átomos dos elementos adicionados ao cobre puro, quando dissolvidos na matriz formando uma solução sólida, atuam como centro espalhadores de elétrons, diminuindo o caminho livre dos elétrons para

condução de eletricidade, o que resulta no aumento da resistividade elétrica [4, 8].

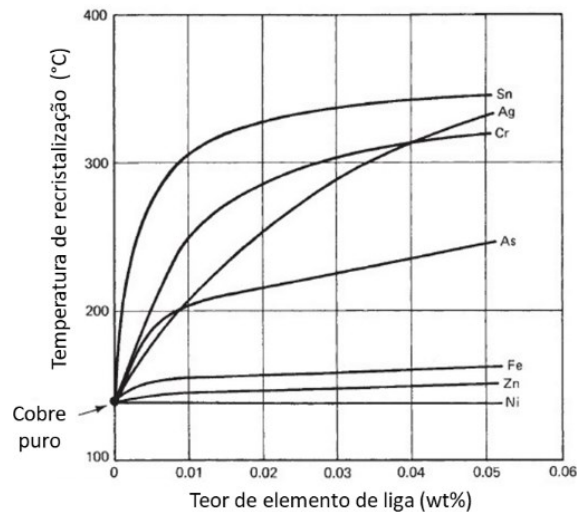


Figura 2.2 - Efeito do teor de soluto na temperatura de recristalização do cobre puro cobre (Adaptado de [1]).

A Figura 2.2 ilustra o efeito da adição de elementos de liga na temperatura de recristalização. Observa-se o aumento da temperatura de recristalização com o aumento do teor de soluto. Uma vez que os átomos de impureza atuam como barreiras à migração de contornos de grão, maiores energias são necessárias – e portanto maiores temperaturas – para que ocorra a recristalização, isto é, a migração dos contornos de alto ângulo (CAA) sobre as regiões deformadas [5, 7].

2.1.2 Ligas Cobre-Cromo-Zircônio (CuCrZr)

A relativamente baixa resistência mecânica impede a aplicação do cobre puro em componentes que sofram solicitações mecânicas moderadas ou extremas, como por exemplo em eletrodos para soldagem por resistência e componentes para troca de calor. Nesse sentido, a adição de elementos de liga, tais como cromo, prata, nióbio e cobalto, é uma estratégia utilizada para conferir ganho de resistência mecânica [9-13].

As ligas de Cobre-Cromo-Zircônio (CuCrZr), mais especificamente designadas como UNS C18150, com teores (% em peso) de cromo entre 0,5-1,2 e de zircônio entre 0,05-0,25. Tais ligas são endurecíveis por precipitação, nas

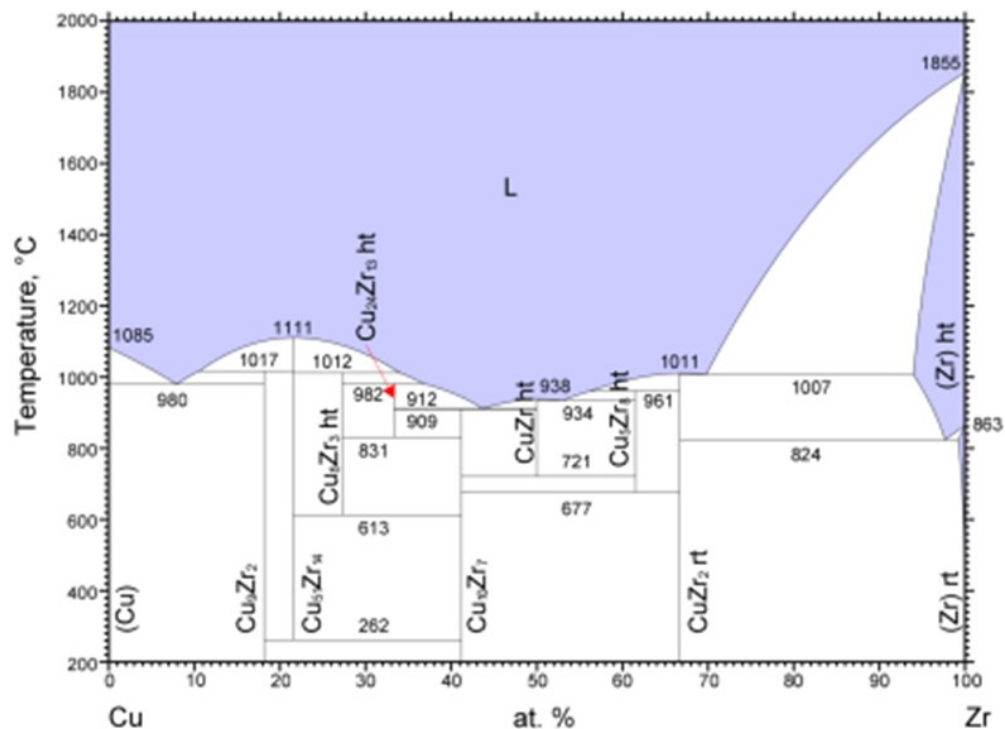
quais o cromo é adicionado visando o aumento da resistência mecânica e o zircônio atua mantendo as propriedades mecânicas em temperaturas relativamente altas [1, 3, 13-16].

A Tabela 2.3 mostra o limite de solubilidade (em peso, %p), tanto do cromo quanto do zircônio, na matriz de cobre, e as Figura 2.3 e 3.4 mostram os diagramas de equilíbrio de fases do Cu-Zr e Cu-Cr, respectivamente.

Tabela 2.3 - Solubilidade do Cromo (Cr) e Zircônio (Zr) no Cobre (Cu).

Cr no Cu (%p)	Temperatura (°C)	Zr no Cu (%p)	Temperatura (°C)
0,25	950	0,1	920
0,34	970	0,11	950

Fonte: Adaptado de [17].



(a)

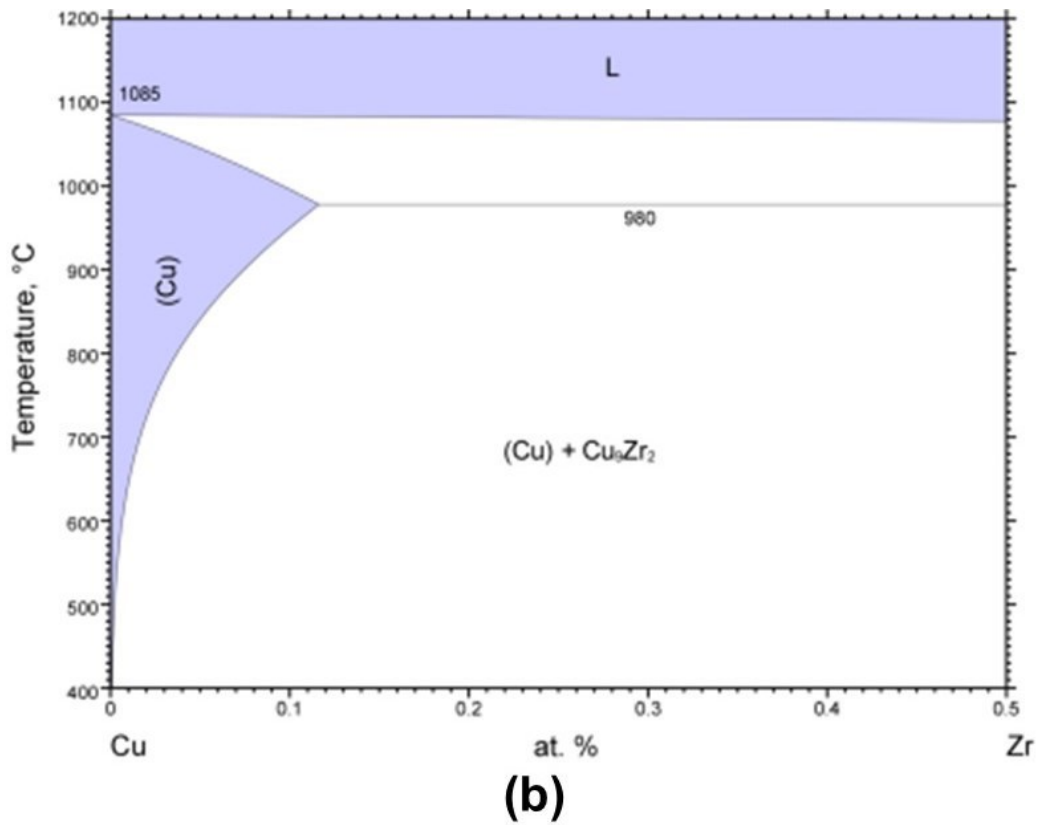
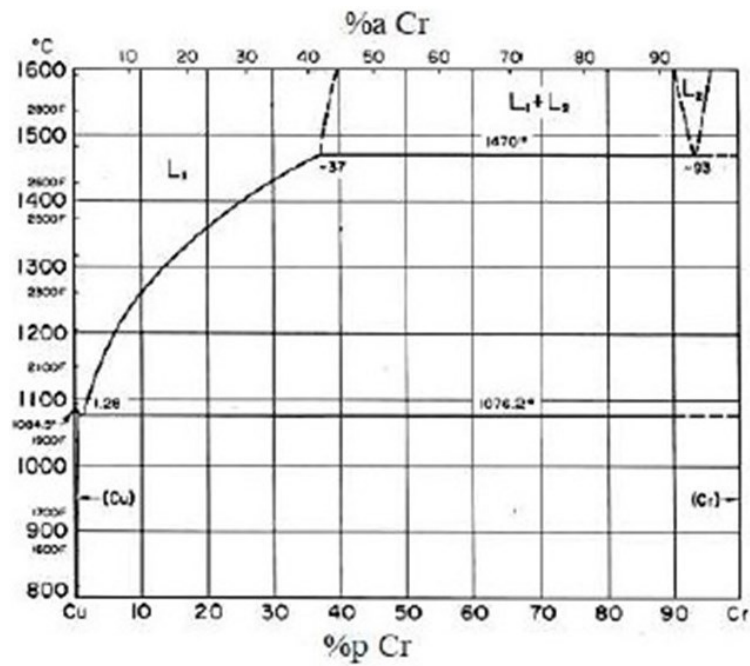


Figura 2.3 - (a) Diagrama de fases do sistema Cu-Zr completo e (b) seção rica em Cu do diagrama de fases Cu-Zr [18].



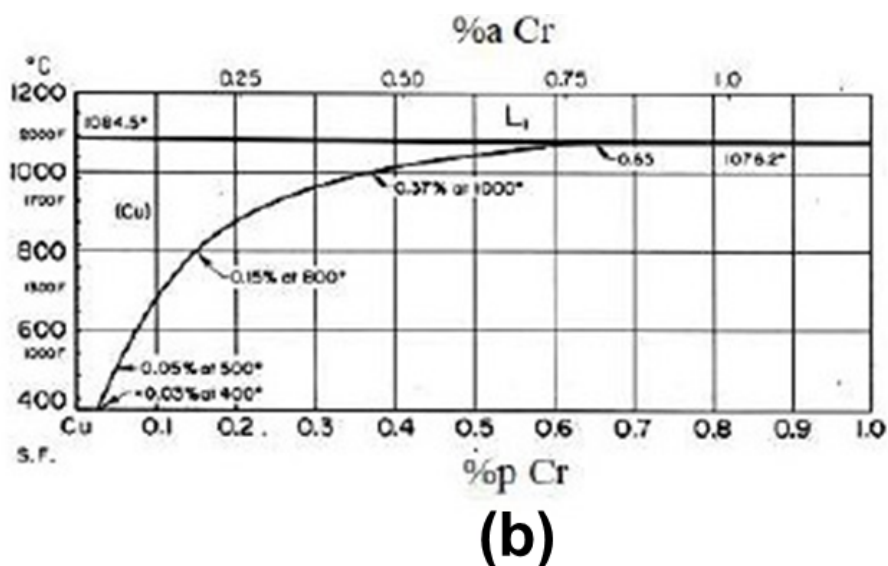


Figura 2.4 - (a) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cu-Cr completo e (b) seção rica em Cu do diagrama Cu-Cr (adaptado de [19]).

Como pode ser visto na Tabela 2.3 e nas Figuras 3.3 e 3.4, tanto o cromo quanto o zircônio possuem baixa solubilidade na matriz de cobre. De fato, a alta condutividade elétrica (~80% IACS) da liga CuCrZr é devida a baixa solubilidade do cromo e zircônio no cobre [11, 12], enquanto que o ganho em resistência mecânica é devido ao endurecimento por precipitação. Há na literatura trabalhos demonstrando ser possível conciliar alta condutividade elétrica e resistência mecânica por meio do trabalho a frio e do tratamento térmico de envelhecimento [9, 15, 20, 21].

Visando o controle da microestrutura e melhoria das propriedades, as fases formadas nas ligas CuCrZr têm sido alvo de vários estudos [16, 17, 22-29]. Peng et al. [30] observaram que o processo de precipitação de envelhecimento da liga Cu-0.71Cr envelhecida à 450°C segue a seguinte sequência: solução sólida supersaturada → formação de zonas G.P. → formação de fase CFC rica em Cr → ordenamento da fase CFC rica em Cr → formação da fase CCC rica em Cr.

As ligas CuCrZr, de uma forma geral, possuem uma boa combinação de resistência mecânica e condutividade elétrica, sendo utilizadas na indústria de transmissão de energia, na confecção de eletrodos para soldagem, dissipadores de calor, magnetos de alta potência, fios de transmissão de eletricidade para

ferrovias de alta velocidade, dispositivos para aprisionamento de plasma. Além disso, também tem sido estudada para sua aplicação em componentes do Reator Termonuclear Experimental Internacional (ITER – “*International Thermonuclear Experimental Reactor*”) [1, 3, 14-16].

Usualmente, as ligas de cobre também são submetidas aos mais variados tipos de tratamentos termomecânicos. Entender o comportamento dessas ligas durante a conformação mecânica a frio, bem como sua evolução microestrutural e a influência das partículas de precipitados durante a deformação, é de fundamental importância, pois tais fenômenos estão estritamente ligados às propriedades finais do material processado. Dessa forma, a seção 2.2 a seguir tratará das possíveis alterações das propriedades mecânicas e da evolução microestrutural de ligas metálicas deformadas a frio.

2.2 ENDURECIMENTO POR DEFORMAÇÃO A FRIO

Durante a deformação a plástica, a maior parte da energia utilizada para se deformar um metal é dissipada na forma de calor e apenas 2-10% desta energia é armazenada na forma de defeitos, principalmente discordâncias. Para o cobre recozido, por exemplo, a densidade de discordâncias é de aproximadamente 10^6 discordâncias/cm². Em contrapartida, a densidade de discordâncias para o cobre encruado pode superar 10^{12} discordâncias/cm². De um modo geral, a densidade dos defeitos gerados depende de fatores tais como: estrutura cristalina, temperatura, deformação equivalente, taxa de deformação, composição e energia de falha de empilhamento (EFE) [5, 7, 31, 32].

A deformação plástica de um cristal pode ocorrer de cinco maneiras diferentes: movimentação de discordâncias, maclação mecânica, difusão, transformação de fases e deslizamento de contornos de grão. Durante a deformação, ocorrem várias mudanças na microestrutura de um metal ou liga: (i) mudança na forma dos grãos, (ii) aparecimento de textura cristalográfica de deformação, (iii) aumento da área de contornos de grão (iv) e a densidade de defeitos aumenta várias ordens de grandeza [5, 31, 33]. Tal como ocorre na maioria dos mecanismos de aumento de resistência em ligas metálicas, o encruamento gerado pela deformação plástica é explicado pela redução do livre

caminho médio das discordâncias. A multiplicação, movimentação, aniquilação e interação de discordâncias, formando emaranhados ocorre durante a deformação plástica de um metal ou liga e, como resultado, para que o material continue se deformando, são necessárias tensões crescentes [7, 31, 34, 35].

Devido às diferentes maneiras em que uma liga metálica pode se deformar, há na literatura várias teorias descrevendo os mecanismos que governam o encruamento [31, 34], de uma forma tal que apenas uma é insuficiente para explicar totalmente o encruamento, sendo razoável considerar uma ou mais para explicar um caso em específico. Levando em consideração a deformação por escorregamento de discordâncias, a teoria de Taylor é uma das mais utilizadas e relaciona a tensão (σ) necessária para deformar um monocristal com a densidade de discordâncias (ρ):

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (3.1)$$

Onde σ_0 é a tensão de cisalhamento para mover uma discordância na ausência de outras, G é o módulo de cisalhamento, α é uma constante e (b) é o vetor de Burgers [31, 34].

Como dito anteriormente, o aumento da resistência mecânica é devido à redução do livre caminho médio das discordâncias. A densidade de discordâncias (ρ) está relacionada com a deformação verdadeira (ε), e com o vetor de Burgers (b), de acordo com a equação (3.2).

$$\varepsilon = \rho bL \quad (3.2)$$

Dessa forma, após deslizarem por uma distância L , as discordâncias tornam-se imóveis após a densidade atingir um determinado valor de ρ [7, 35, 36].

2.2.1 Deformação por escorregamento de discordâncias

O arranjo de discordâncias desenvolvido durante a deformação de metais policristalinos CFC e CCC segue, de uma forma geral, o seguinte padrão:

produção de dipolos e loops de discordâncias, que dão origem a emaranhados de discordâncias, que por sua vez vão gradualmente desenvolvendo-se em arranjos tridimensionais de contornos de baixo ângulo (CBA) [35].

Durante o trabalho a frio em metais de baixa EFE, tais como a prata (22 mJ.m^{-2}), o α -latão (20 mJ.m^{-2}) e o aço inoxidável AISI 304 (21 mJ.m^{-2}) [7], há uma certa dificuldade para a ocorrência de escorregamento com desvio (“*cross-slip*”) e escalada (“*climb*”), pois as discordâncias parciais estão muito afastas entre si, o que diminui a sua mobilidade. Em razão dessa baixa mobilidade, as discordâncias geradas durante a deformação se distribuirão de forma homogênea no interior dos grãos [5, 31], conforme ilustrado na Figura 2.5a.

Em contrapartida, em metais de alta EFE as discordâncias parciais possuem maior mobilidade, o que facilita o escorregamento com desvio e escalada. Essa maior mobilidade permite que as discordâncias se distribuam de uma forma heterogênea, em forma de células de discordâncias, no interior dos grãos [5, 31], conforme mostrado na Figura 2.5b.

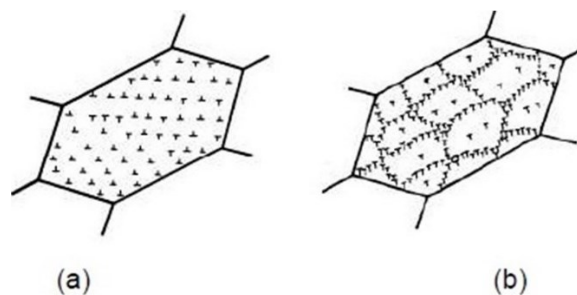


Figura 2.5 - Ilustração do arranjo de discordâncias no interior de um grão de metais com (a) baixa EFE e (b) alta EFE, quando submetidos à deformação plástica em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização [5].

Durante a laminação em materiais de alta e média EFE, tais como o alumínio (166 mJ.m^{-2}) e o cobre (78 mJ.m^{-2}) [7], respectivamente, no início da deformação ($\epsilon < 0,3$) o grão subdivide-se com a multiplicação de discordâncias e a formação de contornos geometricamente necessários, formados por células de discordâncias, para acomodar as crescentes diferenças de orientação dos cristalitos. Vale salientar que as células de discordâncias são os menores elementos em uma estrutura deformada. Essas células de discordâncias são

separadas entre si por densas paredes de discordâncias (DDW - *Dense Dislocations Walls*) e microbandas (MB - *Microbands*), além de possuírem baixa diferença de orientação [7, 33, 37].

Com a evolução para deformações moderadas ($0,3 < \epsilon < 1$), as células de discordâncias tornam-se achatadas, ocorrendo a evolução das DDWs e MBs para estruturas lamelares, que por sua vez são delineadas por contornos lamelares (LB - *Lamellar Boundaries*). Nessa etapa, como cada grão subdivide-se em regiões com diferentes orientações, ocorre a formação de bandas de deformação, em diferentes sistemas de escorregamento, sendo separadas entre si por bandas de transição [7].

Com o progresso para maiores deformações ($\epsilon > 1$), os contornos lamelares alinham-se com a direção de deformação, ocorre o aumento da diferença de orientação e diminuição do espaçamento entre regiões delimitadas por tais contornos [7, 33]. Nessa etapa, também, há a formação de bandas de cisalhamento que atravessam vários grãos e se estendem pela estrutura deformada e são resultado da instabilidade plástica durante a deformação.

A Figura 2.6 é uma ilustração das estruturas de deformação mencionadas acima e a Figura 2.7 é uma representação esquemática da evolução dessas estruturas durante o processo de deformação.

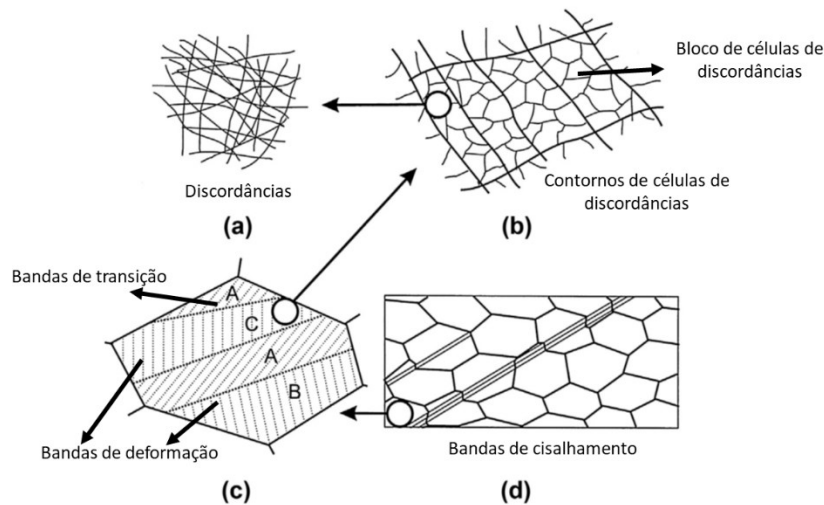


Figura 2.6 - Hierarquia das estruturas formadas durante a deformação de materiais de alta EFE: formação de (a) emaranhados de discordâncias, (b) contornos de células de discordâncias, (c) bandas de deformação e bandas de transição e (d) bandas de cisalhamento. Adaptado de [7].

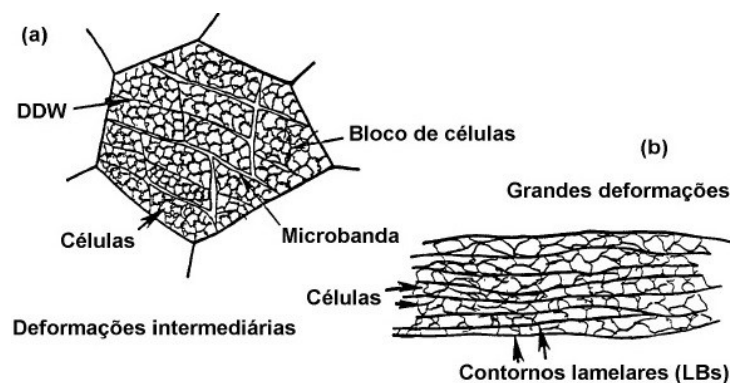


Figura 2.7 - Desenho esquemático da evolução microestrutural em metais e ligas de média e alta EFE em: (a) deformações intermediárias e (b) grandes deformações [33].

2.2.2 Deformação por maclação mecânica

Em metais de baixa EFE um dos principais mecanismos de deformação é a maclação, sendo também observada a dissociação das discordâncias em arranjos planares de falhas de empilhamento. O parâmetro mais importante que define o mecanismo de deformação atuante é a EFE. De uma forma geral, ligas metálicas de baixa EFE (prata, aço inox austenítico e algumas ligas de cobre) apresentam uma menor tensão crítica resolvida de cisalhamento para a deformação por maclação [7, 35].

As maclas aparecem já no início da deformação plástica e, à medida que o grau de deformação aumenta, ocorre o aumento da quantidade e a rotação das maclas até o alinhamento com a direção de deformação. Vale salientar que, o aumento da taxa de deformação e/ou a diminuição da temperatura fazem com que materiais de alta EFE se deformem de modo semelhante aos de baixa EFE, isto é, por maclação [7, 33, 35].

O trabalho realizado por Li e colaboradores [38] abordou o efeito da taxa e temperatura de deformação de processamento no cobre puro. Os autores mostraram que, para taxas de deformação na ordem de 10^3 s^{-1} e/ou em temperaturas abaixo de -78°C o mecanismo de deformação é por maclação. Para taxas de deformação na ordem de 10^{-1} e 10^{-3} s^{-1} e em temperatura ambiente, o mecanismo de deformação foi o de escorregamento. Há ainda outros trabalhos mostrando a maclação como mecanismo de deformação no cobre, em deformação realizada a -196°C [39, 40].

Os conjuntos de planos e direções para ambos os mecanismos de deformação, em função da estrutura cristalina, estão descritos na Figura 2.8.

Sistema de Escorregamento		
Estrutura cristalina	Plano	Direção
CFC	{111}	$\langle 110 \rangle$
CCC	{110}	$\langle 111 \rangle$
	{112}	$\langle 111 \rangle$
	{123}	$\langle 111 \rangle$

Sistema de Maclação		
Estrutura cristalina	Plano	Direção
CFC	{111}	$\langle 112 \rangle$
CCC	{112}	$\langle 111 \rangle$

Figura 2.8 - Sistemas cristalográficos preferenciais para a ocorrência de escorregamento de discordâncias e maclação mecânica.

De acordo com a Figura 2.8, em ligas CFC, o escorregamento de discordâncias ocorre preferencialmente mente no sistema (111) $\langle 110 \rangle$. Já para as ligas CCC, o escorregamento ocorre preferencialmente na direção $\langle 111 \rangle$ e em mais de um plano. De uma forma geral, metais com estrutura cristalina CCC

e metais com estrutura cristalina CFC, de média e alta EFE, tais como cobre ($\sim 80 \text{ mJ.m}^{-2}$) e alumínio ($\sim 170 \text{ mJ.m}^{-2}$), apresentam o escorregamento de discordâncias como principal mecanismo de deformação. Em ligas metálicas com baixa EFE, tal como o latão e o aço inoxidável austenítico, ambos com EFE aproximadamente de 20 mJ.m^{-2} , as discordâncias se dissociam em parciais e a maclação mecânica é o principal mecanismo de deformação operante. A tendência para a ocorrência da maclação é aumentada à medida em que se diminui a temperatura de deformação [35].

Os planos e direções associados a deslizamento e maclação mecânica correspondem ao sistema com a maior tensão de cisalhamento resolvida e são orientados de forma diferente do grão para grão em metais policristalinos. Em geral, o processo de deslizamento ou maclação iniciados em um grão estão confinados a esse grão e podem ser facilmente distinguidos daqueles que ocorrem em grãos vizinhos. Dessa forma, uma consequência direta dessas restrições é que a deformação será diferente em várias partes de um grão em particular, levando ao desenvolvimento de heterogeneidades microestruturais [7, 33, 35].

A maclação subdivide a microestrutura em menores domínios, que por sua vez são barreiras para a movimentação de discordâncias. O resultado líquido é o encruamento do material em deformação [31]. A

Figura 2.9 ilustra tal efeito. Para o cobre puro, para o qual o escorregamento é predominante, a taxa de encruamento diminui com a deformação plástica. Já para o latão, em que a maclação é predominante, há a ocorrência de um patamar quase constante de encruamento em uma faixa significativa de deformação plástica. O início da maclação é vista no platô da taxa de encruamento, indicado na Figura 3.9.

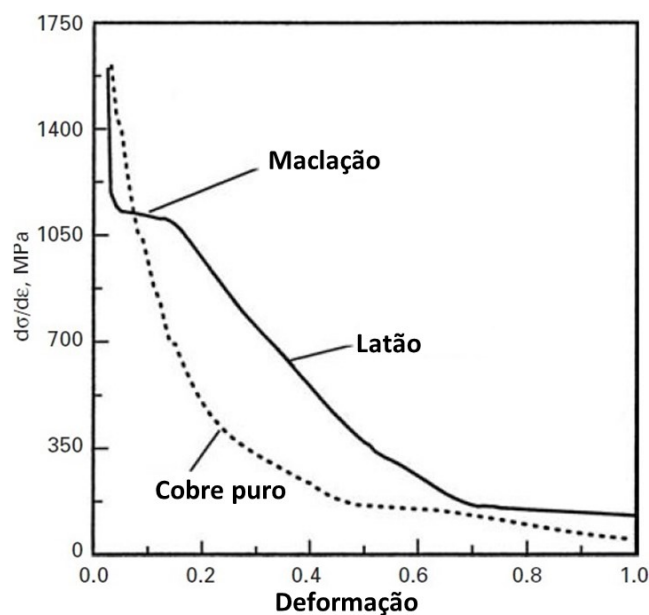


Figura 2.9 - Variação da taxa de encruamento com o grau de deformação para o cobre puro e latão. Adaptado de [31].

A maclação mecânica em metais CFC é bastante sensível à EFE, obedecendo uma relação direta de proporcionalidade entre si, isto é, a tensão crítica necessária para a maclação diminui com a diminuição da EFE. A equação 3.3 descreve a relação entre a tensão crítica para maclação (σ_t) e EFE (γ_{sf}):

$$\sigma_t = K \left(\frac{\gamma_{sf}}{Gb} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento, b é o vetor de Burgers e K é uma constante [7].

O mecanismo exato que descreve a maclação mecânica ainda não é totalmente entendido, exceto pelo fato de que esse fenômeno ocorre pela propagação de discordâncias parciais e formação de arranjos planares de falhas de empilhamento ao longo da família de planos paralelos (111) [35].

Hatherly e colaboradores [41] realizaram um estudo sobre a maclação no cobre e suas ligas quando submetidos ao processo de laminação. Segundo os autores, as primeiras maclas aparecem em um nível de deformação de 0,05. As maclas são extremamente finas, com espessura na faixa de 0,2-0,3 nm. Com

o aumento da deformação, o volume do material maclado aumenta gradualmente. Com a continuidade do processo de laminação, as maclas são rotacionadas até o alinhamento com a direção de laminação. A Figura 2.10 ilustra a formação de maclas em ligas de cobre com diferentes níveis de deformação.

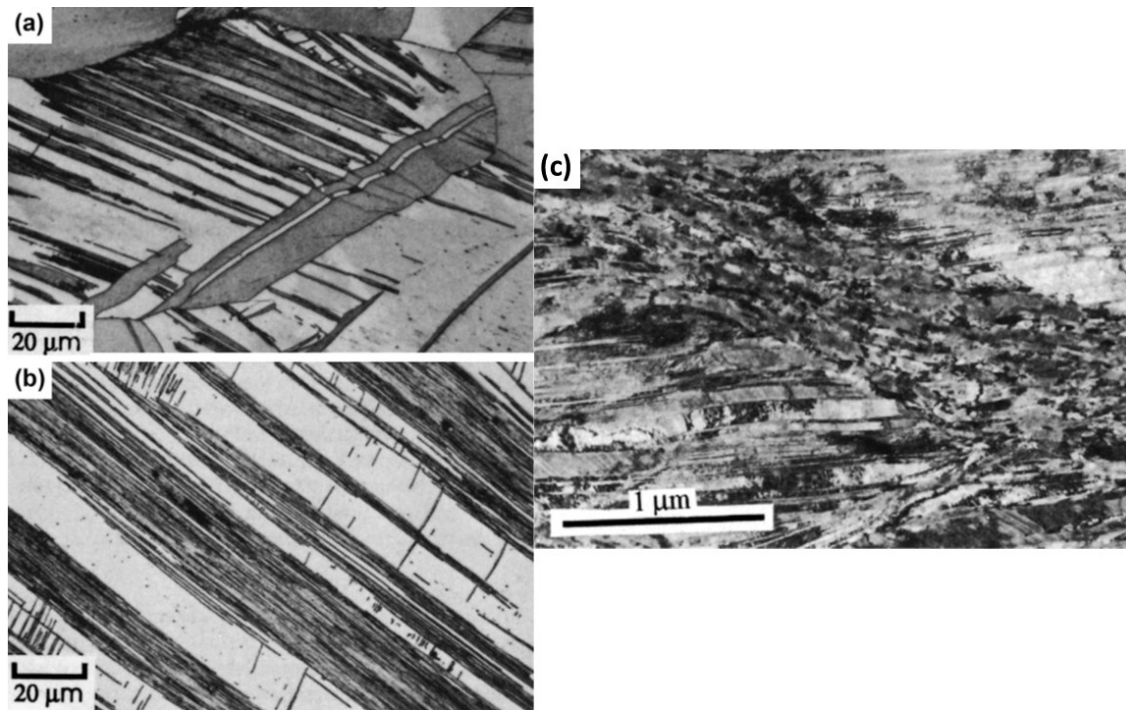


Figura 2.10 - Maclas de deformação em (a) latão 90:10 deformado por compressão (32% de deformação) em temperatura ambiente, (b) cobre puro laminado (62% de deformação) a -196°C e (c) latão 70:30 laminado a frio (50% de deformação) [41].

De uma forma geral, quando um material policristalino é deformado plasticamente, uma combinação distinta de sistemas de deslizamento independentes pode ser ativada em cada grão. Assim, um grande número de heterogeneidades de deformação, tais como bandas de deformação, bandas de transição e bandas de cisalhamento podem ser observadas na microestrutura. Tais heterogeneidades de deformação também podem sofrer influência de partículas de precipitados durante a deformação a frio, além de serem sítios preferências para a ocorrência da recuperação e recristalização. Tais fenômenos serão abordados nos tópicos seguintes.

2.2.3 Influência das partículas de precipitados durante a deformação a frio

As ligas ternárias CuCrZr, em geral, possuem precipitados finamente dispersos na matriz de cobre e que atuam como uma barreira efetiva ao movimento das discordâncias. A interação entre as discordâncias e os precipitados pode ser descrita de duas maneiras: (1) elas irão cisalhar os precipitados ou (2) irão dobrar até circularem os precipitados (mecanismo de Orowan), dependendo do tamanho, resistência e da relação de orientação cristalográfica entre precipitados e a matriz [31, 35].

A Figura 2.11 ilustra a variação de resistência em função do tamanho do precipitado, bem como a interação entre discordâncias e precipitado.

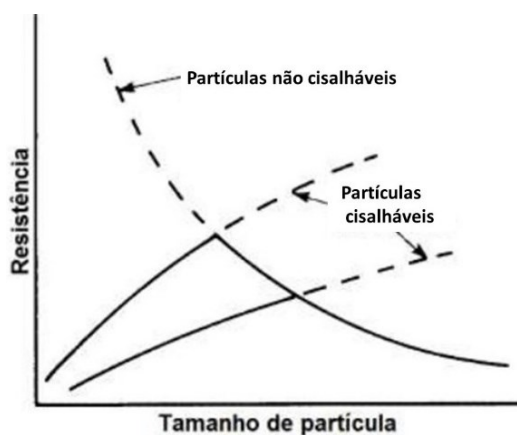


Figura 2.11 - Variação de resistência em função do tamanho de partícula de segunda fase (Adaptado de [35]).

De acordo com a Figura 2.11 nota-se que o tamanho das partículas influencia o tipo do mecanismo operante na interação entre precipitado e discordância. Dessa forma, se os precipitados forem pequenos e coerentes com a matriz, as discordâncias irão necessitar de uma tensão adicional para cisalhar o precipitado, conforme exemplificado na Figura 2.12

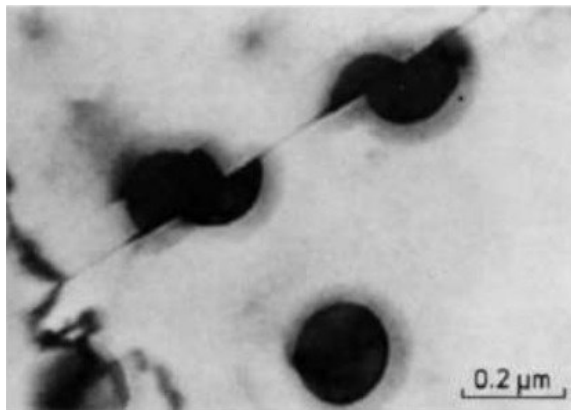


Figura 2.12 - Imagem obtida via microscopia eletrônica de transmissão mostrando partículas de Ni-19% Cr-69% Al cisalhadas pela passagem de várias discordâncias [31].

Por outro lado, se os precipitados forem relativamente grandes e incoerentes com a matriz, as discordâncias irão necessitar de tensão adicional para transpô-los, de acordo com o mecanismo proposto por Orowan, exemplificado na Figura 2.13. Neste mecanismo, a tensão cisalhante para curvar a discordância é inversamente proporcional à distância entre as partículas [31, 35], conforme mostrado na expressão (3.4).

$$\tau \approx \frac{Gb}{x} \quad (3.4)$$

Sendo, τ a tensão necessária para dobrar uma discordância, G o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers e x a distância média de separação entre partículas [31].

De acordo com o mecanismo de Orowan, a tensão deve ser suficiente para que as discordâncias se dobrem em torno das partículas de precipitados e, ao transpô-las, anéis de discordâncias, que são também um tipo de fonte de discordâncias, são formados em torno dos precipitados [31, 35].

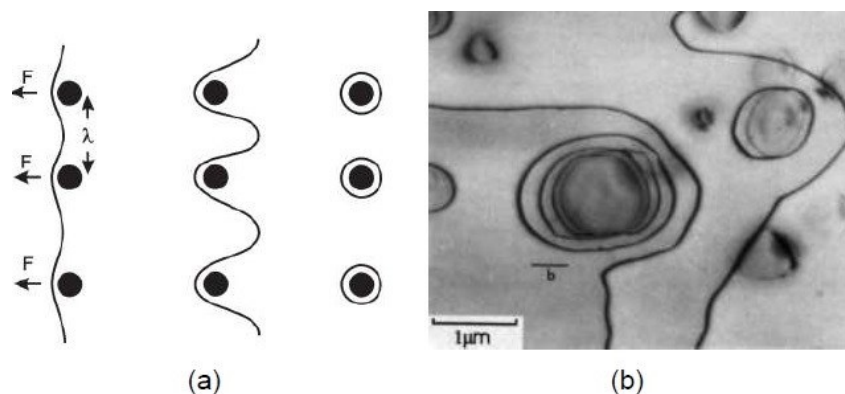


Figura 2.13 - Em (a) representação esquemática do mecanismo de Orowan e em (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando anéis de discordâncias em volta de uma partícula de NiSi₃ [7].

O conhecimento detalhado da microestrutura do material submetido à DPS é de extrema importância para o entendimento dos fenômenos que ocorrem com a posterior recuperação das microestruturas deformadas, seja ela ocorrida em temperatura ambiente ou durante o tratamento térmico de recozimento. Sendo assim a DPS é tema da seção 2.3 a seguir.

2.3 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA – DPS

Deformação Plástica Severa (ou do inglês, “*Severe Plastic Deformation*” - SPD) é um conjunto de técnicas de processamento com a capacidade de produzir metais e ligas com granulação ultrafina ($< 1 \mu\text{m}$), que possuem propriedades não verificadas em métodos de conformação convencionais, tais como resistência elevada com aumento simultâneo de ductilidade e superplasticidade em temperaturas relativamente baixas [42, 43]. Além do mais, os processos de DPS também podem alterar propriedades que são comumente insensíveis à microestrutura, tais como temperatura de Curie, temperatura de Debye, magnetização de saturação, coeficiente de difusão e limite de solubilidade [44-49].

Segundo Valiev e colaboradores [45], para que um determinado processo de conformação seja considerado um processo de DPS, o mesmo deve satisfazer as seguintes condições:

- (i) Produzir uma microestrutura ultrafina com a predominância de contornos de alto ângulo (CAA);
- (ii) A formação de uma microestrutura ultrafina deve ser uniforme em todo o material;
- (iii) O material processado deve ser isento de trincas ou outros defeitos de processamento.

A DPS começou a ser utilizada por Bridgman, na década de 1940 [50, 51], que desenvolveu as bases científicas e técnicas para o processamento de materiais por meio da combinação de altas pressões hidrostáticas e deformação por cisalhamento. Porém, foi a partir da década de 1980 que os processamentos por DPS despertaram um grande interesse na comunidade científica, devido principalmente à capacidade de produção de materiais de granulação ultrafina (com grãos menores que $1\mu\text{m}$) [43, 52-55].

Em seu trabalho pioneiro, Bridgman desenvolveu uma rota de processamento que combinava altas pressões e esforços por cisalhamento, culminando na técnica hoje conhecida como torção sob alta pressão (do inglês, High-Pressure Torsion- HPT). Tal rota de processamento se caracteriza por produzir materiais com grãos da ordem de poucos microns [50, 51]. Os estudos pioneiros de Bridgman ainda culminaram no desenvolvimento de equipamentos para síntese de diamantes, o que, por consequência, lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1946 [55, 56].

Contudo, a HPT encontrou dificuldades para sua escalagem industrial, sendo utilizada somente para fins acadêmicos. Diante disso, uma rota de processamento, com potencial para aplicação industrial, foi desenvolvida por Segal, em 1972, conhecida como Extrusão em Canal Angular (ECA). Vale salientar que, HPT e ECA estabeleceram a DPS como conceito científico e como tecnologia de processamento, respectivamente. Contudo, em contraste com a HPT, a ECA consiste em deformar o material aplicando principalmente tensões de cisalhamento puro [55, 57].

Com o passar dos anos, a ECA evoluiu de uma técnica para fins de estudos acadêmicos e foi sendo transformada em uma rota de processamento

de escala industrial, além de se tornar a primeira, e única, rota de processamento por DPS comercializada [55]. Os conceitos fundamentais da ECA, bem como um pouco de sua evolução até a aplicação em estudos atuais, e em processamento em larga escala, serão abordados no tópico seguinte.

2.3.1 Extrusão em Canal Angular (ECA)

A ECA foi desenvolvida por Segal e colaboradores, durante as décadas de 1970-1980, na extinta união soviética, com o objetivo de desenvolver uma técnica de processamento, que fosse capaz de impor elevados graus de deformação, utilizando cisalhamento puro [57].

A ECA consiste em forçar a passagem de um material entre dois canais sequenciais, de seção transversal idêntica, e que formam um ângulo entre si, causando grandes deformações cisalhantes ao material [2, 48, 49, 58, 59]. A Figura 2.14 ilustra, de maneira simplificada, a deformação sofrida pelo material durante o processamento em ECA.

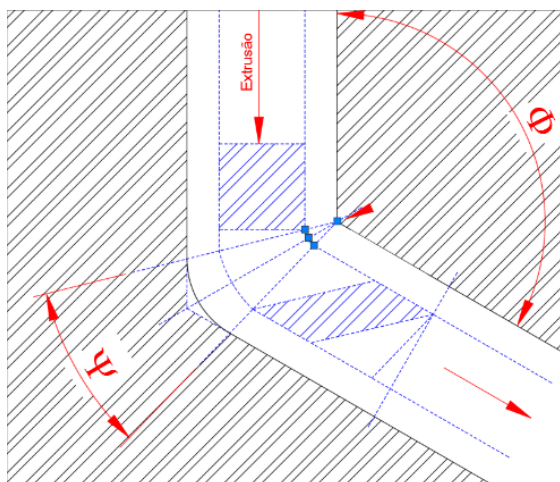


Figura 2.14 - Ilustração, em corte, de uma matriz de ECA mostrando a deformação por cisalhamento do material em processamento, o ângulo entre canais (Φ) e o ângulo de curvatura (Ψ) da matriz.

O processamento por ECA permite que o material seja repetidamente deformado, alcançando níveis cada vez maiores de deformação, sem que haja

alterações significativas na seção transversal da amostra. Essas características tornam o processamento em ECA único dentre as demais rotas de conformação de materiais [43, 57, 58]. Em alguns casos, os materiais processados por ECA geralmente possuem uma microestrutura extensivamente refinada e, como consequência, apresentam excelentes resistência mecânica, resistência à fadiga e superplasticidade em temperatura ambiente [43, 48, 60].

A deformação imposta ao material durante o processamento em ECA (deformação equivalente – ϵ_N) pode ser determinada, através de aproximações analíticas, relacionando os parâmetros Φ , Ψ e o número de passe (N), de acordo com a equação (3.4), desenvolvida por Iwahashi e colaboradores [58, 61]:

$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt[2]{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (3.5)$$

Os parâmetros Φ e Ψ representam o ângulo entre canais e o ângulo de curvatura no ponto de interseção, respectivamente, conforme ilustrado acima pela Figura 2.14. Dessa forma, de acordo com a expressão (3.4), a condição de maior severidade de deformação se dá quando o ângulo de curvatura (Ψ) é igual à 0° , já que nesse caso a solução da mesma equação, para valores arbitrários de Φ , são sempre maiores para quando $\Psi < 0$.

Um outro parâmetro fundamental em ECA é a rota utilizada. Existem quatro principais rotas de processamento, conforme ilustrado na Figura 2.15. Na rota A, a posição de entrada da amostra é a mesma em todos os passes. Já para rota B_A, a amostra é girada 90° alternadamente em sentido horário e anti-horário. Na rota B_C, gira-se a amostra 90° no mesmo sentido após cada passe. Já para rota C esse giro é de 180° [57, 58, 62].

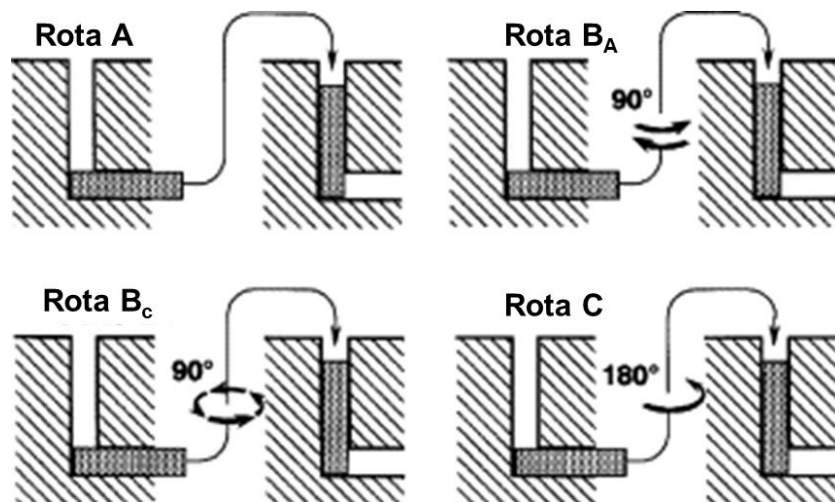


Figura 2.15 - Ilustração das quatro rotas fundamentais de ECA [58].

Em cada rota de processamento são ativados sistemas distintos de deslizamento, sendo a microestrutura afetada de diferentes formas. Na rota A, o material deforma-se pela ativação de planos de deslizamento com uma angulação de 90° entre si. Nas rotas B_A e B_C, ocorre a ativação de diversos planos de deslizamento em variadas direções, após vários passes, resultando em microestrutura mais homogênea e de grãos equiaxiais. Por sua vez, na rota C planos de deslizamento paralelos entre si são ativados, de maneira tal que após vários passes a deformação é restaurada [43, 58, 63].

A ECA tem sido alvo de vários estudos, como uma rota de processamento para aumento de resistência mecânica e produção de materiais com grãos ultrafinos desde sua concepção. Recentemente, alguns estudos vêm sendo desenvolvidos para a otimização do processamento via ECA, como por exemplo o trabalho realizado por Bagherzadeh e colaboradores [64], que fizeram o uso de vibração ultrassônica durante a ECA, cujos resultados foram uma diminuição da carga para processamento de uma liga de alumínio AA1050, um refino de grão mais intenso e maior ganho em resistência mecânica, quando comparado com a ECA convencional. A ECA também é utilizada como rota de processamento para consolidação de pós metálicos, como por exemplo, o trabalho publicado por Namur e colaboradores [65], que realizaram a consolidação de pós de ferro, cromo e níquel e manganês, através da ECA e posterior tratamento térmico.

A ECA é a rota de processamento por DPS que possui o maior potencial para escalagem até níveis industriais [55, 60]. Horita e colaboradores [66] mostraram que a microestrutura ultrafina e as propriedades mecânicas obtidas por ECA independem do diâmetro do material processado, e que a carga aplicada durante o processamento depende somente da resistência do material, desde que se mantenha uma adequada lubrificação. A partir disso, os autores argumentam que a ECA pode ser utilizada em larga escala para produção industrial.

A comercialização da rota de ECA ocorreu de fato em 1996, com a produção da primeira patente [67], visando a produção de alvos, de alumínio e cobre puros, para equipamentos de deposição física de vapor (“*sputtering*”), para produção de filmes finos. Em 1997, ocorreu a primeira produção em larga escala via ECA, e no ano 2000 houve o lançamento do primeiro produto feito via ECAP (ECAE[®] sputtering product) [55].

Contudo, o primeiro uso da ECA em larga escala ocorreu na Ellwood Texas Forge (ETFH, Houston) utilizando uma prensa hidráulica de 11 toneladas (Figura 2.16a), para a produção de placas de alumínio (AA5083) e de magnésio (AZ31), com dimensões de 610 mm X 610 mm X 100 mm (Figura 2.16b). Foi possível realizar até 4 passes nas placas de alumínio, à 250°C, e 2 passes na placa de magnésio, à 275°C. Além do mais, a matriz de ECA foi mantida à 200°C. Ambas as placas foram produzidas sem apresentarem defeitos. Apesar de demonstrar o potencial para aplicação em escala industrial da ECA, o tempo de processamento foi demasiado longo, 4-6 minutos em cada passe, devido à dificuldade de manipulação das placas durante o processamento (rotação, lubrificação etc.), realizadas de forma manual. Sendo assim, o próximo avanço para aplicação industrial da ECA seria a automatização do processo, visando o aumento da produtividade e redução de custo [55].

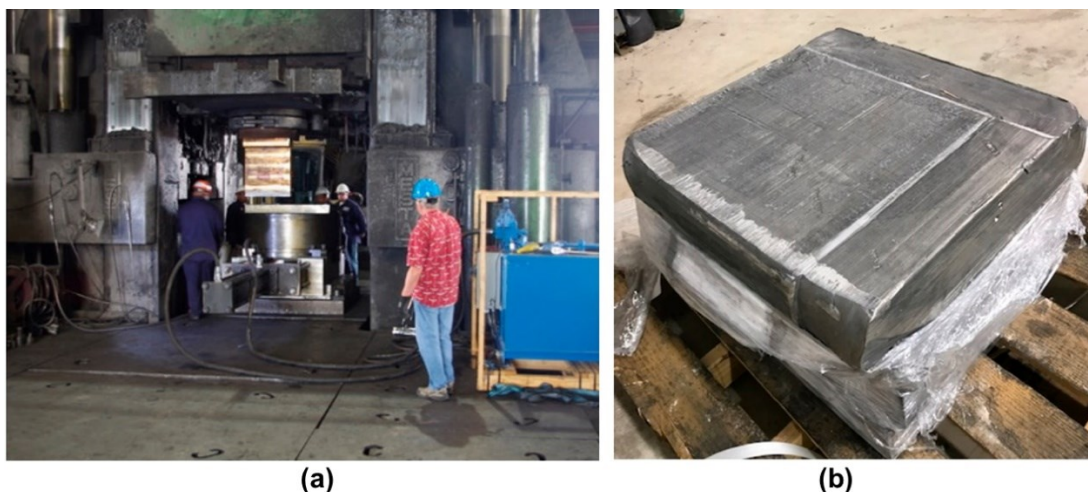


Figura 2.16 - (a) Prensa utilizada para a realização de ECA industrial e (b) placa de alumínio (AA5083) após 4 passes em ECA.

A ECA também possui potencial para ser utilizada em escala industrial e produzir amostras relativamente grandes [45, 68-70]. Por exemplo, Ebrahimi e colaboradores [71] mostram ser possível a produção de tubos da liga Al-Zn-Mg-Cu, com tamanho de grão em torno de 1 μm , gerando um ganho expressivo em propriedades mecânicas.

A temperatura também exerce grande influência na microestrutura resultante. Para processamento em altas temperaturas, é observado um maior tamanho de grão resultante e uma maior incidência de CBA. Já em temperaturas criogênicas, há uma maior severidade na deformação, devido à supressão parcial da recuperação dinâmica, o que resulta em uma microestrutura mais refinada [72-74]. A próxima seção abordará a redução da temperatura durante o processamento em DPS, bem como sua influência no processamento e na microestrutura resultante.

2.3.2 Processamento mecânico em temperaturas criogênicas

Os primeiros estudos utilizando processamento criogênico reportados na literatura foram utilizando laminação convencional, devido à facilidade em se resfriar as chapas em temperaturas tão baixas e, depois, deformá-las. A laminação criogênica tem sido aplicada em uma variedade de materiais metálicos, tais como ligas de alumínio [75-77], cobre [78-80], titânio [81] e aço

inoxidável [82], nos quais, de uma forma geral, foi reportado o ganho de resistência mecânica associado ao intenso refino microestrutural.

Acredita-se que em temperaturas criogênicas ocorra a inibição parcial de mecanismos de recuperação dinâmica, resultando em maior acumulação de defeitos, principalmente discordâncias. Wang e colaboradores [83] compararam o acúmulo de energia armazenada, em forma de defeitos cristalinos, em amostras de cobre laminadas em temperaturas criogênica e ambiente. Os autores encontraram um acúmulo de energia quase 3 vezes maior para as amostras laminadas criogenicamente, o que demonstra a supressão da recuperação dinâmica durante a deformação em temperatura criogênica.

Magalhães e colaboradores [84] avaliaram a resposta mecânica de uma liga AA1050, cobre comercialmente puro e da liga Cu-15Zn, materiais com diferentes valores de EFE, quando processados por laminação criogênica. Os autores determinaram que tanto resistência mecânica quanto ductilidade aumentaram simultaneamente para os três materiais. Para o material de alta EFE (AA1050), houve um aumento do limite de tração de 123 %, em relação ao laminado em temperatura ambiente. Já para a liga Cu-15Zn (baixa EFE) o efeito da temperatura é mais evidente na ductilidade, onde houve um aumento de 84% na deformação total, em relação ao material processado em temperatura ambiente. Já o Cu puro apresentou um comportamento intermediário [84].

Em outro trabalho, Konkova e colaboradores [85] submeteram amostras de cobre puro à laminação criogênica, com redução de espessura de até 93%. Os autores reportam que após o processamento a microestrutura era formada majoritariamente por CAA e com algumas regiões apresentando alta densidade de CBA. Também foi identificada uma alta densidade de maclas, uma vez que maclação é mencionada como o principal mecanismo de deformação em temperaturas criogênicas neste material.

Já com relação às rotas DPS, Zaynullina e colaboradores [86] processaram amostras de cobre puro via ECA, em temperatura ambiente e resfriando tanto o material em processamento quanto a matriz de ECAP com nitrogênio líquido, realizando apenas um passe em ECA. Os autores reportaram um aumento de dureza de 32% e 35% para as amostras processadas em

temperatura ambiente e criogênica, respectivamente. Também foi um reportado um aumento do limite de resistência de 13% e 84% para as amostras processadas em temperatura ambiente e criogênica, respectivamente. Além do mais, a maclação foi apontada como mecanismo de deformação dominante em temperaturas criogênicas, como já observado em outros trabalhos envolvendo laminação.

Mais recentemente, Su e colaboradores [60] realizaram a ECA em temperatura ambiente e criogênica, em uma liga AA10150, com até 8 passes ($\epsilon_{eq} \cong 8$). A Figura 2.17, mostra um comparativo da evolução microestrutural obtida no processamento em ambas temperaturas.

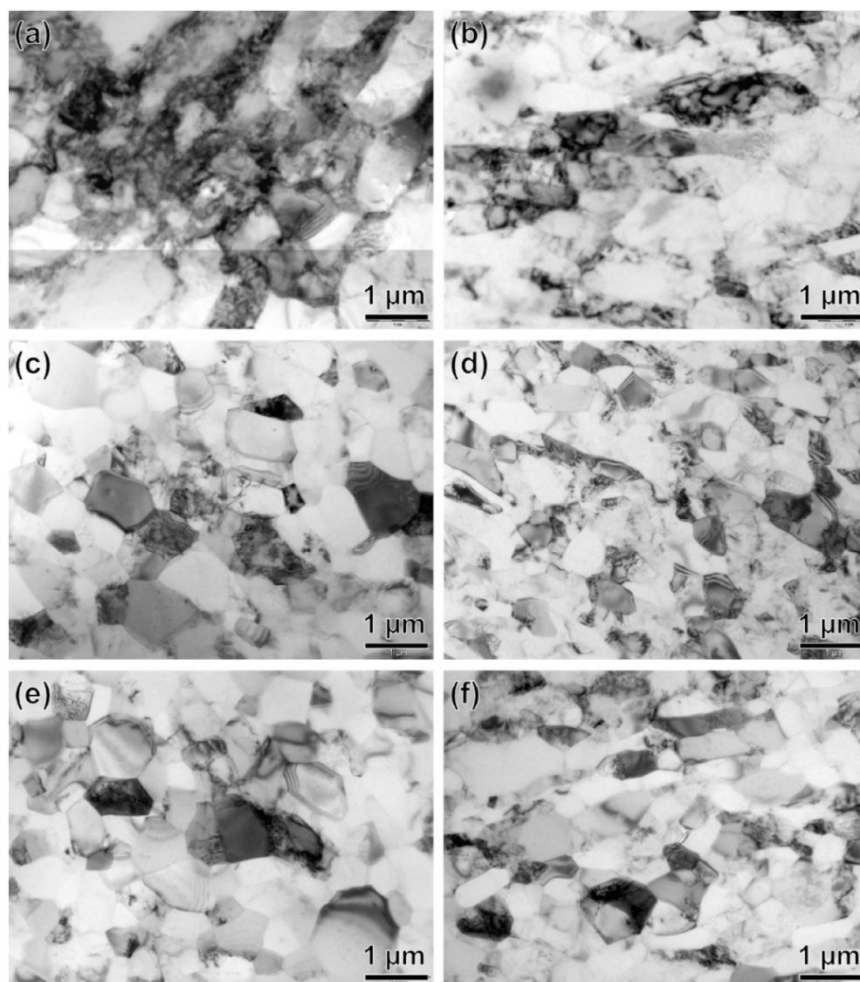


Figura 2.17 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras de alumínio AA10150 processadas em ECA após 1 passe em (a) TA e (b) TC, 4 passes em (c) TA e (d) TC e após 8 passes em (e)TA e (f) TC. TA = Temperatura ambiente, TC = Temperatura criogênica [60].

Após oito passes em temperatura ambiente (Figura 2.17e), os grãos apresentaram um formato completamente equiaxial e muitos dos grãos se mostraram livre de discordância em seu interior. Por outro lado, a amostra processada em oito passes a temperatura criogênica (Figura 2.17f) continuou a apresentar alguns grãos com formatos alongados e uma maior densidade de discordâncias no interior dos grãos. Além disso, o tamanho de grão final obtido com o processamento em ambas as temperaturas, é similar ao tamanho das células de discordâncias formadas após o primeiro passe em ECA, não havendo redução significativa após o quarto passe. A influência do processamento ECA, em ambas as temperaturas, está ilustrada na Figura 2.18, em que Su e colaboradores [60] mostram o ganho de resistência com o aumento do número de passes em ECA e, além disso, no processamento em temperatura criogênica, ocorre um maior refino microestrutural e maior acumulação de discordâncias, devido à supressão parcial da recuperação dinâmica.

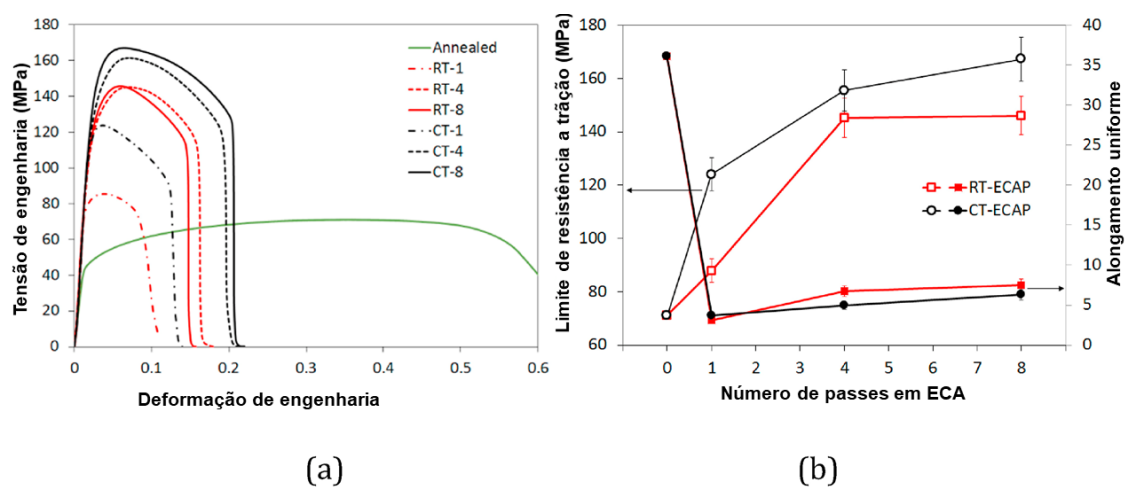


Figura 2.18 - (a) Curva tensão x Deformação de engenharia das amostras processadas em 1, 4 e 8 passes em ECA, em temperatura ambiente (RT) e em temperatura criogênica (CT); (b) Limite de resistência à tração em alongamento uniforme, em função do número de passes em ECA, das amostras processadas em 1, 4 e 8 passes em ECA, em temperatura ambiente (RT) e em temperatura criogênica (CT). Adaptado de [60].

Em termos de alongamento uniforme (Figura 2.18b), após o primeiro passe em ECA, nota-se uma queda drástica na ductilidade. A redução da capacidade de alongamento uniforme para materiais processados por ECA é

devido à dificuldade da acumulação de discordâncias, que por sua vez são aniquiladas nos contornos de grão durante a deformação, causando a deformação plástica localizada [60, 87]. Além do mais, o pequeno aumento da ductilidade com o aumento do número de passes em ECA, para o caso de algumas ligas de alumínio, é devido à tendência de formação de grãos equiaxiais e com uma baixa densidade de discordâncias em seu interior, o que permite maior capacidade de deformação do material [60, 88].

Embora diversos trabalhos tenham demonstrado o potencial do processamento criogênico em otimizar propriedades mecânicas por meio do intenso refino microestrutural, ainda há lacunas a serem estudadas no que se refere à estabilidade microestrutural/térmica dos materiais processados nestas temperaturas. Magalhães e colaboradores [89] submeteram amostras de cobre comercialmente puro à compressão cíclica em matriz fechada (CCMF) em temperaturas criogênica ($\sim -196^\circ\text{C}$) e ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). A Figura 2.19, mostra alguns resultados apresentados pelos autores.

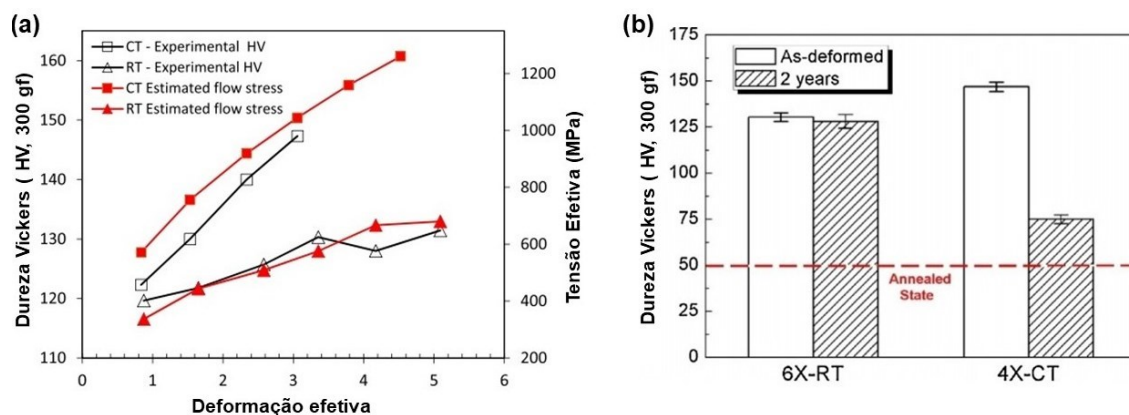


Figura 2.19 – (a) aumento da dureza do Cu-puro com o grau de deformação em CCMF (CT= temperatura criogênica; RT=temperatura ambiente); (b) efeito da auto recuperação na dureza das amostras deformadas, após longo tempo de armazenamento em T ambiente (6X-RT=6 passes CCMF em T. Ambiente, 4X-CT = 4 passes CCMF em T. Criogênica). Adaptado de [89].

De acordo com a Figura 2.19a, observa-se um notável aumento da dureza com o aumento da deformação efetiva. Isso ocorre devido à acumulação

de defeitos microestruturais devido ao processado. Além disso, o aumento de dureza é notoriamente mais pronunciado em temperaturas criogênicas.

Por outro lado, como ilustrado na Figura 2.19b, a dureza decresceu próxima ao nível do estado recozido, após dois anos de estocagem em temperatura ambiente. Neste caso, foi observado que a microestrutura resultante do processamento criogênico era instável em temperatura ambiente, apresentando indícios de recristalização estática e crescimento de grão, associados com a elevada energia armazenada no material na forma de defeitos após o processamento.

Diante do exposto acima, percebe-se que o processamento por rotas de DPS em temperaturas criogênicas pode ocasionar alterações significativas na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos materiais processados. Contudo, alguns trabalhos citam [85, 90-93] a instabilidade microestrutural dos materiais processados por crio-DPS, o que leva à posterior recuperação/recristalização quando os materiais processados são armazenados em temperatura ambiente. Tal instabilidade é devida à alta concentração de defeitos microestruturais acumulados durante o processamento, o que eleva o potencial termodinâmico para a ocorrência da recuperação/recristalização. Os fenômenos de recuperação e recristalização são os assuntos do tópico a seguir.

2.4 Fenômenos de recuperação e recristalização em materiais metálicos

A energia livre de metais e ligas aumenta de forma significativa quando estes são deformados plasticamente, devido à inserção de discordâncias, lacunas e heterogeneidades microestruturais, o que torna estes metais e ligas termodinamicamente instáveis. Dessa forma, quando um metal deformado é submetido a um aquecimento subsequente (recozimento), fenômenos termicamente ativados, tais como a difusão no estado sólido, favorecem os mecanismos por meio dos quais os defeitos microestruturais podem ser eliminados ou rearranjados em configurações de menor energia [7, 94].

As mudanças microestruturais que ocorrem quando um metal ou liga deformado a frio é submetido ao tratamento térmico de recozimento, ou seja, a eliminação e rearranjo de defeitos microestruturais, acontecem de forma a

diminuir a energia armazenada durante a deformação. Os fenômenos que levam à tal diminuição de defeitos microestruturais são chamados de recuperação e recristalização estáticas. Quando tais fenômenos ocorrem durante o processo de deformação, são denominados recuperação e recristalização dinâmica [5, 7, 35].

Um material possuindo uma microestrutura deformada (Figura 2.20a), quando submetido ao recozimento, sofre alterações de modo a ter sua microestrutura e propriedades parcialmente recuperadas para as condições antes da deformação. As alterações microestruturais durante a recuperação são relativamente homogêneas e não alteram os contornos de grãos deformados, com ilustrado na figura (Figura 2.20b) [7, 94].

Durante a recuperação, a estrutura de discordâncias formadas na etapa de deformação não é completamente removida, mas apenas levada a um estado metaestável, sendo assim justificada a restauração parcial das propriedades mecânicas do material. Por outro lado, na recristalização ocorre a formação de novos grãos livres de discordâncias em seu interior (Figura 2.20c), que crescem às custas de grãos deformados, consumindo-os, até a formação de uma microestrutura completamente recristalizada com uma baixa densidade de discordâncias (Figura 2.20d)[7, 94].

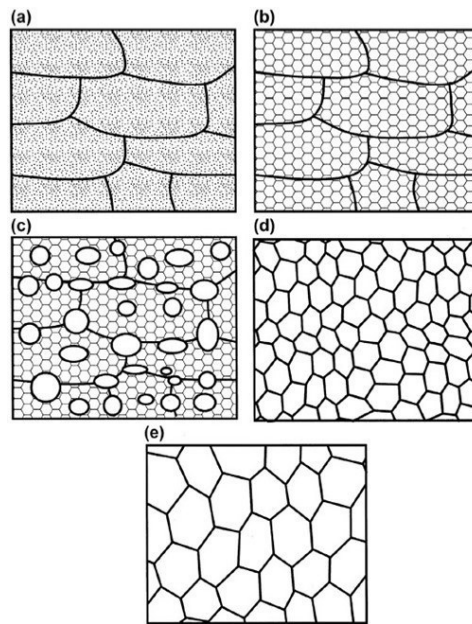


Figura 2.20 - Diagrama esquemático dos principais fenômenos durante o recozimento. (a) material deformado, (b) material após recuperação, (c) material parcialmente recristalizado, (d) material completamente recristalizado.

Recristalização e recuperação são fenômenos que competem entre si, uma vez que ambos possuem como força motriz a energia armazenada durante a deformação. Uma vez que a recristalização se inicia e a microestrutura deformada é substituída, não há a ocorrência de recuperação. Nesse sentido, a extensão da recuperação dependerá da facilidade na qual a recristalização ocorre ou não. De outro modo, uma vez que a recuperação diminui a força-motriz para a ocorrência da recristalização, o primeiro fenômeno pode alterar a cinética do segundo [7].

Os fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento de grão podem ocorrer de forma heterogênea, na qual podem ser descritos como fenômenos que ocorrem por etapas de nucleação e crescimento, sendo assim denominados de processos descontínuos. Por outro lado, tais fenômenos também podem ocorrer de forma homogênea, na qual a microestrutura evolui de forma gradual, sem as etapas de nucleação e crescimento, sendo assim denominados de processos contínuos. As próximas seções irão tratar das diferenças entre essas terminologias e dos conceitos de recuperação/recristalização estática e dinâmica [7, 94].

2.4.1 Recuperação e recristalização estáticas

Existem algumas especificidades dos fenômenos de recuperação/recristalização estáticas que merecem destaque, são elas: (i) o potencial termodinâmico para os fenômenos é a energia armazenada em forma de defeitos cristalinos, (ii) recuperação/recristalização estáticas são fenômenos termicamente ativados, (iii) tais fenômenos ocorrerão predominantemente em heterogeneidades de deformação (bandas de cisalhamento, bandas de transição e bandas de deformação), e (iv) quanto maior o grau de deformação, menor será a temperatura em que ocorrerá a recuperação/recristalização estática [5, 7, 32].

O termo recuperação faz menção às mudanças que ocorrem em um material deformado, as quais, em alguns casos, ocorrem antes da recristalização, e estão associadas a alterações microestruturais confinadas no interior dos grãos [7].

Durante a recuperação, a energia armazenada na deformação é reduzida devido à movimentação de discordâncias, por meio de dois processos diferentes: aniquilação e rearranjo de discordâncias. Ambos os processos são ativados pelo deslizamento, escalagem e escorregamento cruzado de discordâncias [5, 7, 32]. Dessa forma, haverá o reagrupamento de discordâncias, ocorrendo a aniquilação de discordâncias de sinais opostos e discordâncias de mesmo sinal movimentam-se nos planos de escorregamento, sofrendo escalada e agrupando-se em CBA, a fim de minimizar seus campos de tensão elástica. Tal mecanismo, ilustrado na Figura 2.21, é conhecido como poligonização e pode ser utilizado para descrever a formação de CBA em monocristais e policristais [5, 7, 32, 35, 95].

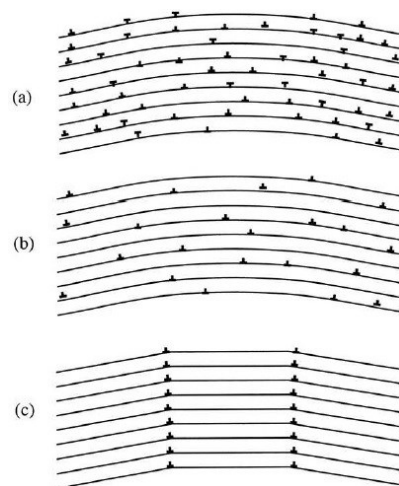


Figura 2.21 - Representação esquemática do processo de poligonização. (a) material no estado deformado (b) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e (c) formação de subcontornos inclinados (*tilt boundaries*) [7].

De acordo com a Figura 2.21, nota-se que houve a escalagem de algumas discordâncias e formação de CBA de inclinação poligonalizada (Figura 2.21c). Mais especificamente, durante a recuperação de metais e ligas deformados a frio e de alta EFE, com subestrutura celular, ocorre o aperfeiçoamento das paredes das células, que por sua vez são formadas por emaranhados de discordâncias, levando a formação de CBA. Já nos metais e ligas de baixa EFE, que não apresentam estrutura celular quando deformados a frio, pode ser que haja a recristalização antes da recuperação e formação de subgrãos [5, 7, 32]. Além disso, se a recristalização é inibida, como por exemplo na presença de partículas finamente dispersas, então ocorrerá a recuperação, levando à formação de subgrãos bem definidos. A formação de subgrãos, bem como os vários estágios da recuperação a partir de um emaranhado de discordâncias, é ilustrado na Figura 2.22.

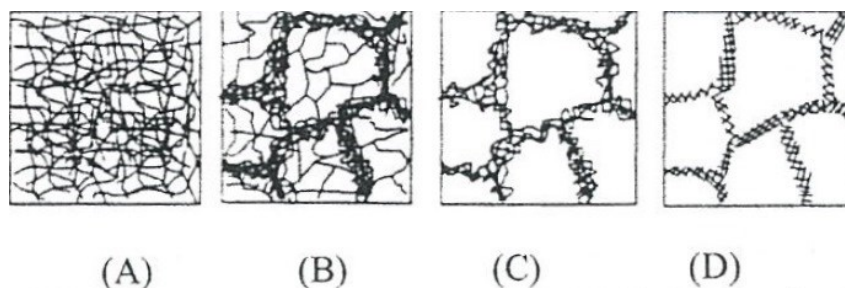


Figura 2.22 - Estágios da recuperação de um metal deformado a frio: (a) emaranhados de discordâncias, (b) formação de células, (c) aniquilação de discordâncias nas paredes de células e (d) formação de subgrãos [5].

A energia armazenada de uma subestrutura recuperada (Figura 2.22d) ainda é relativamente alta, comparada com a energia de um material completamente recristalizado, e pode ser ainda mais reduzida pelo crescimento das subestruturas, levando à uma redução da área total de contornos de CBA do material [7].

Existem duas teorias que descrevem o crescimento de subestruturas: a teoria da migração de contornos e a teoria da rotação e coalescência de subgrãos. Na teoria da migração de contornos, os CBA crescem de maneira similar ao crescimento de grão que ocorre após a recristalização, ou seja, às custas de subgrãos menores. Nesse sentido, a força-motriz local para a migração de CBA vem da energia e da orientação de contornos adjacentes, que por sua vez tenderão a migrar para até a formação de uma subestrutura de menor energia [7].

De acordo com o esquema tridimensional mostrado na Figura 2.23, o ponto triplo A está submetido às forças F_1 - F_3 dos três contornos ilustrados. Nesse caso, se as energias específicas dos contornos são iguais, então o ponto triplo estaria em equilíbrio quando a configuração dos contornos fizer um ângulo de 120° entre contornos. Nesse caso, os contornos fariam um movimento, de maneira a reduzir seu comprimento, tal que a nova configuração de contornos seria descrita pelas linhas tracejadas, como novo ponto triplo A' [7].

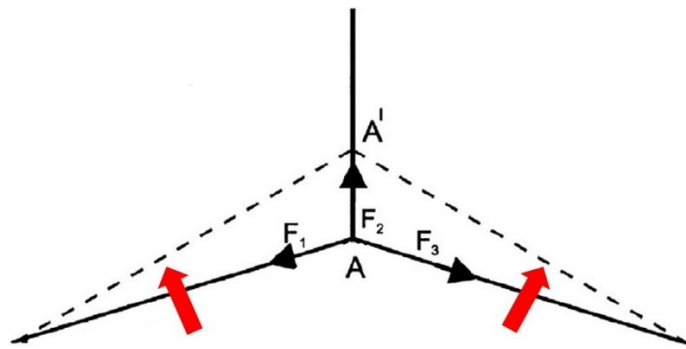


Figura 2.23 - Migração de contornos de CBA em um ponto tripla. Adaptado de [7].

No mecanismo de migração de contornos, uma vez que o subgrão é formado, o mesmo é capaz de crescer sobre a vizinhança por migração de seus CBA. Sendo assim, haverá uma diminuição da energia global armazenada na deformação por meio da absorção de discordâncias pelo contorno, o que por sua vez aumenta a diferença de orientação, até a formação de um CAA [5, 7].

Já no mecanismo de rotação e coalescência de subgrãos, os subgrãos rotacionam por meio da difusão em contornos até que subgrãos adjacentes coalesçam, tornando seus reticulados cristalinos coincidentes e reduzindo a energia armazenada em contornos [5, 7]. O processo é ilustrado na Figura 2.24.

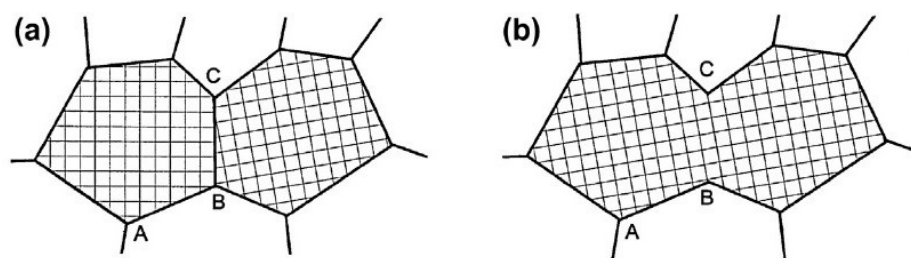


Figura 2.24 - Ilustração do mecanismo de rotação e coalescência de subgrãos. Adaptado de [7].

A literatura indica que o mecanismo de migração de CBA está associado a altas deformações, largas distribuições de tamanho de subgrão, temperaturas de recozimento altas e a materiais de baixa EFE. Por sua vez, o mecanismo de coalescimento de subgrãos está associado a bandas de transição, largas

distribuições de diferenças de orientação entre subgrãos, deformações moderadas, temperatura de recozimento baixa e a materiais com alta EFE [5, 7].

Em contraste ao fenômeno de recuperação, a recristalização envolve a formação de novos grãos livres de deformação em algumas regiões do material (Figura 2.20c). De uma forma geral, a recristalização ocorre acima de temperaturas acima da metade da temperatura de fusão, $0,5.T_m$, sendo T_m a temperatura de fusão. Subsequentemente, o crescimento desses novos grãos consome toda microestrutura deformada, dando lugar a uma microestrutura completamente recristalizada e de menor energia armazenada (Figura 2.20d) [5, 7]. O fenômeno de recristalização está ilustrado na Figura 2.25 para o cobre laminado até uma redução de 50%.

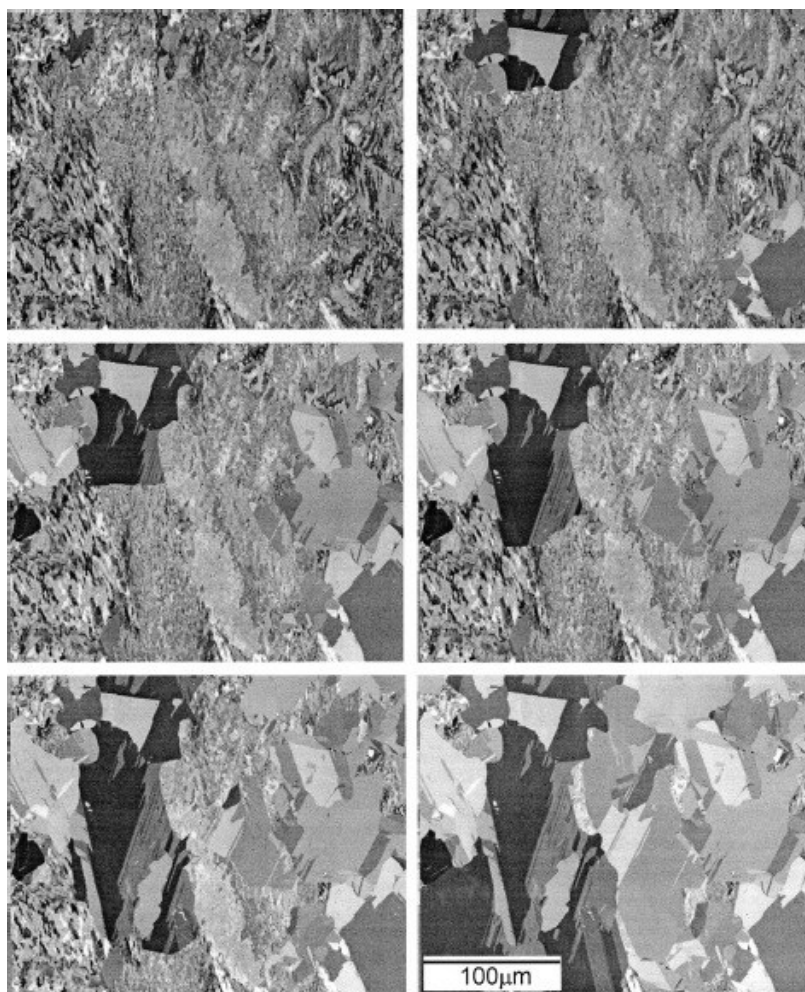


Figura 2.25 - Observação *in situ* em um microscópio eletrônico de varredura durante a recristalização a 300°C do cobre laminado até uma redução de 50% [7]. O vídeo dessa sequência

de etapas durante a recristalização pode ser encontrado em https://www.youtube.com/watch?v=Cy_rYNc0UAY.

Como dito anteriormente, a recristalização descontínua pode ser dividida em dois estágios: (i) nucleação, na qual ocorre a formação dos primeiros grãos recristalizados e (ii) crescimento, no qual os novos grãos formados sobrepõem a microestrutura deformada, que por sua vez dá lugar a uma nova microestrutura isenta de deformação [5, 7].

A nucleação ocorre em sítios preferenciais, mais especificamente em heterogeneidades de deformação, tais como contornos dos grãos deformados, bandas de transição e bandas de cisalhamento. Nos primeiros estágios da recristalização estática, os núcleos são delineados por CBA, que crescem e rotacionam gradualmente até se tornarem CAA. Além disso, uma vez que o sistema de deslizamento operante durante a deformação influencia a distribuição e densidade de discordâncias no material, a quantidade de sítios preferenciais para a nucleação da recristalização também será dependente da orientação cristalográfica do material [7, 96, 97].

2.4.2 Recuperação e recristalização dinâmicas

Os mecanismos de amaciamento que ocorrem durante a etapa de deformação são denominados de recuperação e recristalização dinâmicas. Em metais de alta EFE, tais como alumínio e suas ligas, o fenômeno de recuperação dinâmica ocorre relativamente rápido e extensivamente e é geralmente o único fenômeno de amaciamento ocorrente [7].

Durante a deformação de policritais ocorre o aumento da densidade de discordâncias e o aumento da força-motriz para recuperação. Dessa forma, para um determinado nível de deformação, as taxas de encruamento e recuperação atingem um equilíbrio dinâmico resultando na formação e aniquilação contínua de CBA e em uma densidade constante de discordância no interior dos grãos. As alterações microestruturais que ocorrem durante a recuperação dinâmica estão ilustradas na Figura 2.26.

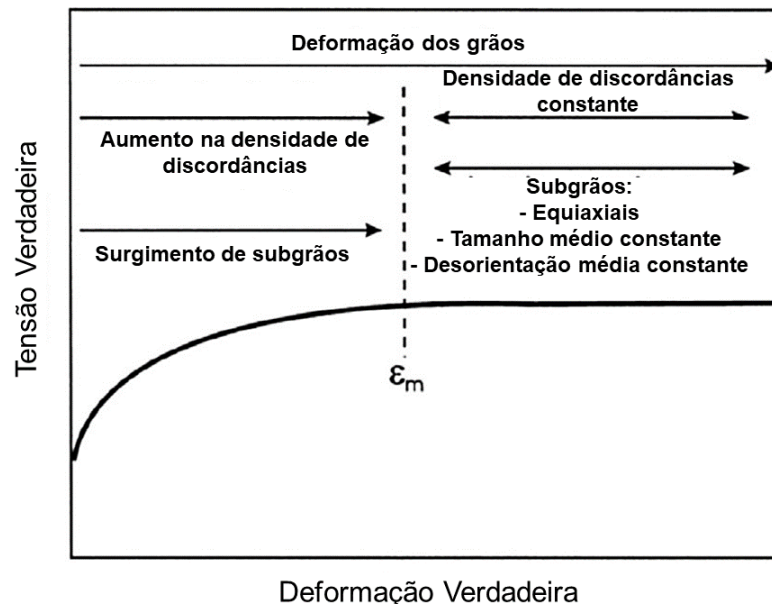


Figura 2.26 - Resumo das mudanças microestruturais que ocorrem durante a recuperação dinâmica. Adaptado de [98].

Ainda de acordo com a Figura 2.26, embora as estruturas de discordâncias e CBA permaneçam aproximadamente constantes durante o patamar estável da curva de tensão x deformação, os CAA não se movimentam de forma significativa, ocorrendo, contudo, uma mudança no formato dos grãos [7].

Os mecanismos básicos da recuperação dinâmica são a escalagem, deslizamento cruzado e escorregamento de discordâncias, que resultam na formação de CBA durante o estágio de deformação. Contudo, devido a tensão aplicada, há a ocorrência de forças adicionais para a movimentação de CBA e tais contornos com sinais opostos movimentar-se-ão em direções opostas, de uma forma tal que essa movimentação assistida de contornos irá contribuir significativamente para redução da energia armazenada durante a deformação, devido à aniquilação de discordâncias de sinais opostos [7, 99].

Por outro lado, em metais de média ou baixa EFE, tais como o cobre e suas ligas, o processo de recuperação é lento e a recristalização dinâmica ocorre quando um determinado nível de deformação é alcançado e quando a temperatura está acima de $0,5T_m$. Nas recristalização dinâmica, novos grãos são formados nos contornos dos grãos deformados e, à medida que o material é

deformado, a densidade de discordância no interior dos grãos aumenta, o que por sua vez reduz força motriz para que ocorra o crescimento de grãos, fazendo com que os grãos recristalizados não cresçam. Nesse sentido, a nucleação de novos grãos também atua no sentido de limitar o crescimento dos novos grãos [7, 94].

Durante a deformação acima de $0,5.T_m$, nos materiais que apresentam o fenômeno de recristalização dinâmica, o encruamento é parcialmente neutralizado pela recristalização dinâmica. Como exemplificado pela Figura 2.27, para um ensaio de tração uniaxial, a tensão aumenta até um ponto máximo, devido ao aumento na densidade de discordâncias. A partir desse ponto máximo, a densidade de discordâncias atinge um certo valor a partir do qual ocorre a nucleação de novos grãos, seguidos pela migração de CAA, resultando em uma diminuição dos níveis de tensão. Além disso, de acordo com a Figura 2.27, os fenômenos de encruamento e recristalização dinâmica podem ocorrer sucessivamente, a depender da temperatura da deformação, o que resulta no formato ondulado da curva tensão x deformação.

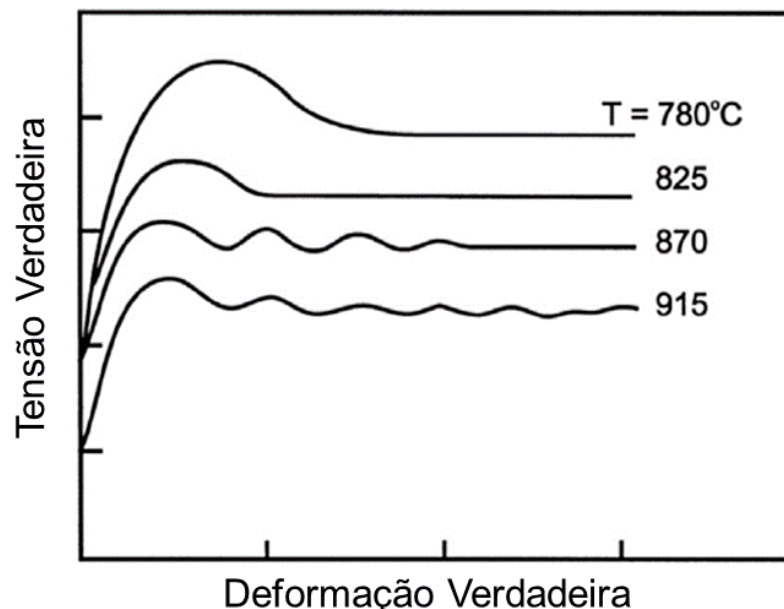


Figura 2.27 - Ilustração da influência da recristalização durante a deformação em temperaturas acima de $0,5T_m$. Adaptado de [7].

O mecanismo pelo qual ocorre a recristalização dinâmica se difere do mecanismo pelo qual ocorre a recristalização estática. Na recristalização estática ocorre a evolução uniforme de uma estrutura de grãos livres de discordância no interior. Já na recristalização dinâmica, os grãos formados possuem contornos mais ondulados e células de discordâncias em seu interior [100, 101].

Sandstrom e Lagneborg [102] propuseram um modelo para a recristalização dinâmica. Como ilustrado na Figura 2.28, um contorno A se move da esquerda para a direita em direção ao material deformado, o qual possui uma alta densidade de discordância ρ_m . À medida que o contorno se move, ocorre a redução da densidade de discordâncias para valores próximos de zero, devido à recristalização dinâmica. Contudo, a deformação contínua aumenta a densidade de discordância no interior do novo grão para um valor ρ_x , à uma distancia x atrás do contorno em movimento.

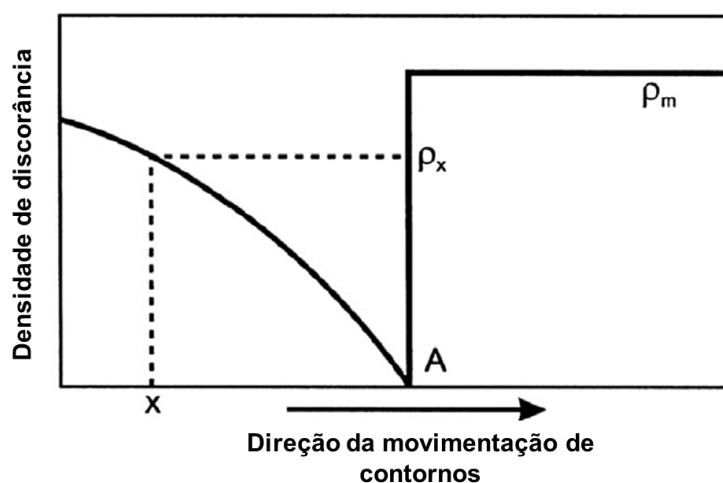


Figura 2.28 - Diagrama esquemático da densidade de discordância em uma frente de recristalização dinâmica. Adaptado de [102].

De acordo com Humphreys and Hatherly [7], a condição necessária para que ocorra a recristalização é que a energia armazenada na deformação alcance um valor $\rho_m^3/\dot{\epsilon}$, onde $\dot{\epsilon}$ representa a taxa de deformação. Nesse sentido, em materiais com alta EFE, tais como alumínio, magnésio e aços ferríticos, a recuperação dinâmica acontece antes da recristalização dinâmica, pois a energia armazenada (que é dependente da densidade de discordância) nunca atinge tal

valor crítico. Por outro lado, em metais de baixa ou média EFE, tais como o cobre, níquel, prata e alguns aços inox, o aumento da densidade de discordâncias faz com que a energia atinja o valor crítico necessário para a ocorrência da recristalização dinâmica [7, 94].

A recristalização dinâmica geralmente se inicia nos contornos de grão do material deformado, conforme ilustrado na Figura 2.29a. Novos grãos são, então, nucleados nos contornos de grãos em crescimento (Figura 2.29b), fazendo com que haja a formação de uma banda de grãos recristalizados (Figura 2.29c). Por fim, o material se torna completamente recristalizado (Figura 2.29d).

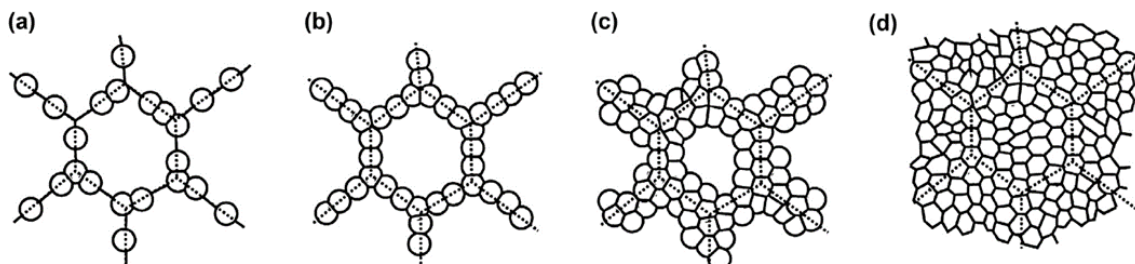


Figura 2.29 - Evolução microestrutural durante a recristalização dinâmica: (a) nucleação de grãos em contornos preexistentes, (b) nucleação de novos grãos nos contornos de grãos recristalizados, (c) formação de banda de grãos recristalizados e (d) material completamente recristalizado. Adaptado de [7].

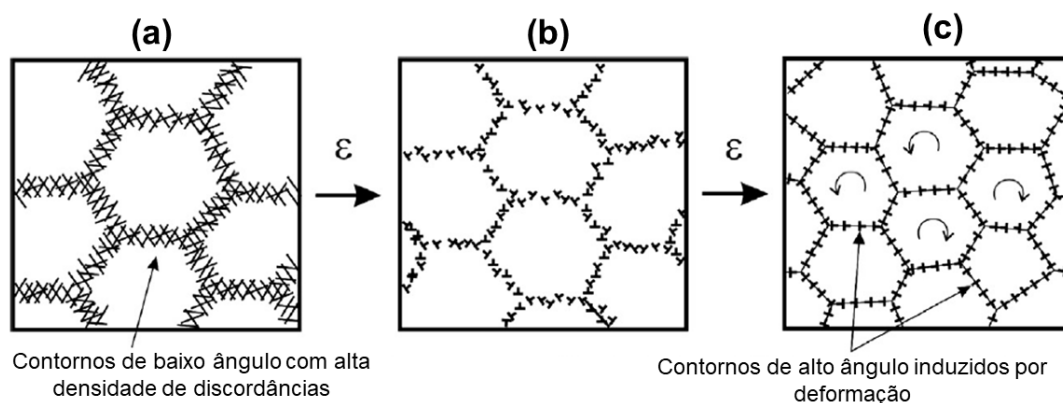
A ocorrência de recristalização ou recuperação dinâmica irá depender, dentre outros fatores, principalmente da relação entre a taxa em que ocorre a recuperação dinâmica e da mobilidade dos contornos de grão. A recristalização dinâmica geralmente ocorre durante o processamento em temperaturas relativamente altas para metais e ligas de média e baixa EFE, os quais apresentam baixas taxas de recuperação dinâmica. A Tabela 2.4 sumariza a ocorrência de tais fenômenos para diferentes metais e ligas. Vale salientar que a tensão crítica em que ocorre a recristalização dinâmica diminui com o aumento da temperatura e com a diminuição da taxa de deformação [103, 104].

Tabela 2.4 - Mecanismos de amaciamento dinâmico em função da EFE. Adaptado de [94].

Mecanismo de amaciamento	Material	EFE
Recuperação dinâmica	Au, Cu, Ni, Pb, Fe austenítico	Média/Baixa
Recristalização dinâmica	Al, Mg, Fe ferrítico	Alta

Mais recentemente, nas últimas duas décadas, uma outra forma de recristalização tem sido alvo de investigação. Esse tipo de recristalização ocorre em alguns materiais submetidos aos processo de DPS, na qual a microestrutura ultrafina é formada em temperaturas relativamente baixas. Nesse tipo de recristalização, a microestrutura ultrafina é formada em apenas uma etapa, não havendo distinção entre nucleação e crescimento, e é denominado de recristalização dinâmica contínua [94, 96].

O mecanismo associado à recristalização dinâmica contínua envolve a formação de novos grãos por meio aumento da desorientação de CBA, até que esses se tornem CAA, devido ao aumento progressivo da densidade de discordâncias, introduzidas durante a deformação, conforme ilustrado na Figura 2.30 [94, 105]. Dessa forma, o aumento do grau de deformação causa um aumento na densidade de discordâncias no interior de CBA (Figura 2.30a), que por sua vez proporcionam o aumento da desorientação de CBA, à medida em que ocorre uma redução da densidade de discordâncias (Figura 2.30b), até que sejam formados CAA (Figura 2.30c).

**Figura 2.30** - Modelo esquemático de recristalização dinâmica contínua por meio de processos de DPS. Adaptado de [94].

Um característica importante dos materiais processados por DPS e que apresentam o fenômeno de recristalização dinâmica contínua é a presença de tensões internas no interior dos grãos formados. Tais tensões internas agem como uma tensão contrária ao movimento de discordâncias, de forma a dificultar a sua movimentação, de modo a conferir ao material deformado dureza e resistência mecânica relativamente altas, mesmo com uma baixa densidade de discordâncias [94].

Por fim, vale resaltar que a presença de partículas de segunda fase ou precipitados podem influenciar de modo significativo a ocorrência dos mecanismos de amaciamento discutidos nessa seção, podendo dificultar a movimentação de contornos, o que influencia diretamente a formação e o tamanho de grãos recristalizados. Dessa forma, a influência de partículas de precipitados durante a recristalização, dinâmica e estática, será abordada na próxima seção.

2.4.3 Influência de partículas de precipitados e átomos de soluto nos mecanismos de amaciamento

É fato conhecido que a recuperação e a recristalização de metais puros necessitam de muito pouca energia de ativação [5, 7]. Neste contexto, uma avaliação do efeito da inserção de obstáculos ao movimento de discordâncias é reportada por alguns trabalhos na literatura [14-16, 106, 107].

Quando uma liga contendo partículas de precipitados é submetida ao trabalho a frio, o comportamento durante a deformação e posterior recuperação e recristalização irá depender do diâmetro dos precipitados e o espaçamento entre eles. Para uma fina dispersão de precipitados (com diâmetros inferiores a 1 μm), haverá uma distribuição homogênea de defeitos na matriz e ancoragem de CBA, o que por sua vez irá reduzir a taxa de recristalização. Além disso, partículas coerentes com a matriz são mais eficientes em impedir a movimentação de contornos [5, 7, 35]. De modo contrário, durante a deformação de ligas contendo partículas grosseiras e indeformáveis, haverá deformação acentuada nas vizinhanças dos precipitados, o que irá acelerar o fenômeno de

recristalização. Dessa forma, há um tamanho máximo de partículas, e distância mínima de espaçamento entre partículas, para o qual os CBA são ancorados antes de migrarem o suficiente para aumentar a sua desorientação e formar núcleos para recristalização [5, 7, 32, 35].

Os precipitados podem influenciar os mecanismos de recuperação e recristalização de modo a impedir ou dificultar a movimentação de discordâncias e contornos. A força motriz para a recuperação de um arranjo tridimensional de discordâncias é dada pela equação 3.5.

$$F_r = \frac{Gb^2}{R} \quad (3.6)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento, b é o vetor de burgers e R é o raio do arranjo tridimensional de discordâncias. Nesse sentido, durante o recozimento a força F_r encontra uma força contrária F_p , devido à presença de partículas de precipitados. A força F_p é dada pela equação 3.6.

$$F_p = \frac{C_1 Gb^2}{\lambda} \quad (3.7)$$

Onde C_1 é uma constante que depende da interação entre precipitados e discordâncias e λ é o espaçamento entre partículas ao longo da linha de discordância. Dessa forma, a força motriz resultante é dada pela diferença $F_r - F_p$. Vale ressaltar que tal aproximação só é válida quando o espaçamento entre partículas é da mesma ordem de grandeza que o raio do arranjo de discordâncias [7].

Nesse sentido, a pressão exercida pelos precipitados por unidade de contornos, impedindo a movimentação dos mesmo, é dada de acordo com a equação 3.7, conhecida como pressão de Smith-Zener:

$$P_{sz} = \frac{3F_v \gamma}{2r} \quad (3.8)$$

Onde F_v é a fração volumétrica de precipitados, r é distância entre partículas e contornos e γ é a energia de contornos.

Contudo, durante a recuperação, também pode ocorrer o crescimento das partículas de precipitados, o que permite que ocorra um pequeno crescimento de CBA. Tal fenômeno é conhecido como recuperação estendida e está ilustrado na Figura 2.31.

A Figura 2.31a ilustra uma microestrutura deformada, representada por dois grãos, cada qual contendo subgrãos e a orientação dos grãos e subgrãos são representadas pelo eixo vertical. Além do mais, a Figura 2.31a também apresenta partículas de precipitado na direção horizontal. Durante os primeiros estágio do recozimento, ou quando o recozimento for realizado em temperatura relativamente baixas, o crescimento dos subgrãos não será significativamente afetado pelos precipitados, até que os subgrãos atinjam um tamanho da mesma ordem de grandeza do espaçamento entre partículas (Figura 2.31b), quando ocorre a estabilização da microestrutura [7].

Com a continuação do recozimento, os precipitados crescem, o que permite um pequeno crescimento dos subgrãos (recuperação estendida), assim como ilustrado na Figura 2.31c. De uma forma similar, durante o recozimento de uma microestrutura deformada (Figura 2.31d), os precipitados irão ancorar os CAA, permitindo a eliminação de CBA, tal qual ilustrado pela figura Figura 2.31e [7].

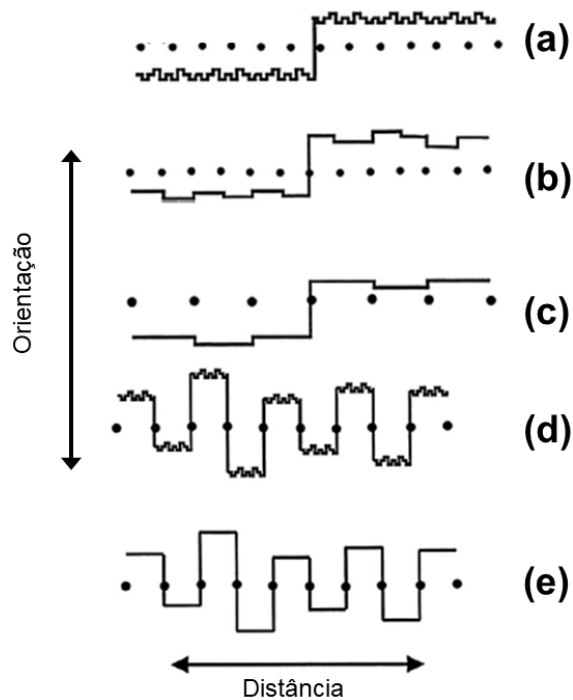


Figura 2.31 - Diagrama esquemático de recuperação estendida. Adaptado de [7].

Uma vez que a recristalização se inicia com a recuperação em regiões localizadas, partículas de precipitados também inibir a ocorrência da recristalização. Nesse sentido, a pressão de Smith-Zener (equação 3.6) também exerce influência significativa durante o fenômeno de recristalização. Contudo, em algumas ligas, a precipitação pode competir com a recristalização, onde a cinética do primeiro fenômeno irá afetar significativamente a ocorrência e cinética do segundo fenômeno [7].

Durante o recozimento de um material deformado, e em condição de solução sólida supersaturada, precipitação e recristalização irão ocorrer de forma ordenada e sucessiva, ou até mesmo de forma concomitante, sendo que a temperatura de recozimento será fator determinante na ordem de ocorrência dos dois fenômenos, como ilustrado na Figura 2.32.

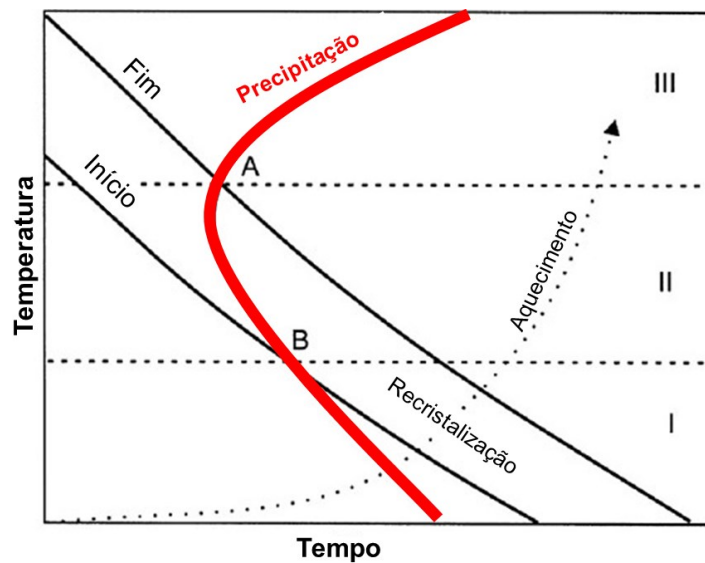


Figura 2.32 - Diagrama TTT esquemático para recristalização e precipitação em liga supersaturada. Adaptado de [7].

Na Figura 2.32, a região entre os pontos A e B é onde precipitação e recristalização ocorrem concomitantemente. As temperaturas T_A e T_B variam de acordo com o metal ou liga em análise.

No estágio I, em temperaturas abaixo de T_B , a precipitação ocorre antes da recristalização, no qual o primeiro fenômeno inibe a ocorrência do segundo. Além do mais, conforme mostra a linha tracejada na Figura 2.32, para baixas taxas de aquecimento, a precipitação pode suprimir a recristalização até em temperaturas relativamente altas [7]. Nesse sentido, a precipitação ocorre em CAA e CBA, impedindo a movimentação desses contornos. Contudo, para tempos relativamente altos de recozimento, ocorre o crescimento dos precipitados, permitindo novamente a movimentação de contornos e, por consequência, a retomada do fenômeno de recristalização.

No estágio II, em temperaturas entre T_A e T_B , a precipitação ocorre de forma simultânea à recristalização. Nesse estágio, a recristalização se inicia antes da precipitação, porém a ocorrência da precipitação impede que a recristalização seja completada. Nesse estágio, a microestrutura é geralmente heterogênea. O grau de recristalização que a microestrutura apresenta nesse estágio depende da temperatura de recozimento. A Figura 2.33 mostra uma

microestrutura de uma liga Al-0,12%Sc, onde a recristalização se iniciou, mas foi posteriormente suprimida pela precipitação.

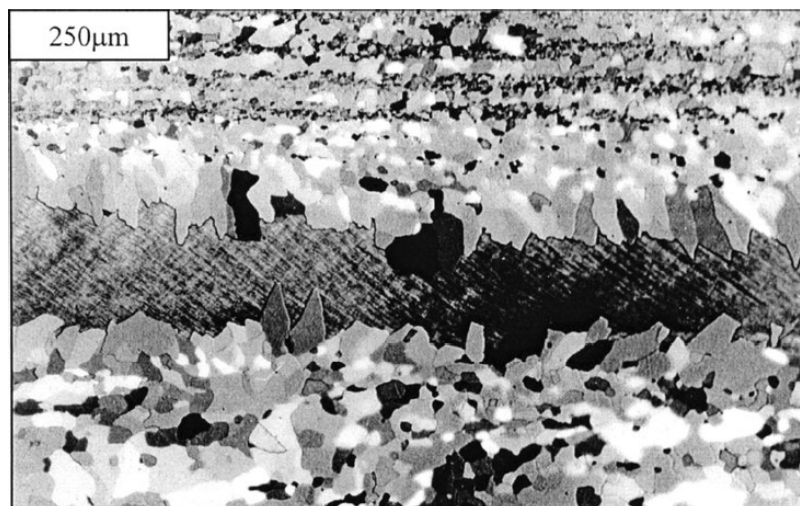


Figura 2.33 - Microestrutura de uma liga Al-0,12%SC parcialmente recristalizado, após laminação e recozimento a 425°C durante 1 minuto [7].

No regime III, em temperaturas acima de T_A , a recristalização ocorre antes da precipitação, que por sua vez só ocorrerá após a recristalização [7].

Após o término da recristalização, ocorre a etapa de crescimento e, para este estágio, a pressão de Smith-Zener também atua de forma a impedir a movimentação de contornos. Dessa forma, a presença de precipitados também pode inibir o crescimento de grão após a recristalização [7]. Nesse sentido, uma dispersão de partículas de precipitados dificulta a migração de contornos devido ao fato de que parte do potencial termodinâmico disponível é utilizado quando o contorno passa pela partícula [5, 7, 32].

A quantidade de energia livre dissipada depende do tipo de interação entre o contorno e as partículas: (i) o contorno penetra e passa pela partícula, ou (ii) o contorno curva-se, envolvendo a partícula e passa por ela [5, 7]. No primeiro mecanismo, a força retardadora será tanto maior quanto mais dispersas as partículas estiverem na matriz, tendo um efeito ainda mais acentuado se as partículas se localizarem nos contornos de grão. Já para o segundo mecanismo há uma força retardadora maior, quase duas vezes maior do que no primeiro

mecanismo descrito [5, 7]. Além do mais, as partículas de precipitados exercem uma pressão contrária à migração do contorno [5, 7, 32].

Em uma aproximação grosseira, pode-se estender o modelo de força retardadora dos precipitados para os átomos em solução sólida. Para tanto, utiliza-se a fração atômica ao invés da fração volumétrica de precipitados, e o raio atômico ao invés do raio dos precipitados [5, 7, 32]. Todavia, tal aproximação não é estritamente correta. A movimentação de solutos por difusão faz com que os átomos migrem para os contornos de grão, cuja energia de interação é muito difícil de ser medida, e explica o efeito de pequenas quantidades de átomos de soluto na temperatura de recristalização. Ressalta-se que, quanto maior a diferença entre os raios atômicos dos átomos de soluto e solvente, maior é tensão elástica gerada nos contornos e maior será o efeito retardador na migração de contornos e no crescimento de grão [5, 7].

Diante do exposto nessa seção, fica claro que uma fina distribuição de precipitados ou partículas de segunda fase podem atuar de forma a inibir os fenômenos de amaciamento, sendo, portanto, uma alternativa para aumentar a estabilidade microestrutural de materiais processados por DPS. Dessa forma, a estabilidade microestrutural de materiais processados por DPS será tema abordado na próxima sessão.

2.5 ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS PROCESSADOS POR DPS

Algumas ligas processadas por crio-DPS sofrem alterações microestruturais até mesmo quando armazenadas em temperaturas ambiente [108, 109]. Essa instabilidade microestrutural tem sido abordada por alguns trabalhos na literatura, como descrito a seguir.

Em uma investigação com uma liga Cu-15Zn deformada a aproximadamente $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ por laminação convencional, foi apresentada do que há instabilidade microestrutural após o armazenamento em temperatura ambiente [84]. A microestrutura do material recém processado criogenicamente apresentou maclas e bandas de cisalhamento a 45° (Figura 2.34a); após alguns

meses em temperatura ambiente, a mesma microestrutura apresentava-se parcialmente recristalizada, com grãos grosseiros equiaxiais e com baixa densidade de defeitos consumindo regiões deformadas com alta densidade de defeitos (Figura 2.34b).

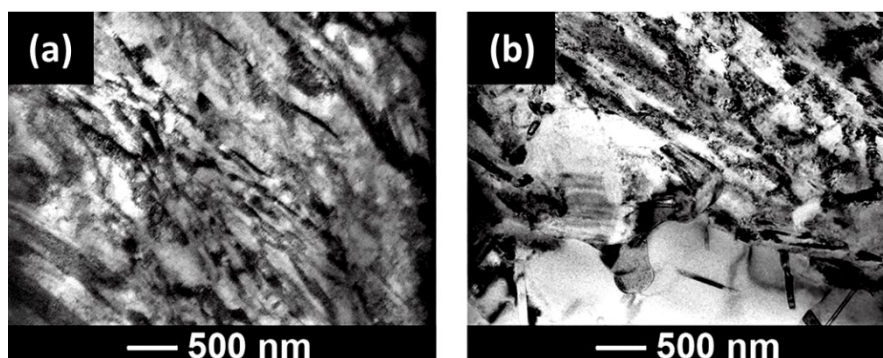


Figura 2.34 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras de Cu-15Zn laminadas em (a) T ambiente (298 K) e em (b) T criogênica (77 K) [79].

Konkova e colaboradores [90, 92] submeteram uma amostra de cobre comercialmente puro ao processo de HPT, em temperatura criogênica, e verificaram que a microestrutura após o processamento se mostrou instável após 11 meses em temperatura ambiente. Os autores afirmam que os fenômenos de recristalização/recuperação estáticas, são típicos de metais extra-puros e, mais ainda, para grãos ultrafinos. Nessas condições, o potencial termodinâmico para recuperação estaria na enorme área superficial total de contornos de grão, que equivale a grande quantidade de discordâncias, portanto, alta energia de deformação. Em outro trabalho [85], após a laminação criogênica de cobre puro, também foi reportado a diminuição dos níveis de dureza em até 6 meses após o processamento devido à instabilidade microestrutural.

Maeda e colaboradores [93] realizaram a laminação criogênica em amostras de alumínio, na prata e cobre. Os autores observaram uma redução dos níveis de dureza já nas três primeiras horas de armazenamento em temperatura ambiente, sendo a queda de dureza mais expressiva para a prata, seguida do cobre. Os autores atribuíram tal alteração ao fenômeno de recuperação estática.

Com relação à estabilização microestrutural por meio de precipitados em ligas de cobre, Kauffmann e colaboradores [110] estudaram a estabilidade térmica em termos de propriedades elétricas e mecânicas em cobre puro e ligas Cu-Zr deformadas criogenicamente, com tratamento térmico em diferentes temperaturas (100°C-600°C, com tempo de tratamento de 30 min). Os autores [110] mostraram que a estabilidade das microestruturas e, por consequência, das propriedades mecânicas e elétricas, podem ser significativamente melhoradas. Para o cobre puro, a microestrutura se mostrou estável até 200 °C, quando ocorreu a queda dos valores de dureza, seguida da diminuição da resistividade. Para uma liga com adição de 0,3 Zr (%p), a microestrutura se mostrou estável à 350 °C, seguida das mesmas alterações de dureza e resistividade identificadas para o cobre puro. Os autores relacionam as alterações dos valores de dureza e resistividade aos fenômenos de recuperação e/ou recristalização.

Em outro trabalho, Roy e colaboradores [108] mostraram que adições de zircônio (0,5%p) são efetivas para estabilização do cobre nanocristalino produzido por moagem de alta energia criogênica (~-196 °C). Os autores identificaram que após o processamento criogênico, ao submeter as amostras aos tratamentos térmicos em uma faixa de temperatura de 200 °C-800 °C, durante oito horas, as amostras que continham adição de zircônio apresentaram um crescimento de grão menos pronunciado que as amostras de cobre puro. Roy e colaboradores [108] atribuem a estabilização da microestrutura ao efeito Smitt-Zener causado pelos precipitados formados.

A adição de zircônio em latão também foi investigada por Atwater e colaboradores [111], que avaliaram a estabilidade térmica em latão α , produzido por moagem de alta energia em temperaturas criogênicas (~-196 °C), e com posterior tratamento térmico em diferentes temperaturas (200 °C a 800 °C). Nesta investigação concluiu-se que a adição de teores inferiores a 1% de Zr foi suficiente para manter um tamanho médio de grão próximo de 100 nm a até 800 °C (90% T_f), mantendo, também, os níveis de dureza.

Como dito anteriormente, as ligas ternárias de CuCrZr têm atraído considerável atenção, do ponto de vista de aplicação, devido à combinação de

elevada resistência mecânica e condutividade elétrica. Há na literatura alguns estudos associando ECA em temperatura ambiente e posterior tratamento térmico de envelhecimento, com o intuito de otimizar propriedades mecânicas. A Tabela 2.5 resume os principais resultados encontrados em trabalhos que associaram a ECA com posterior tratamento térmico de envelhecimento.

Tabela 2.5-Principais resultados encontrados em trabalhos que associaram a ECA e tratamento térmico, posterior ou durante o processamento, em ligas CuCrZr.

Ref	Liga	ϵ	T	RPP	d (μm)	Dureza (HV)	σ_y (MPa)	LRT (MPa)
[15]	Cu-1,2Cr-0,3Zr	3,5	25°C	480°C/ 1h	0,2	180 (94% ↑)	610 (45% ↑)	625 (30% ↑)
[112]	Cu-0,1Cr-0,1Zr	8,4	25°C	450°C/ 1h	0,1	-	505 (457% ↑)	507 (145% ↑)
[113]	Cu-0,87Cr-0,06Zr	12	200°C	-	0,6	-	515 (139% ↑)	550 (50% ↑)
[114]	Cu-0,87Cr-0,07Zr	6,4	25°C	400°C/ 1,5h	0,7	190 (250% ↑)	562 (960% ↑)	-
[115]	Cu-1Cr-0,1Zr	10,2	25°C	550°C/ 1h	0,5	220		
[116]	Cu-0,44Cr-0,2Zr	8	25°C	430°C/ 1h	0,1	220	650	700
[117]	Cu-0,36Cr-0,49Zr	5,1	450°C	-	0,5	190 (138% ↑)	-	580 (91% ↑)
[118]	Cu-0,3Cr-0,5Zr	4	400°C	-	0,2	-	450 (800% ↑)	520 (160% ↑)

Legenda: ϵ (deformação equivalente), T (temperatura de processamento), RPP (recozimento pós processamento), σ_y (limite de escoamento), LRT (limite de resistência à tração), X% ↑ (aumento em relação à propriedade do material não processado).

Dessa forma, com base na Tabela 2.5, nota-se que a realização da ECA com posterior tratamento térmico de envelhecimento pode resultar em ganhos significativos em propriedades mecânicas. Contudo, há poucas evidências na literatura de trabalhos que associam a ECA em temperaturas criogênicas, que resulta em um material processado instável em termos microestruturais e posterior envelhecimento artificial, que por sua vez atuaria de forma estabilizar a microestrutura criodeformada.

Assim, o presente trabalho se apresenta como um avanço em relação ao que já se encontra reportado na literatura para o processamento em ECA da

liga CuCrZr, uma vez que busca conferir, além de ganhos adicionais de resistência mecânica através da realização do processamento em temperaturas criogênicas, uma estabilidade microestrutural que possa permitir a manutenção das propriedades obtidas. Tal realização pode se mostrar como um passo a mais no desafio científico de otimizar as propriedades da liga CuCrZr, fazendo com que a liga possa atender cada vez mais a atual demanda em aplicações de engenharia.

Nesse ponto, durante o estudo das alterações microestruturais que ocorrem nos materiais tanto após o processamento por DPS quando após a etapa de recozimento, as técnicas de caracterização de materiais surgem como ferramentas para auxiliar e potencializar os resultados obtidos. Dessa forma, tais técnicas serão abordadas na seção seguinte.

2.6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO NO ESTUDO DA ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL

2.6.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é um fenômeno físico no qual uma onda, formada por feixes de raios X, interage com os elétrons das camadas eletrônicas de um átomo e tem seu comportamento e direção alterados. A técnica de DRX, que leva o nome do próprio fenômeno físico, é de extrema importância na área de caracterização de materiais, a partir da qual cientistas e engenheiros de materiais extraem uma gama de informações, em escala atômica, de materiais cristalinos e não-cristalinos (amorfo) [119, 120].

A descoberta da capacidade de cristais em difratar feixes de raios X se deu em 1912, com os experimentos de Max von Laue. Porém, foram os experimentos realizados por W.L. Bragg e W.H. Bragg, pai e filho, respectivamente, que pavimentaram o caminho para a utilização da DRX com técnica para determinação da estrutura cristalina de metais, ligas metálicas, minerais, compostos inorgânicos, cerâmicas, etc [119].

O fenômeno de DRX em cristais é atribuído à relação de fases entre duas ou mais ondas, onde a diferença de fase entre duas ondas (Δ) é devido à

diferença do caminho percorrido por cada onda. A diferença do caminho percorrido por duas ondas depende da direção do feixe de raios X em relação à amostra. Nesse sentido, quando o valor de Δ entre duas ondas é dado por um número inteiro de comprimento de onda (λ), é dito que as duas ondas estão em fase (interferência construtiva). Dessa forma, as duas ondas irão “combinar-se” para formar uma única onda, porém com amplitude dobrada. Por outro lado, quando Δ é $\lambda/2$, as duas ondas se cancelam mutuamente e é dito que estão completamente fora de fase (interferência destrutiva) [121-123]. A Figura 2.35 ilustra a ocorrência dos fenômenos de interferência construtiva e destrutiva quando um feixe de elétrons atinge um material policristalino.

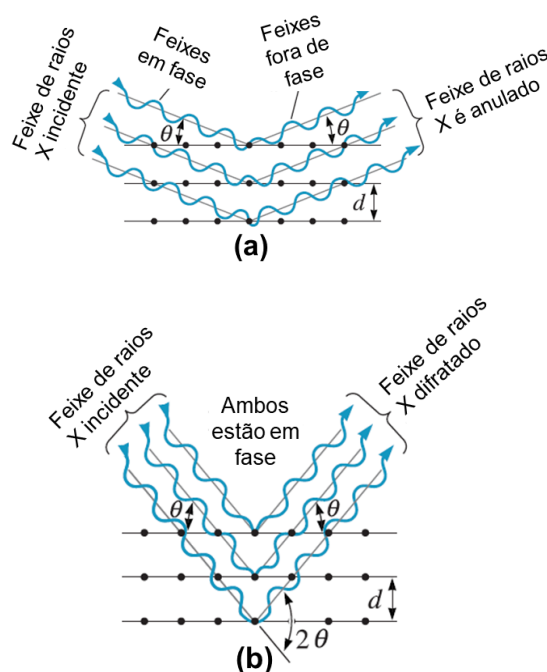


Figura 2.35- Ilustração esquemática da ocorrência de interferência (a) destrutiva e (b) construtiva durante a difração de raios X. Adaptado de [122].

Considerando-se um feixe de raios X que incide em uma amostra policristalina (Figura 2.36), o feixe 1 é espalhado pelo átomo localizado na posição B, está em fase com o feixe 2, que por sua vez é espalhado pelo ponto A. Dessa forma, a diferença do caminho percorrido entre os dois feixes é dada por $CA + AD$. Assim, para que haja interferência construtiva, a distância $CA +$

AD deve ser igual um número inteiro de comprimento de onda (λ) de modo que:

$$CA + AD = n\lambda \quad (3.9)$$

Onde n representa a ordem de difração e é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios X difratados de planos cristalinos adjacentes. Como $CA = AD = 2d\sin\theta$, a equação 3.8 então toma a seguinte forma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.10)$$

Onde d é a distância interplanar para planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento. A equação 3.9 foi proposta pela primeira vez por W. L. Bragg e é conhecida como lei ou equação de Bragg [121-123].

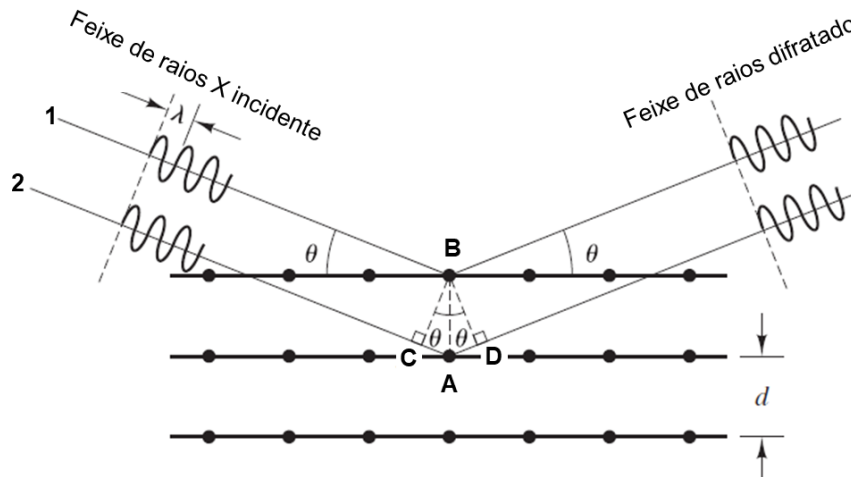


Figura 2.36 - Geometria da difração de radiação x. Adaptado de [124].

Dentre as informações que são possíveis de se obter por meio da DRX, destacam-se: estrutura cristalina, parâmetro de rede, tamanho de cristalito, microdeformação, densidade de discordâncias, densidade de falhas de empilhamento, composição química, estado de ordenação, determinação de diagrama de fases, análise qualitativa e quantitativa de fases, etc. [119, 120]. Dentre essas informações que podem ser obtidas por DRX, o texto que segue irá abordar as definições de tamanho de cristalito e microdeformação, por se

tratarem das características microestruturais mais importantes para o acompanhamento dos fenômenos relacionados à evolução microestrutural de metais e ligas.

Para definir o que seja o tamanho de cristalito, é preciso antes diferenciar outros termos que, por muitas vezes, geram algum desentendimento na literatura: tamanho de domínio e tamanho de grão. Um domínio é uma pequena região, ou subestrutura, de um material que difrata os raios X de forma coerente. Os domínios podem estar presentes tanto em materiais monocristalinos quanto policristalinos. Um domínio possui um grau de desorientação menor do que 1° em relação a outro domínio adjacente, e possui dimensões muito menores do que um grão do material [119]. Por sua vez, um grão é uma região, ou cristal, do material com a mesma orientação cristalográfica e que também pode difratar raios X de forma coerente. Um grão possui uma desorientação em relação a outro grão maior que 15° , e está separado de um ou mais grãos por um CAA [35].

Considerando um metal ou liga encruado, os domínios para tal material serão os CBA, formados por arranjos de células de discordâncias. Contudo, em um material completamente recozido, não haverá a presença de domínios, mas sim de grãos. Por sua vez, cristalito é um termo mais genérico utilizado para se referir aos domínios, tanto de um material encruado (subgrãos), quanto de um material completamente recozido (grãos) [119]. Dessa forma, pode-se definir tamanho de cristalito como sendo a extensão da região de um material, encruado ou recozido, que difrata raios X de forma coerente.

É interessante salientar que, em alguns materiais nanocristalinos (tamanho de grão 10-100 nm), não há formação de contornos CBA. Para esses materiais, domínio, grão e cristalito podem ser termos com o mesmo significado, ou seja, utilizados para se referenciar ao grão. Já para a microdeformação, pode-se definir a mesma como sendo a deformação presente no reticulado cristalino de metais e ligas, e por vezes pode ser expressa por meio da densidade de discordâncias no material [119, 120, 125].

Na análise de DRX, o resultado obtido é na forma de um espectro de difração de intensidade *versus* ângulo difração de Bragg, no qual os picos

referem-se aos planos cristalinos que difrataram coerentemente. O alargamento destes picos pode ser quantificado e estão relacionados a: (i) efeitos instrumentais, (ii) tamanho de cristalito e (iii) densidade de discordâncias [119].

Um pico idealizado de DRX não possui nenhuma largura mensurável, como o ilustrado pelo item *a* na Figura 2.37. Os efeitos instrumentais, tais como foco imperfeito do difratômetro e baixa capacidade de distinguir o dupletto $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, contribuem para o alargamento dos picos de difração de raios X, conforme ilustrado pelo item *b* da Figura 2.37 [119]. A redução no tamanho de cristalito introduz um alargamento adicional a um pico de difração de raios X, isto é, o pico tende a se tornar mais largo à medida que o tamanho de cristalito reduz. Os efeitos conjuntos devido ao alargamento instrumental e à redução do tamanho de cristalito estão ilustrados no item *c* da Figura 2.37. Um pico de DRX se torna ainda mais largo à medida que em se aumenta o grau de microdeformação, conforme mostrado pelo item *c* da Figura 2.37, que ilustra os efeitos combinados do alargamento instrumental, tamanho de cristalito e microdeformação [119].

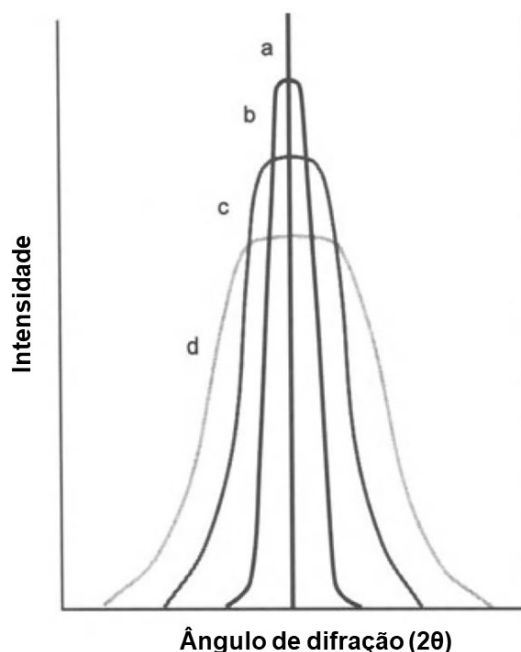


Figura 2.37 – Ilustração dos formatos dos picos de difração de raios X: (a) idealizado; (b) alargamento devido ao efeito instrumental; (c) alargamento devido aos efeitos instrumental e do tamanho de cristalito; (d) alargamento devido aos efeitos instrumental, tamanho de cristalito e microdeformação [119].

As contribuições, individuais do tamanho de cristalito e microdeformação podem ser determinadas somente depois da subtração dos efeitos instrumentais no alargamento de picos de DRX [119, 126]. Para estimar a magnitude do alargamento instrumental, utiliza-se uma amostra padrão, cujo tamanho de cristalito seja grande o suficiente, e que seja livre de deformação, para que, ao obter um espectro de difração da amostra padrão, não ocorra alargamento dos picos devido a esses dois fatores. Os padrões utilizados usualmente são de ítria (Y_2O_3), corundum (Al_2O_3), hexaboreto de lantânio (LaB_6), silício (Si), etc. [126].

Nesse sentido, obtém-se um espectro de difração da amostra padrão, com os mesmos parâmetros que serão utilizados para análise da amostra em estudo. Dessa forma, o alargamento de picos, devido aos efeitos instrumentais, na amostra padrão será exatamente o mesmo alargamento instrumental observado na amostra em estudo [119].

Alternativamente, pode-se utilizar uma amostra “padrão alternativo”, de mesma composição da amostra em estudo, porém em estado recozido, de modo que os grãos sejam grandes o suficiente e não haja microdeformação. O último método apresentado possui a vantagem de se medir o alargamento instrumental, tanto na amostra de “padrão alternativo” quanto na amostra em estudo, nos mesmos ângulos de Bragg. Os detalhes das etapas para subtração do alargamento instrumental de uma amostra em estudos podem ser encontrados em [119, 126].

A equação de Scherer, equação 3.11, é utilizada para mensurar o tamanho de cristalito, D , a partir do alargamento de pico na difração de raios X, com uma precisão de até $\pm 10\%$.

$$\beta_{Cristalito} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (3.11)$$

Na equação 3.11, λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é ângulo em que ocorre a difração de raios X, β é a largura à meia altura dos picos de difração (do inglês, FWHM – *Full width at half maximum*), e k é uma constante.

A equação de Scherrer foi derivada baseada na suposição de que os perfis de difração possuem um comportamento Gaussiano e é frequentemente utilizada para estimar o tamanho de cristalito de materiais com estrutura cúbica. A constante K pode variar entre 0,89 e 1,39, mas frequentemente usam-se valores próximo da unidade [119, 120].

A microdeformação, ϵ , pode ser estimada por meio da equação de Stokes e Wilson, de acordo com a equação 3.12.

$$\beta_{\text{Microdeformação}} = 4\epsilon \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (3.12)$$

Dessa forma, a largura a meia altura, β , dos picos de difração depois da subtração do efeito instrumental, pode ser considerada como a soma dos alargamentos causados pela variação do tamanho de cristalito e da microdeformação, como expresso na equação 3.13 [119, 120].

$$\beta = \beta_{\text{Cristalito}} + \beta_{\text{Microdeformação}} \quad (3.13)$$

Substituindo os termos $\beta_{\text{cristalito}}$ e $\beta_{\text{microdeformação}}$, da equação 3.13, pelos termos do lado direito das equações 3.11 e 3.12, respectivamente, resulta na equação 3.14, conhecida como o método de Williamson-Hall (W-H) [127].

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (3.14)$$

Multiplicando os dois termos da equação 3.14 por $\cos\theta$, resulta na equação 3.15. Dessa forma, observa-se que construindo um gráfico $\beta\cos\theta$ X $\sin\theta$, resulta em reta de inclinação η , e coeficiente linear $k\lambda/D$, que representam os valores de microdeformação e tamanho de cristalito, respectivamente. O gráfico produzido a partir da relação $\beta\cos\theta$ X $\sin\theta$ é ilustrado na Figura 2.38a [119, 120, 127].

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (3.15)$$

A equação 3.15 mostra que, quanto maior o valor do coeficiente linear, menor será o tamanho de cristalito. Também é possível verificar que, para tamanhos de cristalitos suficientemente grandes (que, teoricamente, não resulta no alargamento de pico), a reta produzida passa pela origem, como mostrado na Figura 2.38b ($D = \infty$). Ainda mais, quanto menor o valor da microdeformação, menor será a inclinação η , conforme mostrado Figura 2.38b ($\eta=0$).

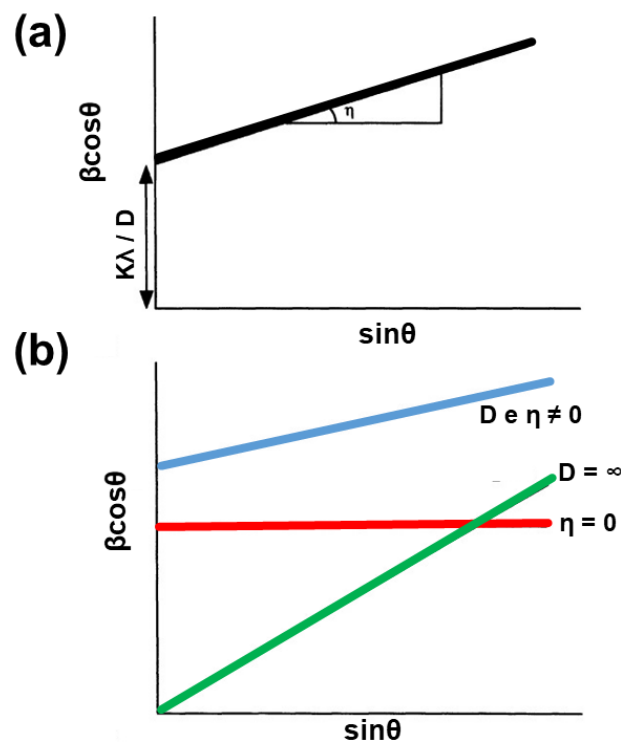


Figura 2.38 - (a) Williamson-Hall Plot ($\beta \times \sin\theta$) indicando o coeficiente linear $k\lambda/L$ (tamanho de cristalito) e inclinação η (microdeformação); (b) Williamson-Hall Plot indicando as posições relativas das retas, quando tamanho de cristalito relativamente altos ($D = \infty$), ausência de microdeformação ($\eta=0$) e quando tanto o tamanho de cristalito e microdeformação ($D \text{ e } \eta \neq 0$) contribuem para o alargamento de pico. Adaptado de [119].

Úngar [125] propôs uma modificação ao modelo convencional de Williamson-Hall [127], levando em consideração um parâmetro que determinasse a magnitude do alargamento de pico causado por diferentes tipos

de discordâncias. Tal parâmetro ficou como conhecido como fator de contraste de discordâncias (C). Uma abordagem detalhada dos fundamentos matemáticos propostos por Úngar pode ser encontrado em [125, 128-132]. Dessa forma, o modelo de Williamson-Hall modificado pode ser descrito da seguinte forma:

$$K - \beta'W(g) = \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi M'^2 b^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \left(K \bar{C}^{\frac{1}{2}}\right) \quad (3.16)$$

Onde ΔK pode ser descrito como $\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda$, sendo $\Delta\theta$ a largura à meia altura dos picos de difração, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, K é igual à $2\sin\theta/\lambda$, \bar{C} representa o fator de contraste médio das discordâncias para um conjunto particular de planos em difração, D é o tamanho médio de cristalito, M' é um termo relacionado com o raio externo efetivo das discordâncias, b é o vetor de Burgers, β' é a densidade de falhas de empilhamento e $W(g)$ é a constante de Warren dependente dos índices de Miller (hkl) [125, 128-132]. Por fim, ρ é a densidade média de discordâncias, a qual pode ser estimada usando a inclinação (m) das curvas ajustadas em um gráfico $\Delta K \times K\bar{C}^{\frac{1}{2}}$, de acordo com a equação 3.16:

$$\rho \cong \frac{2m^2}{\pi M'^2 b^2} \quad (3.17)$$

Diante do exposto acima, nota-se que DRX se mostra como uma ferramenta imprescindível para o presente estudo, uma vez que permite a obtenção informações sobre a evolução microestrutural do material, tanto no processamento em ECA, quanto em posterior estágio de recozimento, sendo assim possível lançar luz aos fenômenos que permitem a obtenção da estabilidade microestrutural. Além do mais, a DRX ainda auxilia na obtenção de dado microestruturais em uma análise *in-situ* (durante a deformação), como será abordado posteriormente.

2.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (do inglês "*Differential Scanning Calorimetry*", DSC) é uma das técnicas de análise térmicas que permite identificar alterações de natureza física ou química em um material, em função do tempo e/ou temperatura, enquanto o material é submetido a uma variação controlada de temperatura [133-136].

A DSC mede as mudanças no fluxo de energia, em forma de calor, que acontecem quando uma amostra é aquecida, resfriada ou mantida em condições isotérmicas. Assim, com o uso da DSC pode-se conhecer o fluxo de calor e as temperaturas associadas com as mudanças de fases, ocorridas em um material, em função da temperatura e do tempo. Essas medidas podem fornecer informações que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (liberação de calor) e mudanças na capacidade calorífica [133-137].

Dentre as informações que podem ser obtidas com o uso da DSC, pode-se citar: temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão, temperatura de recristalização, temperatura de formação de uma segunda fase, calor específico do material, estabilidade térmica, entalpia de reação, etc [133-135]. A Figura 2.39 mostra uma curva genérica de DSC, apresentando uma mudança da linha de base, referente a uma transição vítrea (I), dois picos endotérmicos (II e III) e um pico exotérmico (IV).

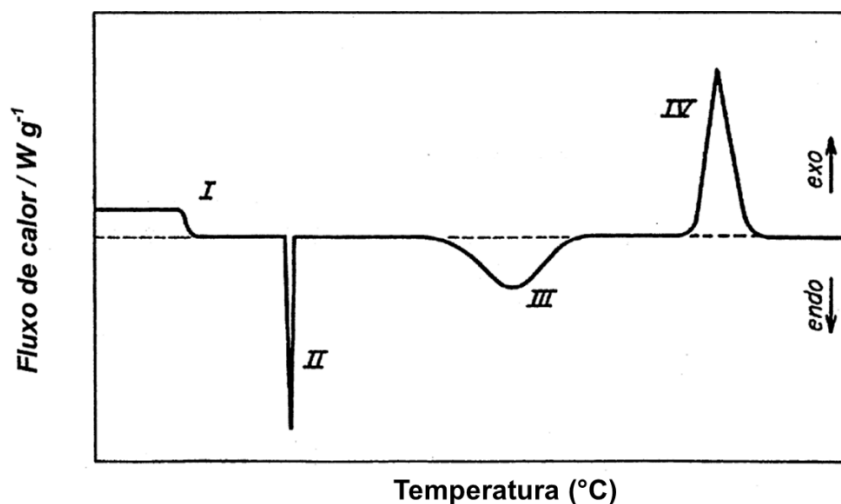


Figura 2.39 - Curva genérica para um experimento DSC/DTA. I) mudança da linha de base (transição vítrea), II) e III) picos endotérmicos, IV) pico exotérmico. Adaptado de [136].

Das análises de DSC é possível extrair dados qualitativos e quantitativos. A posição e o número de picos são úteis para uma análise qualitativa, enquanto a área de um determinado pico é utilizada para extrair dados quantitativos. Em ambas as situações, a mudança nas condições de análise pode gerar mudanças significativas nos resultados. Por exemplo, quantidades relativamente pequenas de amostra fornecem picos mais estreitos e com melhor resolução. Contudo, quantidades relativamente grandes de amostra resultam em picos largos e com baixa resolução [133, 134, 136, 137]. O efeito da quantidade de amostra está exemplificado na Figura 2.40, para análises de DSC realizadas com 3, 7 e 10 mg de amostra.

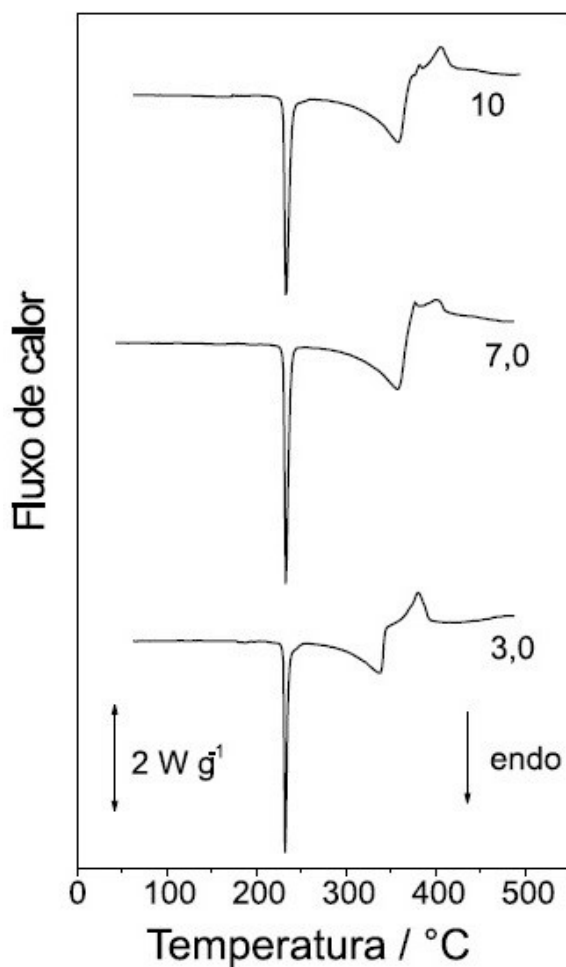


Figura 2.40 - Efeito da massa da amostra na análise de DSC [136].

Um outro fator que também pode gerar alterações nos resultados obtidos é a taxa de aquecimento. O efeito da taxa de aquecimento está ilustrado na Figura 2.41, para análises de DSC realizadas com taxas de aquecimento entre 2,5-40 °C/min. Em geral, menores taxas de aquecimento resultam em picos menos agudos e menos intensos, enquanto altas taxas de aquecimento podem proporcionar o alargamento dos picos. Além do mais, altas taxas de aquecimento promovem maior sensibilidade em alguns eventos térmicos, o que faz com que alguns picos não sejam identificados em baixas taxas de aquecimento, e que haja a alteração na temperatura de ocorrência de alguns eventos térmicos [133, 134, 137].

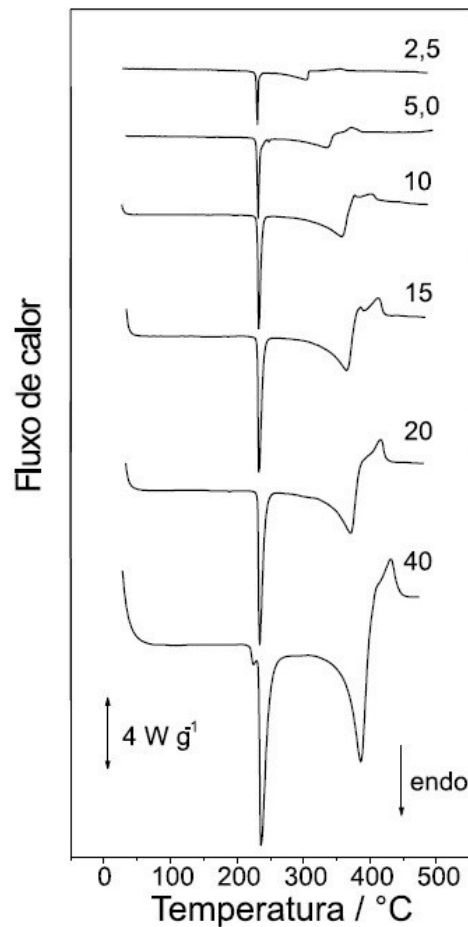


Figura 2.41 - Influência de diferentes taxas de aquecimento em uma análise de DSC [136].

Há ainda outros fatores que podem afetar os resultados obtidos em uma análise de DSC, tais como o tamanho e geometria da amostra, condutividade térmica da amostra, atmosfera do forno, vazão de gás utilizada, tipo de cadinho, etc. [133, 136].

Em uma análise de DSC, as áreas dos picos apresentados são proporcionais à entalpia (ΔH) da reação relacionada ao pico, que por sua vez está relacionada com a massa da amostra utilizada, de acordo com a equação 3.17 [135-137]:

$$\Delta H = \frac{J'A}{m'} \quad (3.18)$$

Na equação 3.11, J' é a constante de calibração do equipamento, A é a área do pico e m' é a massa da amostra utilizada. Portanto, com o auxílio da

equação, pode-se conhecer, por exemplo a energia armazenada durante a deformação plástica em materiais metálicos, que é liberada durante um patamar de aquecimento em uma análise de DSC.

Dessa forma, a técnica de DSC se mostra importante no presente trabalho é para conhecer a sequência de precipitação que ocorre na liga CuCrZr, bem como a influência do processamento por ECA, em temperatura ambiente e criogênica, em tal sequência de precipitação.

A técnica de DSC também se mostra importante para o presente trabalho de modo a permitir a análise da energia armazenada sob a forma de defeitos microestruturais, após o processamento por ECA em temperatura criogênica. Conhecer a energia armazenada na deformação é o ponto de partida tanto para lançar luz sob os mecanismos que promovem o refino microestrutural e ganho de resistência mecânica, quando para entender as alterações microestruturais que ocorrem quando o material é armazenado em temperatura ambiente ou submetido a posterior recozimento.

O processamento do ECAP é conhecido por introduzir uma grande quantidade de defeitos microestruturais, predominantemente discordâncias e lacunas [138]. A energia total armazenada em forma de defeitos durante a deformação pode ser conhecida integrando a área sob o pico de recristalização em uma análise de DSC.

Dessa energia total, a energia armazenada na forma de discordâncias, dentro dos grãos e nos contornos dos grãos, pode ser relacionada à densidade (ρ) de acordo com a equação 3.18 [139]:

$$E\rho = \rho \left(\frac{Gb^2}{2} \right) \quad (3.19)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento e b o valor absoluto do vetor Burgers. De maneira semelhante, a energia armazenada na forma de lacunas pode ser conhecida subtraindo a energia total armazenada na forma de defeitos da energia armazenada na forma de discordâncias. Além disso, a concentração de lacunas (V_c) por unidade de ponto da rede cristalina pode ser avaliada a partir da equação 3.19:

$$Vc = \frac{Vq}{Lp} \quad (3.20)$$

Onde Vq é a quantidade de lacunas, que pode ser obtida dividindo-se a energia na forma de lacunas pela energia de formação por lacunas no cobre ($\Delta H_v^f = 0.195 \times 10^{-18}$) [140], e Lp é o número de pontos de rede no material, que pode ser obtido usando a equação 3.20

$$Lp = \frac{mN_A}{\mu} \quad (3.21)$$

Onde m representa a massa amostra do material em estudo, N_A é a constante de Avogadro e μ é o peso atômico do cobre (63,55 g/mol).

Dessa forma, a técnica de DSC se mostra uma importante ferramenta para a avaliação das alterações microestruturais que ocorrem nos materiais durante a deformação por ECA. Ainda mais, os resultados de DSC, aliados com os resultados de DRX auxiliam significativamente no entendimento de tais alterações microestruturais. Tais resultados podem ainda ser potencializados, e de fato confirmados, por análises de microscopia que permitam a observação de defeitos e heterogeneidades microestruturais geradas durante o processamento por ECA. Nesse sentido, a técnica de difração de elétrons retroespalhados será o tema abordado no tópico seguinte.

2.6.3 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A difração de elétrons retroespalhados (do inglês “*Electron Backscatter diffraction*” – EBSD) é uma técnica utilizada para se obter dados microestruturais do material em análise em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A técnica de EBSD pode ser utilizada para medição de mesotextura, quantificação de microestrutura, caracterização de contornos de grão de alto e baixo ângulos e determinação de fases [141-143].

Para a realização da análise de EBSD, a amostra deve possuir uma superfície extremamente plana e bem polida, e deve ser posicionada de forma

que o feixe de elétrons atinja a amostra com um ângulo rasante (aproximadamente 20°), de forma que o porta amostra deve ser inclinado à aproximadamente 70° , conforme mostrado na Figura 2.42 [141, 142].

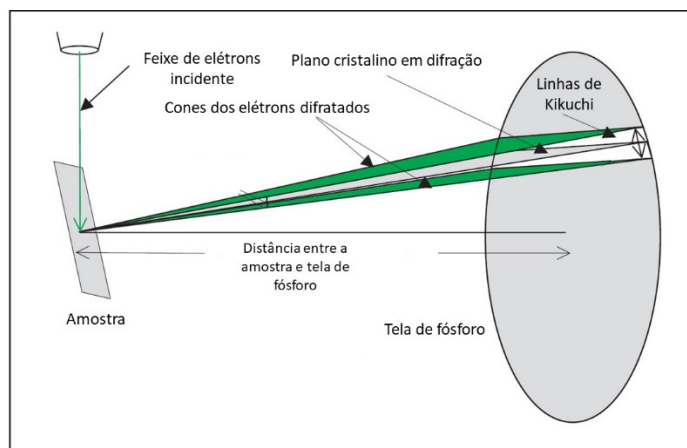


Figura 2.42 - Ilustração esquemática da obtenção do padrão de difração de linhas de Kikuchi. Adaptado de [141].

Quando o feixe de elétrons primário interage com a estrutura cristalina da amostra, os elétrons retroespalhados, com baixa perda de energia, resultantes dessa interação, saem da amostra formando um conjunto de cones emparelhados, que correspondem a cada plano de difração. Tais cones atingem uma tela de fósforo, situada em uma curta distância a amostra em análise, gerando assim o padrão de difração dos elétrons, conhecido como padrão de linhas de Kikuchi. Tal padrão é característico da estrutura cristalina e orientação da região da amostra do qual foi gerado. A tela de fósforo converte os elétrons retroespalhados em luz, que por sua vez é detectada por uma câmara CCD (do inglês, "*Charge Coupled Device*" - CCD) [141, 142].

Uma imagem de EBSD é formada a partir do padrão de difração das linhas de Kikuchi (Figura 2.43a). Para a indexação de um padrão de EBSD, a localização das linhas de Kikuchi mais intensas é realizada por meio de uma operação conhecida como transformada de Hough, sendo que os pontos mostrados na Figura 2.43b correspondem à localização das linhas de Kikuchi mais intensas (Figura 2.43c). Após essa operação, uma linha correspondendo à cada ponto na transformada de Hough é sobreposta à imagem original do padrão

de difração de Kikuchi (Figura 2.43a), na qual as linhas e pontos são, então, indexados e mostram uma determinada relação para cada ponto ou conjunto de pontos (Figura 2.43e). Realizando a mesma operação para um conjunto suficiente de pontos em uma imagem, é possível construir um padrão de características microestruturais da imagem como um todo [141, 142].

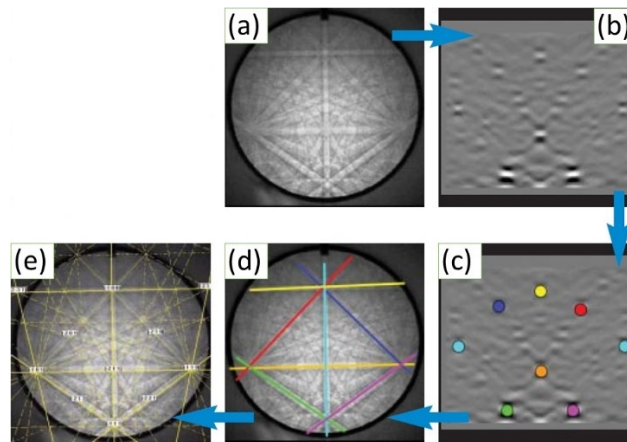


Figura 2.43 - Indexação do padrão de difração de linhas de Kikuchi por meio da transformada de Hough (a) padrão de difração original, (b) padrão da transformada de Hough, (c) pontos indexados na imagem após a transformada de Hough, (d) linhas de Kikuchi correspondentes aos pontos encontrados na transformada de Hough e (e) padrão de difração indexado. Adaptado de [144].

O centro das linhas de Kikuchi correspondem à intersecção dos planos cristalinos em difração, de forma que cada linha de Kikuchi pode ser indexada pelos índices de Miller de cada plano difratado. Dessa forma, o padrão de difração de linhas de Kikuchi pode ser utilizado para obter informações sobre a orientação cristalográfica, distribuição de tamanho de grão e subgrão, identificar diferentes materiais e diferentes fases em um material [141]. Como exemplo da importância da análise de EBSD, pode-se citar a identificação de fases de mesma composição e com estrutura cristalinas diferentes, tais como o TiO_2 , que possui 3 estruturas cristalinas distintas, e a diferenciação da austenita (FCC) na ferrita (CCC), onde ambas possuem a mesma composição química [142].

No contexto das rotas de deformação pro DPS, a técnica de EBSD se mostra extremamente importante, pois possibilita a visualização da

microestrutura extremamente refinada em uma região grande o suficiente para ser representativa da amostra. Tal visualização se faz impraticável por microscopia óptica devido ao limite de resolução de tal técnica (0,4-0,7 μm), o que impossibilita visualização de microestruturas muito refinadas. Já o uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a visualização de apenas uma região específica de poucos nanômetros, sendo por vezes não representativa da amostra como um todo.

Como exemplo das aplicações da técnica de EBSD em materiais severamente deformados, Mishnev e colaboradores [113] processaram uma liga CuCrZr por ECA a 400°C, até uma deformação equivalente de 12. O processamento resultou na formação de uma microestrutura ultrafina, com tamanho de grão final 0,6 μm e fração de CBA aproximadamente de 40%. Tais resultados foram obtidos por meio da análise de EBDS, ilustrada na Figura 2.44.

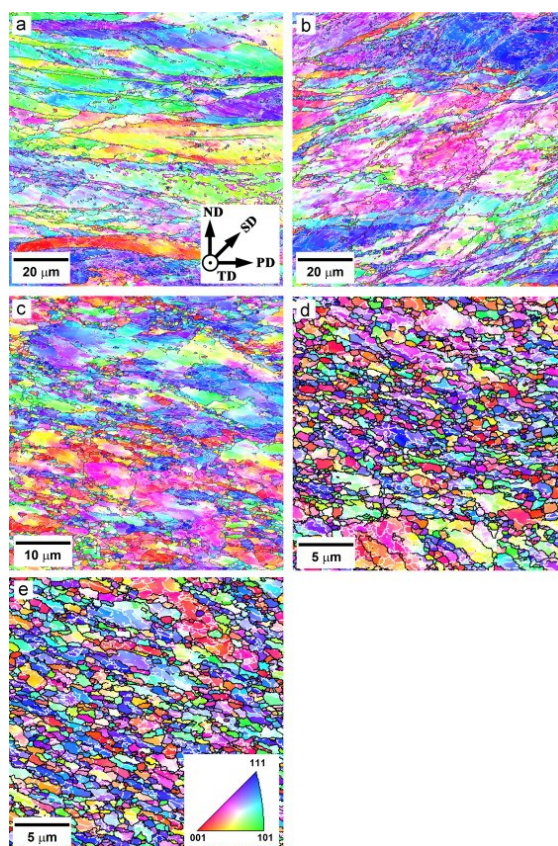


Figura 2.44 - Microestrutura após processamento de uma liga CuCrZr após 1(a), 2(b), 4(c), 8(d) e 12(e) passes em ECA a 400°C. As linhas brancas e pretas indicam contornos de baixo e alto ângulo, respectivamente. ND= direção normal, SD= direção de cisalhamento, PD= direção de processamento, TD= direção transversal. Adaptado de [113].

No estudo trabalho realizado por Souza Filho e colaboradores [145] é possível identificar um outro exemplo do uso da técnica de EBSD para caracterização de materiais. Os autores realizaram a identificação de diferentes fases em um aço inox austenítico AISI 201, formadas durante a laminação. A Figura 2.45 mostra a identificação das diferentes fases, γ – austenita (CFC), α -martensita (CCC) e ε -martensita (HCP), todas as fases sendo constituídas predominantemente por ferro.

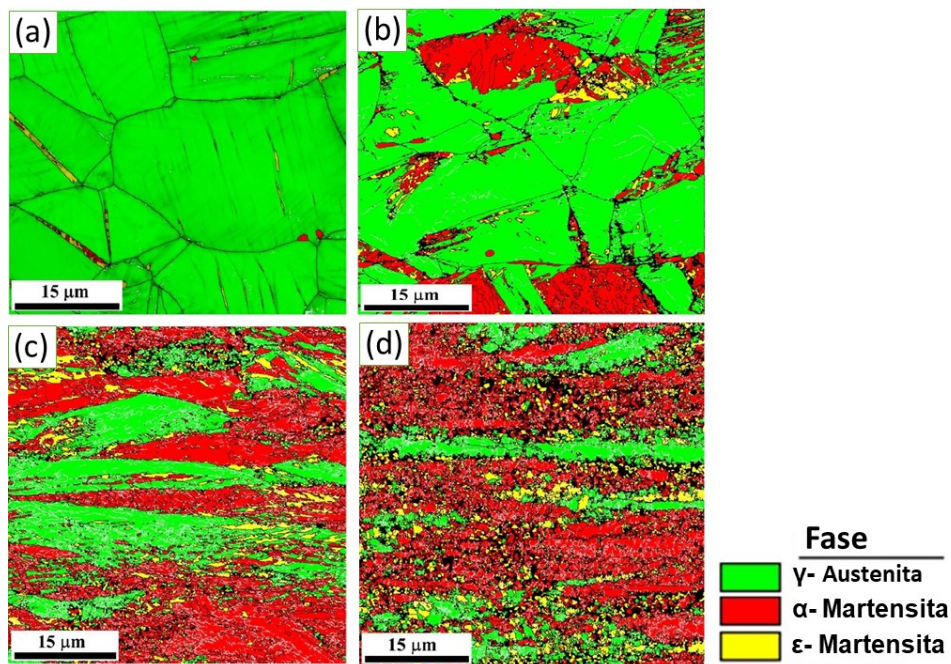


Figura 2.45 - Figuras de polo invertidas mostrando a evolução microestrutural de um Aço Inox AISI 201 laminado a frio com (a) 0,11, (b) 0,22, (c) 0,51 (d) 0,92. Adaptado de [145].

A técnica de EBSD se mostra bastante útil no estudo dos materiais deformados por DPS, uma vez que permite a observação, em uma área relativamente grande, de heterogeneidades de deformação. Além do mais, devido à microestrutura produzida por DPS ser ultrafina, a técnica de EBSD se destaca com uma das poucas técnicas viáveis para análise de microestrutura [146].

Nesse sentido, a análise por EBSD é particularmente adequada, uma vez que informações úteis podem ser obtidas a partir da detecção de regiões com diferentes frações CAA e CBA. Nesse sentido, vale salientar que a detecção de desorientações muito baixas também é importante para a análise da

uniformidade do refino microestrutural durante a deformação plástica. Dessa forma, a técnica EBSD oferece a vantagem de fornecer dados de orientação coletados em áreas relativamente grandes. Além do mais, devido a área de varredura ser relativamente grande, a análises de EBSD também pode fornecer resultados complementares à análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão [146, 147].

A difração de elétron retroespalhados (EBSD) é sensível aos efeitos coletivos de discordâncias, que se acumulam na microestrutura durante a deformação. Tais discordâncias podem ser separadas em duas categorias: aquelas que são denominados discordâncias geometricamente necessárias, e que dão origem à curvatura no reticulado cristalino; e as discordâncias que são armazenados estatisticamente e que não resultam na rotação do reticulado [146].

A técnica de EBSD também é extremamente útil para o estudo em materiais recristalizados, como por exemplo na determinação dos índices GOS (do inglês – “*Grain orientation spread*”), que é uma medida de orientação média entre contornos. O índice GOS é dado pelo desvio médio na orientação entre cada ponto em um grão e a orientação média do grão [148] e pode ser calculado determinando a desorientação média entre cada ponto do grão com todos os outros pontos do mesmo grão [149]. De acordo com Bonasso et al. [150] o índice GOS pode é dado conforme a equação 3.21:

$$GOS(i) = \frac{1}{J(i)} \sum_j \omega_{ij} \quad (3.22)$$

Onde $J(i)$ é o número de pixels no grão i , ω_{ij} é o ângulo de desorientação entre a orientação do pixel j e a orientação média do grão i . Nesse sentido O índice GOS é útil do estudo de materiais recristalizado, uma vez que materiais deformados possuem grãos distorcidos, que resulta em um alto valor do índice GOS. Por outro lado, grãos recristalizados são livres de deformação, possuindo um baixo valor de índice GOS [150, 151]. A título de exemplo, a Figura 2.46 mostra o mapa de distribuição GOS de uma liga de alumínio (AA6063) submetida

à deformação por cisalhamento e posterior tratamento térmico de envelhecimento. A Figura 2.46a, mostra o material antes da deformação, no qual a maioria dos grãos aparecem na cor azul (isentos de deformação), com baixo índice GOS. Já a Figura 2.46b mostra o material deformado, com uma distribuição de índice GOS entre os grãos.

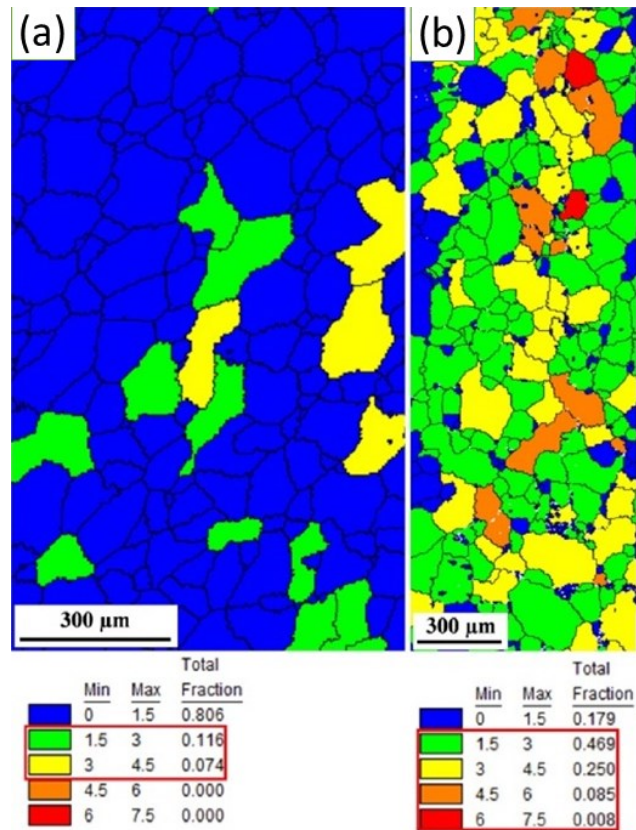


Figura 2.46 - Distribuição GOS de uma amostra de liga de alumínio (AA6063) (a) antes e (b) após deformação por cisalhamento [152].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

Os materiais utilizados no presente trabalho foram uma liga de cobre comercialmente pura (> 99% Cu) e uma liga do sistema Cobre-Cromo-Zircônio (Cu-0,8Cr-0,07Zr). Doravante, o termo CuCrZr será utilizado para designar especificamente a liga com composição utilizada nesse trabalho. A liga CuCrZr foi adquirida junto à empresa Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda, que forneceu a análise química elementar do material com o certificado de qualidade conforme norma ISO 9001. A composição química das duas ligas foi aferida utilizando as técnicas de Espectrometria de Emissão Óptica por Centelhamento (S-OES), para o cobre puro, e Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), para a liga CuCrZr. Tais análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CDDM) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa – UFSCar). As composições das ligas de cobre puro e CuCrZr estão especificadas na Tabela 3.1 e Tabela 3.2, respectivamente. Doravante, exceto se mencionado o contrário, todos os equipamentos utilizados no trabalho estão instalados no DEMa - UFSCar.

Tabela 3.1 - Composição química do cobre comercialmente puro (% em peso).

Cu	Zn	Al	Pb	Si	Fe	Mg
Balanço	0,041	0,016	0,014	<0,01	<0,01	<0,05

Tabela 3.2 - Composição química da liga comercial CuCrZr em % em peso.

Cu	Cr	Zr	Zn	Si	Fe	Al
Balanço	0,77	0,071	0,03	<0,05	<0,05	<0,05

O material inicial foi recebido em forma de barras cilíndricas laminadas a quente. As amostras foram cortadas, acompanhando a direção de laminação,

com 70 mm de comprimento e usinadas até um diâmetro de 9,8 mm, conforme mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Amostras para processamento em ECA.

3.2 Procedimento experimental

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam um resumo das atividades que foram realizadas no presente trabalho. A primeira etapa, resumida na Figura 3.2, teve como objetivo caracterizar os materiais após recozimento e solubilização, para o cobre puro e para a liga CuCrZr, respectivamente. Além disso, buscou-se conhecer o comportamento mecânico a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos materiais utilizados, por meio de ensaios de compressão, visando definir a temperatura mínima para o processamento em ECA.

Para um maior entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a deformação em temperaturas criogênicas, também foram realizados ensaios *in situ*, para a liga CuCrZr como uma forma de minimizar a perda de informações microestruturais importantes, durante a deformação plástica em temperaturas criogênicas, utilizando a estação experimental XTMS (*X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation*).

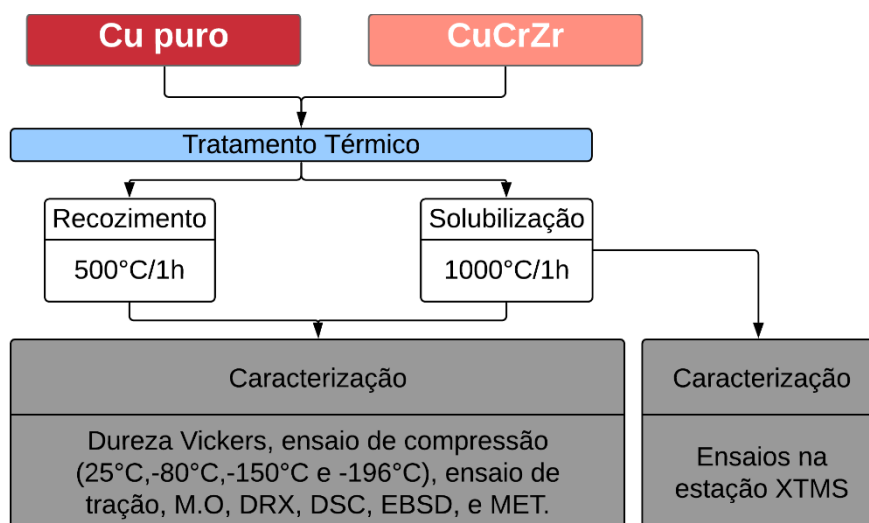


Figura 3.2 - Fluxograma com as atividades da primeira etapa do trabalho. (M.O - Microscopia óptica, DRX - Difração de raios X, DSC - Calorimetria diferencial de varredura, EBSD - Difração de elétrons retroespalhados, MEV - Microscopia eletrônica de varredura, MET - Microscopia eletrônica de transmissão).

Na segunda etapa do trabalho, resumida na Figura 3.3, foi realizada a ECA em temperatura ambiente e criogênica, tanto no cobre puro quanto para a liga CuCrZr.

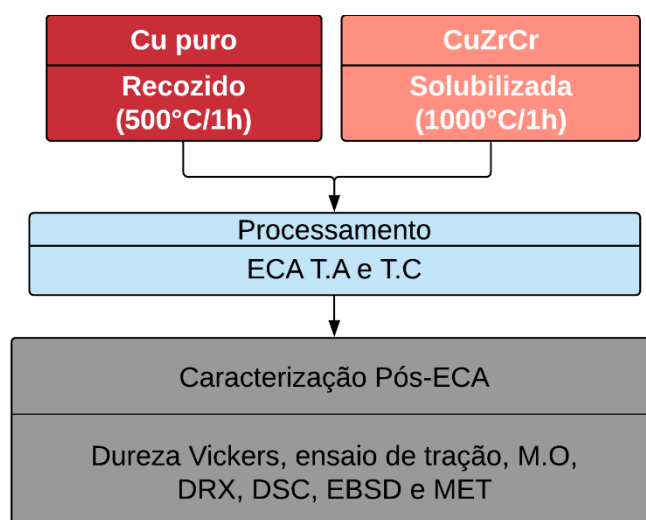


Figura 3.3 - Fluxograma com as atividades da segunda etapa do trabalho.

Na terceira etapa do trabalho foi feito um acompanhamento das alterações microestruturais que ocorreram após a etapa de processamento. A Figura 3.4 resume as atividades realizadas na terceira etapa do trabalho. Tal acompanhamento foi realizado para as amostras armazenadas em temperatura ambiente e também nas amostras submetidas a tratamento térmico com um intervalo de tempo/temperaturas diferentes. A ideia principal foi fazer um comparativo das alterações sofridas pelo cobre puro e pela liga CuCrZr, identificando os efeitos dos precipitados em retardar a recuperação/recristalização da liga CuCrZr. As técnicas de caracterização e preparação de amostras, empregadas em todas as etapas do presente projeto de pesquisa, estão descritas em seções posteriores seguir.

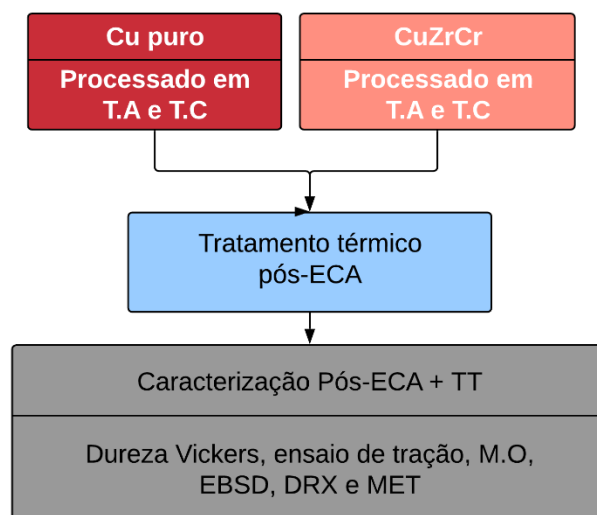


Figura 3.4 - Fluxograma com as atividades da terceira etapa do trabalho

3.3 Tratamentos térmicos

3.3.1 Recozimento e solubilização

Após a usinagem descrita no item 3.1, as amostras de cobre puro foram submetidas a um tratamento de recozimento, a 500 °C durante 1 h, e posteriormente resfriadas ao ar. O intuito do tratamento de recozimento foi homogeneizar a microestrutura e minimizar os efeitos oriundos da rota de processamento prévia [7]. Os parâmetros de tempo e temperatura foram

escolhidos com base na literatura consultada [3, 153] e em trabalhos publicados previamente [84].

Por sua vez, as amostras da liga CuCrZr foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização, a 1000 °C durante 1 h, com posterior têmpera em água. O intuito do tratamento térmico de solubilização foi dissolver precipitados solúveis e redistribuir os átomos de soluto, levando à formação de uma solução sólida monofásica. A etapa de têmpera foi necessária para prevenir qualquer processo de difusão e assim obter uma solução sólida supersaturada [7]. Os parâmetros de tempo e temperatura foram escolhidos com base na literatura consultada [10, 112, 116, 154, 155].

3.3.2 Tratamento térmico de precipitação

Visando encontrar o pico máximo de dureza, os tratamentos térmicos de precipitação (ou envelhecimentos) foram realizados em três temperaturas diferentes (450 °C, 500 °C e 550 °C) e em cinco intervalos de tempo distintos (0,5; 1h; 1,5h; 2h e 2,5h). Os parâmetros de tempo e temperatura foram escolhidos com base na literatura consultada [10, 112, 116, 154, 155] e em resultados obtidos com análises de DSC, realizadas na primeira etapa do trabalho (Figura 3.2). O tratamento térmico de envelhecimento teve como objetivo a formação de precipitados finamente dispersos, ricos em Cr, com o intuito de aumentar a resistência da liga CuCrZr. Posteriormente aos processamentos por ECA, que serão descritos no subitem a seguir, também serão realizados tratamentos térmicos de envelhecimento com o objetivo de estabilizar a microestrutura após o processamento criogênico.

3.4 Processamento por ECA

Para o processamento em temperatura ambiente, as amostras foram submetidas a até 10 passes em ECA. O processamento ECA foi realizado em uma matriz desenvolvida pelo grupo de pesquisa sobre Efeitos da Deformação Plástica Severa em Metais, do DEMa - UFSCar.

A matriz utilizada foi confeccionada em aço H13 (aço ferramenta para trabalhos a quente), possuindo canais circulares de 10 mm de diâmetro, um

ângulo de interseção entre os canais, Φ , de 120° e o ângulo de curvatura, Ψ , de 22° , conforme mostrado na Figura 3.5. Com essa configuração, se obtém um grau de deformação equivalente (ϵ_{eq}) igual a 0,64 por passe, estimada pela equação de Iwahashi [61].

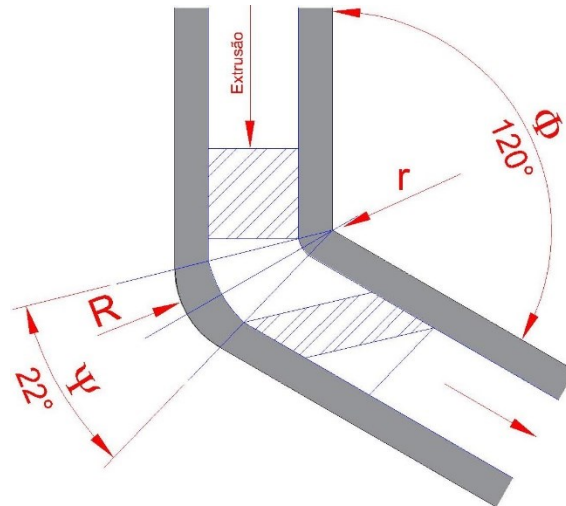


Figura 3.5 - Geometria da seção transversal da matriz de ECA utilizada.

A rota de processamento utilizada foi a rota B_c, devido à maior capacidade de homogeneização da microestrutura. O processo de extrusão foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Kratos. Durante o processamento, os parâmetros foram controlados pelo software TRC, sendo que a carga foi mantida sempre abaixo de 5000 kgf e a velocidade de deslocamento do punção próxima de 30 mm/min. Para diminuir ainda mais o efeito do atrito durante o processo, as amostras e o punção foram lubrificadas com graxa a base de bissulfeto de molibdênio (MoS₂).

Para a realização da ECA em temperatura criogênica, os parâmetros de processamento e configuração de montagem em temperaturas criogênicas foram definidos com base nos resultados preliminares obtidos em temperatura ambiente, bem como nos ensaios de compressão em temperatura criogênica.

O processamento da ECA em temperatura criogênica foi realizado em uma câmara de controle de temperatura, apresentada na Figura 3.6a a qual foi resfriada e mantida em temperatura constante de $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Tanto as amostras para processamento quanto a matriz foram resfriadas até 80°C , até a estabilização de tal temperatura. Um termopar do tipo K foi inserido dentro da

matriz, em um canal adjacente ao ponto de mudança de direção de extrusão da amostra, com o intuito de medir a temperatura durante o processamento, conforme mostrado na Figura 3.6b. Vale salientar que a temperatura da matriz e nas adjacências da amostra foram mantidas constantes a -80°C durante todo processamento. Após cada passe, as amostras foram armazenadas em nitrogênio líquido para prevenir a ocorrência da recuperação após o processamento.

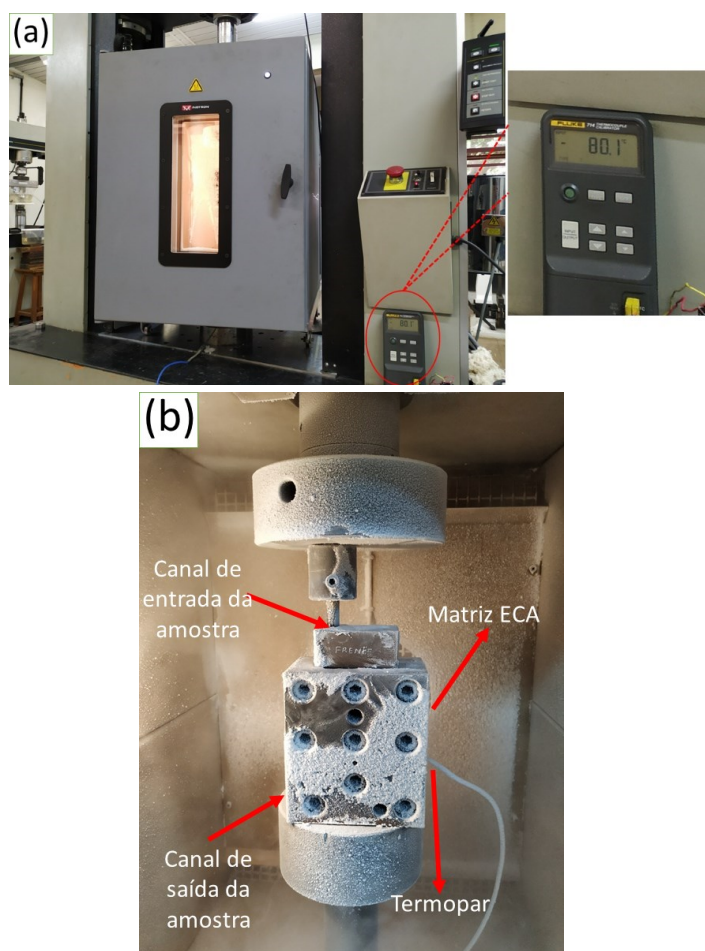


Figura 3.6 - (a) Câmara criogênica utilizada no processamento por ECA em temperatura criogênica, (b) *set-up* experimental mostrando a inserção do termopar na matriz.

3.5 Análise microestrutural

As técnicas de análises microestrutural descritas abaixo tiveram como objetivo a caracterização do material antes e após processamento em ECA, em ambas as temperaturas e o acompanhamento das alterações microestruturais

das amostras armazenadas em temperatura ambiente e das amostras submetidas a tratamento térmico pós-ECA.

As amostras de cobre puro e da liga CuCrZr, submetidas aos tratamentos térmicos descritos na Figura 3.3, e processadas por 1X, 5X e 10X passes em ECA, foram submetidas à análise microestrutural, realizada no plano Y de cada amostra. A Figura 3.7 ilustra esquematicamente o plano Y, do qual foram removidas amostras para todas as análises microestruturais.

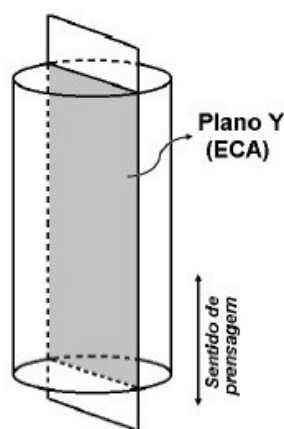


Figura 3.7 - Representação esquemática indicando o plano Y em que foi realizada a caracterização microestrutural.

Primeiramente, as amostras foram analisadas utilizando Microscopia Óptica (MO) e difração de raios X (DRX). Para a análise de MO, as amostras, além de cortadas no plano Y, foram embutidas em resina poliéster e lixadas com lixas a base de carvão de silício com granulometria na faixa 320-2000 #mesh. Após isso, as amostras foram submetidas ao polimento mecânico, utilizando suspensões diamantadas a base d'água, com os seguintes tamanhos de diamante: 3, 1 e 0,25 μm , seguido de polimento final em politriz vibratória com sílica coloidal de 0,01 μm .

Com o objetivo de revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas quimicamente utilizando um reagente composto por 5 g de FeCl_3 , 13 mL de HCl e 60 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [156]. As imagens foram obtidas em um microscópio Olympus BX41M. A microscopia óptica também foi utilizada para auxiliar nas

medidas de tamanho de grão, quando possível, conforme descrito na norma ASTM E112 [157].

A técnica de DRX foi utilizada com o objetivo de obter valores de densidade de discordâncias e de densidade de falha de empilhamento das amostras processadas em ECA, bem como o acompanhamento da evolução da densidade de discordâncias ao longo do tempo. As amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício com granulometria na faixa 320-2000 #mesh. Posteriormente, as amostras foram polidas utilizando suspensões diamantadas a base d'água, com os seguintes tamanhos de diamante: 3 e 1 μm . Após isso, foi realizado um polimento químico para alívio das tensões superficiais introduzidas pelos processos mecânicos de lixamento e polimento. O polimento químico consistiu da utilização de uma solução composta de 20mL de ácido nítrico (HNO_3) 25 mL de etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 55 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) [156], em uma faixa de temperatura de 55-80 $^\circ\text{C}$, com auxílio de agitação magnética, na qual as amostras foram submergidas por cerca de 40-60 segundos.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Bruker D8 Advance Eco, com radiação aplicada $\text{CuK}\alpha$ de 1,54 \AA , com o intervalo de varredura 2θ 40-120 $^\circ$, *step* de 0,02 $^\circ$ e tempo por *step* de 0,20s. Tais análises tiveram como objetivo obter valores de densidade de discordâncias, tamanho de cristalito e densidade de falhas de empilhamento, pelo método Williamson-Hall modificado (W-H) [127, 130, 158, 159].

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas quando da dificuldade da observação, em M.O, das microestruturas muito severamente deformadas. Concomitantemente à análise de MEV, também foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (do inglês Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS) para auxiliar na identificação de partículas de segunda fase e precipitados na liga CuCrZr. Para análises via MEV as amostras foram preparadas com o mesmo procedimento descrito previamente para as análises de MO. O equipamento foi o microscópio PHILIPS FEG XL30.

Foram realizadas análises de EBSD com o intuito de medição de tamanho de grão e acompanhamento da quantidade de contornos de subgrão, ao longo do tempo, das amostras após ECA em temperatura ambiente e criogênica. As análises de EBSD foram realizadas um microscópio com filamento do tipo FEG (do inglês, "Field Emission Gun") da marca TESCAN, modelo MIRA 3, equipado com detector de EBSD da Oxford Instruments que está instalado na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), com tensão de operação igual a 15 kV. Os dados foram coletados e analisados no software AZtechHKL. A distância entre um ponto e outro da varredura ("*step size*") variou de 0,2 a 0,25 μm . As amostras para análise de EBSD foram submetidas ao procedimento de polimento eletrolítico utilizando solução composta de 100 mL de HNO_3 e 300 mL de CH_3OH , para o polimento da liga CuCrZr, e 250 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 250 mL de H_3PO_4 e 500 mL de H_2O , para o polimento do cobre puro. As soluções foram resfriadas para temperaturas abaixo de 10°C . O tempo de polimento foi de cerca de 20 s, utilizando tensão de 25 V, que resultou em uma densidade de corrente de 1 a $2,0 \text{ A/cm}^2$ durante o polimento eletrolítico.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas para identificação dos precipitados formados após a etapa de tratamento térmico de envelhecimento, na liga CuCrZr, bem como sua relação cristalográfica com a matriz de cobre através da técnica de difração de elétrons em área selecionada (SAED, do inglês "*Selected Area Electron Diffraction*"). A MET também foi utilizada para acompanhamento da configuração do arranjo de discordâncias no interior dos grãos dos materiais processados, bem como a alteração dessa configuração ao longo do tempo. O equipamento utilizado foi um microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM.

Análises de DSC foram realizadas para auxílio de identificação do intervalo de temperatura em que ocorre a precipitação para a liga CuCrZr. O equipamento utilizado foi um DSC da marca NETZSCH modelo 404F1 Pegasus. As análises foram realizadas no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), com intervalo de temperatura de 25°C - 600°C . Além disso, também foram realizadas análises de DSC para avaliação da energia de deformação armazenada com o processamento, bem como a alteração dessa energia ao longo do tempo.

3.6 Caracterização Mecânica

3.6.1 Caracterização realizada na estação XTMS

A estação XTMS está instalada no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), na linha XRD1 do anel síncrotron e é composta por um simulador termomecânico Gleeble 3S50® (Figura 3.8), e um sistema de aquisição e instrumentação desenvolvido pelas equipes do LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM), LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – CNPEM) e pela Dynamic Systems Inc. (DSI). Vale salientar que todo o conjunto, inclusive o simulador termomecânico, foi desenvolvido exclusivamente para operação no anel síncrotron.

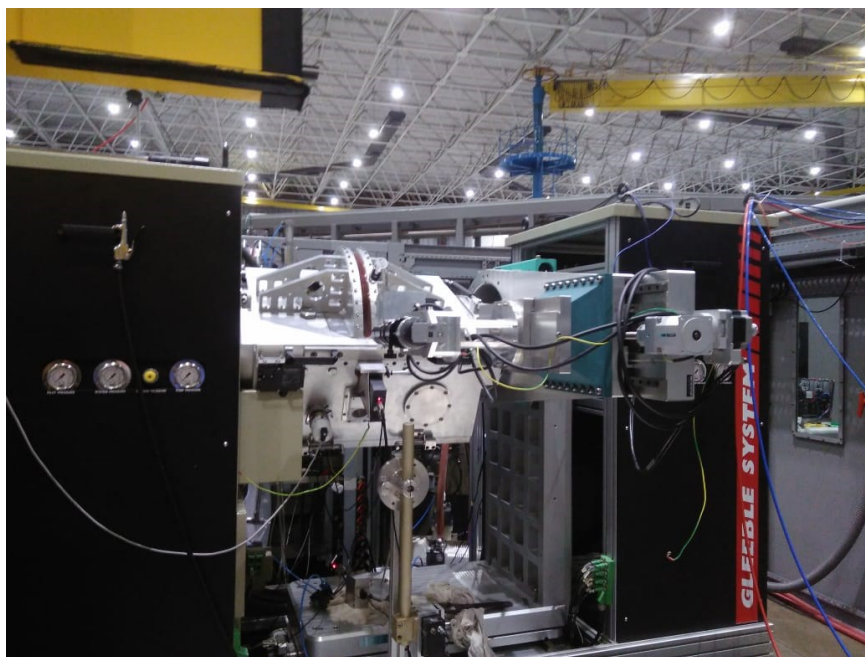


Figura 3.8 - Simulador termomecânico Gleeble 3S50® da linha XTMS.

Adaptado para realização de ensaios criogênicos, o simulador termomecânico da linha XTMS contempla um sistema de resfriamento com nitrogênio líquido, e experimentos em temperaturas menores do que -100 °C são realizados facilmente. No presente trabalho, os valores de temperatura alcançados no resfriamento foram de aproximadamente -150 °C e se mantiveram estáveis durante todo o teste pela aspersão de nitrogênio líquido nos corpos de

prova. Termopares do tipo K foram fixados nas amostras, tendo uma resolução de aproximadamente 0,2 °C [160].

O anel síncrotron é composto por um anel de armazenamento com capacidade de 1,37 GeV, com capacidade de injeção de corrente da faixa de 250 mA. A linha XTMS possui um duplo monocromador de silício (111) e, para a realização dos ensaios, a amostra foi posicionada dentro do simulador termomecânico, que por sua vez fica a 17 metros do segundo cristal monocromador. Na posição da amostra, o tamanho (diâmetro) do raio incidente tem uma largura máxima média de 3,6 mm horizontalmente e de 1,2 mm verticalmente [160].

Os detectores ficam posicionados de 360 a 600 mm da amostra, sendo dois sistemas de detectores de raios X: um deles contemplando dois detectores lineares Mythen 1K, e o segundo contempla o detector de área Rayonix SX165CCD 123. A radiação incidente na linha XTMS possui energia de 12 keV e comprimento de onda $\lambda = 1,0332 \text{ \AA}$. A taxa de deformação utilizada na Gleeble® foi de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [160].

Os padrões de difração foram coletados em um intervalo de tempo de 4 a 10 s, simultaneamente ao ensaio de tração, em um intervalo 2θ de 40° - 64°. Para obter os padrões de difração, foram usados dois detectores lineares Mythen, nos quais cada detector faz uma varredura em uma faixa de aproximadamente 10°, com um gap de 0,9° e uma resolução angular de 0,1°.

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram usinados seguindo a direção de laminação, de acordo com as dimensões mostradas na Figura 3.9. Neste trabalho, a configuração de DRX utilizada possuía uma geometria não convencional (com o feixe incidente fixo), o que é uma limitação intrínseca da configuração experimental. Assim, foi possível realizar uma análise semiquantitativa do alargamento da linha de planos simples (hkl), a fim de avaliar o endurecimento por deformação durante o ensaio de tração.

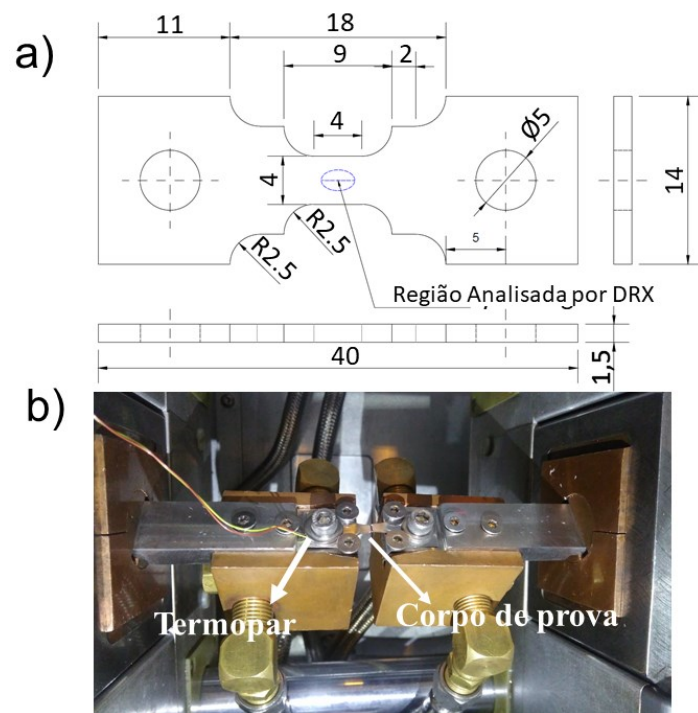


Figura 3.9 - (a) Ilustração das dimensões (e mm) dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração na estação XTMS e (b) detalhe da amostra dentro da câmara de teste de tração.

Com objetivo de analisar de forma mais detalhada o comportamento durante o encruamento do cobre puro e da liga CuCrZr, foi aplicado o modelo matemático de Kocks-Mecking (K-M) [161], que descreve o endurecimento por deformação (σ) em função da densidade média de discordâncias (ρ), partindo-se da relação de Taylor mostrada na equação 4.1:

$$\sigma = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (4.1)$$

Sendo α uma constante numérica e M o fator de Taylor. Assim, o aumento da tensão com o aumento da deformação plástica pode ser determinado pela evolução da densidade de discordâncias, que por sua vez resulta da competição entre seu aumento e sua aniquilação, devido à recuperação dinâmica. Portanto, a variação da densidade de discordâncias em função da deformação ($d\rho/d\varepsilon$) pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \frac{d\rho^+}{d\varepsilon} - \frac{d\rho^-}{d\varepsilon} \quad (4.2)$$

O primeiro termo à direita na equação 4.2 representa a acumulação de discordâncias, o qual pode ser reescrito em termos de taxa de armazenamento de discordâncias, expressa por $k_1\rho^{1/2}$, sendo k_1 uma constante proporcional ao livre caminho médio das discordâncias. O segundo termo representa a recuperação dinâmica, o qual pode ser reescrito em termos de taxa de recuperação, $k_2.\rho$, sendo k_2 um coeficiente adimensional de recuperação dinâmica, proporcional à média dos comprimentos de discordâncias aniquiladas durante a recuperação. Dessa forma, é possível descrever a evolução da densidade de discordâncias por estes dois termos. Substituindo o termo que descreve a evolução da densidade de discordâncias na equação 4.1, e combinando com a equação de Voce [161], obtém-se a equação 4.3:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \right) \quad (4.3)$$

Sendo $\theta_0 = (\alpha G b K_1)/2$ e $\sigma_s = (\alpha G b k_1/k_2)$. Assim é possível descrever a taxa de encruamento no modelo K-M conforme a equação 4.4:

$$\theta = \theta_0 - k' \sigma \quad (4.4)$$

Sendo K' um parâmetro descrito em função de θ_0 e σ_s . A representação gráfica do modelo de K-M é obtida a partir da curva de tensão X deformação verdadeira, e relaciona a taxa de encruamento ($\theta = d\sigma/d\varepsilon$) com a diferença de tensão ($\sigma - \sigma_y$), sendo σ_y a tensão de escoamento. De uma forma geral, esse tipo de representação apresenta uma região aproximadamente linear, a qual pode ser associada qualitativamente à recuperação dinâmica. Assim, a inclinação desta região ($d\theta/d\sigma$) é proporcional à taxa de recuperação dinâmica, ou seja, à velocidade com que ocorre a aniquilação de defeitos, principalmente de discordâncias, durante a deformação plástica. O intercepto dessa região com o

eixo das ordenadas (taxa de encruamento) fornece o valor de θ_0 , que corresponde à máxima taxa inicial de encruamento [161].

Durante o ensaio de tração, a superfície na qual ocorre a difração de raios X é afetada por mudanças nas dimensões da amostra, temperatura e quantidade de deformação, a posição e intensidade dos picos de difração foram corrigidos pelas Equações 4.5 e 4.6, respectivamente

$$\Delta 2\theta = \tan^{-1} \left\{ \left[\epsilon \cdot \left(\frac{t}{g} \right) \cdot \sin 2\theta_{obs} \right] / \sin \omega \right\} \quad (4.5)$$

$$I(2\theta) \approx (I_{obs} \cdot 2\theta_{obs}) e^{-\left\{ 1 + \left[\frac{\sin \omega}{\sin(2\theta + \omega)} \right] \right\}} \quad (4.6)$$

Onde, na equação 4.5 $\Delta(2\theta)$ é o ângulo de difração corrigido, $2\theta_{obs}$ é o ângulo de difração observado, t é a espessura da amostra, ω é o ângulo do feixe incidente, ϵ é a deformação da amostra e g é a distância da amostra entre o centro do detector e a região irradiada da amostra que fica no eixo do goniômetro.

Na equação 4.2, $I(2\theta)$ é a intensidade corrigida, $I_{obs}(2\theta)$ é a intensidade medida e θ é o ângulo de pico corrigido. O fator de temperatura não foi considerado devido ao fato da temperatura permanecer constante durante todo o teste [120, 162]. Após a obtenção dos padrões de difração, os fatores instrumentais foram deconvoluídos realizando o ajuste de Caglioti conforme detalhado em [126].

3.6.2 Caracterização realizada no DEMa-UFSCar

Medidas de dureza Vickers foram realizadas nas amostras nas condições como recebida, recozida/solubilizada e após cada passe em ECA, em temperatura ambiente e criogênica, com o intuito de avaliar a evolução da dureza durante o processamento. Uma vez realizado um passe, as amostras foram novamente lixadas e a dureza aferida. As medidas de dureza foram realizadas

no plano Y das amostras, conforme a norma ASTM E92-16. O equipamento utilizado foi um durômetro VEB modelo HPO250, utilizando uma carga de 5 kgf e tempo de 15 s. Medidas de dureza também foram realizadas ao longo do tempo nas amostras armazenadas em temperatura ambiente, visando ter uma indicação indireta da evolução microestrutural das amostras deformadas em ambas temperaturas.

Também foram realizadas medidas de dureza Vickers por microimpressão nas amostras submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento e nas amostras que foram submetidas ao ensaio de compressão, como forma de avaliar os efeitos da deformação plástica realizada em temperaturas criogênicas. As medidas foram feitas utilizando carga de 100 g por 15 s, em um durômetro Future Tech, modelo FM800, seguindo a ASTM E-384.

Ensaio de compressão uniaxial foram realizados para conhecimento do coeficiente de encruamento e estudos das curvas Kocks-Mecking das amostras ensaiadas em temperatura ambiente e em temperaturas criogênicas. As amostras cilíndricas com 6 mm de altura e 8 mm de diâmetro foram usadas nos ensaios de compressão uniaxial, realizados em uma máquina INSTRON-5500, com taxa de deformação inicial igual a $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Foram realizados ensaios de tração após processamento por ECA em temperatura ambiente e criogênica, como forma de avaliar o efeito da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas dos materiais utilizados. Os corpos de prova para o ensaio de tração possuíam tamanho reduzido e foram retirados da seção longitudinal das amostras processadas, conforme mostrado na Figura 3.10. Os ensaios foram realizados em uma máquina INSTRON-5500, conforme a ASTM E-8 [163], usando uma taxa de deformação inicial igual a $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Com os dados obtidos nos ensaios de tração realizados no DEMa-UFSCar também foi feita uma análise a partir do modelo matemático de K-M [161].

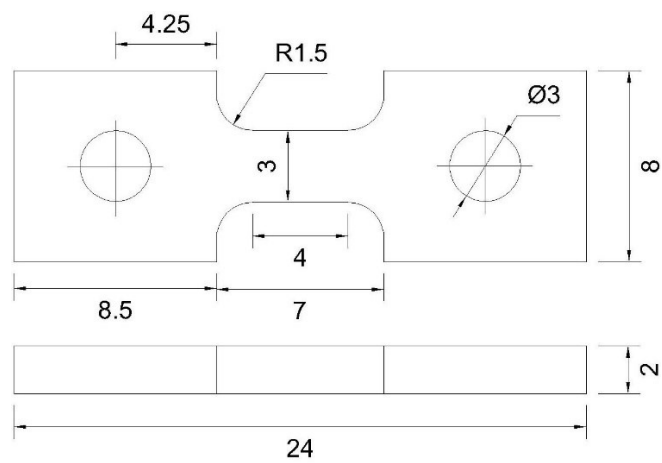


Figura 3.10 - Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de tração (Dimensões em milímetros).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização mecânica e microestrutural dos materiais de partida

A Figura 4.1 apresenta a microestrutura do cobre puro (Figura 4.1a) e da liga CuCrZr (Figura 4.1b), após o tratamento térmico de recozimento e solubilização, respectivamente. Doravante, para fins de posterior comparação com os materiais processados por ECA, o cobre puro e a liga CuCrZr, na condição recozida e solubilizada, respectivamente, serão denominados de 0X. Em ambas as figuras a microestrutura é composta por grãos equiaxiais e por algumas maclas de recozimento. O tamanho de grão para o cobre puro e para a liga CuCrZr foi de, aproximadamente, 17 e 50 μm , respectivamente. Além disso, ambas as microestruturas apresentam uma fração de contornos de alto ângulo (FCAA) acima de 90%.

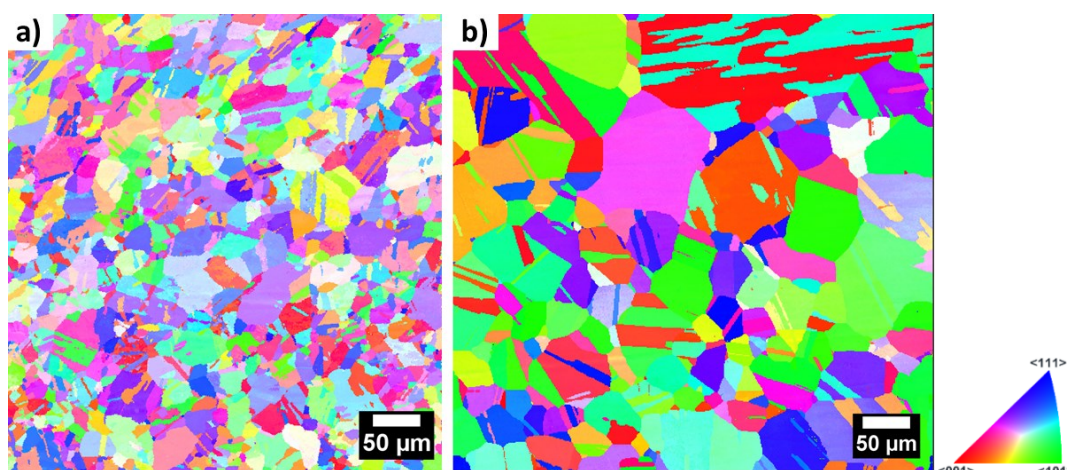


Figura 4.1 – Figura de polo Inversa m (FPI) mostrando a Microestrutura inicial do (a) Cu puro e (b) da liga CuCrZr.

A microestrutura da liga CuCrZr também foi observada via MET, no modo varredura (STEM, do inglês “*Scanning Transmission Electron Microscopy*”), conforme mostra a Figura 4.2. A Figura 4.2a apresenta uma imagem obtida em campo claro no modo STEM, na qual é possível identificar uma partícula grosseira rica em Cr, seu respectivo espectro EDS (Figura 4.2b) e o padrão de difração de elétrons de área selecionada (DAS) (Figura 4.2c), ambos retirados de toda a área apresentada. Assim, foi possível notar que a liga CuCrZr na condição 0X apresentou em sua microestrutura partículas insolúveis ricas em

Cr. Tais partículas são formadas devido à solubilidade limitada de Cr na matriz de Cu, e permaneceram insolúveis mesmo após o tratamento térmico de solubilização a 1000 °C [17].

A Figura 4.2d também apresenta a liga CuCrZr na condição 0X, mas em uma ampliação maior e suas respectivas análises EDS e DAS na Figura 4.2e e Figura 4.2f, respectivamente. A partir contraste de campo de deformação coerente em torno de precipitados finos da Figura 4.2d, pode-se observar zonas de Guinier-Preston (ZGP), na forma de pequenos agrupamentos de precipitados coerentes ricos em Cr, conforme detalhado no quadro no canto superior direito da imagem. Essas ZGP apresentam uma estrutura cúbica centrada na face (CFC) com parâmetro de rede estimada em $a = 0,367$ nm, o que está de acordo com a literatura [164]. Dessa forma, pode-se notar que a liga na condição 0X possui tanto partículas grosseiras quanto ZGP, ambos ricos em Cr.

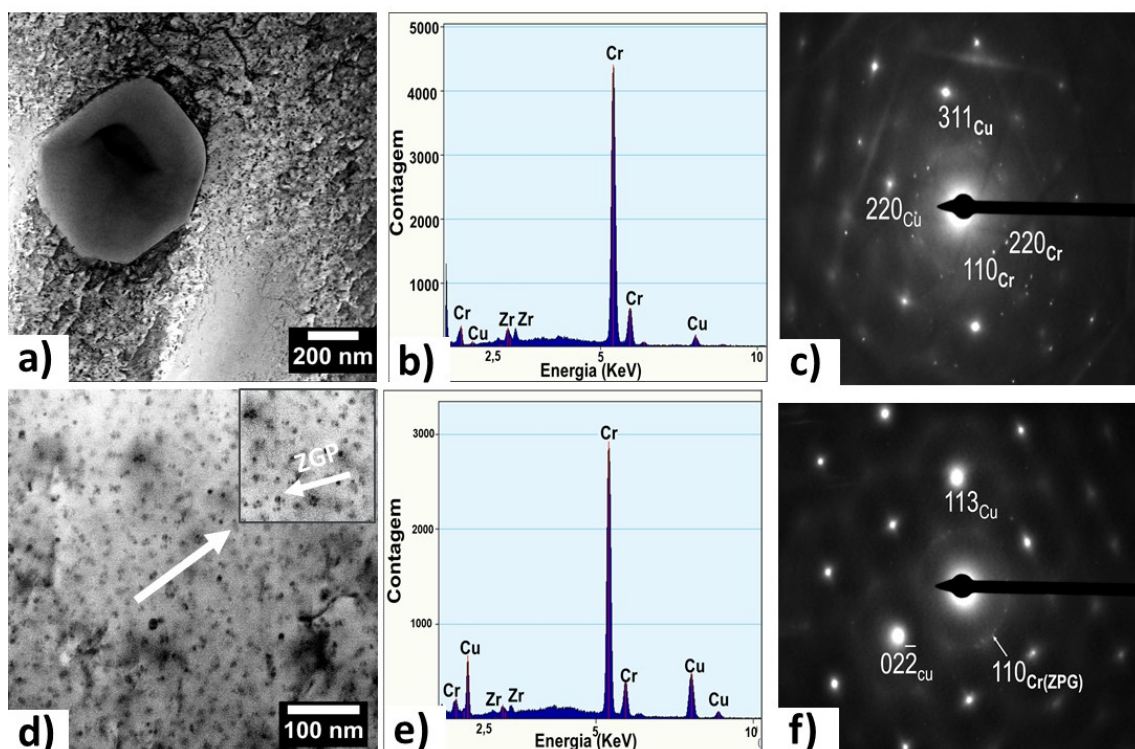


Figura 4.2 - (a) Imagem de campo claro no modo STEM, (b) respectivo espectro EDS e (c) padrão SAED da partícula grossa da liga CuCrZr na condição SOL. (d) Imagem de campo claro no modo STEM, (e) respectivo espectro EDS e (f) padrão SAED das zonas GP da liga CuCrZr na condição SOL.

A Figura 4.3 mostra o resultado da análise de DSC, para a liga CuCrZr na condição solubilizada. De acordo com a Figura 4.3, notam-se dois picos exotérmicos, aproximadamente a 460°C (pico 1) e a 574°C (pico 2). Os dois picos exotérmicos apresentados estão associados com a formação de precipitados durante o aquecimento. Como mostrado anteriormente, na liga CuCrZr os elementos Cr e Zr possuem baixa solubilidade na matriz de cobre e, de acordo com resultados reportados na literatura [116, 165, 166], durante o aquecimento dessas ligas ocorre a formação de aglomerados ricos em Cr (pico 1) e de intermetálicos Cu_3Zr (pico 2).

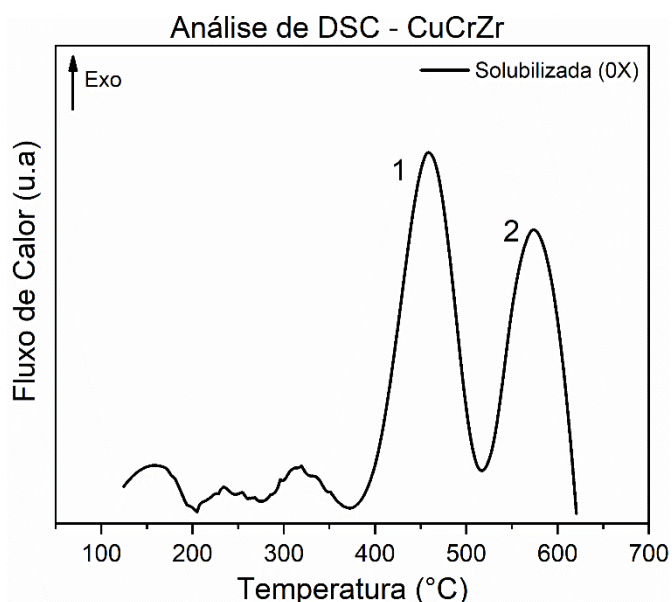


Figura 4.3 - Curva de DSC para a liga CuCrZr na condição solubilizada (0X).

Com base nos dados apresentados na Figura 4.3, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 450°C, 500°C e 550°C na liga CuCrZr na condição 0X, em intervalos de tempos e 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. A Figura 4.4 mostra a evolução dos valores de dureza para cada conjunto tempo/temperatura de tratamento térmico.

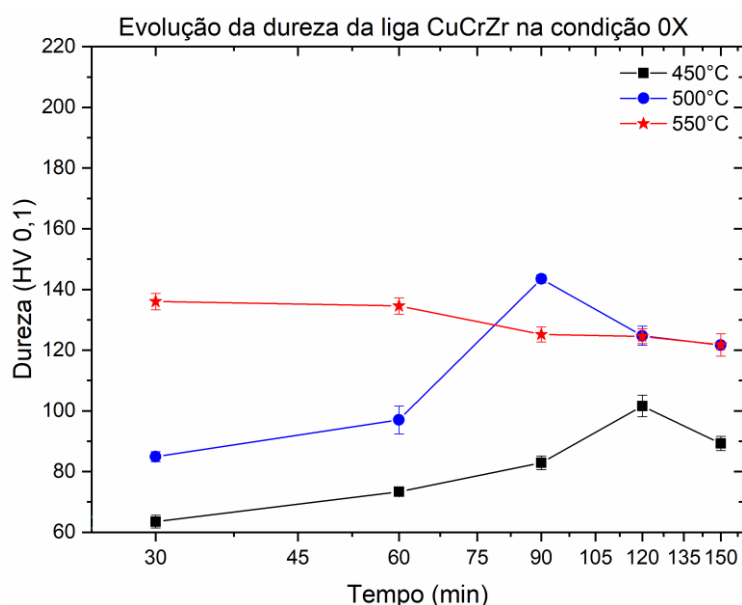


Figura 4.4 - Evolução da dureza da liga CuCrZr submetida ao tratamento térmico de envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas.

A dureza da liga CuCrZr na condição 0X foi de $63,2 \pm 1,2$ HV_{0,1}. De acordo com a Figura 4.4, ocorreu um aumento de dureza para todos os intervalos de tempo e temperaturas em que a liga foi envelhecida. Contudo, nas temperaturas de 450 °C e 500 °C, a liga CuCrZr atinge-se o pico de dureza em 120 minutos e 90 minutos de envelhecimento, respectivamente. O aumento de dureza para essas condições se deve ao endurecimento por precipitação, no qual os precipitados formados durante o envelhecimento atuam de forma a impedir o movimento de discordâncias [165]. Nesse ponto, os precipitados são pequenos e dispersos o suficiente, de modo que as discordâncias necessitam de uma tensão extra para cisalhar os precipitados coerentes e continuar o seu movimento [31].

Por outro lado, a queda dos valores de dureza para as temperaturas 450 °C e 500 °C, após 120 minutos e 90 minutos, respectivamente, se deve ao superenvelhecimento do material, em que os precipitados formados crescem e coalescem, de modo que se tornam obstáculos menos efetivos ao movimento de discordâncias. Nesse ponto, uma vez que os precipitados crescem e perdem a coerência com a matriz, os precipitados deixam de ser cisalháveis quando da interação com as discordâncias, fazendo com que as discordâncias os

transponham pelo mecanismo de Orowan [167], assim como ilustrado no item 3.2.3. Nesse sentido, a liga tratada a 550 °C, mesmo para o menor tempo de envelhecimento, já se mostra no patamar de superenvelhecimento, no qual a dureza cai a medida em que se aumenta o tempo de tratamento térmico.

Com base nos dados apresentados na Figura 4.3 e Figura 4.4, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento na liga CuCrZr na temperatura de 450 °C, durante 120 minutos (condição 450/120) e a 500 °C durante 90 minutos (condição 500/90). A Figura 4.5 mostra imagens de MEV e suas respectivas análises de mapeamento por EDS. A condição 0X (Figura 4.5a) apresenta várias partículas ricas em Cr de forma arredondada. Estas partículas são formadas devido à limitada solubilidade sólida de Cr na matriz de Cu e permaneceram insolúveis mesmo após o tratamento térmico de solubilização.

A liga CuCrZr nas condições de envelhecimento 450/120 (Figura 4.5b) e 500/90 (Figura 4.5c) também apresentou partículas grosseiras ricas em Cr, semelhantes a condição 0X. A Figura 4.5d mostra uma curva representativa da distribuição do tamanho de partícula para todas as condições e indica que a distribuição do tamanho de partícula permanece a mesma para todos as condições de tratamento térmico de envelhecimento, com um diâmetro médio de 550 ± 15 nm.

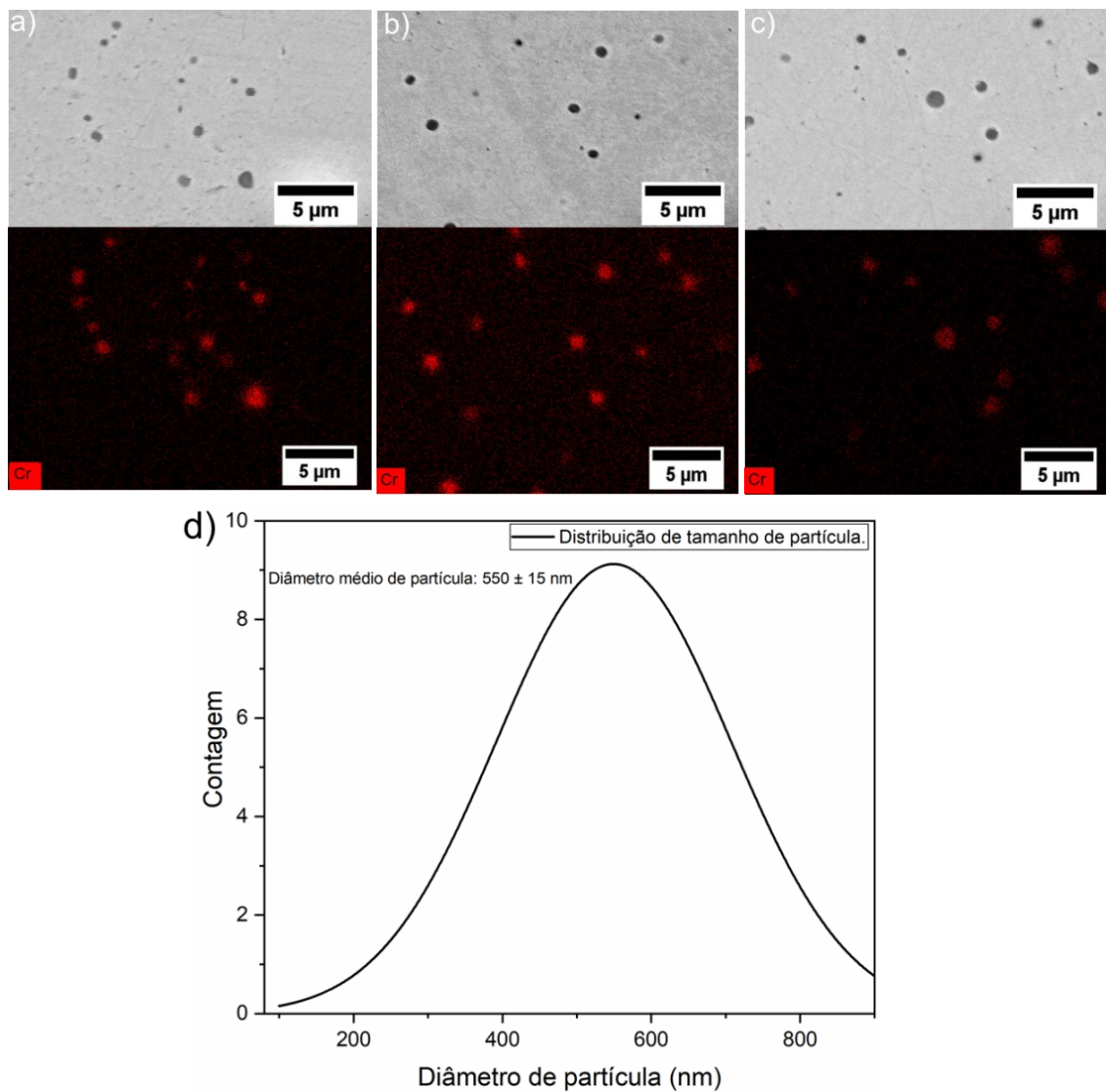


Figura 4.5 - Imagens de MEV e respectivos mapeamentos EDS para cromo da liga CuCrZr nas condições: (a) SOL; (b) 450/120; (c) 500/90; e (d) curva representativa da distribuição do tamanho de partícula para todas as condições.

As microestruturas da liga CuCrZr submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento também foram analisadas por MET. A Figura 4.6 mostra as imagens obtidas no modo STEM, bem como seus respectivos espectros de EDS e padrões DAS.

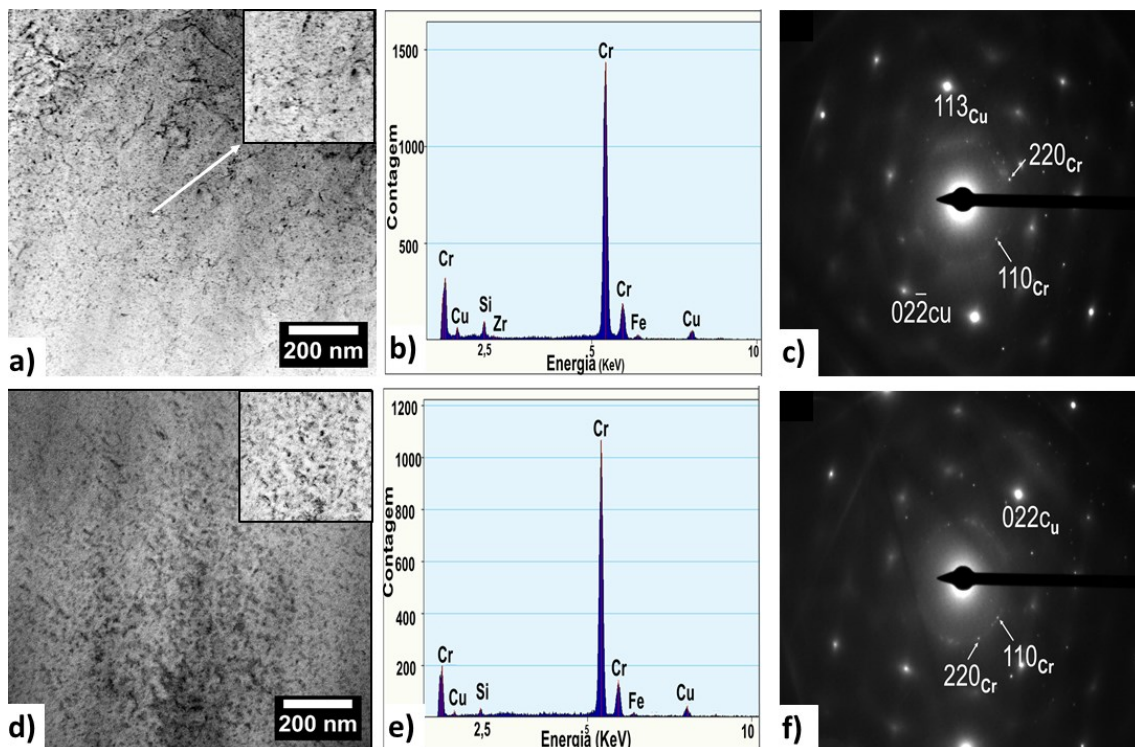


Figura 4.6 - (a) Imagem de campo claro no modo STEM, (b) respectivo espectro EDS e (c) padrão SAED da liga CuCrZr na condição 450/120. (d) Imagem de campo claro no modo STEM, (e) respectivo espectro EDS e (f) padrão SAED da liga CuCrZr na condição 500/90.

A Figura 4.6 mostra que, após o tratamento térmico de envelhecimento, nas condições 450/120 (Figura 4.6a) e 500/90 (Figura 4.6d), houve a formação de precipitados na matriz de cobre. As análises de EDS (Figura 4.6b e Figura 4.6e) e as análises de DAS (Figura 4.6c e Figura 4.6f), confirmam que tais precipitados são aglomerados ricos em Cr. Além disso, a Figura 4.6d mostra que os precipitados desenvolvidos na condição 500/90 são mais grosseiros do que os precipitados encontrados na condição 723/120.

A Figura 4.7 apresenta a distribuição do tamanho do precipitado a partir das imagens TEM nas condições 0X, 450/120 e 500/90. Na condição 0X, apenas as ZGP com um diâmetro médio de ~ 2 nm ou abaixo puderam ser observadas. Após o envelhecimento, a condição 500/90 apresentou tanto tamanho maior quanto uma maior fração de precipitados com diâmetro na faixa de 6-8 nm, em comparação com a condição 723/120, que por sua vez apresentou precipitados com diâmetro médio entre 3 nm e 5 nm.

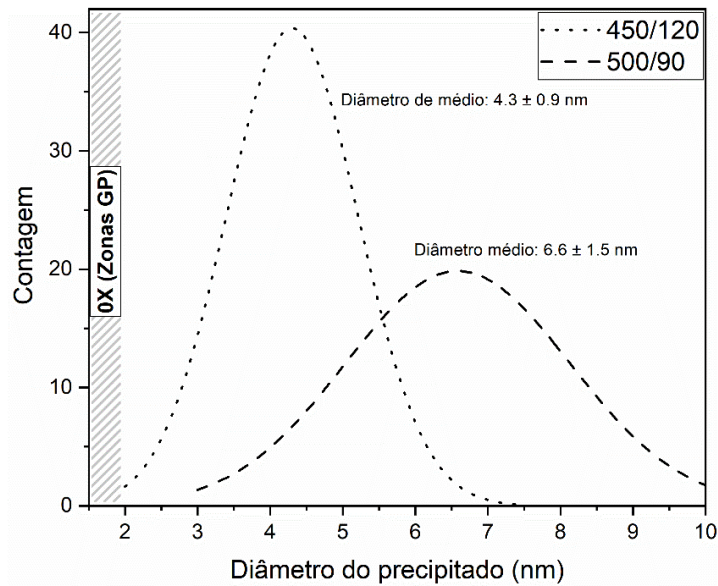


Figura 4.7 - Distribuição do diâmetro de precipitados para a condição 0X (área hachurada), 450/120 (curva de pontos) e 500/90 (curva tracejada).

Nesse ponto, notou-se que, diferentemente de resultados reportados em outros trabalhos na literatura [116, 165, 166], no presente trabalho todo o Zr se apresentou em solução sólida, não sendo observada a formação de intermetálicos contendo tal elemento. Tal resultado pode ser devido aos baixos teores de zircônio na liga utilizada nesse estudo (Tabela 3.2), que é significativamente menor que de outros trabalhos consultados na literatura (ex.: 0,2% em peso [23, 116]).

Como dito anteriormente, durante o envelhecimento de liga CuCrZr, a 450 °C, a precipitação ocorre segundo a sequência: solução sólida supersaturada → formação de zonas G.P. → formação de fase CFC rica em Cr → ordenamento da fase CFC rica em Cr → formação da fase CCC rica em Cr [30]. Dessa forma, levando em conta tal sequência de precipitação e considerando os dados apresentados na Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.6 e Figura 4.7, pode-se concluir que para a condição 450/120 os precipitados são coerentes e/ou semicoerentes com a matriz de cobre, uma vez que foram originados a partir do crescimento das ZGP da condição 0X. Além disso, os precipitados desenvolvidos na condição 500/90 apresentam, provavelmente, uma interface incoerente com a matriz de cobre.

Assim, após a caracterização microestrutural do cobre puro e da liga CuCrZr, ambos no estado 0X, os dois materiais foram submetidos a ensaios de compressão a 25 °C, -80 °C, -150 °C e -196 °C, como forma de investigar a resposta mecânica nessas faixas de temperaturas e definir uma temperatura para o processamento em ECA. A Figura 4.8 mostra as curvas de Tensão x Deformação verdadeiras dos ensaios de compressão realizado no cobre puro e na liga CuCrZr, em diferentes temperaturas. Os principais resultados extraídos dos testes de compressão estão apresentados na Tabela 4.1.

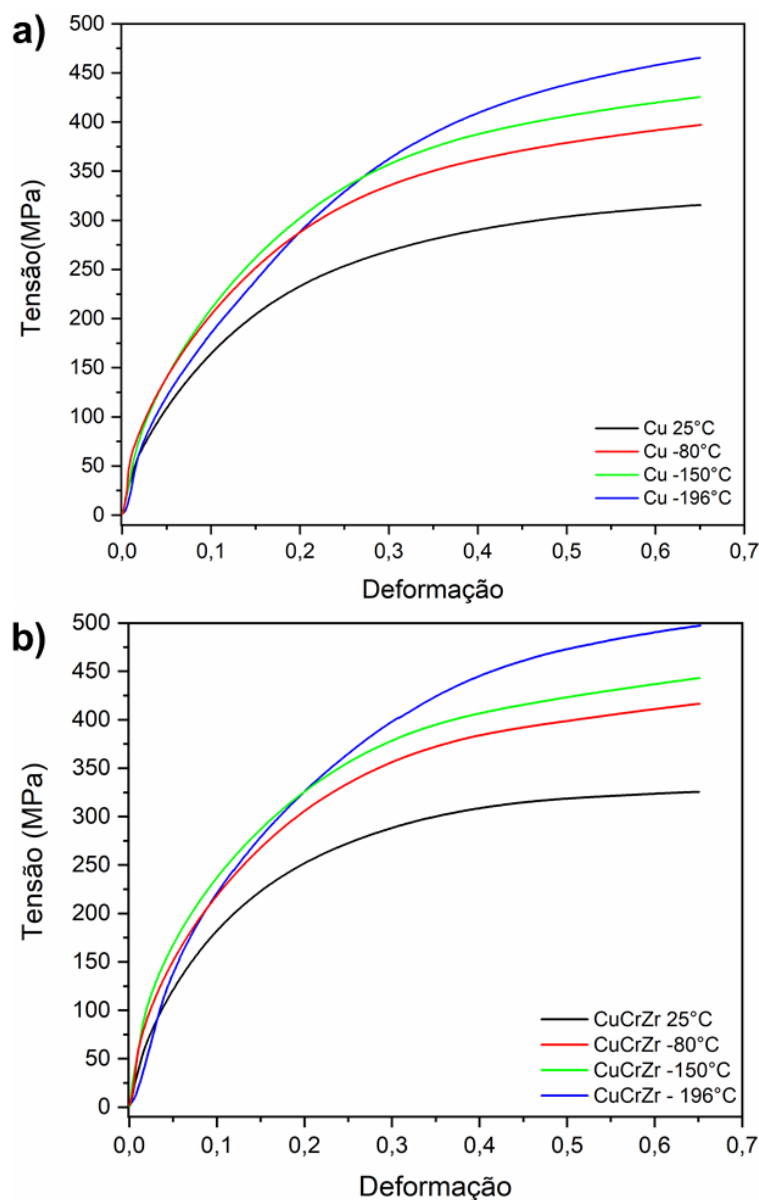


Figura 4.8 - Curvas Tensão x Deformação verdadeiras dos ensaios de compressão realizados no (a) Cobre puro e (b) liga CuCrZr. Taxa de deformação inicial = $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A partir da Figura 4.8 e Tabela 4.1 pode-se notar, tanto para o cobre puro e para a liga CuCrZr, um aumento na tensão limite de escoamento (σ_y) e na tensão verdadeira na carga máxima (σ_u), a medida em que a temperatura de ensaio diminui de 25 °C para -196 °C. Por exemplo, a tensão limite de escoamento do cobre puro aumentou em 134% a -196 °C, comparando-se com 25 °C. De maneira similar para a liga CuCrZr, nesta mesma faixa de temperaturas, foi observado um incremento de 132%. O aumento de σ_y e σ_u pode estar associado à supressão parcial da recuperação dinâmica quando se reduz a temperatura. Como um fenômeno termicamente ativado, a recuperação dinâmica tende a ser parcialmente suprimida com a diminuição da temperatura de ensaio. Dessa forma, ocorre uma redução na mobilidade de discordâncias, evitando o deslizamento cruzado e a escalada, o que resulta no encruamento dos materiais durante o teste [168, 169].

Tabela 4.1 - Resumo das principais propriedades compressivas verdadeiras e parâmetros K-M da liga Cu e CuCrZr ensaiados em diferentes temperaturas.

Material	T (°C)	$\sigma_y - 0,002\varepsilon$ (MPa)	$\sigma_u - 0,65\varepsilon$ (MPa)	$-[d\theta/d(\sigma-\sigma_y)]$ (MPa)	θ_0 (MPa)
Cu	25	64 ± 2,1	309 ± 4,2	8,5	2017
	-80	80 ± 1,8	405 ± 6,4	6,6	1917
	-150	113 ± 4,2	443 ± 17	6,1	1830
	-196	150 ± 2,1	472 ± 4	5,4	1798
CuCrZr	25	99 ± 2,3	338 ± 2	8,9	1951
	-80	115 ± 2,1	419 ± 2,1	7,3	1927
	-150	164 ± 7,8	447 ± 0,7	6,9	1725
	-196	230 ± 4,9	494 ± 8,5	5,7	1691

A Figura 4.9 apresenta a análise do comportamento de encruamento a partir do modelo matemático K-M. Na Figura 4.9, a inclinação $[d\theta/d(\sigma-\sigma_y)]$ no estágio III está relacionada à taxa de recuperação dinâmica, e a interceptação com o eixo θ indica a taxa de endurecimento por deformação inicial máxima (θ_0). Dados de $d\theta/d(\sigma-\sigma_y)$ e (θ_0) estão expressos na Tabela 4.1.

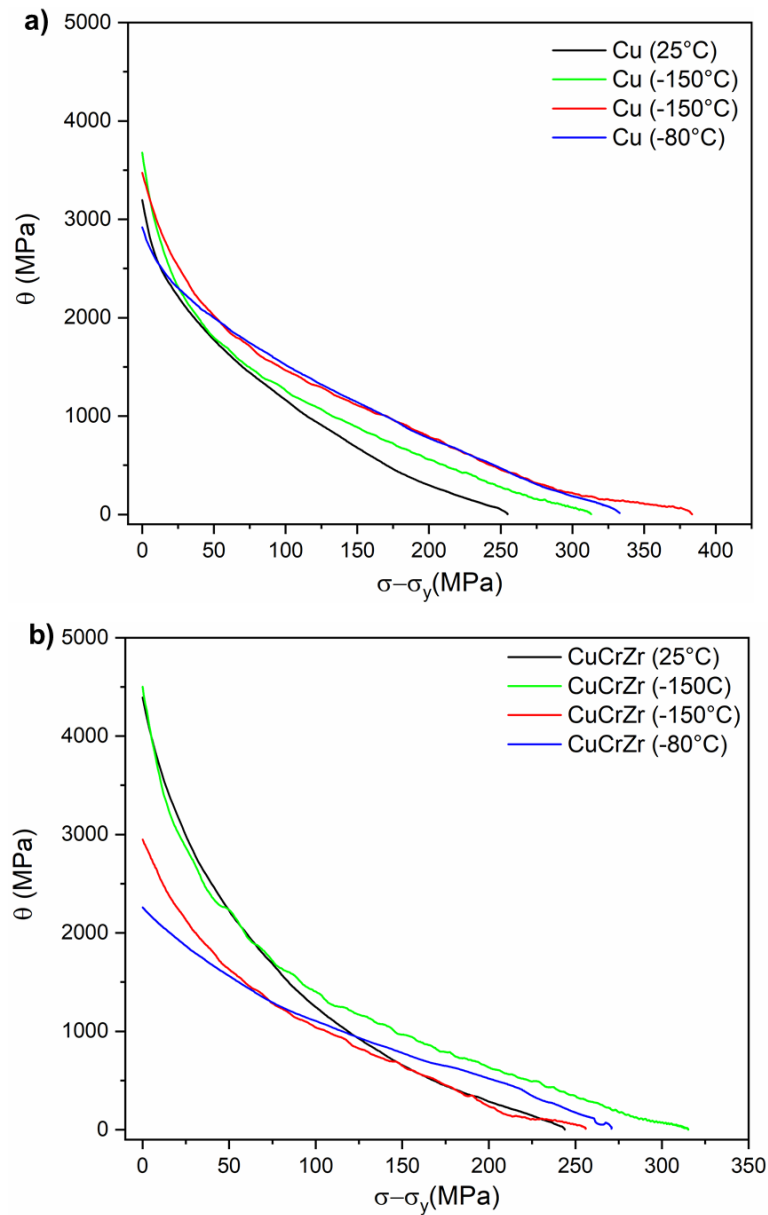


Figura 4.9 - Digramas K-M obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 4.9 para o (a) Cu puro e (b) liga CuCrZr.

Com base na Figura 4.9 e Tabela 4.1, é possível ver que a taxa de recuperação dinâmica $-[d\theta/d(\sigma - \sigma_y)]$ diminui para Cu e CuCrZr, conforme a temperatura diminui de 298 K para 77 K. Isso é um indicativo de que quanto menor a temperatura, maior é o acúmulo de discordâncias (encruamento), o que resulta em maiores valores de σ_y e σ_u , conforme mencionado anteriormente. Além disso, como expresso em outros trabalhos para ligas de média/baixa EFE

[84, 170, 171], como a liga CuCrZr, a maclação mecânica também contribui para o aumento de σ_y e σ_u , na faixa de temperatura de 193 K a 77 K.

Dessa forma, com os dados da caracterização mecânica e microestrutural iniciais para os dois materiais, a próxima etapa do presente trabalho se dedicou a conhecer o comportamento de deformação da liga CuCrZr para, dentre outros motivos que serão abordados na próxima seção, nortear a escolha da temperatura criogênica na qual foi realizado o processamento de ECA. Assim, a próxima seção irá abordar o estudo *in-situ* do comportamento mecânico da liga CuCrZr.

4.2 Comportamento mecânico em temperatura criogênica: análises *in-situ*

Como uma forma de investigar a resposta mecânica e a evolução microestrutural da liga Cu-Zr-Cr, quando submetidas à deformação em temperatura criogênica, foram realizadas análises *in-situ* a -150°C . Tal investigação foi feita realizando análises de DRX durante o ensaio de tração em uma estação XTMS. Embora o modo de deformação seja diferente, as análises *in-situ* foram realizadas previamente ao processamento ECA como uma forma entender as alterações microestruturais que ocorrem durante a deformação e como tais alterações influenciam no comportamento mecânico da liga CuCrZr. A temperatura de -150°C foi escolhida por ser o limite mínimo de temperatura atingida na estação XTMS e para potencializar a severidade de deformação causada. Além do mais, os ensaios de tração foram realizados na liga nas condições 0X, 450/120 e 500/90, como forma de identificar a influência dos precipitados no comportamento em deformação CuCrZr.

A Figura 4.10 mostra as curvas tensão x deformação verdadeiras, obtidas para a liga Cu-Cr-Zr em diferentes condições, em temperatura ambiente e a -150°C .

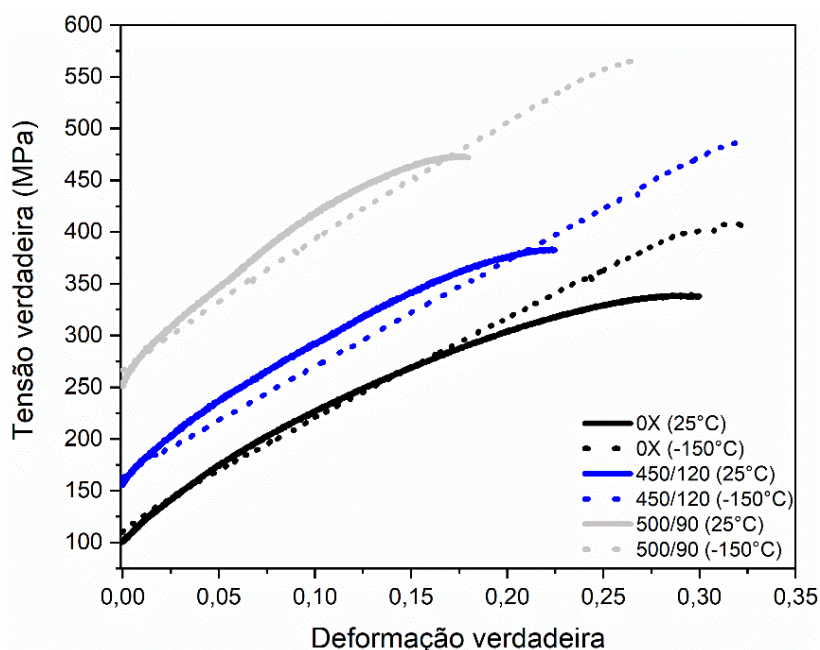


Figura 4.10 - Curvas tensão-deformação verdadeira da liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90. Taxa de deformação inicial de $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Conforme mostrado na Figura 4.10, a tensão de escoamento (σ_y) aumentou perto de 55% para 450/120 e 150% para amostras 500/90 em comparação com a amostra na condição 0X, conforme esperado devido ao efeito de endurecimento por precipitação. Para os ensaios de tração realizados a -150°C , foi observado um pequeno aumento de σ_y , porém também foi observado um notável aumento no limite de resistência a tração, para a liga CuCrZr nas três condições, quando comparado aos ensaios realizados a 25°C . As propriedades obtidas nos ensaios de tração, cujas curvas estão mostradas na Figura 4.10, estão listados na Tabela 4.2.

Dessa forma, foi possível observar que a presença dos precipitados ricos em Cr, formados durante o tratamento térmico de envelhecimento, exerceu uma influência mais significativa no σ_y do que a redução da temperatura de ensaio. Também foi possível observar que as amostras ensaiadas a -150°C apresentaram uma maior resistência (σ_y e σ_u) e maior alongamento uniforme (ϵ_u), comparados com os ensaios realizados em temperatura ambiente. Esse efeito pode ser atribuído à ativação da maclação mecânica como mecanismo de deformação, como será discutido posteriormente.

Tabela 4.2 - Resumo das principais propriedades de tração verdadeira e parâmetros K-M da liga CuCrZr testada em diferentes condições de envelhecimento e temperaturas.

T (°C)	Condição	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u	$-[d\theta/d(\sigma-\sigma_y)]$ (MPa)	θ_0 (MPa)
25	0X	100 ± 4	330 ± 11	0,30	3,9	1286
	450/120	155 ± 7	360 ± 9	0,22	4,0	1464
	500/90	250 ± 7	470 ± 15	0,17	6,0	1895
-150	0X	110 ± 3	410 ± 10	0,32	0,6	1070
	450/120	160 ± 7	490 ± 7	0,31	0,7	1199
	500/90	266 ± 6	565 ± 8	0,26	1,1	1580

Os dados de tração mostrados na Figura 4.10 também foram analisados à luz do modelo matemático de K-M. A Figura 4.11 apresenta as curvas K-M, obtidos a partir da Figura 4.10, cujos dados extraídos estão listados na Tabela 4.2.

Com base nos resultados mostrados na Figura 4.10 e Tabela 4.2, as curvas K-M apresentam uma região aproximadamente linear, conhecida como estágio III, que pode ser descrita pela Equação 4.3 [161].

A partir da Tabela 4.2 foi possível observar, para os ensaios realizados a 25°C, que as condições 450/120 e 500/90 apresentaram aumento de resistência, em termos de σ_y e σ_u , e uma diminuição nos valores de ϵ_u , em comparação com a condição 0X. Embora uma tendência semelhante foi observada nos ensaios realizados a -150°C, nesta condição os valores de σ_y , σ_u e ϵ_u observados foram maiores do que os observados nos ensaios a 25°C. Tal efeito está associado à redução da taxa de recuperação dinâmica (representada pela coluna $k' = -[d\theta/d(\sigma-\sigma_y)]$ na Tabela 5.2) e com a diminuição da temperatura. O parâmetro θ_0 é uma constante que não depende da temperatura, e está relacionada à acumulação de discordâncias. O seu valor mais elevado para as condições 450/120 e 500/90, em comparação com a condição 0X, sugere que os precipitados, predominantemente incoerentes, estão dificultando o movimento de discordâncias.

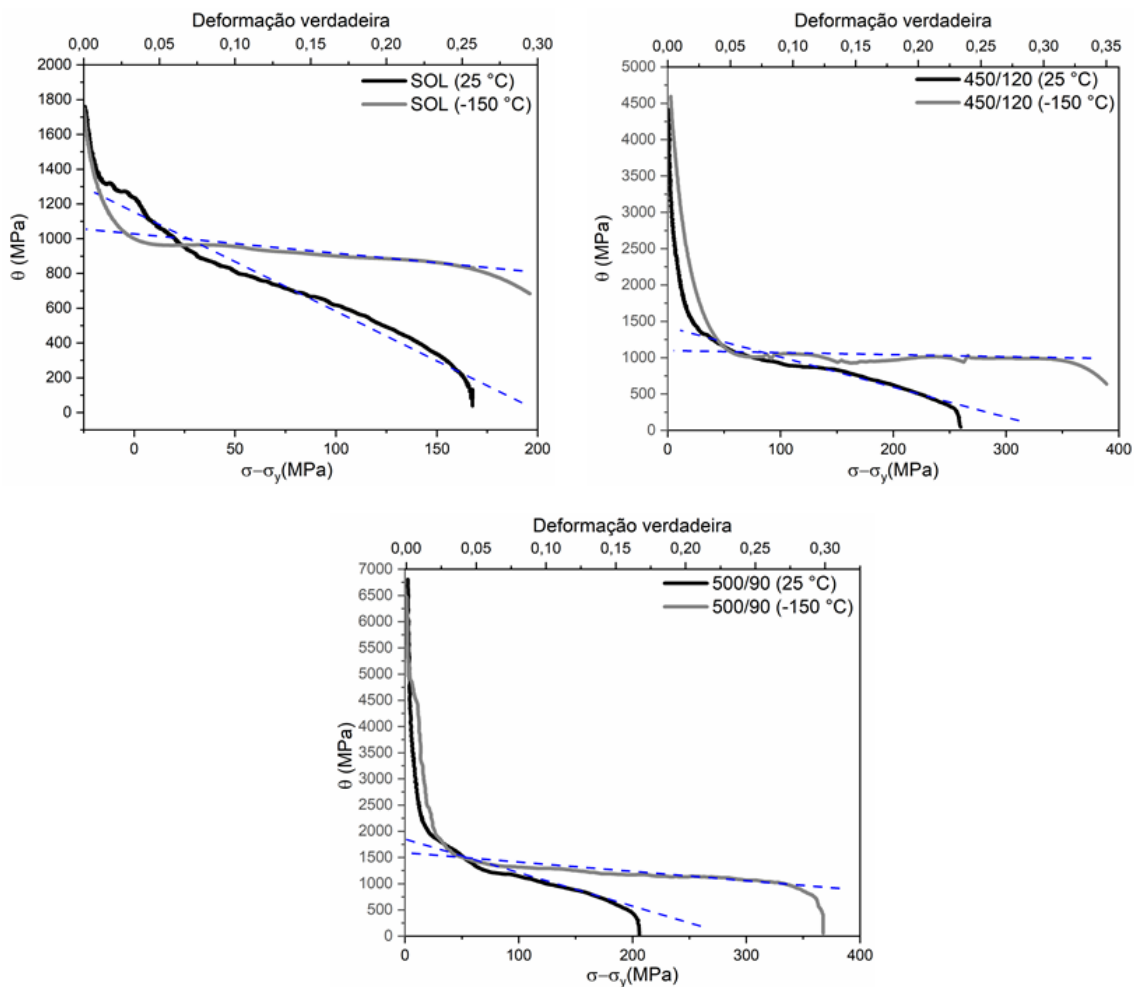


Figura 4.11 - Gráficos K-M dos ensaios de tração a 25 °C e -150 °C da liga CuCrZr nas condições: (a) SOL, (b) 450/120 e (c) 500/90. As linhas tracejadas indicam a inclinação da região do estágio III nos gráficos K-M.

Ainda com relação à Figura 4.10 e Tabela 4.2, a taxa de recuperação dinâmica, como já dito, notavelmente é mais alta para os ensaios realizados em 25 °C do que em -150 °C, para todas as condições da liga CuCrZr, ou seja, a taxa de encruamento é menor a 25 °C. Como uma forma de elucidar esse efeito, microestruturas dos corpos de prova fraturados são mostradas na Figura 4.12, que por sua vez foram obtidas próximo à região de empescoamento. A partir da Figura 4.12, pode-se observar que vários grãos apresentaram maclas de deformação (com espessura de aproximadamente $< 2 \mu\text{m}$), cuja ocorrência se deu de forma mais pronunciada nas amostras dos ensaios realizados a -150 °C.

Além disso, a fração de grãos maclados foi obtida e o resultado está apresentado na Figura 4.13. Com base na Figura 4.13 é possível notar não somente que fração de grãos maclados aumenta da condição 0X para condição 500/90, mas também que para todas as condições, essa fração foi maior nos ensaios realizados a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, a amostra na condição 500/90, ensaiada a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi a que apresentou uma maior quantidade de grãos maclados. Assim, fica claro que tanto temperatura de ensaio quanto o tratamento térmico de precipitação influenciam no mecanismo de deformação predominante. Tais resultados são um indicativo de que a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o mecanismo de deformação predominante foi o escorregamento de discordâncias, enquanto que a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ o mecanismo predominante foi a maclação mecânica.

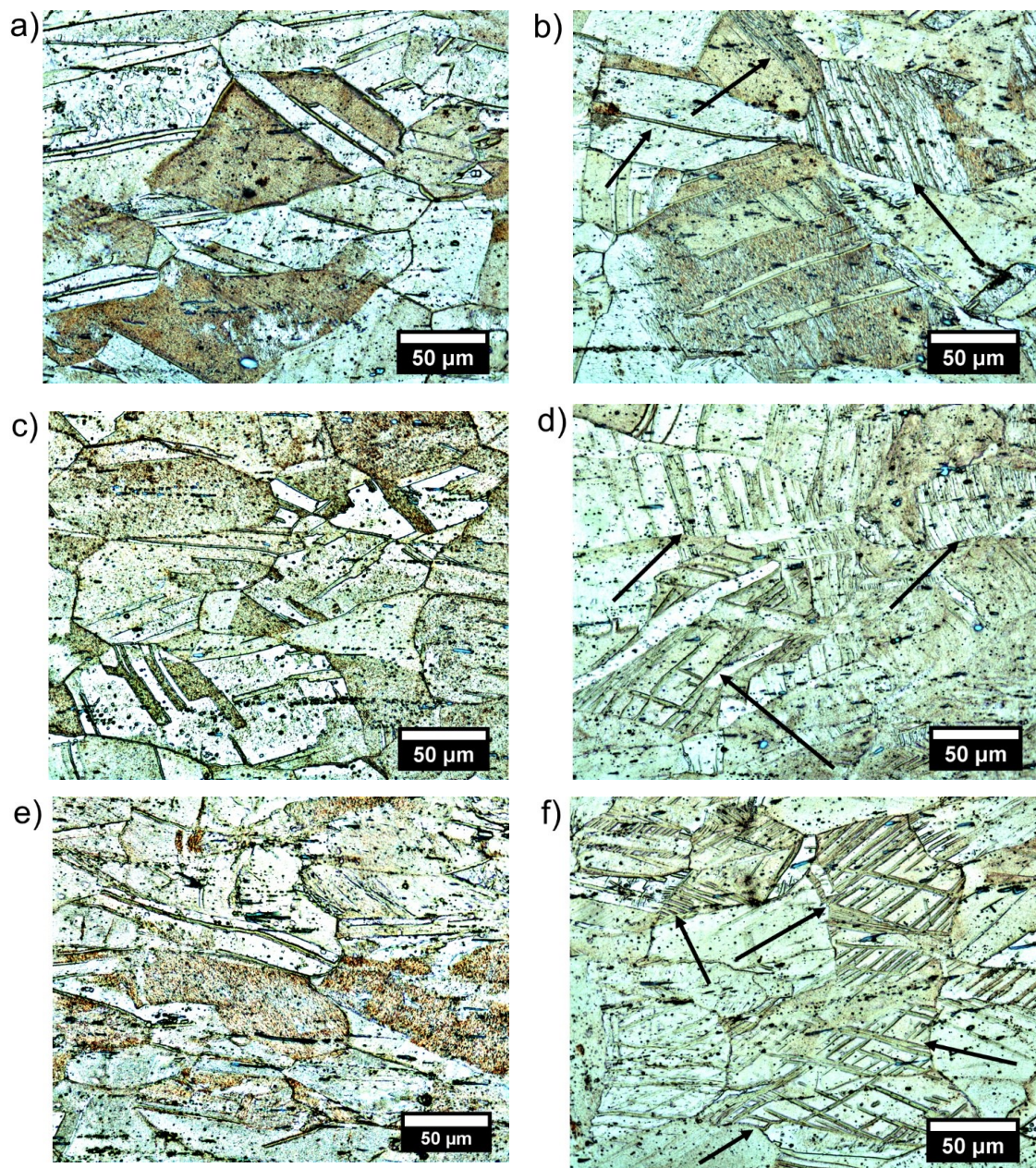


Figura 4.12 - Microestruturas típicas das amostras da liga CuCrZr após os ensaios de tração a 25 °C (coluna da esquerda) e -150 °C (coluna da direita), (a, b) SOL; (c, d) 450/120; (e, f) 500/90.

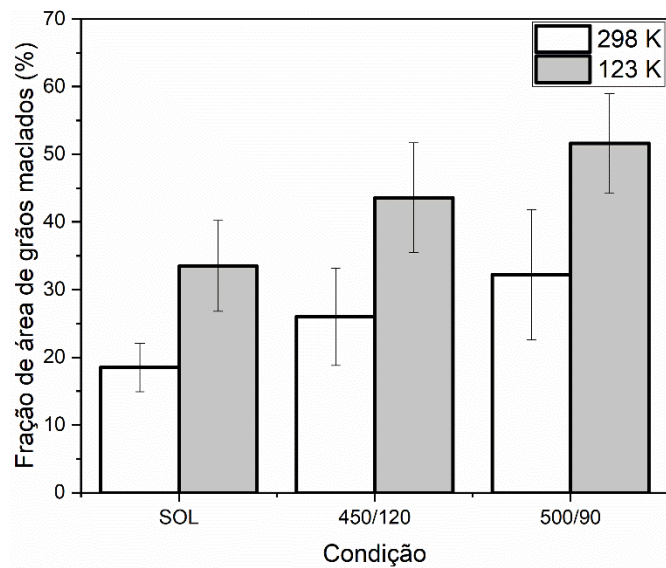


Figura 4.13 - Fração de área de grãos maclados das imagens mostradas na Figura 4.13.

Nesse ponto, apenas uma análise das curvas tensão x deformação em tração não foi suficiente para compreender os mecanismos de deformação atuantes para cada temperatura de teste. Dessa forma, os ensaios de DRX *in-situ* atuam de forma a complementar os resultados obtidos. A Figura 4.14 mostra os perfis de difração obtidos durante os ensaios de tração a 298 K (à esquerda) e a 123 K (à direita) em relação à deformação plástica verdadeira. Para todas as condições, perfis homogêneos são mostrados, com algum alargamento da linha de difração de raios X para todos os três picos.

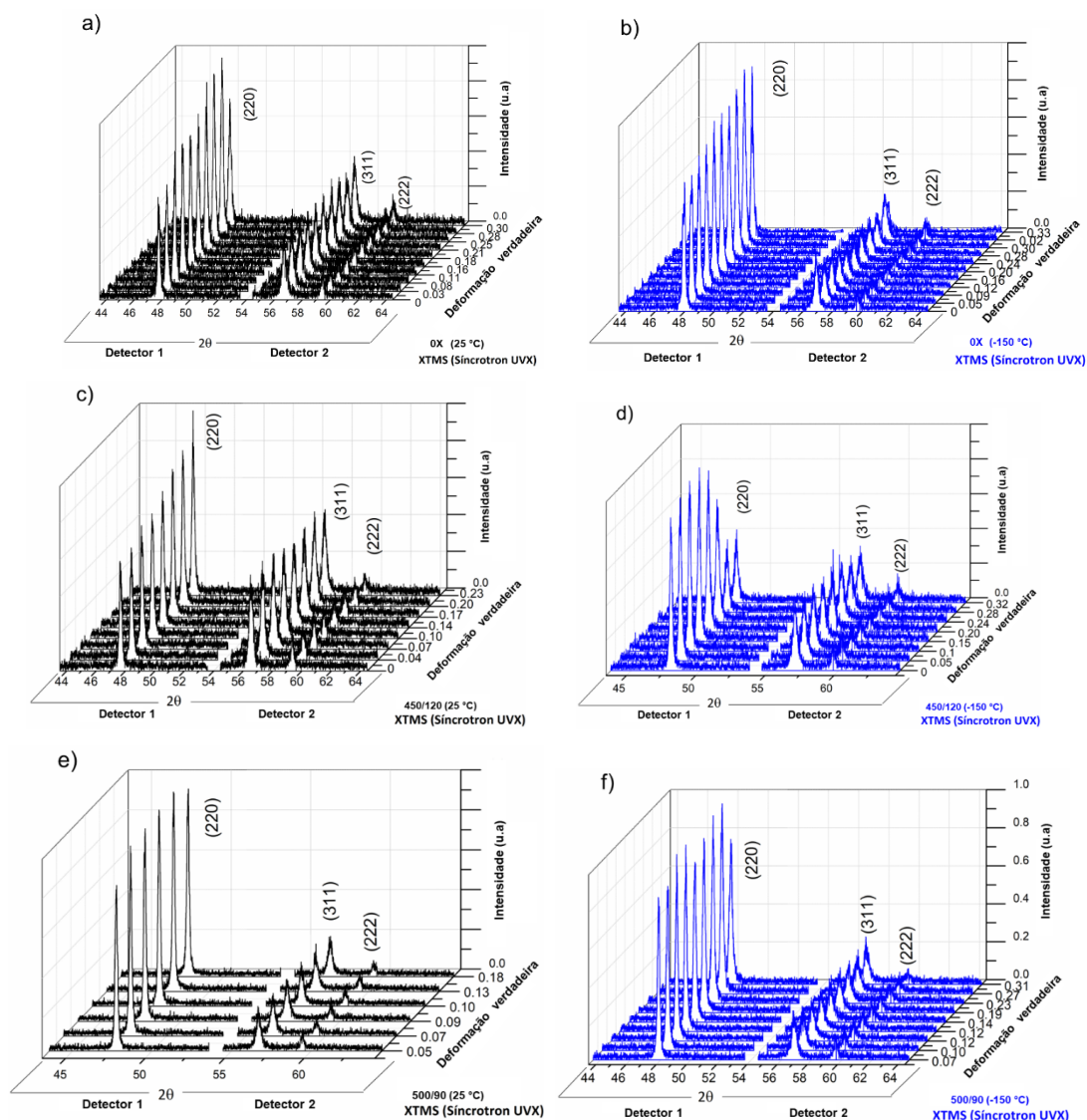


Figura 4.14 - Perfis de difração obtidos simultaneamente com testes de tração uniaxial na liga CuCrZr para a condição 0X em (a) 25 °C e (b) -150 °C; Condição de envelhecimento 450/120 em (c) 25 °C e (d) -150 °C; e condição de envelhecimento 500/90 em (e) 25 °C e (f) -150 °C.

O alargamento da picos de difração de raios X é importante para o entendimento de mudanças microestruturais, além de se tratar de uma convolução de diferentes fatores: mudanças no tamanho do cristalito, distorções da rede (microdeformação) e alargamento instrumental [120]. Dessa forma, o modelo de W-H modificado foi utilizado para avaliar os efeitos de tratamento térmico de envelhecimento, e temperatura de ensaio, na variação de densidade de falha de empilhamento (DFE) (β'), cujo resultado é apresentado na Figura 4.15.

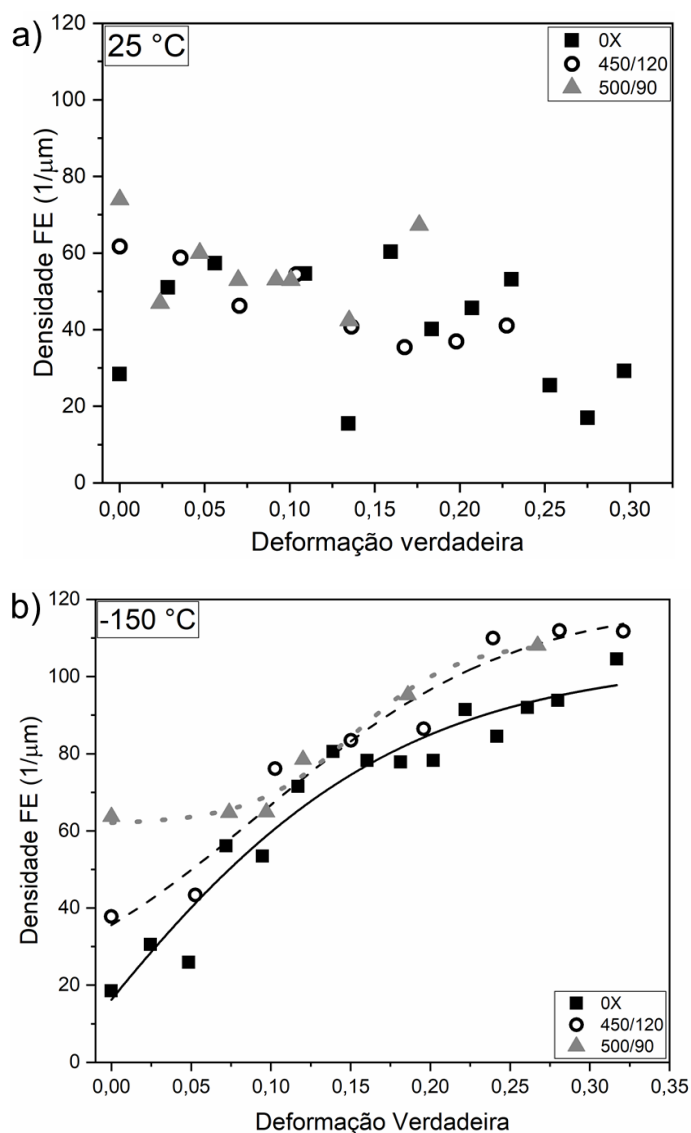


Figura 4.15 - Evolução da densidade de falha de empilhamento (DFE) com o aumento da deformação plástica verdadeira em (a) 25 °C e (b) -150 °C para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr.

A partir da Figura 4.15 pode ser visto que os valores de DFE, para os ensaios realizados a 25 °C, apresentaram a mesma ordem de grandeza para a liga CuCrZr nas três condições. Além do mais, a DFE diminui à medida que os níveis de deformação aumentam. Em contrapartida, a liga CuCrZr, nas três condições, apresentou um aumento da DFE nos ensaios realizados a -150 °C com o aumento da deformação plástica.

Uma vez que a DFE está diretamente relacionada com a densidade de maclas de acordo com as relações apresentadas em [130], é razoável esperar que o aumento de DFE seja proporcional à intensidade de maclação mecânica. Dessa forma, conforme apresentado na Figura 4.12, as amostras ensaiadas a -150 °C apresentaram uma maior quantidade de maclas de deformação, comparando com as amostras ensaiadas a 25 °C, sendo que a amostra 500/90, submetida ao ensaio de tração a -150 °C, apresentou a maior fração de maclas dentre todas as condições. Dessa forma, os dados obtidos a partir do modelo de W-H para a DFE estão em concordância com a microestrutura observada, além de indicarem que a maclação mecânica desempenha um papel importante como mecanismo de deformação a -150 °C. Além do mais, comparando os dados da Figura 4.15 com os da Figura 4.11, nota-se ainda que há um valor de deformação crítica $\epsilon \approx 0,05$ para o qual houve, concomitantemente, o início do estágio III e o aumento da DFE. Nesse ponto é importante notar que os precipitados também influenciam no mecanismo de maclação mecânica, como será discutido posteriormente.

O modelo de W-H modificado também foi utilizado para avaliar a variação da densidade média de discordâncias ρ em função da deformação plástica verdadeira, em ambas as temperaturas de ensaio. A variação de ρ em função da deformação plástica verdadeira é apresentada na Figura 4.16.

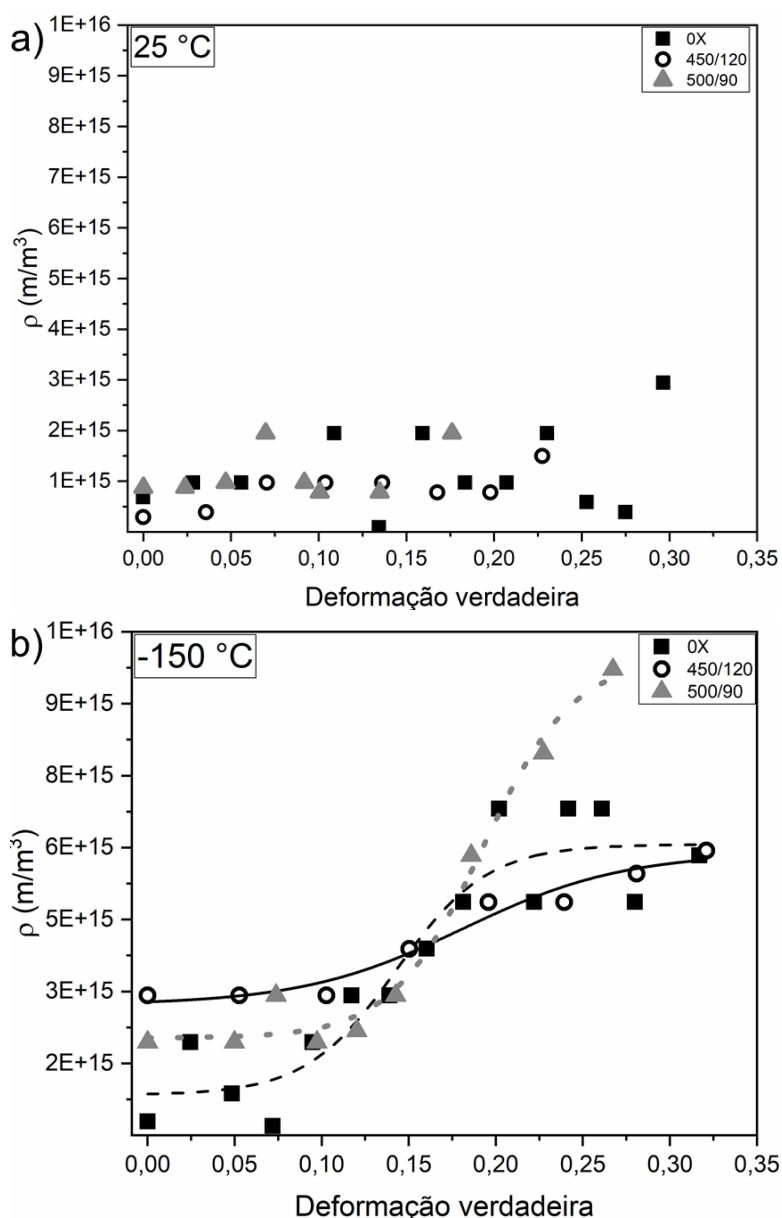


Figura 4.16 - Evolução da densidade média de discordâncias ρ com o aumento da deformação plástica de engenharia para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr em: (a) 25 °C e (b) -150 °C

A partir dos dados apresentados na Figura 4.16, pode-se notar que a densidade de discordâncias tende a ser maior para a liga CuCrZr nas condições ensaiadas a -150 °C, comparado com as respectivas condições ensaiadas a 25 °C. Esse resultado indica que a -150 °C houve a supressão parcial da recuperação dinâmica, conforme mostrado anteriormente nas análises de K-M

(Figura 4.11). Resultados similares foram reportados por outros trabalhos na literatura [168, 172, 173].

Para os ensaios realizados a 25 °C (Figura 4.16a), ρ apresenta uma pequena variação, ou seja, atinge rapidamente um valor de saturação, o que por sua vez indica um equilíbrio entre armazenamento e aniquilação de discordâncias, mesmo nos níveis mais altos de deformação plástica. Além disso, a presença de precipitados não parece afetar essa tendência. Por outro lado, na Figura 4.16a, é possível notar um aumento acentuado nos valores de ρ com o aumento da deformação plástica verdadeira para os ensaios realizados a -150 °C. Este aumento é ainda mais evidente para a condição 500/90, em comparação com as condições 450/120 e 0X. Ademais, o tamanho, a distribuição e a distância entre os precipitados podem atrasar o escorregamento de discordâncias, o que por sua vez pode provocar a maclação mecânica, conforme observado na Figura 4.12f. Como tendência geral, pode-se concluir, para os ensaios realizados a -150 °C, que a maclação mecânica ocorre primeiramente a partir da deformação plástica (ϵ_{pl}) em torno de 0,05, enquanto o escorregamento de discordâncias é mais eficaz como mecanismo de deformação para ϵ_{pl} acima de 0,12-0,15.

Ainda de acordo com a Figura 4.16, é possível notar que mostra que a cinética de crescimento de ρ a -150 °C (inferida a partir da inclinação $dp/d\epsilon$ do ajuste sigmoideal) segue a sequência: 0X < 450/120 < 500/90, que pode ser atribuída ao efeito da acumulação de discordâncias ao redor dos precipitados ricos em Cr. Uma vez que os precipitados ricos em Cr também são formados na condição 450/120, e aumentam em número e tamanho na condição 500/90, o efeito de armazenamento de discordâncias ao redor dos precipitados torna-se mais pronunciado e, portanto, ρ atinge valores mais altos na condição 500/90, em comparação com as outras condições. Por fim, esses precipitados finos também dificultam a movimentação de discordâncias, suprimindo assim a recuperação dinâmica, conforme concluído pela análise de K-M.

A variação do tamanho médio de cristalito também pode ser obtida a partir do modelo de W-H, e está mostrada na Figura 4.17.

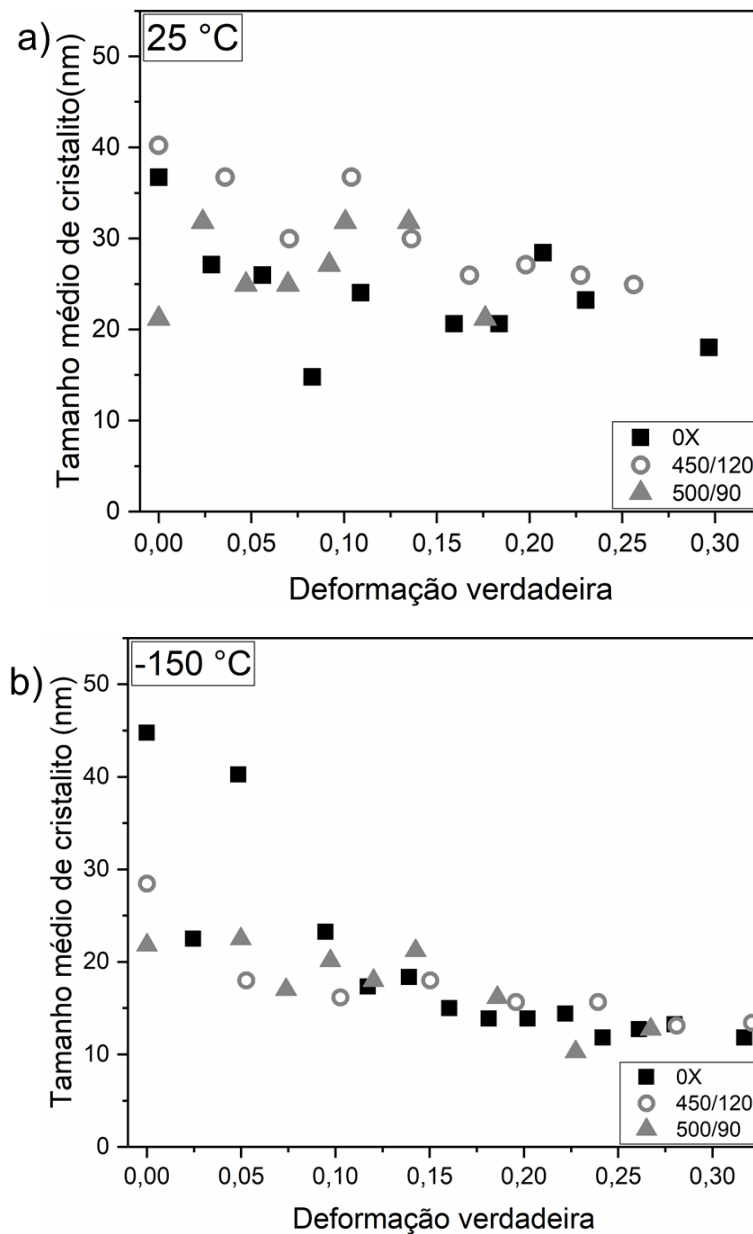


Figura 4.17 - Tamanho médio de cristalito em função da deformação plástica verdadeira para diferentes condições de envelhecimento da liga CuCrZr em: (a) 25 °C e (b) -150 °C.

A Figura 4.17 mostra que, para os testes realizados a 25 °C, o tamanho médio de cristalito apresenta uma variação considerável, entre 20-40 nm durante o ensaio de tração. Contudo, o valor final do tamanho médio de cristalito é similar ao valor inicial. Tal efeito pode estar relacionado com a supressão parcial da recuperação dinâmica. Por outro lado, o tamanho médio de cristalito tende a ser menor para a amostras da liga CuCrZr, nas três condições, para os ensaios

realizados a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, em comparação com os ensaios realizados a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para os ensaios realizados a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o tamanho médio de cristalito atingiu valores na ordem de 10 nm nos níveis mais altos de deformação plástica. Nesse sentido, uma vez que o tamanho de cristalito se refere ao menor domínio que difrata raios X de forma coerente, o tamanho de cristalito pode ser fortemente influenciado pela ρ e a formação de arranjos de menores níveis de energia pelas discordâncias. Assim, de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.16, os valores de ρ são maiores para as amostras ensaiadas a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que está de acordo com a notável diminuição do tamanho médio de cristalito para essa temperatura de ensaio.

A esse ponto já pode-se notar que há uma interação complexa de diferentes fatores que contribuem para aumento de resistência mecânica da liga CuCrZr. Tomando-se como referência o σ_y , os diferentes fatores que contribuem para o aumento de tal propriedade mecânica estão listados na equação 5.1:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{HP} + \sigma_{SS} + \sigma_{PPT} \quad (5.1)$$

Onde σ_0 é a tensão de Peierls-Nabarro, adotada como 25 MPa [118] para a rede do cobre, σ_{HP} é a contribuição do tamanho do grão descrito pela equação de Hall-Petch (HP) [118], σ_{SS} é a contribuição do endurecimento por solução sólida e σ_{ppt} é a contribuição do endurecimento por precipitação. A maclação mecânica e encruamento não parecem contribuir para a tensão de escoamento inicial. Contudo, como mostrado até esse ponto, são mecanismos de deformação de grande importância durante a deformação plástica. Além disso, como mostrado na Figura 4.10, é importante notar que a temperatura de ensaio teve pouca influência nos valores de σ_y para uma mesma condição de tratamento térmico.

O segundo termo, σ_{HP} , é uma contribuição devido ao refino de grão. É importante notar que o tamanho de grão é o mesmo para as condições 0X, 450/120 e 500/90 antes do ensaio de tração, sendo o tamanho médio de grão de aproximadamente 50 μm . A contribuição do tamanho do grão para a tensão de

escoamento pode ser estimada a partir da conhecida relação Hall-Petch, apresentada na Equação 5.2:

$$\sigma_{HP} = K_{HP}d^{-0,5} \quad (5.2)$$

Onde K_{HP} é a constante de Hall-Petch e d é o tamanho médio do grão. Para o presente trabalho, o σ_{HP} foi calculado igual a 25,4 MPa e assume-se o mesmo valor para as condições 0X, 450/120 e 500/90. Os parâmetros relacionados a esta contribuição do mecanismo de endurecimento estão listados na Tabela 4.3.

O terceiro termo, σ_{ss} , está relacionado ao endurecimento por solução sólida. A microestrutura da amostra na condição 0X consiste em zonas GP ricas em Cr e partículas grosseiras de formato arredondado (Figura 4.6) com um diâmetro médio próximo a 550 ± 15 nm. Essas partículas grosseiras insolúveis não sofreram alteração pelos tratamentos térmicos de envelhecimento, em termos de tamanho e quantidade. Na condição 0X, essas partículas atuam como obstáculos pouco efetivos ao movimento de discordâncias, e contribuem muito pouco para aumentar a resistência mecânica da liga. Consequentemente, a resistência mecânica na condição 0X deve-se principalmente ao endurecimento por solução sólida. Para as amostras 450/120 e 500/90, há uma pequena contribuição do endurecimento por solução sólida, devido ao esgotamento de átomos de soluto na matriz de cobre, devido à precipitação. O termo σ_{ss} pode ser estimado pela equação 5.3, também conhecida como equação de Fleischer [174]:

$$\sigma_{ss} = G(|\delta| + 0.05|\eta|)^{3/2} \sqrt{x_a/3} \quad (5.3)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento da liga CuCrZr, $\delta = d(\ln a)/dx$ e está associado à distorção na rede cristalina a um átomo de soluto, $\eta = d \ln G/dx$ é o fator de mudança do módulo de cisalhamento devido à inserção de elementos de liga na matriz de cobre [175] e X_a é a fração de átomos de soluto em solução

sólida. Para a liga CuCrZr na condição 0X, as adições de Cr e Zr aumentam o valor de σ_y , formando uma solução sólida substitucional. Assim, como os átomos de Cr estão concentrados em partículas grosseiras, apenas o Zr permanece na solução sólida após o envelhecimento, uma vez que durante o envelhecimento ocorre a precipitação do Cr na matriz de Cu. Os parâmetros relacionados à contribuição de endurecimento por solução sólida estão listados na Tabela 4.3.

Contudo, para as condições 450/120 e 500/90, o termo σ_{ppt} representa a contribuição mais importante para o σ_y . Precipitados ricos em Cr se tornam mais grosseiros com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento. Dessa forma, a tensão de cisalhamento devido aos precipitados τ_{ppt} é influenciada pelo raio do precipitado (r) e o espaçamento médio entre precipitados no plano de deslizamento (λ') e é dada pela equação de Orowan-Ashby [176]:

$$\tau_{ppt} = \frac{0.81Gb}{2\pi(1-\nu)^{\frac{1}{2}}(\lambda' - 2r)} \ln \frac{2r}{b} \quad (5.4)$$

A Figura 4.6 mostra que as condições 450/120 e 500/90 contêm precipitados incoerentes CFC, e o raio dos precipitados foi mostrado anteriormente na Figura 4.7, o qual foi usado para calcular o espaçamento médio das partículas no plano de deslizamento:

$$\lambda' = r \left[\left(\frac{2\pi}{f} \right)^{1/2} - 1.63 \right] \quad (5.5)$$

A fração de volumétrica (f) utilizada neste trabalho é mostrada na Tabela 5.3. O incremento da tensão de escoamento causado pelo mecanismo de Orowan pode ser estimado por $\sigma_{ppt} = N\tau_{ppt}$, em que N é o fator de Taylor igual a 3,1 [177]. Dessa forma, a contribuição de cada termo na equação 5.3 pode ser calculada, e estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros utilizados no cálculo do limite de escoamento σ_y .

Parâmetro	Descrição	Valor	Ref.
K_{HP}	Constante de Hall-Petch	0,18	[178]
G	Módulo de cisalhamento	46 GPa (Cu)	[174]
		30 GPa (Zr)	[179]
		45,5 GPa (solução sólida)	[30]
b	Vetor de Burgers	0,2556 nm	[30]
a	L	0,3620 (Cu)	[174]
		0,3619 (solução sólida)	[30]
δ	Distorção na rede cristalina devido à inserção de átomos de soluto	0,1454	Este trabalho
η	Mudança no módulo de cisalhamento devido à inserção de átomos de soluto	0,3620	Este trabalho
x_a	Fração de átomos de soluto em solução sólida	0,9396 at. % (Cr)	Este trabalho
		0,0493 at. % (Zr)	Este trabalho
λ'	Espaçamento médio entre partículas	273 nm (450/120)	Este trabalho
		84 nm (500/90)	Este trabalho
f	Fração volumétrica de precipitados	0,13% (450/120)	Este trabalho
		0,40% (500/90)	Este trabalho

Assim, a Tabela 4.4 resume as contribuições individuais para o valor de σ_y . Fica evidente que o endurecimento por precipitação fornece a principal contribuição para tal propriedade mecânica. Os valores apresentados na Tabela 4.4 estão de acordo com os valores medidos experimentalmente. A pequena diferença de valores encontrada na condição 0X pode ser devido à fraca contribuição das ZGP, que podem facilmente cisalhadas por discordâncias no plano de escorregamento.

Tabela 4.4 - Contribuições calculadas para fator contribuinte para o valor de σ_y da liga CuCrZr nas condições 0X,450/120 e 500/90.

Condição	Contribuições individuais para o (MPa) – Valores calculados					σ_y (MPa) - Experimental
	σ_o	σ_{HP}	σ_{ss}	σ_{ppt}	Total	
0X	25	25,4	38,3	-	88,7	100
450/120	25	25,4	38,3	63,7	152,4	155
50/90	25	25,4	38,3	145,9	234,6	250

Com o aumento progressivo da deformação ocorre o início dos fenômenos responsáveis pela deformação plástica da liga CuCrZr. A -150 °C, as maclas formadas durante a deformação plástica se interceptam formando novos contornos, o que contribui pra a redução tanto do tamanho de grão quanto para o tamanho de cristalito, o que resulta no fenômeno chamado de “Hall-Petch dinâmico” [110, 180]. Nesse caso, os contornos de maclas dividem os grãos originais à medida que a deformação plástica aumenta, ocasionando a formação de aglomerados de discordâncias nos contornos de maclas [181]. Além do mais, a partir da Figura 4.12 foi possível estimar os tamanhos médios de grãos (d), incluindo maclas de deformação e o espaçamento entre maclas (t). De posse desses dados, e com o auxílio da equação 5.4 [182, 183], foi possível calcular o caminho livre médio para o movimento de discordâncias (L).

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{d} + \frac{1}{t} \quad (5.4)$$

Os valores para o tamanho médio de grãos, espaçamento entre maclas e caminho livre médio para o movimento de discordâncias, para as condições 0X, 450/120 e 500/90, estão expressos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Tamanho médio de grão (d), espaçamento médio entre maclas (t) e caminho livre médio para movimentação de discordâncias (L) na liga CuCrZr.

Condição	d (μm)		t (μm)		L (μm)	
	25 °C	-150 °C	25 °C	-150 °C	25 °C	-150 °C
0X	44,6 ± 6,6	17,6 ± 1,9	4,6 ± 1,5	4,2 ± 1,6	4,2	3,4
450/120	39,9 ± 7,0	12,5 ± 2,2	4,0 ± 1,2	2,9 ± 0,9	3,6	2,4
500/90	29,7 ± 3,8	8,2 ± 1,6	2,6 ± 0,6	2,3 ± 0,9	2,4	1,8

Dessa forma, como mostrado na Tabela 5.5, o caminho livre médio para o movimento de discordâncias diminui para as condições ensaiadas a -150 °C, comparado com as respectivas condições ensaiadas a 25 °C. Além disso, também foi possível observar que, à medida que se aumenta a fração de precipitados, ou seja, da condição 0X para a condição 500/90, também ocorreu a diminuição dos valores do caminho livre médio de discordâncias, o que afetou a evolução da densidade de discordâncias com o aumento da deformação plástica.

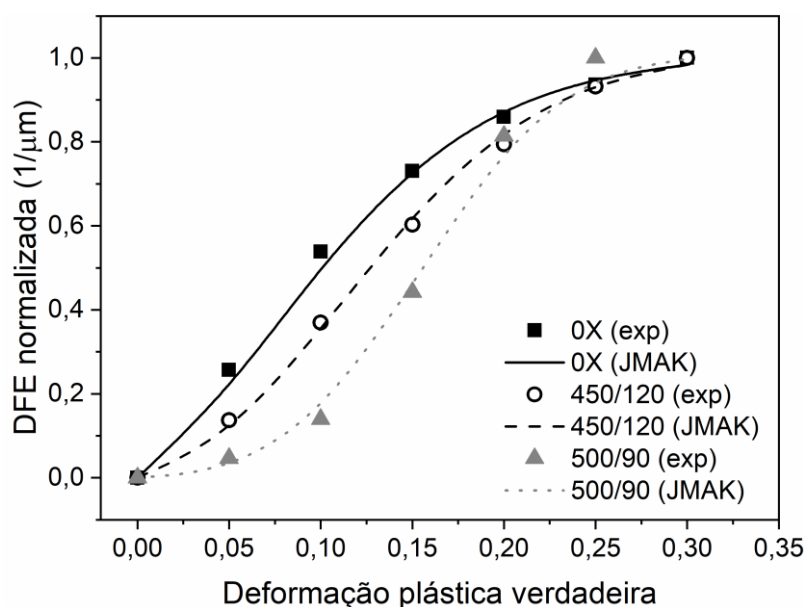
Bouazis e colaboradores [181, 184] propuseram uma equação de nucleação e crescimento, em função da deformação plástica, com o modelo básico de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), que descreve a cinética de maclação, conforme apresentado na equação 5.6:

$$f(\epsilon_{pl}) = 1 - \exp(-k' \epsilon_{pl}^{n'}) \quad (5.6)$$

Onde k é uma constante que, na teoria formal de nucleação e crescimento, está associada com o número de sítios de nucleação e a taxa de crescimento [185] ou, de acordo com Olson e Cohen [186], o volume das maclas e a taxa de nucleação dos núcleos. Por sua vez, o expoente n' está relacionado com o mecanismo de crescimento. A Tabela 4.6 e Figura 4.18 mostram os parâmetros da equação 5.2, ajustados para os dados obtidos nos ensaios de tração a -150 °C.

Tabela 4.6 - Parâmetros utilizados para o ajuste da cinética de maclação mecânica da liga CuCrZr.

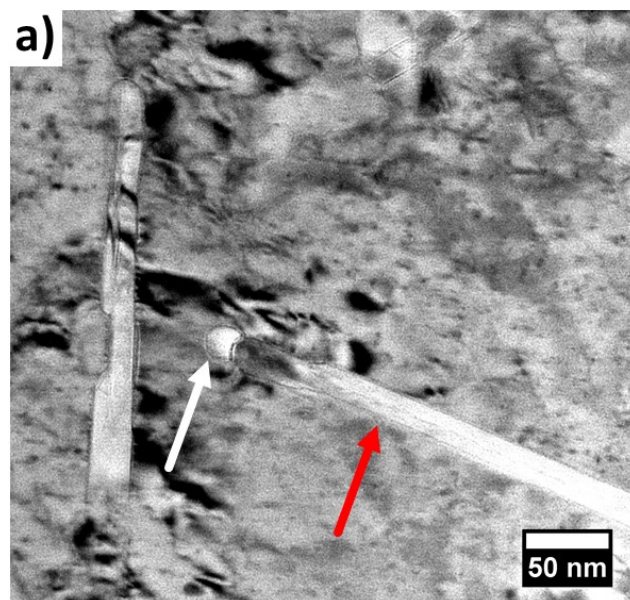
Parâmetro	Condição		
	0X	450/120	500/90
$-k'$	65,7	72,2	85,4
n'	2,1	2,5	2,7
DFE_o (123 K) ($1/\mu\text{m}$)	18,5	37,8	63,6
DFE_f (123 K) ($1/\mu\text{m}$)	104,5	111,7	108

**Figura 4.18** - Cinética de maclação para os ensaios de tração realizados a 123 K para a liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90. A distribuição de pontos referem-se aos dados experimentais e as linhas pontilhadas referem-se aos dados estimados do modelo JMAK.

De acordo com a Figura 4.18, houve um aumento da DFE inicial, k' e n' , na medida em que houve um aumento do tamanho e fração de precipitados. Conforme relatado por Araki e colaboradores [187], a distribuição de precipitados pode atuar de duas formas diferentes: modificar o teor de soluto em solução sólida (mais soluto, menor SFE) e atuar de forma a dificultar o movimento de discordâncias. As observações experimentais deste trabalho se mostram em

contradição com o apresentado por Araki e colaboradores [187]: a condição 500/90 foi a mais resistente, porém com menor teor de soluto em solução sólida.

A Figura 4.18 também mostrou um aumento da DFE e k' com o aumento da fração de precipitados (da condição 0X para a condição 500/90). Com isso, pode-se concluir que as interfaces dos precipitados podem atuar como locais de nucleação para as falhas de empilhamento, e que o tamanho da partícula (grau de coerência nesta interface) também é um fator importante de nucleação. Nesse sentido, uma vez que a DFE está relacionada com a densidade de maclas [130], é razoável esperar que os precipitados atuem como sítios preferenciais para nucleação de falhas de empilhamento, que por sua vez crescem durante a deformação plástica, dando lugar às maclas de deformação. De fato, tal interação entre precipitados e maclas foi observada em análises de MET, realizadas próximo à superfície de fratura dos corpos de prova da liga CuCrZr na condição 500/90 submetidos aos ensaios de tração, como mostrado na Figura 4.19, onde uma partícula rica em Cr (apontada pelas setas brancas) serve de nucleação para uma macla (apontada por setas vermelhas).



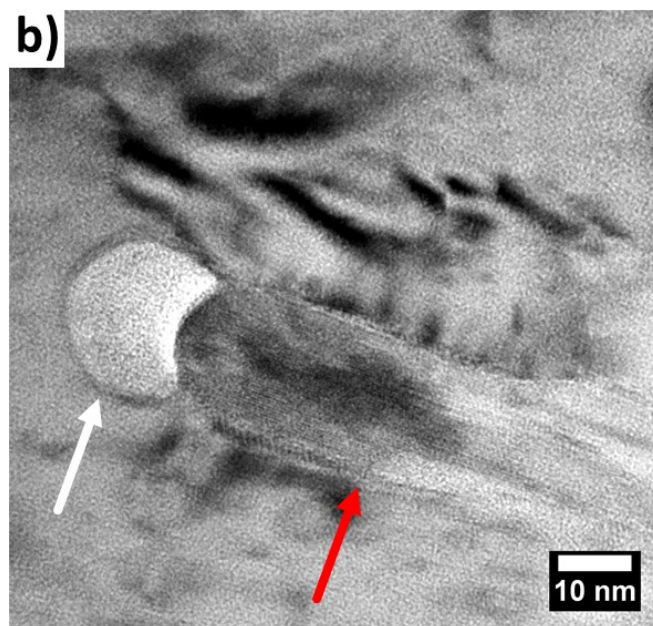


Figura 4.19 - Imagem de MET, em alta resolução, em campo claro da liga CuCrZr na condição 500/90 na região de empescoçamento do corpo de prova submetido à tração, mostrando (a) a interação entre precipitados ricos em Cr (setas brancas) maclas de deformação (setas vermelhas), (b) ampliação da imagem (a).

Dessa forma, diante dos resultados expostos até aqui, pode-se concluir que a 25 °C, o mecanismo de deformação predominante foi o escorregamento de discordâncias, enquanto que a -150 °C o mecanismo predominante foi a maclação mecânica para a liga CuCrZr. O escorregamento de discordâncias e a maclação mecânica são dois modos principais e concorrentes de deformação plástica em metais e ligas. Está bem estabelecido que a plasticidade induzida pelo efeito de maclação (do inglês, “*Twinning Induced Plasticity*” -TWIP) ocorre em ligas com EFE na faixa de 20-40 mJ.m⁻² [7] e a EFE da liga CuCrZr utilizada neste trabalho é de 37 mJ.m⁻² a 25 °C, como estimado em [188]. Em contraste, a EFE de cobre puro é de aproximadamente 78 mJ.m⁻² a 25 °C [7]. Este relativamente baixo valor de EFE da liga Cu-Cr-Zr resulta em discordâncias parciais de Shockley mais separadas, o que limita o seu movimento, dificultando que as discordâncias se movam por longas distâncias para interagir e aniquilar umas às outras.

Assim, conforme observado nos gráficos K-M (Figura 4.11) e evolução DFE (Figura 4.15), há uma deformação verdadeira crítica próxima a ~0,05 na

qual o estágio III da deformação plástica começa e ocorre uma mudança na DFE, principalmente nos ensaios realizados a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, os valores de ρ aumentaram somente depois que a deformação plástica verdadeira atingiu valores próximos de 0,10-0,15. Essas constatações, analisadas em conjunto, revelam que a maclação mecânica é o principal mecanismo em baixas deformações e o escorregamento de discordâncias começa após atingir uma determinada deformação crítica. Além disso, os precipitados semicoerentes e incoerentes também favorecem a ocorrência da maclação mecânica. A $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, a maclação mecânica é favorecida devido à redução da EFE.

Por fim, a Figura 4.20 apresenta uma ilustração esquemática dos mecanismos de deformação operando em diferentes temperaturas, para as condições 0X, 450/120 e 500/90, resumindo toda a discussão apresentada nesse tópico.

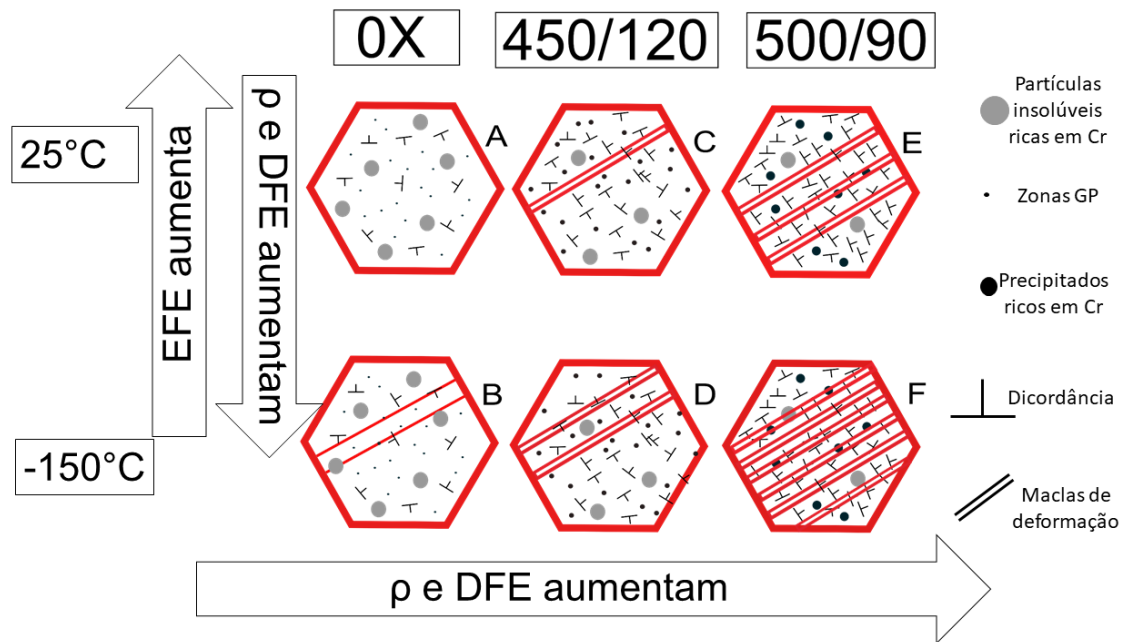


Figura 4.20 - Ilustração esquemática mostrando os diferentes tipos de mecanismos de deformação atuando na liga CuCrZr nas condições 0X, 450/120 e 500/90 nos ensaios de tração realizados a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dessa forma, com base nos resultados e em toda discussão apresentada até agora, e após a realização de testes para verificar a viabilidade da realização do processamento de ECA nas temperaturas de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e

-196 °C, a temperatura de -80 °C foi escolhida como a temperatura criogênica de processamento do presente estudo, devido à viabilidade de operação do processamento e preservação dos equipamentos de processamento (punção, matriz e câmara de resfriamento) utilizados. Dessa forma, o próximo tópico irá abordar o processamento de ECA em temperatura ambiente e a -80 °C, doravante denominado processamento criogênico.

4.3 Efeito da temperatura no processamento ECA

4.3.1 Efeito da temperatura na microestrutura dos materiais processados

O efeito do processo ECA na microestrutura, em ambas as temperaturas, foi avaliado por meio de análises de EBSD. As análises microestruturais foram realizadas nas amostras na condição 0X, e após um, cinco e dez passes em ECA, denominados 1X, 5X e 10X, respectivamente. Para diferenciar as amostras processadas em temperatura ambiente e criogênica, serão utilizados os sufixos TA e TC, respectivamente.

A tabela 5.7 apresenta os valores de tamanho de grão (d), subgrão (d_{sub}), densidades de discordâncias (ρ), tamanhos de cristalito (D) e as frações CAA e CBA, para cobre puro e a liga CuCrZr, submetidos ao processamento ECA a 25°C. A Figura 4.21 mostra os mapas de contornos e mapas GOS para ambos os materiais após o processamento ECA a 25°C. Nos mapas GOS, grãos com maior nível de deformação, medido pelo grau interno de rotação da rede, são coloridos de azul a vermelho, enquanto os grãos recristalizados (com menos deformação) são coloridos do branco ao preto.

Tabela 4.7- Dados microestruturais de dados do cobre puro e CuCrZr processados ECA-TA.

Material	Condição	d (μm)	d_{sub} (μm)	CAA (%)	CBA (%)	ρ (discord/m ²)
Cu	1X	13,3 ± 1,0	5,6 ± 0,2	48	52	5,2E+13
	5X	7,3 ± 0,5	1,9 ± 0,1	46	54	4,2E+13
	10X	3,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	55	45	1,6E+14
CuCrZr	1X	38,1 ± 2,2	14,6 ± 0,4	42	58	2,2E+13
	5X	8,9 ± 0,9	1,9 ± 0,1	46	54	1,1E+14
	10X	2,9 ± 1,3	0,9 ± 0,1	63	37	1,8E+14

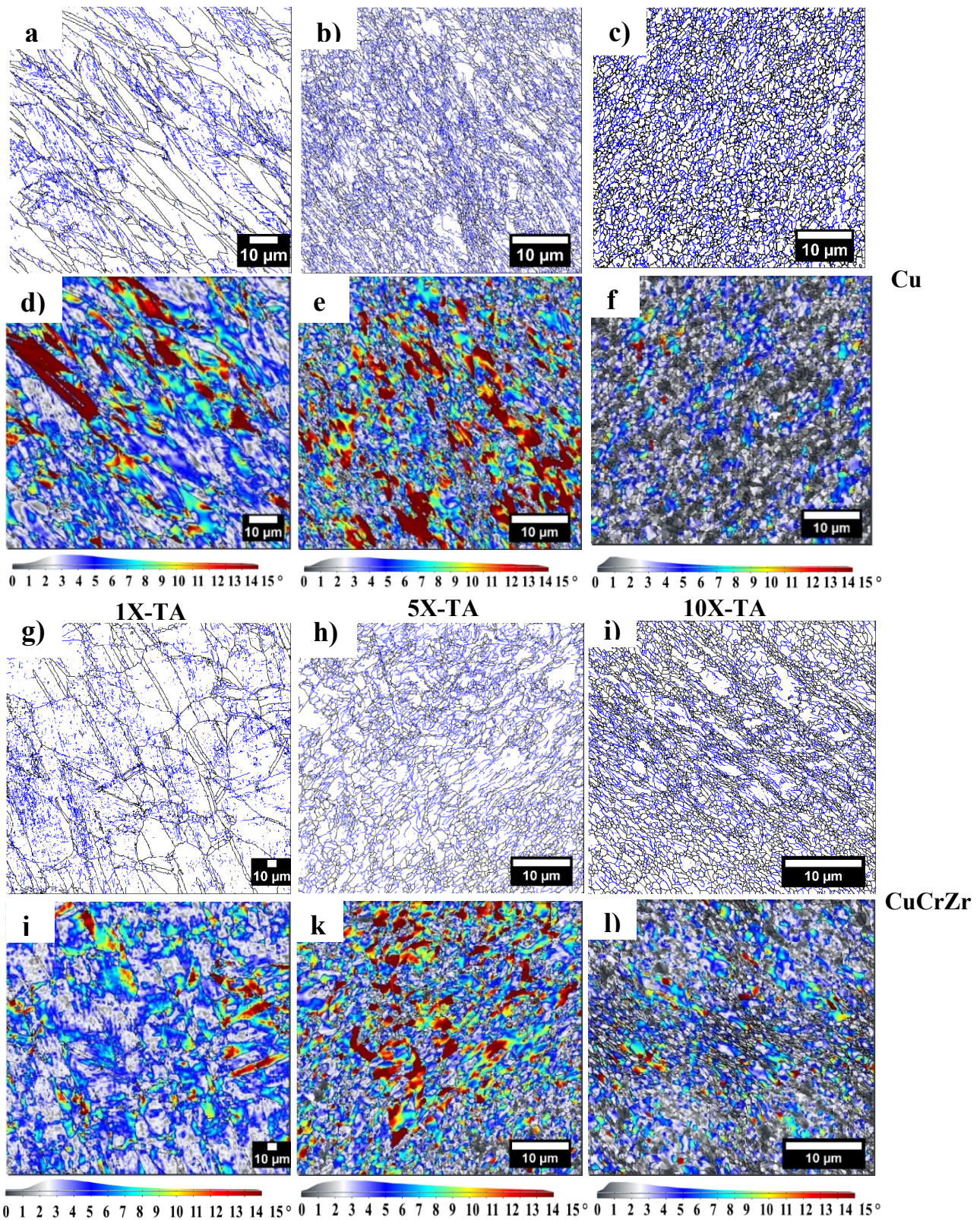


Figura 4.21 - Mapas de contorno de grão para o cobre puro (a-c) e para a liga CuCrZr (g-i); Mapas GOS para liga o cobre puro (d-f) e para a liga CuCrZr (j-l). Ambos os materiais foram processados por ECA-TA. Nos mapas de contornos, as linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA.

De acordo com a Tabela 4.7 e Figura 4.21, após 1X-TA, tanto para o cobre puro (Figura 4.21a) quanto a liga CuCrZr (Figura 4.21g), a microestrutura equiaxial, outrora mostrado na Figura 4.1, deu lugar a uma microestrutura composta principalmente de contornos lamelares paralelos, alongados à aproximadamente 45° em relação a direção de processamento. Tais contornos lamelares são classificados como contornos geometricamente necessários (do inglês “*geometrically necessary boundaries*”- GNB), uma vez que são necessários para acomodar a deformação durante o processamento do material [189]. Além disso, o tamanho de grão apresentado para o cobre puro e para a liga CuCrZr foi de 13,3 e 38,1 μm , respectivamente.

Para ambos os materiais, após 1X-TA, notou-se uma maior fração de CBA, em relação à fração de CAA. Tal resultado se deve à inserção de novas discordâncias durante o processo de deformação. É interessante notar que a fração de CBA foi maior na liga CuCrZr, em comparação ao cobre puro, possivelmente devido à menor energia de falha de empilhamento da liga CuCrZr. Como discutido anteriormente, a liga CuCrZr usada no presente trabalho tem um baixo valor de EFE, próximo a $37 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ a 25°C , o que resulta em discordâncias parciais mais dissociadas, tornando sua movimentação mais limitada, e impedindo a interação com outras discordâncias de modo a se aniquilarem. Portanto, o resultado líquido é uma alta fração de CBA, que consiste em células de discordâncias.

Após 5X-TA (o que corresponde a uma deformação equivalente igual a $\sim 3,3$), as microestruturas do cobre puro (Figura 4.21b) e da liga CuCrZr (Figura 4.21h) apresentaram tamanho de grão de 7,3 μm e 8,9 μm , respectivamente. Contudo, ambas deixaram de apresentar os contornos lamelares observados após 1X-TA. Ainda mais, embora ambos os materiais tenham apresentado redução no tamanho de grão, a fração de CBA permaneceu quase constante em relação à condição 1X-RA. Tal efeito está relacionado ao equilíbrio entre encruamento, responsável por introduzir novas discordâncias e pela formação de células de discordâncias, e os fenômenos de recuperação/recristalização

dinâmica, responsáveis pelo rearranjo e coalescência das células de discordâncias até a formação de novos grãos recristalizados.

O mapa GOS (Figura 4.21) pode ser utilizado para avaliar a região recristalizada do material, com base nos dados EBSD. O índice GOS pode ser tipicamente definido como o desvio médio entre a orientação de cada ponto no grão e a orientação média do grão [190]. Nesse sentido, os grãos recristalizados são diferenciados dos deformados com base em um valor máximo de GOS de 1° . Assim nota-se que, na condição 5X-TA houve um aumento destas regiões deformadas, tanto para o cobre puro quanto para a liga CuCrZr.

Após 10X-TA, tanto a microestrutura do cobre puro (Figura 4.21c) quanto a microestrutura da liga CuCrZr (Figura 4.21i), foram ainda mais refinadas, atingindo um tamanho de grão de $3,5 \mu\text{m}$ e $2,9 \mu\text{m}$, respectivamente. Além do mais, ambas as microestruturas ficaram novamente alinhadas a aproximadamente 45° em relação à direção de processamento. Ainda mais, o refino microestrutural ao final do processamento ECA está relacionado com a recristalização dinâmica contínua.

Como citado anteriormente, com o aumento do grau de deformação, também ocorre um aumento na densidade de discordâncias no interior dos contornos. Por outro lado, o aumento da deformação também causa o aumento da desorientação de CBA, sendo que esses contornos rotacionam e evoluem, até que sejam formados grãos refinados com CAA, ocorrendo também durante tal evolução a redução da densidade de discordâncias no interior dos grãos. Tal fenômeno pode ser confirmado com a análise do índice GOS, para o cobre puro (Figura 4.21f) e para a liga CuCrZr (Figura 4.21l), que mostra uma redução de regiões deformadas para ambos os materiais, da condição 5X-TA até a condição 10X-TA.

Além disso, as microestruturas do cobre puro e da liga CuCrZr, após 10X-TA, apresentaram uma diminuição na fração CBA, causada pela deformação imposta do quinto ao décimo passe em ECA, que induziu a rotação e coalescência das células de discordâncias, formando uma microestrutura nova e refinada com CAA. Resultados semelhantes foram observados no trabalho realizado por Lugo e colaboradores [191]. Neste ponto, é interessante notar que

a fração CBA é menor para a liga CuCrZr, em comparação com o cobre puro. Nesse sentido, Abib e colaboradores [192] discutiram que o aumento de CAA na liga CuCrZr ao aumentar os passes de ECA pode ser parcialmente atribuído ao surgimento de contornos de maclas de deformação. De fato, como demonstrado no item 5.2, a liga CuCrZr apresentou maclas de deformação formadas durante a deformação em temperatura ambiente.

Para os materiais processados por ECA em TC, a Tabela 4.8 apresenta os valores de tamanho de grão, subgrão, densidades de discordâncias (ρ), e as frações CAA e CBA, para cobre puro e a liga CuCrZr, submetidos ao processamento ECAP a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 4.22 mostra os mapas de contornos e mapas GOS para ambos os materiais após o processamento ECA a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após 1X-TC, o cobre puro Cu (Figura 4.22a) apresentou uma menor fração de CBA, em comparação com o material processado a 1X-TA. De acordo com a Tabela 4.8, essa diminuição no CBA é seguida por um aumento na densidade de discordâncias, o que pode ser uma indicação de que, apesar do aumento na densidade de discordâncias, a temperatura criogênica suprime o movimento de discordâncias e dificulta sua formação em CBA.

Tabela 4.8 - Dados microestruturais de dados do cobre puro e CuCrZr processados ECA-TC.

Material	Condição	d (μm)	d _{sub} (μm)	CAA (%)	CBA (%)	ρ (discord/m ²)
Cu	1X	13,6 \pm 1,1	4,7 \pm 0,1	61	40	1,2E+14
	5X	10,8 \pm 1	1,7 \pm 0,1	44	56	1,2E+14
	10X	3,2 \pm 0,5	0,97 \pm 0,1	59	41	1,1E+14
CuCrZr	1X	35,1 \pm 2	16,1 \pm 0,4	26	74	1,2E+14
	5X	10,8 \pm 0,1	1,6 \pm 0,2	43	57	1,3E+14
	10X	6,0 \pm 0,2	1,5 \pm 0,2	50	50	1,5E+14

Por outro lado, após o 1X-TC, a liga CuCrZr (Figura 4.22g) apresentou uma maior fração de CBA, em comparação com o mesmo material processado em 1X-TA. Isso se deve ao efeito da temperatura na redução da EFE para a liga CuCrZr, conforme já apresentado no item 5.2, que limitou o movimento de discordâncias e evitou a aniquilação mútua das mesmas. Portanto, o resultado

líquido desse processo é uma alta fração de CBA, que são formadas por células de discordâncias.

Após 5X-TC, tanto para Cu (Figura 4.22b) quanto para a liga CuCrZr (Figura 4.22h), ambas as microestruturas não apresentam mais os contornos lamelares paralelos, além de apresentarem uma redução do tamanho de grão em relação ao material no 1X-TC. Nesse sentido, a redução do tamanho do grão para o cobre puro ocorre devido à recristalização dinâmica contínua. Por outro lado, para a liga CuCrZr, a redução do tamanho do grão está relacionada à interseção dos maclas geradas durante a deformação, uma vez que forma novos contornos. Assim, ao contrário do que foi observado para o cobre puro, a liga CuCrZr (Figura 4.22h) apresentou um decréscimo na fração CBA, que está associada a novos grãos refinados, formados a partir das interseções de maclas de deformação.

Para a condição 5X-TC também foi possível notar, com base nos mapas GOS, para o cobre puro (Figura 4.22e) e para a liga CuCrZr (Figura 4.22k) que, apesar da ocorrência da recristalização dinâmica contínua, o encruamento teve um efeito significativo na microestrutura de ambos os materiais, devido ao aumento de regiões deformadas, com relação às condições 1X-TC.

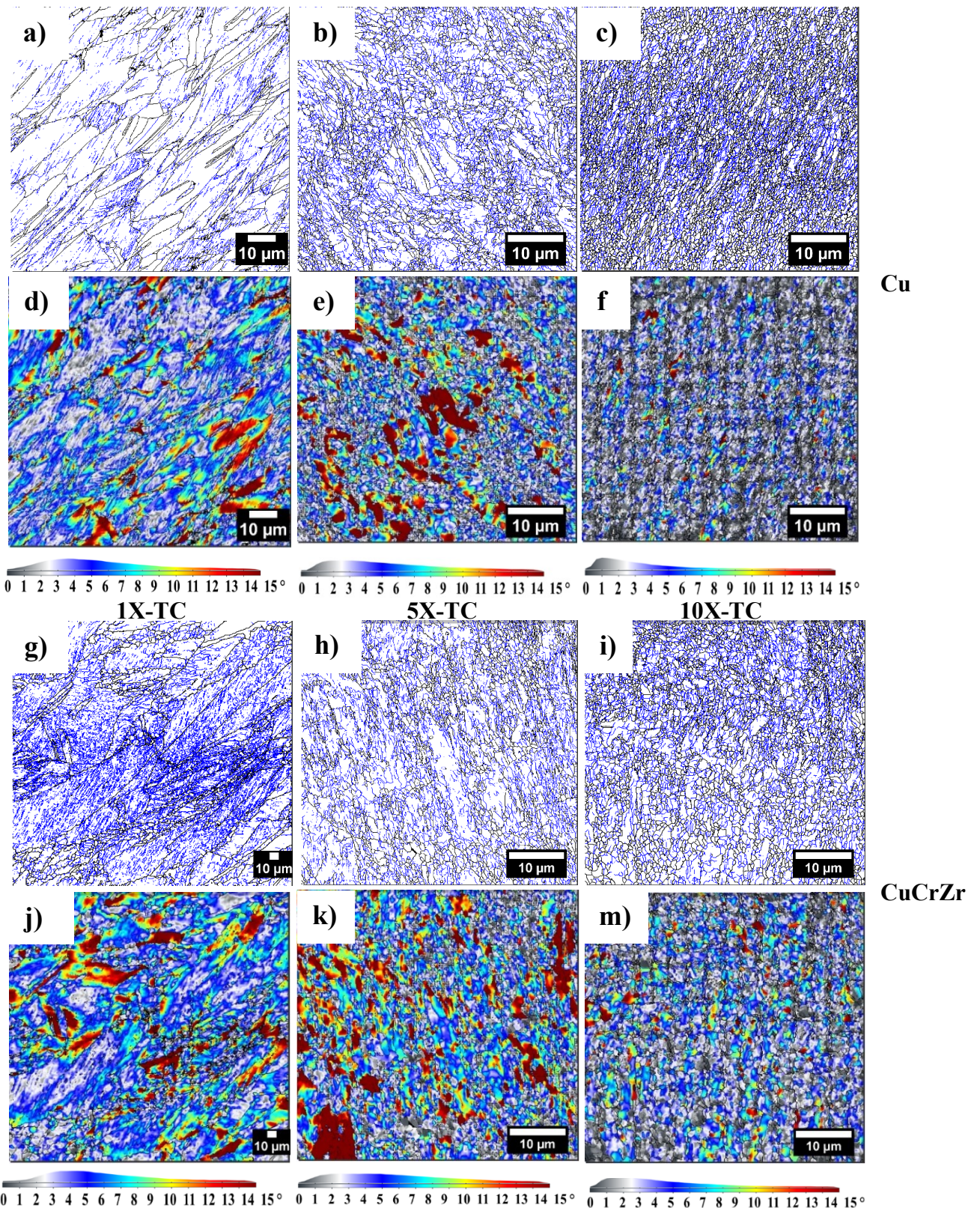


Figura 4.22 - Mapas de contorno de grão para o cobre (a-c) e para a liga CuCrZr (g-i); Mapas GOS para liga o cobre puro (d-f) e para a liga CuCrZr (j-l). Ambos os materiais foram processados por ECA-TC. Nos mapas de contornos, as linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA.

Após 10X-TC, de maneira similar ao observado anteriormente em 5X, para o cobre puro Cu (Figura 4.22c) houve uma nova diminuição do tamanho de grão, relacionado com a recristalização dinâmica contínua. Para o cobre puro, vale ressaltar que, independentemente da temperatura de processamento, o tamanho final do grão foi semelhante para o material processado em TA e TC. Já para a liga CuCrZr, é interessante notar que o tamanho do grão após o processamento TC é maior em comparação com o material processado em TA, resultado que pode ser consequência tanto de recristalização estática e crescimento de grão após a excursão da temperatura criogênica para a temperatura ambiente, quanto do próprio efeito da redução da temperatura em reduzir a cinética de recristalização dinâmica. Conforme mostrado anteriormente nos mapas GOS e nos dados de CAA, observa-se que para a liga processada em TC atinge-se cerca de 50% de fração de CAA, enquanto em TA esse valor é de ~60%. Portanto, com a redução da temperatura, que conduz à redução da mobilidade de discordâncias, pode-se presumir que, de fato, há um atraso na recristalização dinâmica, resultando em tamanhos de grão distintos após 10X.

Considerando, agora, uma análise dos valores de ρ , o cobre puro e a liga CuCrZr, na condição 0X, apresentam densidade de discordâncias de aproximadamente $1,1E+11$ e $1,7E+13$ discordâncias/m², respectivamente. Para o processamento em TA, o valor de ρ aumenta após o primeiro passe, para os dois materiais, devido à intensidade da deformação causada no processamento ECA, no qual a formação de novas discordâncias ocorre de modo a acomodar a deformação causada durante o processamento. Para o cobre puro, contudo, entre 1X-TA e 5X-TA, não houve mudança significativa nos valores de ρ , possivelmente devido ao balanço entre encruamento e recristalização dinâmica, a medida em que o material é progressivamente deformado. Já para a liga CuCrZr, ocorre um aumento discreto e contínuo de ρ , com o aumento do número de passes em ECA. Já para ambos os materiais processados em TC, não foi notada uma variação significativa nos valores de ρ , conforme mostrado na Tabela 4.8, indicando uma saturação rápida na densidade de discordâncias desde o primeiro passe.

Ambos os materiais também foram analisados por meio de MET, na condição 10X, após processamento em TA e TC. As microestruturas, bem como os respectivos padrões SAED, estão apresentadas na Figura 4.23.

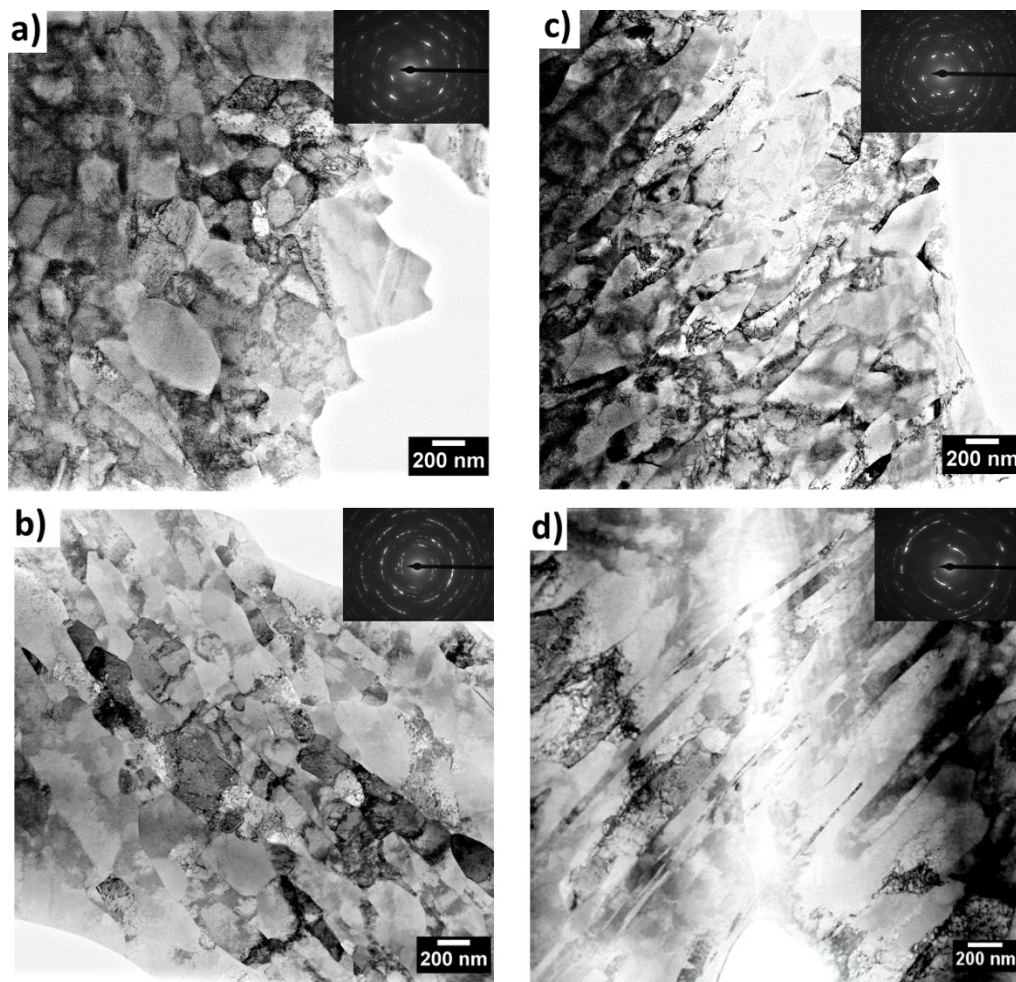


Figura 4.23 - Imagem em campo claro no modo STEM das microestruturas do cobre puro após (a) 10X-TA e (b) 10X-TC, e da liga CuCrZr após (c) 10X-TA e (d) 10X-TC. Os respectivos padrões de DAS para cada amostra são mostrados no canto superior direito.

Como observado na Figura 4.21, a Figura 4.23 (a-b) mostra que a microestrutura do cobre puro, nas condições 10X-TA e 10X-TC é constituída por grãos ligeiramente alongados e alguns dos grãos mostraram uma baixa densidade de discordância em seu interior. Conforme descrito anteriormente, o tamanho de grão final é semelhante para o cobre puro processado em ambas as temperaturas. Porém, notou-se também que o cobre puro, na condição 10X-TA

(Figura 4.23a) apresentou alguns grãos equiaxiais, livres de discordâncias no interior, o que pode estar associado à recristalização dinâmica contínua.

Já para o cobre puro na condição 10X-TC (Figura 4.23b), a microestrutura se mostrou predominante alongada, indicando que a supressão parcial da recuperação dinâmica foi responsável por impedir a formação de regiões com grãos recristalizados e equiaxiais, como mostrado para o cobre puro na condição 10X-TA (Figura 4.23a). Além disso, os padrões DAS para o cobre puro processado em 10X-TC indicam uma microestrutura com um maior nível de deformação, uma vez que mostrou pontos alongados e tendendo a formar anéis.

A Figura 4.23 (c-d), mostra que a liga CuCrZr também apresentou grãos deformados e alinhados no sentido de deformação. Diferentemente da microestrutura apresentada pelo cobre puro processado em 10X-TA, a microestrutura da liga CuCrZr processada na mesma temperatura (Figura 4.23c) quase não apresentou grãos equiaxiais. Isso pode ser atribuído à menor EFE para a liga CuCrZr, em comparação ao cobre puro, que resulta em uma menor mobilidade das discordâncias, dificultando assim a ocorrência da recristalização dinâmica. Além do mais, também foi possível observar a ocorrência de maclas de deformação para a liga CuCrZr na condição 10X-TA, assim como mostrado na Figura 4.24a.

Já para a liga CuCrZr na condição 10X-TC (Figura 4.23d), foi possível notar que a microestrutura apresentou contornos lamelares finos, com espaçamento próximo a 50 nm. Ainda mais, para essa temperatura de processamento, houve a ocorrência da maclação, que por sua vez promoveram a redução da fração de CBA, como citado anteriormente. A ocorrência de maclas de deformação é mostrada na Figura 4.24b para a liga CuCrZr na condição 10X-CT.

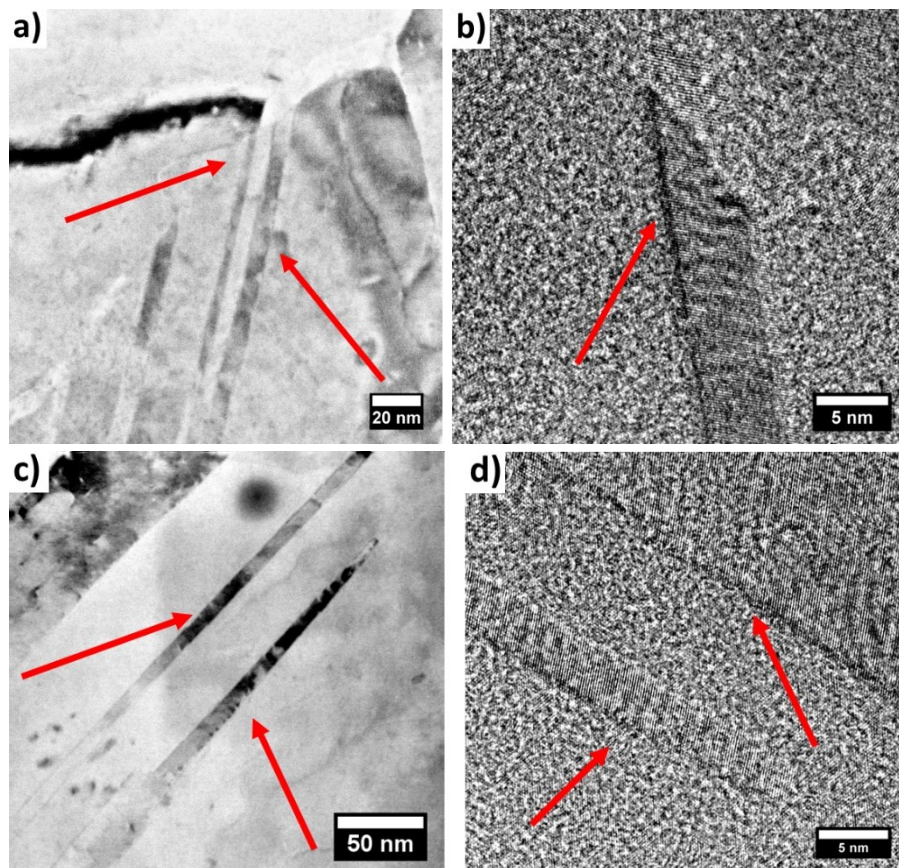


Figura 4.24 - Imagem de campo claro no modo STEM e HRTEM para liga CuCrZr nas condições (a-b) 10X-TA e (c-d) 10X-TC. Setas vermelhas apontam para maclas de deformação formadas durante o processamento.

Dessa forma, após uma abordagem do efeito da temperatura de processamento ECA na microestrutura do cobre puro e da liga CuCrZr, a próxima seção irá abordar como tais alterações microestruturais influenciam nas propriedades mecânicas dos materiais processados.

4.3.2 Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas dos materiais processados

A Figura 4.25 mostra a evolução dos valores de dureza com o aumento da deformação equivalente para o cobre puro e para a liga CuCrZr, processados em TA. A dureza do cobre puro e da liga CuCrZr, condição 0X, foi de $47 \pm 7,8$ HV 0,1 e $65,7 \pm 0,9$ HV 0,1, respectivamente. De acordo com a Figura 4.25 pode-se notar que, após o primeiro passe em ECA em temperatura ambiente ($\epsilon_{eq} =$

0,67), a dureza tem um aumento significativo aproximadamente 144% e 76%, para o cobre e a liga CuCrZr, respectivamente. Tal aumento de dureza coincide com o aumento dos valores de ρ e diminuição do tamanho de grão da condição 0x até a condição 1X-TA ($\epsilon_{eq} = 0,67$) para ambos os materiais.

Para ambos os materiais, o ganho de dureza foi menos expressivo a partir de $\epsilon_{eq} = 1,34$, e a dureza atingiu o ponto máximo em ϵ_{eq} próximo de 3,35 e 2,68, para o cobre puro e para a liga CuCrZr, respectivamente. Nesse sentido, é interessante observar que, da condição 1X-TA ($\epsilon_{eq} = 0,67$) até a condição 5X-TA ($\epsilon_{eq} = 3,35$) que ainda há uma redução significativa do tamanho de grão, o que justifica o aumento contínuo da dureza. Contudo, da condição 5X-TA ($\epsilon_{eq} = 3,35$) até a condição 10X-TA ($\epsilon_{eq} = 6,70$) há uma pequena redução do tamanho grão, o que justifica o fato da dureza atingir patamares quase constantes a partir de $\epsilon_{eq} = 3,35$.

Após o processamento em ECA em TA, tanto o cobre puro quanto a liga CuCrZr apresentaram valores similares de dureza (aproximadamente 125 HV 5), além de valores de ρ (na ordem de $10E14$) e de tamanho de grão similares (3,5 e 2,9, para o cobre puro e a liga CuCrZr, respectivamente).

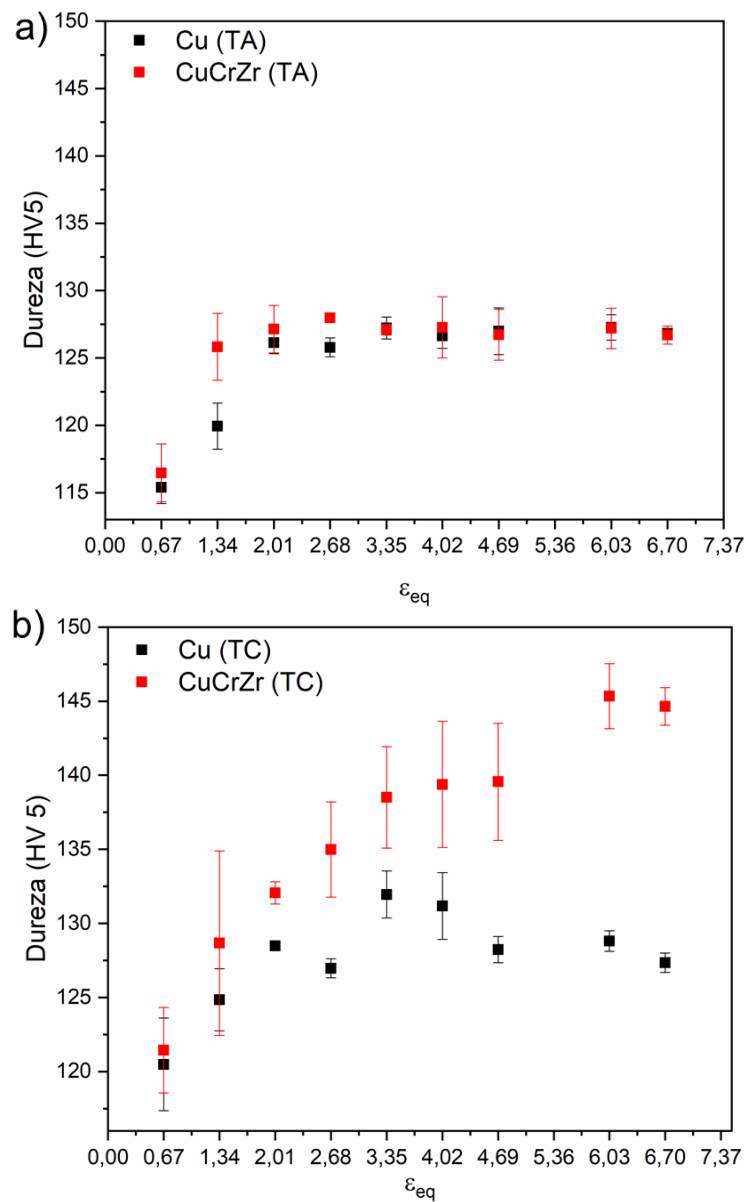


Figura 4.25 - Evolução da dureza com o aumento da deformação equivalente para o cobre puro e para a liga CuCrZr após o processamento ECA em (a) temperatura ambiente e (b) temperatura criogênica.

Por outro lado, após o primeiro passe de ECA em TC ($\epsilon_{eq} = 0,67$), houve um aumento de dureza de 155% e 85%, para cobre puro e para a liga CuCrZr. Tais valores foram mais expressivos quando comparados com o mesmo nível de deformação em ECA em temperatura ambiente. Associando tal resultado com o fato de que os valores de ρ também foram maiores após o processamento em

temperatura criogênica, em comparação com o mesmo nível de deformação em temperatura ambiente, pode-se evidenciar o papel da temperatura em suprimir parcialmente a recuperação dinâmica e aumentar a taxa de encruamento.

Com o aumento da deformação no processamento criogênico, nota-se que o cobre puro apresenta um aumento de dureza até $\epsilon_{eq} = 3,35$, ocorrendo uma ligeira queda dos valores de dureza após esse ponto. Dessa forma, nota-se que até $\epsilon_{eq} = 3,35$ (5X-TA) o aumento da dureza coincide com a redução do tamanho de grão. Para valores de deformação acima de $\epsilon_{eq} = 3,35$, nota-se que a queda da dureza foi acompanhada por pequena variação no tamanho médio de grão e uma variação desprezável dos valores de ρ . Tal resultado indica que, devido ao seu caráter contínuo, o fenômeno de recristalização dinâmica prevaleceu sobre o encruamento. Nesse sentido as discordâncias geradas durante a deformação se alinharam e formaram CBA, que por sua vez foram continuamente rotacionado e coalescendo até a formação de CAA, resultando em grãos recristalizados e livres de discordâncias em seu interior.

Já para a liga CuCrZr, foi notado um aumento contínuo e progressivo dos valores de dureza, sendo alcançado um valor máximo de aproximadamente 145 HV5 expressivamente maior que o valor final de dureza apresentado pelo cobre puro processado na mesma temperatura (aproximadamente 125 HV 0,5). Tais valores de dureza para a liga CuCrZr podem ser associados com o efeito de endurecimento por solução sólida e pela menor EFE em relação ao cobre puro, sendo que o último não só potencializa afeta a ocorrência de deslizamento cruzado e com desvio de discordâncias, como também aumenta a tendência à maclação mecânica. Como já observado nas análises in-situ, a liga CuCrZr apresenta maclação mecânica mesmo em temperatura ambiente e, assim, os contornos de maclas atuam de forma semelhante aos contornos de grão, de forma a reduzir ainda mais o livre caminho médio das discordâncias.

O efeito do processamento via ECA-TA e ECA-TC no comportamento mecânico sob tração para os materiais estudados está ilustrado na Figura 4.26 e na Tabela 4.9 é apresentado um resumo das principais propriedades mecânicas obtidas.

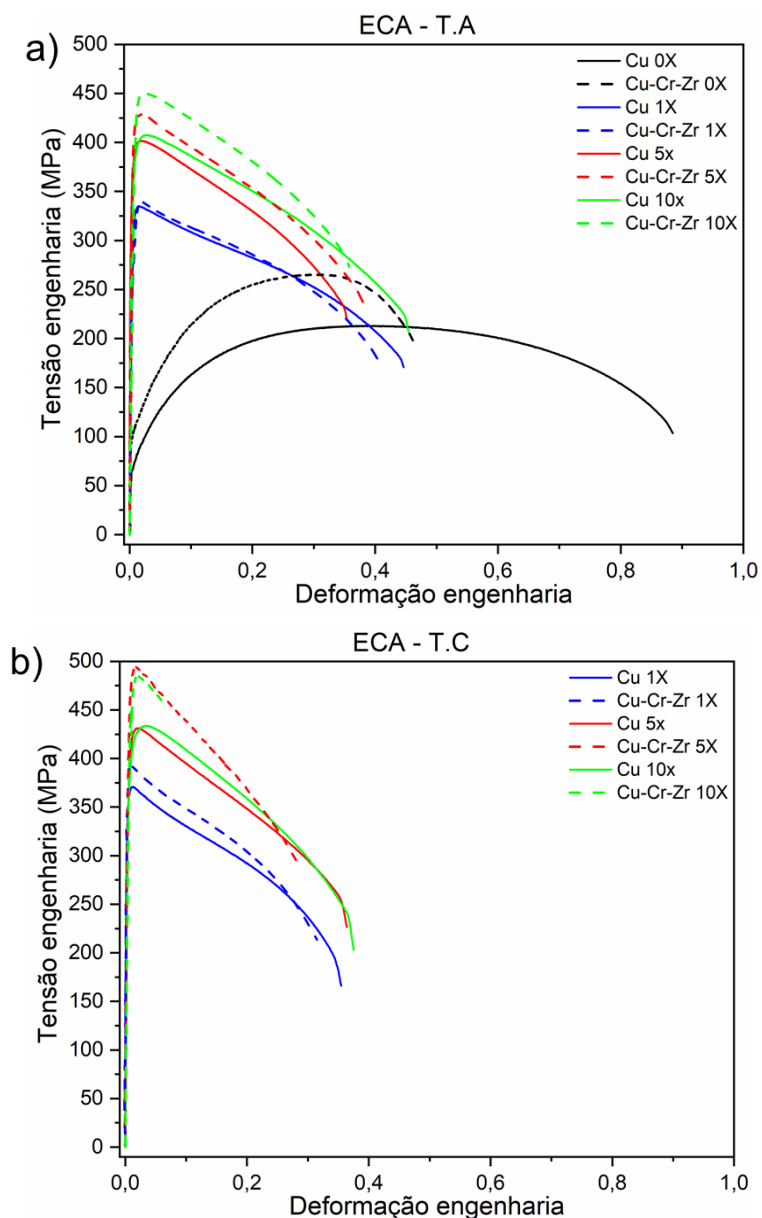


Figura 4.26 - Curvas tensão x deformação de engenharia para o cobre puro e para a liga CuCrZr: (a) ECA TA, (b) ECA-TC.

Com relação às propriedades mecânicas apresentadas pelos materiais processados por ECA-TA, a Figura 4.26a e os dados da Tabela 4.9 mostraram que, para ambos os materiais, houve um aumento bastante considerável nos valores de σ_y e σ_u , já desde o primeiro passe, em comparação com os respectivos materiais na condição 0X. Para o caso do Cu puro após ECA-TA, é observado que a tensão limite de escoamento aumenta abruptamente no primeiro passe (+385%), enquanto que nos passes seguintes uma menor

variação é observada até 10X. De maneira similar ao visto anteriormente para a dureza, há uma certa estabilização nos valores de propriedades mecânicas, embora ainda seja observado algum grau de refinamento de grão e aumento da fração de CAA (ver Tabela 5.7). Já no ECA-TC, observa-se que também há um grande aumento logo no passe 1X, sendo maior do que o observado em ECA-TA (+455%). Nos passes seguintes até 10X, o mesmo comportamento é visto, com pequena variação de σ_y e σ_u .

Por sua vez, a liga CuCrZr processada em ECA-TA aumenta σ_y em 236% no primeiro passe, enquanto esta variação em ECA-TC atinge 300%. Para 5X em ECA-TA, ao contrário do visto para o Cu puro, há um aumento de 335% no limite de escoamento em comparação com 0X e, prosseguindo com a deformação até 10X, observa-se que ainda há um acréscimo até atingir um incremento total de 358%. Já com 5X em ECA-TC há um significativo aumento (+405%) e até 10X há uma ligeira redução de σ_y . Essas variações de propriedades mecânicas observadas para a liga CuCrZr, também nas medidas de dureza, indicam que, de fato, a maclação mecânica pode ser ativada durante a ECA-TC, desempenhando importante papel no aumento de resistência.

Com relação aos valores de alongamento uniforme, foi possível notar que, tanto para o cobre puro quanto para a liga CuCrZr, houve uma redução de tais propriedades entre as condições 0X e 1X-TA, em função do encruamento. Contudo, entre as condições 5X-TA e 10X-TA, há um ligeiro aumento dos valores de alongamento uniforme. Tal aumento está relacionado com uma microestrutura composta por grãos equiaxiais e com uma menor densidade de discordâncias no interior resultante dos fenômenos de recuperação e recristalização dinâmicas, típico de materiais com grãos ultrafinos processados por ECA. Um comportamento semelhante foi observado para os materiais processados em TC, entretanto os valores não são superiores à TA.

Tabela 4.9 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para o cobre puro e a liga CuCrZr processadas por ECA-TA e ECA-TC.

T	Material	Condição	$\sigma_y - 0,002\varepsilon$ (MPa)	$\Delta\sigma_y$ (%) ^a	σ_u (MPa)	ε_u
TA	Cu	0X	65 ± 9	-	220 ± 2	0,40
		1X	315 ± 14	385	342 ± 2	0,013
		5X	365 ± 24	461	401 ± 3	0,017
		10X	365 ± 28	461	410 ± 7	0,026
	CuCrZr	0X	95 ± 7	-	265 ± 7	0,30
		1X	320 ± 2	236	347 ± 4	0,017
		5X	413 ± 3	335	434 ± 1	0,017
		10X	435 ± 15	358	456 ± 8	0,024
TC	Cu	1X	361 ± 7	455	374 ± 3	0,018
		5X	391 ± 8	502	441 ± 6	0,018
		10X	395 ± 5	508	443 ± 4	0,025
	CuCrZr	1X	380 ± 7	300	389 ± 1	0,01
		5X	480 ± 14	405	492 ± 5	0,017
		10X	450 ± 2	373	480 ± 1	0,019

Nota: ^a percentual de aumento na tensão limite de escoamento em relação a 0X.

Dessa forma, foi possível constatar que o processamento ECA aumenta significativamente a dureza e os valores de σ_y e σ_u , que por sua vez são justificados principalmente pela redução do tamanho de grão. Além disso, essas variações são ainda mais expressivas para os materiais processados em TC. Assim, como abordado no item 3.5, tais alterações microestruturais podem levar às instabilidades microestruturais, que será o tópico abordado na próxima seção de discussão de resultados.

4.4 Estudo da estabilidade microestrutural pós ECA em TA e TC

4.4.1 Estabilidade microestrutural dos materiais armazenados em temperatura ambiente

No estudo da estabilidade microestrutural após ECA, foi escolhido analisar apenas as amostras processadas até 10X, tanto em TC quanto em TA.

Após o processamento ECA, amostras de cobre puro e da liga CuCrZr foram armazenadas em temperatura ambiente por até dois anos. Como uma forma indireta de identificar a ocorrência da recuperação estática após o processamento, foram realizadas medidas de dureza nessas amostras em determinados intervalos de tempo até o término da parte experimental do presente trabalho. Os resultados de dureza ao longo do tempo estão apresentados na Figura 4.27.

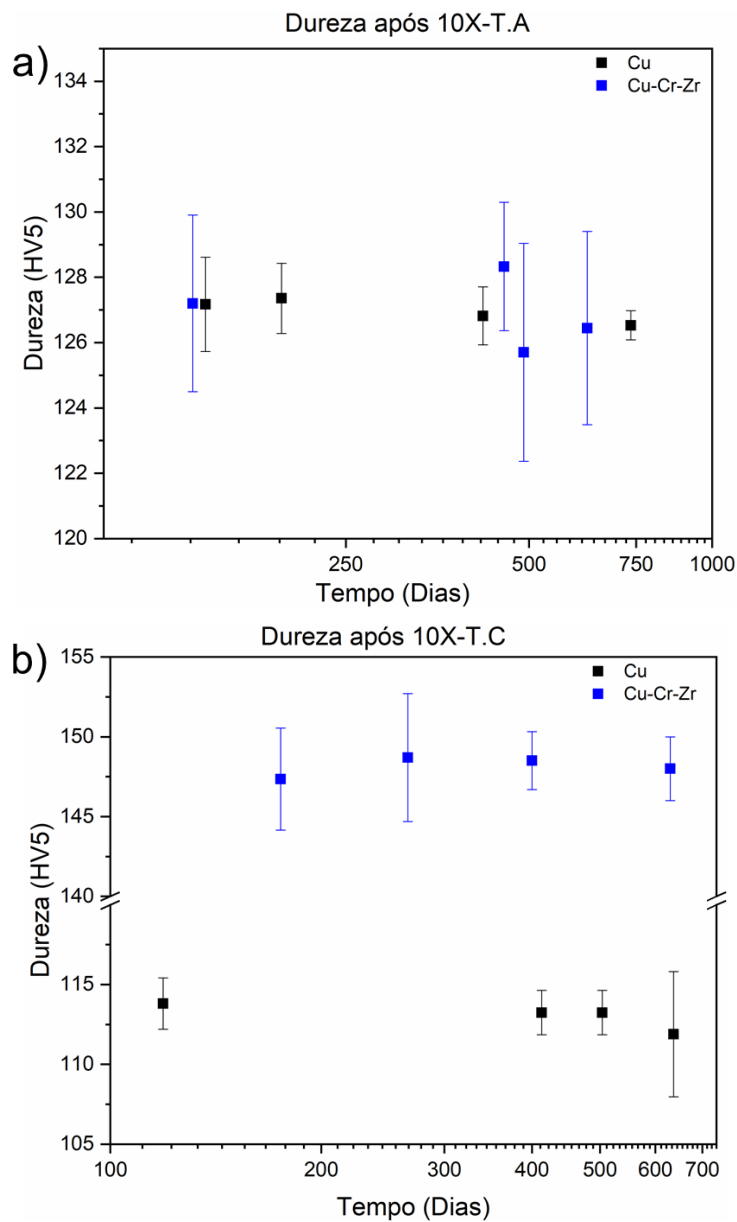


Figura 4.27 - Evolução da dureza do cobre puro e da liga CuCrZr após o processamento em ECA (10X) em (a) TA e (b) TC.

Comparando os resultados da Figura 4.27 com os dados apresentados na Figura 4.25(a-b), notou-se que para ambos os materiais, processados em TA, não houve uma mudança significativa dos valores de dureza ao longo do tempo.

Por outro lado, o cobre puro processado em ECA-TC apresentou uma ligeira diminuição do valor de dureza, quando armazenado em temperatura ambiente, se comparado com os valores de dureza apresentado logo após o processamento em TC. A título de exemplo, o cobre puro, na condição 10X-TC, apresentou dureza de 100 ± 4 HV5, após 637 dias armazenado em temperatura ambiente. Tal valor que é ligeiramente inferior ao valor da dureza do material, medida instantes após o processamento da condição 10X-TC ($128 \pm 0,65$ HV 5,0). Contudo, tal tendência não foi observada para a liga CuCrZr na condição 10X-TC, uma vez que o material apresentou dureza de 148 ± 2 HV 5,0 após 630 dias armazenada em temperatura ambiente. Tal valor é similar ao de 146 ± 2 HV 5,0, apresentado pelo mesmo material instantes após o processamento na condição 10X-TC.

Dessa forma, dado que ambos os materiais foram deformados sob o mesmo nível de deformação até a condição 10X ($\epsilon_{eq} \approx 6,7$), em ambas as temperaturas, a queda dos valores de dureza para o cobre puro na condição 10X-TC, após 637 dias armazenado em temperatura ambiente, corrobora o caráter do processamento criogênico (-80 °C) em aumentar a severidade da deformação, causando um acúmulo de energia interna na forma de defeitos microestruturais, que torna o material instável do ponto de vista termodinâmico. Nesse sentido, comparado com o material processado em 10X-TA, o cobre puro processado em 10X-TC se mostra mais instável quando armazenado em temperatura ambiente, devido à maior energia armazenada na forma de defeitos microestruturais (expressa indiretamente pelo valor de ρ na Tabela 4.8).

Além disso, a ausência da redução dos valores de dureza para a liga CuCrZr evidencia o caráter dos átomos de Cr e Zr, em solução sólida, em criar campos de tensão na rede cristalina da matriz de cobre, causando uma restrição ao movimento de discordâncias, o que por sua vez reduz significativamente a cinética de recuperação estática. Dessa forma, tal restrição se revela em uma maior estabilidade microestrutural da liga CuCrZr processada por ECA-TC.

As amostras, tanto de cobre puro quanto da liga CuCrZr, processadas em temperatura criogênica na condição 10X-TC, e armazenadas em temperatura ambiente (A.T.A), também foram submetidas ao ensaio de tração, cujos resultados estão expressos na Figura 4.28 e Tabela 4.10.

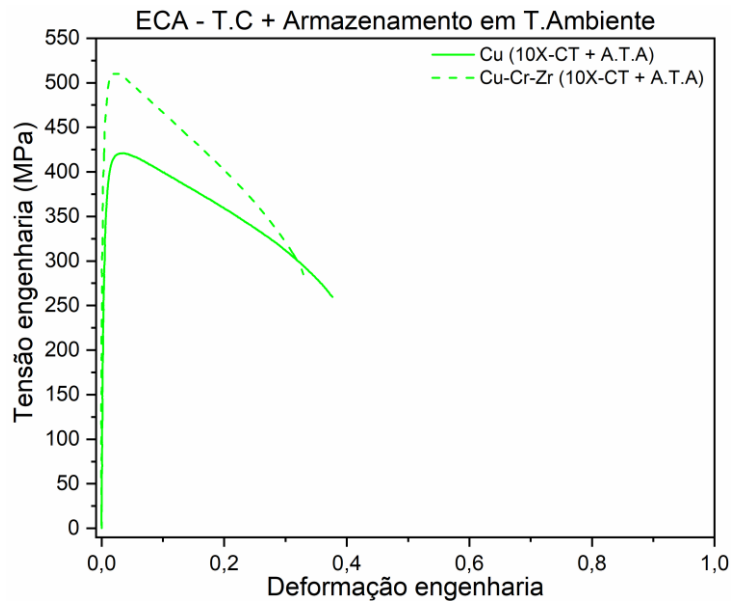


Figura 4.28 - Curvas tensão x deformação de engenharia para o cobre puro e para a liga CuCrZr processados por ECA-TC e armazenadas em temperatura ambiente (A.T.A) por aproximadamente 630 dias.

Tabela 4.10 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para o cobre puro e para a liga CuCrZr processados por ECA-TC e armazenadas em temperatura ambiente (A.T.A) por aproximadamente 630 dias.

Material	Condição	$\sigma_y - 0,002\epsilon$ (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u
Cu	10X-TC + A.T.A	360 ± 2	420 ± 5	$0,05 \pm 0,01$
CuCrZr	10X-TC + A.TA	460 ± 8	510 ± 2	$0,02 \pm 0,01$

Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.28 e Tabela 4.10, nota-se que após o A.T.A houve uma queda nos valores de aproximadamente 9% e 3% nos valores de σ_y e σ_u para o cobre puro, em comparação com os respectivos valores apresentados pelo material na condição 10X-CT (Figura 4.26 Tabela 2.1). Tal queda ainda foi acompanhada por um

aumento de 100% no valor de ϵ_u . Tais resultados também indicam a instabilidade microestrutural do cobre puro processado por ECA em T.C, uma vez que, com o passar progressivo dos dias, o material apresentou uma considerável perda das propriedades mecânicas obtidas com o processamento. Já para a liga CuCrZr não foram observadas mudanças significativas nos valores de σ_y , σ_u e ϵ_u , se comparado com os respectivos valores apresentados pela liga CuCrZr na condição 10X-TC (Figura 4.26 e Tabela 2.1).

Nesse contexto, a densidade de defeitos microestruturais introduzidos durante o processamento torna o material termodinamicamente instável. Como uma forma de estabilizar termodinamicamente os materiais processados por ECA-TC, dois fenômenos poderão acontecer. O primeiro, já citado para o cobre puro, é a ocorrência de recuperação e/ou recristalização estática. O segundo fenômeno, presente na liga CuCrZr, é a precipitação da fase rica em Cr.

A precipitação da fase rica em Cr irá ocorrer na microestrutura severamente deformada em T.C, mesmo em temperatura ambiente, como uma forma de diminuir a energia total armazenada no material durante o processamento, como uma tendência do material para retornar ao seu estado termodinâmico mais estável. Além disso, os defeitos microestruturais formados durante o processamento atuam como sítios preferenciais para a ocorrência da precipitação, de modo que, quanto maior a densidade de defeitos microestruturais, mais pronunciada será a precipitação das fases ricas em Cr.

A Figura 4.29 mostra a microestrutura do cobre puro processado na condição 10X-TC e armazenado em temperatura ambiente por 413 dias (Figura 4.29a) e 637 dias (Figura 4.29b). Na Figura 4.29a pode-se notar a presença de grãos recristalizados (indicados por setas brancas), em meio a uma matriz deformada (indicado por setas vermelhas). Além disso, na Figura 4.29a ainda é possível notar a presença de uma macla de recozimento (indicada pela seta azul). Por sua vez, a Figura 4.29b mostra, com mais detalhes, a distribuição de grãos recristalizados e isentos de discordâncias no interior (indicado por setas brancas) envolto de grãos deformados (indicado por seta vermelha), sendo também observada a presença de arranjo de discordâncias no interior desses grãos. Dessa forma, a Figura 4.29 evidencia a instabilidade microestrutural

apresentada pelo cobre puro, após o processamento na condição 10X-TC e armazenado em temperatura ambiente, e corrobora os resultados apresentados na Figura 4.27 e Figura 5.28.

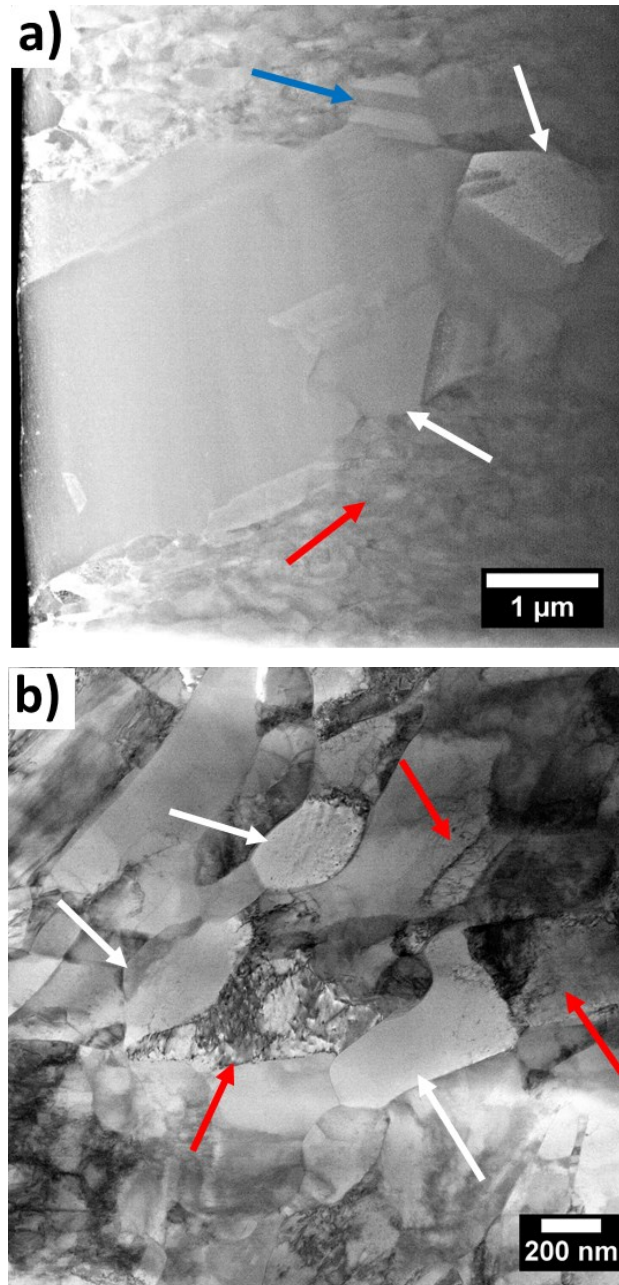


Figura 4.29 - Imagem em campo claro no modo STEM das microestruturas do cobre puro processado na condição 10X-TC e armazenado por (a) 413 dias e (b) 637 dias em temperatura ambiente.

Dessa forma, diante o exposto até aqui, nota-se que o cobre puro, processado em ECA-TC e armazenado em temperatura ambiente por 637 dias, apresentou indícios da ocorrência de recuperação e recristalização estática, indicando menor estabilidade microestrutural em relação à liga

Por outro lado, a liga CuCrZr se mostrou estável do ponto de vista microestrutural, quando submetida às mesmas etapas de processamento e armazenamento que o cobre puro. Como uma forma de investigar ainda mais a estabilidade de ambos os materiais, a próxima seção irá abordar o comportamento do cobre puro e da liga CuCrZr quando expostos a temperaturas em torno de $0,2-0,5.T_F$, onde T_F é a temperatura de fusão para cada material.

4.4.2 Estabilidade microestrutural dos materiais submetidos ao tratamento térmico de recozimento

A Figura 4.30a apresenta as curvas DSC mostrando a liberação de entalpia (ΔH) durante o aquecimento linear a $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para o cobre puro nas condições 0X e 10X-TA e 10X-TC. Já a Figura 4.30b mostra as curvas de DSC para a liga nas condições 10X-TA e 10X-TC. A curva de DSC para a liga CuCrZr na condição 0X está mostrada na Figura 4.3. A Tabela 4.11 e Tabela 4.12 apresentam a temperatura inicial (T_i), temperatura de pico (T_m) e temperatura final (T_f), além da entalpia liberada (ΔH), durante o aquecimento linear, a partir dos picos mostrados na Figura 4.30, para o cobre puro (Figura 4.30a) e para a liga CuCrZr (Figura 4.3 e Figura 4.30b).

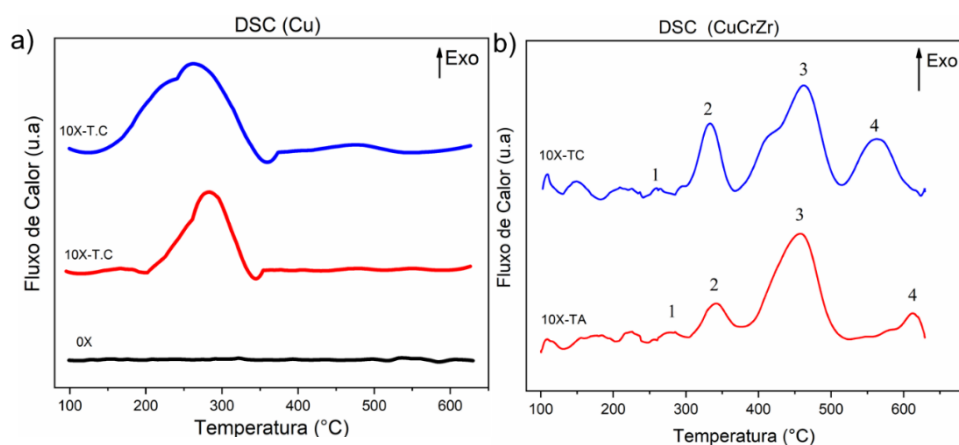


Figura 4.30 - Análises de DSC: (a) cobre puro e (b) liga CuCrZr, em diferentes condições.

Tabela 4.11 - Temperaturas e entalpias obtidas a partir da análise de DSC do cobre puro nas condições 10X-TA e 10X-TC.

Condição	Intervalo de temperatura (°C)			Entalpia $-\Delta H$ (J.g ⁻¹)
	T _i	T _m	T _f	
10X-TA	200	280	345	0,9 ± 0.1
10X-TC	140	260	360	1,4 ± 0.3

Tabela 4.12 – Temperaturas e entalpias obtidas a partir da análise de DSC da liga CuCrZr nas condições 0X, 10X-TA e 10X-TC.

Pico n°	Condição	Intervalo de temperatura (°C)			Entalpia $-\Delta H$ (J.g ⁻¹)
		T _i	T _m	T _f	
2	0X	660	470	530	1,9 ± 0.2
	10X-TA	310	340	380	0.2 ± 0.04
	10X-TC	300	330	370	0.8 ± 0.1
3	0X	130	570	360	0.8 ± 0.05
	10X-TA	390	460	520	2.0 ± 0.2
	10X-TC	370	460	510	1.9 ± 0.3
4	0X	-	-	-	-
	10X-TA	600	615	630	0.2 ± 0.05
	10X-TC	520	560	620	0.9 ± 0.2

Os picos exotérmicos identificados na Figura 4.30a estão relacionados à recuperação/recristalização do cobre puro. A recristalização do cobre puro ocorre a aproximadamente 500 °C e, com base nos dados apresentados na Figura 4.30a, é possível verificar que o processamento via ECA deslocou a temperatura das reações exotérmicas para temperaturas mais baixas. Além disso, a mudança de temperatura foi ainda maior para o material processado na condição 10X-TC. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.11, a recristalização inicia-se aproximadamente nas temperaturas de 300 °C e 180 °C, para o material processado em 10X-TA e 10X-TC, respectivamente. O pico de

temperatura de recristalização ocorre a aproximadamente 330 °C e 290 °C, para o material processado em 10X-TA e 10X-TC, respectivamente.

A energia armazenada mostrada nas Tabela 4.11 e Tabela 4.12 foi obtida por meio do cálculo da área sob cada pico apresentado durante o aquecimento de cada amostra. Tal energia corresponde à energia na forma de defeitos microestruturais, ou seja, discordâncias e lacunas, formados durante o processamento ECA. Para o cobre puro, na condição 10X-TA, o valor da energia armazenada é $0,9 \pm 0,1 \text{ J.g}^{-1}$. Resultados semelhantes foram relatados em outros trabalhos [139, 193]. Porém, para o cobre puro na condição 10C-TC, a energia armazenada foi de $1,4 \pm 0,3 \text{ J.g}^{-1}$, o que indica que a redução da temperatura de processamento aumenta a severidade da deformação, resultando em uma maior energia armazenada na forma de defeitos microestruturais.

Com base nesses resultados, as amostras de Cu nas condições 10X-TA e 10X-TC foram submetidas a tratamentos térmicos a 283 °C (TA/283) e 260 °C (TC/260), durante 1 hora, respectivamente. A microestrutura o cobre puro nas condições TA/283 e TC/260 está apresentada na Figura 4.31a e Figura 4.31b, respectivamente.

A Figura 4.31a apresenta uma microestrutura totalmente recristalizada estaticamente após o tratamento térmico a 280 °C para o cobre puro 10X-TA. Por sua vez, a Figura 4.31b apresenta uma microestrutura parcialmente recristalizada no tratamento a 260 °C para a amostra 10X-TC, com vários grãos recristalizados (indicados no quadro em detalhe) e uma matriz encruada (indicada por setas azuis). Embora a microestrutura do cobre puro na condição TC/260 não tenha sido totalmente recristalizada, a Figura 4.31b mostra que a temperatura de 260 °C era alta o suficiente para ativar o fenômeno de recristalização estática.

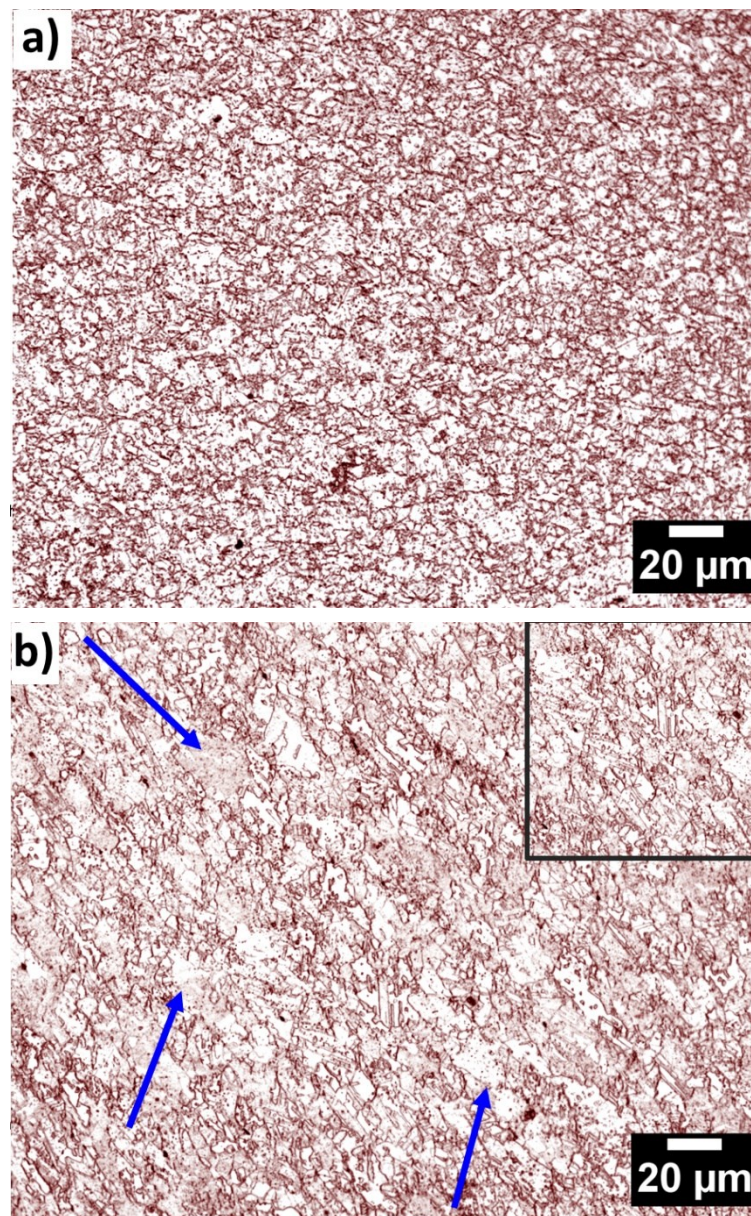


Figura 4.31 – Imagem de MO mostrando as microestruturas do cobre puro nas condições (a) TA/283 e (b) TC/260. Setas azuis indicam regiões deformadas.

Uma discussão dos picos identificados durante a análise de DSC, bem como a sequência de precipitação apresentada pela liga CuCrZr e influência das fases formadas durante o tratamento térmico de envelhecimento, na condição 0X, foi abordada na seção 5.1. Com relação à liga CuCrZr, na Figura 4.30b o pico de número 1 (283 °C para a condição 10X-TA e 263 °C para a condição 10X-TC) corresponde, segundo reportado em [194], à ocorrência da recuperação estática. Além disso, as ondulações que ocorrem entre 100 °C e 250 °C podem

estar relacionadas com absorção de lacunas, rearranjo de discordâncias e/ou alívio de tensões. Além disso, a Figura 4.30b e Tabela 4.12 mostraram que o intervalo de precipitação para a liga nas condições 10X-TA e 10X-T.C é inalterado.

De acordo com Vinogradov e colaboradores [116], a recristalização para a liga CuCrZr ocorre a aproximadamente 600 °C. Portanto, para o material na condição 0X, nenhum pico de recristalização foi observado, devido à faixa de temperatura coberta na análise de DSC (Figura 4.3). Porém, após o processamento em 10X-TA e 10X-TC, devido à energia armazenada na forma de defeitos microestruturais, a temperatura de recristalização foi deslocada para temperaturas mais baixas, sendo possível notá-la no pico na análise de DSC.

Para a liga CuCrZr também foi possível observar uma mudança na temperatura de recristalização, como mostrado pelo pico 3 na Figura 4.30b. De fato, a Tabela 4.12 também mostra que a energia associada aos picos de recristalização para a liga CuCrZr é mais de seis vezes maior para o material na condição 10X-TC, em comparação com o material na condição 10X-TA. Para fins de comparação, Vinogradov submeteu uma liga CuCrZr ao processamento ECA-TA, alcançando deformação equivalente de aproximadamente 12, substancialmente maior do que a deformação equivalente imposta neste trabalho (~6,7), e mostrou que o pico de recristalização começou em 525 °C, consideravelmente inferior a temperatura de recristalização apresentada neste trabalho para o mesmo material na condição 10X-TA (600 °C). Resultados semelhantes também foram relatados nas referências [116, 165].

Com base nesses resultados, as amostras de CuCrZr nas condições 10X-TA e 10X-TC foram submetidas a tratamentos térmicos a 615 °C (TA/615) e 560 °C (TC/560), durante 1 hora, respectivamente. Assim, após o tratamento térmico da liga CuCrZr em ambas as condições foi possível confirmar a ocorrência de recristalização, conforme mostrado na Figura 4.32a e Figura 4.32b, que apresentam a microestrutura, totalmente recristalizada, da liga CuCrZr.

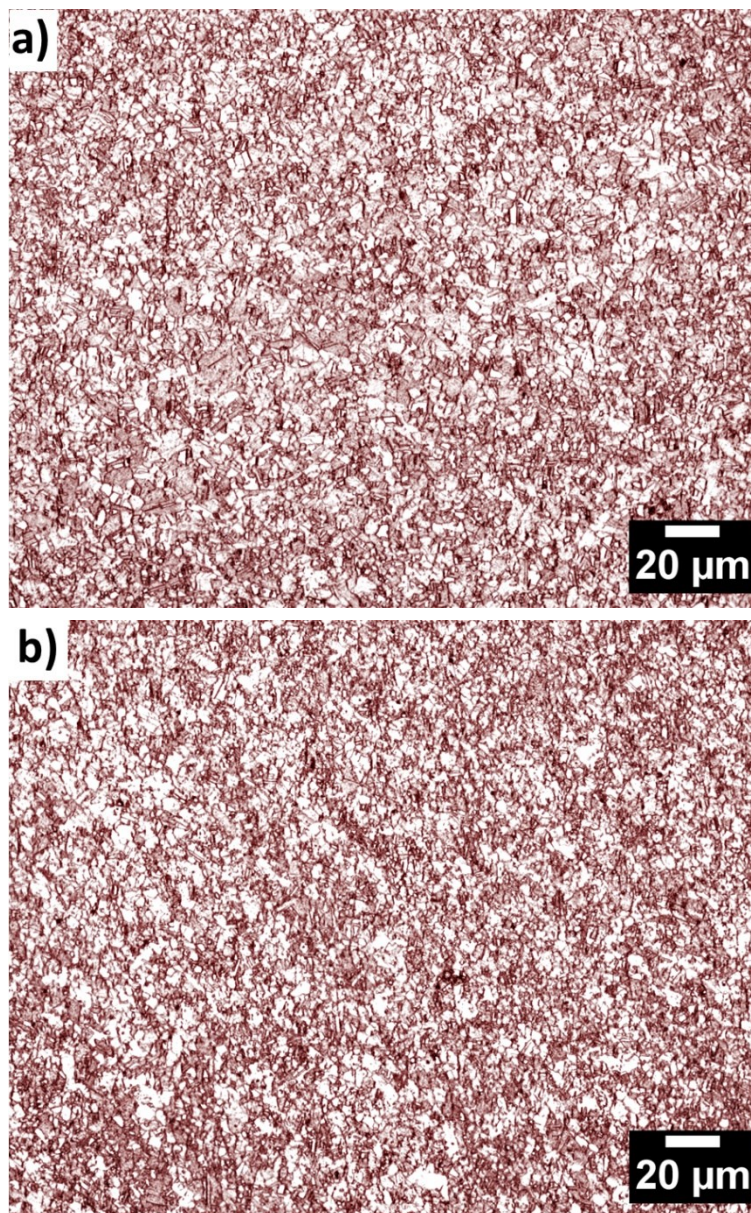


Figura 4.32 - Imagem de MO Microestruturas da liga CuCrZr nas condições (a) TA/560 e (b) TC/615.

Assim, de acordo com os dados apresentados na Figura 4.30 e Tabela 4.11 e Tabela 4.12, tratamentos térmicos de recozimento em diferentes faixas de temperatura/tempo foram realizados em amostras do cobre puro e da liga CuCrZr processadas nas condições 10X-TA e 10X-TC. Além disso, a dureza das amostras após o tratamento térmico em cada condição (temperatura/tempo) foi medida e os resultados são exibidos Figura 4.33.

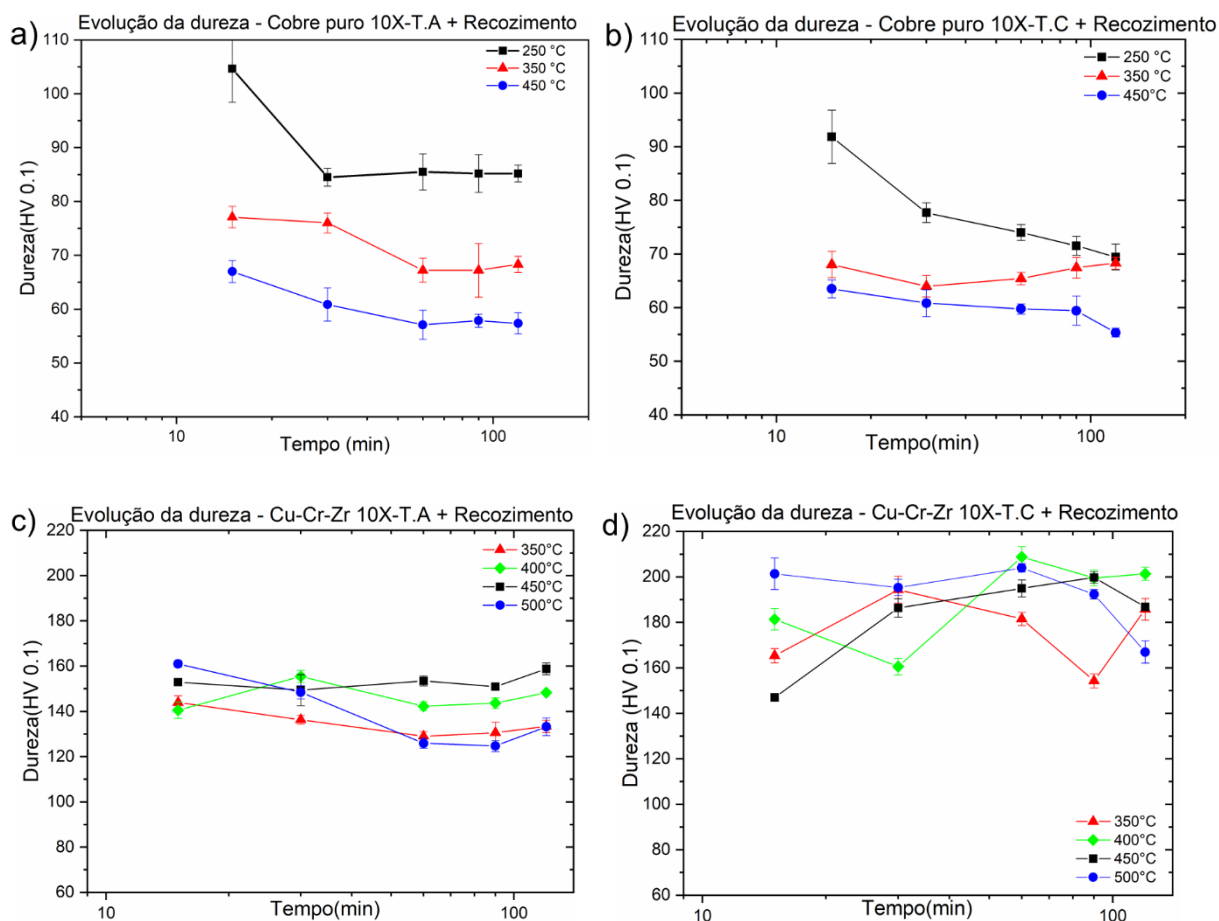


Figura 4.33 - Evolução da dureza do cobre puro (a-b) e da liga CuCrZr (c-d) nas condições submetidos ao processamento ECA (10X) e posterior tratamento térmico de recozimento.

Como discutido anteriormente, os valores de dureza para as amostras de cobre puro, nas condições 10X-TA e 10X-TC foram $126,8 \pm 0,09$ HV_{0,1} e $127,3 \pm 0,6$ HV_{0,1}, respectivamente. Dessa forma, com base nos resultados apresentados na Figura 4.33, a dureza do cobre puro diminuiu acentuadamente no recozimento pós-ECAP para todos os conjuntos de tempo/temperatura, em comparação com a dureza do material na após o processamento ECAP, mesmo quando o material foi tratado em temperatura relativamente alta por curto prazo, ou seja, 15 min. Portanto, isso é uma indicação de que, embora o cobre puro apresente um considerável aumento de dureza após o processamento ECAP em TA e T.C, o material permanece microestruturalmente instável quando exposto a temperaturas relativamente altas.

Por outro lado, os valores de dureza para a liga CuCrZr, nas condições 10X-TA e 10X-T.C foram $126,7 \pm 0,6$ e $146,6 \pm 1,2$, respectivamente. Dessa forma, a Figura 4.33c-d mostra que, diferente ao identificado para o cobre puro, a dureza da liga CuCrZr apresentou um aumento bastante significativo quando o material foi submetido ao tratamento térmico de recozimento após o processamento ECA (10X) em TA e T.C. Após 15 min a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo, a dureza saltou para $\sim 160\text{ HV}$ e $\sim 200\text{ HV}$, para as amostras 10X-TA e 10X-TC, respectivamente. Tal comportamento deve-se à formação de precipitados ricos em Cr sobre uma matriz de cobre altamente deformada, oriunda do processamento ECA. Além do mais, o fato de não ter sido observada queda nos valores de dureza sugere que a precipitação ocorre anteriormente à recuperação/recristalização da liga CuCrZr, assim como apresentado pelas análises de DSC na Figura 4.30b.

Para a liga CuCrZr na condição 10X-TA e posterior recozimento (Figura 4.33c), a dureza se manteve em torno de $140\text{-}160\text{ HV}_{0,1}$ para todo os conjuntos de tempo/temperatura, representando um aumento de aproximadamente 10% em relação à dureza da liga CuCrZr na condição 10X-TA. Já para a liga CuCrZr na condição 10X-TC e posterior recozimento (Figura 4.33d), o aumento de dureza foi mais acentuado do que o observado para a condição 10X-TA e posterior recozimento, uma vez que a dureza atingiu o ponto máximo de $210\text{ HV}_{0,1}$, quando o material foi recozido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 90 minutos. Tal valor de dureza representa um aumento de 42% com relação à dureza da liga CuCrZr na condição 10X-TC, o qual foi atribuído principalmente à precipitação.

O aumento mais acentuado de dureza para a liga CuCrZr na condição 10X-TC e posterior recozimento, em comparação à condição 10X-TA com posterior recozimento, se deve à maior severidade da deformação em temperatura criogênica, resultando em um maior acúmulo de defeitos microestruturais, que por sua vez ocasiona uma maior quantidade de sítios preferencias para ocorrência da formação dos precipitados ricos em Cr. Além disso, a flutuação dos valores de dureza mostrados na Figura 4.33d sugerem a competição entre os fenômenos de precipitação e recuperação/recristalização estáticas durante o recozimento.

Sabe-se que o processamento ECA introduz uma grande quantidade de defeitos microestruturais, como discordâncias e lacunas [138]. A energia armazenada na forma de discordâncias, no interior e nos contornos e nos contornos dos grãos, pode ser relacionada à sua densidade (ρ) de acordo com a equação 5.7 [139]:

$$E\rho = \rho \left(\frac{Gb^2}{2} \right) \quad (5.7)$$

Os valores de energia associados às discordâncias estão mostrados na Tabela 4.13. Valores semelhantes foram relatados por outros autores [139, 193]. Dessa forma, constatou-se que não houve alteração significativa de energia armazenada na forma de discordâncias para o cobre puro e para a liga CuCrZr, ambos processados em TA e TC. Tais resultados confirmam a pequena alteração nos valores de ρ na condição 10X-TA e 10X-TC para ambos os materiais (Tabela 4.7 e Tabela 4.8).

Tabela 4.13 - Diferentes contribuições de energia armazenada e concentração de lacunas para o cobre puro e para a liga CuCrZr nas condições 10X-TA e 10X-TC.

Condição	Material	Energia armazenada		
		Discordâncias (J/g)	Lacunas (J/g)	Concentração de lacunas (Lacuna/ponto de rede cristalina)
10X-TA	Cu	2,5E-02	8,9E-01	4,9E-04
	CuCrZr	2,9E-02	1,2E-01	7,1E-05
10X-TC	Cu	1,7E-02	1,0E+00	7,9E-04
	CuCrZr	2,3E-02	8,2E-01	4,5E-04

A energia armazenada na forma de lacunas pode ser conhecida subtraindo a energia total armazenada na forma de defeitos de rede (Tabela 4.11 e Tabela 4.12) da energia armazenada na forma de discordâncias. Dessa forma,

os valores referentes à energia armazenada na forma de lacunas, para o cobre puro e para a liga CuCrZr, após processamento ECA em ambas as temperaturas, estão listados na Tabela 4.13. Além disso, a concentração de lacunas (V_c) por unidade de ponto de rede cristalina pode ser conhecida a partir da equação 5.8

$$V_c = \frac{V_q}{L_p} \quad (5.8)$$

Onde V_q é a quantidade de lacunas, que pode ser obtida dividindo a energia na forma de lacuna pela energia de formação de uma lacuna no cobre ($\Delta H_v^f = 0,195 \times 10^{-18}$) [140], e L_p é o número de pontos de rede no material, que pode ser obtido usando a equação 5.9:

$$L_p = \frac{ZN_A}{\mu} \quad (5.9)$$

Onde Z representa a massa do material, N_A é a constante de Avogadro e μ é o peso atômico do cobre (63,55 g/mol).

Com base nos resultados apresentados na a Tabela 4.13, foi possível notar que a concentração de lacunas para ambos os materiais e em ambas as temperaturas de processamento é da ordem de $10E-4$, o que é cerca de três vezes maior do que a concentração de lacunas para o cobre submetido a laminação a frio [193]. Resultados semelhantes foram encontrados em outros trabalhos aplicando técnicas de DPS no cobre puro e algumas ligas com base em cobre [139, 166, 195]. Além disso, para o cobre puro, a concentração de lacunas apresentada neste trabalho é consideravelmente maior do que a concentração de lacunas de equilíbrio em temperatura ambiente (3×10^{-20}) e próxima à concentração de lacunas próxima à temperatura de fusão ($\sim 1,5 \times 10^{-4}$).

Diante disso, a instabilidade microestrutural de um material com tal concentração de lacunas é perfeitamente compreensível. Além disso, de acordo com os resultados apresentados por Abib et al. [166], a cinética de recristalização depende do grau de deformação imposto ao material, no qual a energia

armazenada é a força-motriz para a recristalização, sendo este último fenômeno acelerado à medida que a energia armazenada aumenta.

Ainda mais, foi possível notar que a energia armazenada associada às lacunas é consideravelmente maior do que a energia armazenada na forma de discordâncias, o que indica o efeito do processamento ECA em gerar um número considerável de lacunas durante a deformação, como resultado da imposição de deformação severa e pressão hidrostática pelo processamento ECA. Além disso, a energia associada às lacunas é maior para ambos os materiais submetidos ao processamento ECA-TC, o que é um indicativo de que diminuir a temperatura de processamento é uma forma de aumentar a severidade da deformação, pois se reflete nos valores de concentração de lacunas e, conseqüentemente, na energia armazenada na forma de tal defeito microestrutural.

As lacunas induzidas por deformação desempenham um papel importante durante o recozimento após o processamento ECA [138]. De acordo com Úngar e colaboradores [196], as lacunas atuam em forma de volume livre nos contornos, ao invés de defeitos pontuais individuais. Nesse sentido, a alta fração de lacunas pode ser responsável pelo estado fora de equilíbrio dos contornos, associado ao alto volume livre ao seu redor, o que torna os materiais processados pelo ECA em temperatura criogênica passíveis de serem termicamente instáveis. Nesse sentido, é razoável esperar que o cobre puro não apresente estabilidade microestrutural, independentemente da temperatura de processamento. Além disso, como a energia armazenada na forma de lacunas no cobre puro na condição 10X-TC foi maior do que na condição 10X-TA também é razoável esperar que o cobre puro na condição processado criogenicamente recristalize em temperaturas mais baixas, em comparação com o mesmo material na condição 10X-TA.

Ademais, a concentração de lacunas está relacionada com a cinética precipitação. Nesse sentido, quando maior a concentração de lacunas, maior a difusividade do cromo na matriz de cobre, o que por sua vez favorece a formação dos precipitados ricos em cromo. Tais precipitados atuam como barreiras para o movimento de contornos durante a etapa de recozimento, evitando que o material recristalize, ocasionando um aumento da estabilidade microestrutural.

A energia de ativação para precipitados ricos em cromo relatada por Abid e colaboradores [166] é menor do que a energia de ativação da difusão de cromo por volume na matriz de cobre (195 kJ/mol) [197] e por contornos (150 kJ/mol) [198]. Esses valores mais baixos podem ser atribuídos à capacidade do processamento ECA de introduzir locais preferenciais para a nucleação de precipitados ricos em cromo.

Dessa forma, como uma maneira de identificar por meio de uma análise de microestrutura os fenômenos indicados e discutidos até aqui para o cobre puro e para a liga CuCrZr, ambos os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos de recozimento. As amostras de cobre puro na condição 10X-TA foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 250 °C durante 15 minutos (TA 250/15) e 120 minutos (TA 250/120). Da mesma forma, as amostras da liga CuCrZr na condição 10X-TA foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 400 °C durante 15 minutos (TA 400/15) e 120 minutos (TA 400/120). A Figura 4.34 apresenta as microestruturas e os mapas GOS para amostras do cobre puro e da liga CuCrZr após o processamento ECA e posterior recozimento. A Tabela 4.14 apresenta os dados microestruturais extraídos da Figura 4.34.

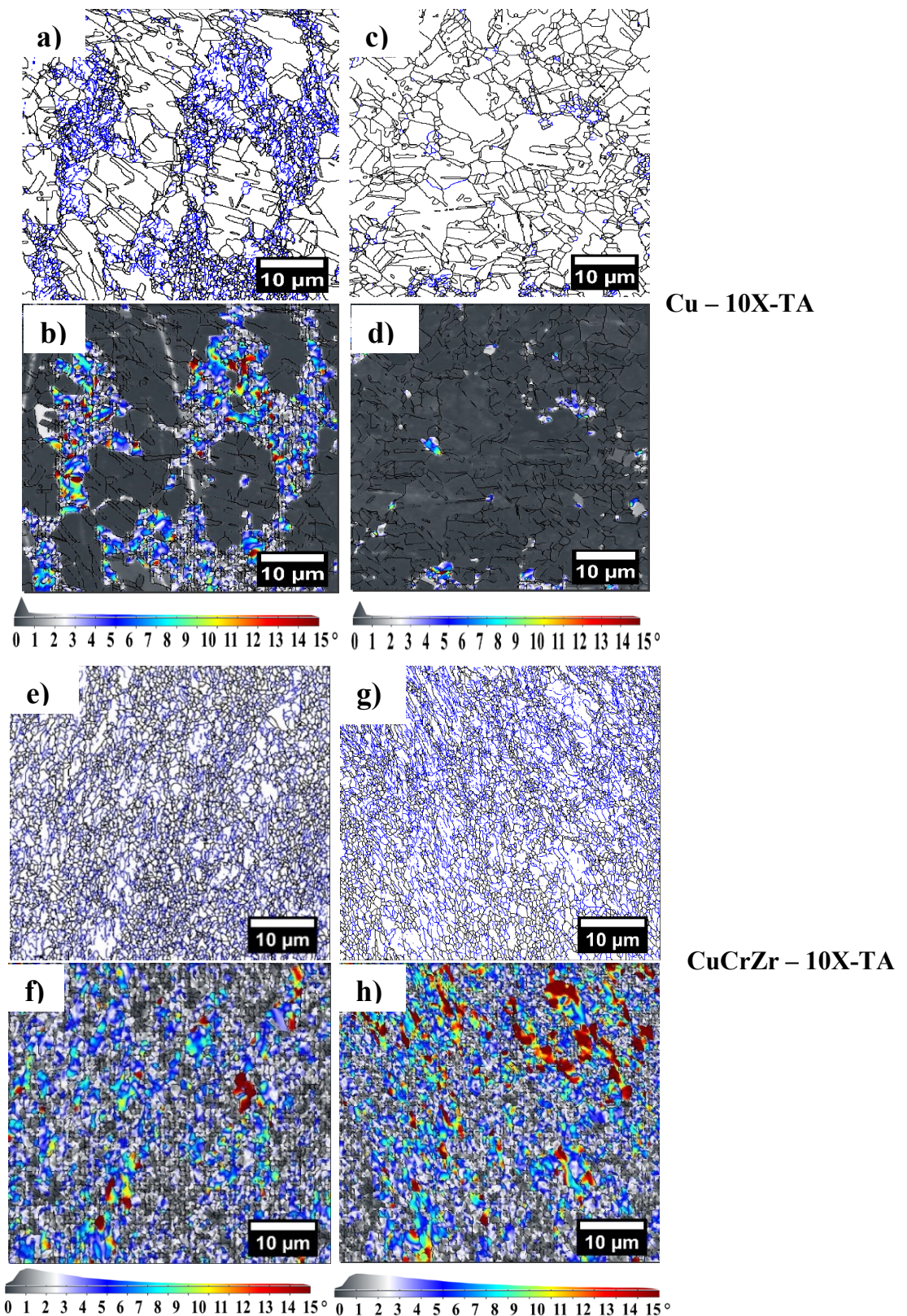


Figura 4.34 – Mapas de contornos de grão e mapas GOS, respectivamente, para o cobre puro nas condições (a-b) TA 250/15, (c-d) TA 250/120 e para a liga CuCrZr nas condições (e-f) TA 400/15 e TA 400/120. Linhas pretas são CAA e linhas azuis são CBA.

Tabela 4.14 - Dados microestruturais do cobre puro e da liga CuCrZr na condição 10X-TA e pós-recozimento.

	Condição	D (μm)	d_{sub} (μm)	CAA (%)	CBA (%)	ρ (discord/m ²)
Cu	250/15	6,7	1,5	74	26	1,2E+13
	250/120	13,7	1,5	93	7	2,1E+12
CuCrZr	400/15	3,1	1,3	67	33	7,9E+13
	400/120	3,5	1,7	68	32	1,8E+12

Para o cobre puro na condição TA 250/15 (Figura 4.34a), foi possível observar uma microestrutura bimodal, ou seja, parcialmente recristalizada. A microestrutura apresentou ainda um tamanho médio de grão e subgrão em torno de 6,7 μm e 1,5 μm , respectivamente, além de uma fração de CAA de 74%. Comparado aos dados microestruturais do cobre puro na condição 10x-TA (Tabela 4.9), houve aumento da fração de CAA e do tamanho médio de grão. Além disso, também não foi notada alteração nos valores do tamanho do subgrão, além de uma redução nos valores de ρ . Tais alterações microestruturais, associadas ao aumento expressivo da condutividade elétrica, ainda com relação ao cobre puro na condição 10X-TA, indicam a ocorrência de recristalização estática.

Por sua vez, para as amostras de cobre puro na condição TA-250/120 (Figura 4.34c), foi possível ver a microestrutura totalmente recristalizada com tamanho médio de grão de 13,7 μm , uma fração de CAA de 93%. Por outro lado, a microestrutura da liga CuCrZr na condição TA-400/15 (Figura 4.34e) apresentou tamanho de grão e subgrão de 3,1 μm e 1,3 μm , respectivamente, e uma fração de CAA de 67%. Em comparação com os dados microestruturais para a liga CuCrZr na condição 10X-TA (Tabela 4.9), não houve mudanças significativas após o tratamento térmico em 400 °C durante 15 minutos, mas apenas uma pequena diminuição nos valores de ρ . É interessante notar que esses dados microestruturais sofreram pequenas alterações para a liga CuCrZr na condição 400/120 (Figura 11g). Esses resultados revelam que a microestrutura da liga CuCrZr é estável, em termos de microestrutura, mesmo quando submetida ao recozimento a 400 °C durante 120 minutos. Essa

estabilidade se deve aos precipitados ricos em Cr que dificultam a movimentação de discordâncias e contornos, prevenindo, até certo ponto, a ocorrência de recuperação/recristalização estática.

As amostras de cobre puro na condição 10X-TC foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 250 °C durante 15 minutos (TC 250/15) e 120 minutos (TC 250/120). Da mesma forma, as amostras da liga CuCrZr na condição 10X-TC foram submetidas a tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 400 °C durante 15 minutos (TC 400/15) e 120 minutos (TC 400/120). A Figura 4.35 apresenta as microestruturas e os mapas GOS para amostras de cobre puro e da liga CuCrZr na condição 10X-TC e submetidas à etapa de recozimento. A Tabela 4.15 apresenta os dados microestruturais extraídos da Figura 4.35

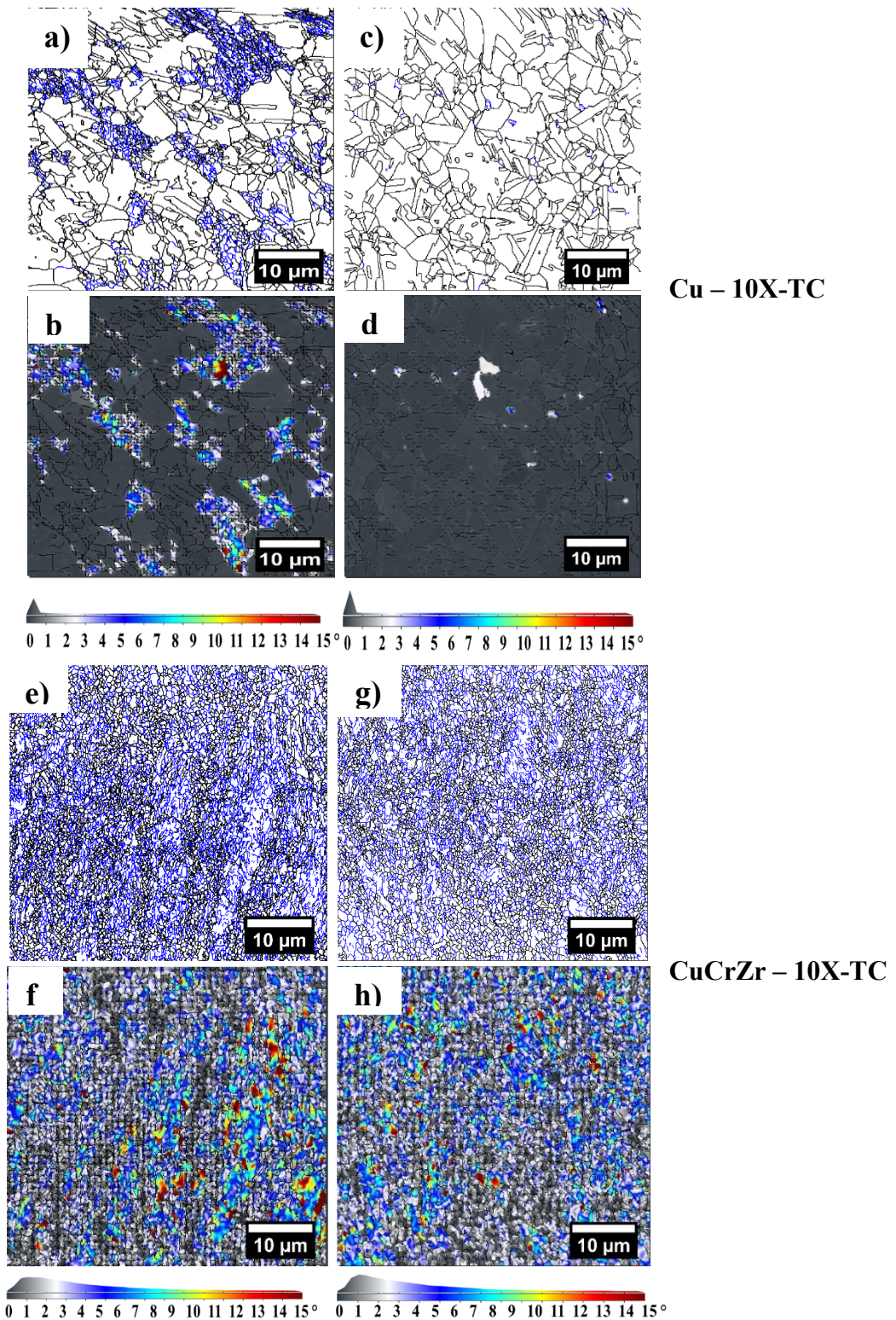


Figura 4.35 - Mapas de contorno de grão e mapas GOS, respectivamente, para o cobre puro nas condições (a-b) T.C 250/15, (c-d) T.C 250/120 e para a liga CuCrZr nas condições (e-f) T.C 400/15 e T.C 400/120. As linhas pretas são CAA e as linhas azuis são CBA.

Tabela 4.15 - Dados microestruturais do cobre puro e da liga CuCrZr na condição 10X-TC e pós-recozimento.

	Condição	D (μm)	d_{sub} (μm)	CAA (%)	CBA (%)	ρ (discord/m ²)
Cu	250/15	11,8	1,5	74	26	1,8E+12
	250/120	12,1	1,7	98	2	8E+11
CuCrZr	250/15	6,4	1,1	65	35	9.E+13
	250/120	6,6	1,2	70	30	8,3E+13

Para o cobre puro na condição TC-250/15 (Figura 4.35a), conforme encontrada na condição TA-250/15 (Figura 4.34a), foi possível observar uma microestrutura bimodal, similar ao visto anteriormente em TA-250/15. Em comparação com os dados microestruturais para o mesmo material na condição TA-250/15, a condição TC-250/15 mostrou um aumento no tamanho do grão, seguido por uma diminuição nos valores de ρ , sem alterações na fração de CAA e no tamanho do subgrão. Essas alterações microestruturais podem ser decorrentes da maior energia armazenada durante o ECA-TC, em comparação ao mesmo material submetido ao ECA-TA, que por sua vez favoreceu a ocorrência de recristalização, ou seja, quanto mais energia armazenada mais pronunciada é a recristalização do cobre puro.

Para a amostra de cobre puro na condição TC-250/120, houve aumento do tamanho do grão e da fração de CAA, seguido de diminuição dos valores de ρ , em relação à condição TC-250/15, indicando a ocorrência de recristalização estática parcial. Com um tempo maior de tratamento de recozimento, é esperado que a microestrutura complete a recristalização estática. Por outro lado, para a liga CuCrZr na condição T.C-400/15 (Figura 4.35e), a microestrutura apresentou tamanho de grão e subgrão de 3,1 μm e 1,3 μm , respectivamente, e uma fração CAA de 67%. Assim, a microestrutura refinada foi quase preservada, em comparação com a microestrutura do CuCrZr na condição 10X-T.C (Figura 4.22 Tabela 4.8), sem aumento considerável no tamanho do grão, mas com aumento na fração de CAA, seguido por uma diminuição nos valores de ρ . Este comportamento é um forte indicativo do efeito de retardamento da recristalização causado pelos precipitados ricos em Cr.

Além disso, a liga CuCrZr na condição TC 400/120 apresentou um pequeno aumento na fração de CAA, seguido por uma diminuição nos valores de ρ , sem alteração no tamanho do grão e subgrão, comparando os dados microestruturais para a liga CuCrZr em de CT-400/15. Esses resultados revelam que a microestrutura da liga CuCrZr é estável, em termos de microestrutura, mesmo quando submetida ao recozimento a 400 °C durante 120 minutos. Novamente, tal estabilidade se deve aos precipitados ricos em cromo que dificultam a movimentação de discordâncias e contornos.

É interessante notar que os valores de ρ da liga CuCrZr na condição TC-400/15 e TC-400/120 é superior às respectivas condições do material processado em TA. A Tabela 4.12 mostra que a soma da energia liberada dos picos 1 e 2 (Figura 4.30b), associados à formação de precipitados ricos em Cr, é maior para o material processado no em ECA-TC do que para o material processado no ECA-TA. Além disso, a Figura 4.33 (c-d) mostrou que de fato a precipitação foi mais pronunciada no material processado em TC, devido aos maiores níveis de dureza apresentados. Portanto, os valores de ρ mais altos nas amostras da liga CuCrZr nas condições de TC, em comparação com suas respectivas condições de TA, estão relacionados ao efeito mais pronunciado de precipitados ricos em Cr no bloqueio do movimento dos contornos, atrasando a ocorrência de recuperação/recristalização.

A Figura 4.36 apresenta imagens de MET em campo claro mostrando as microestruturas da liga CuCrZr nas condições TA-400/15 (Figura 4.36a), TA-400/120 Figura 4.36b), T.C-400/15 (Figura 4.36c) e CT-400/120 (Figura 4.36d), mostrando os precipitados ricos em cromo (indicados por setas vermelhas) dispersos na matriz de cobre.

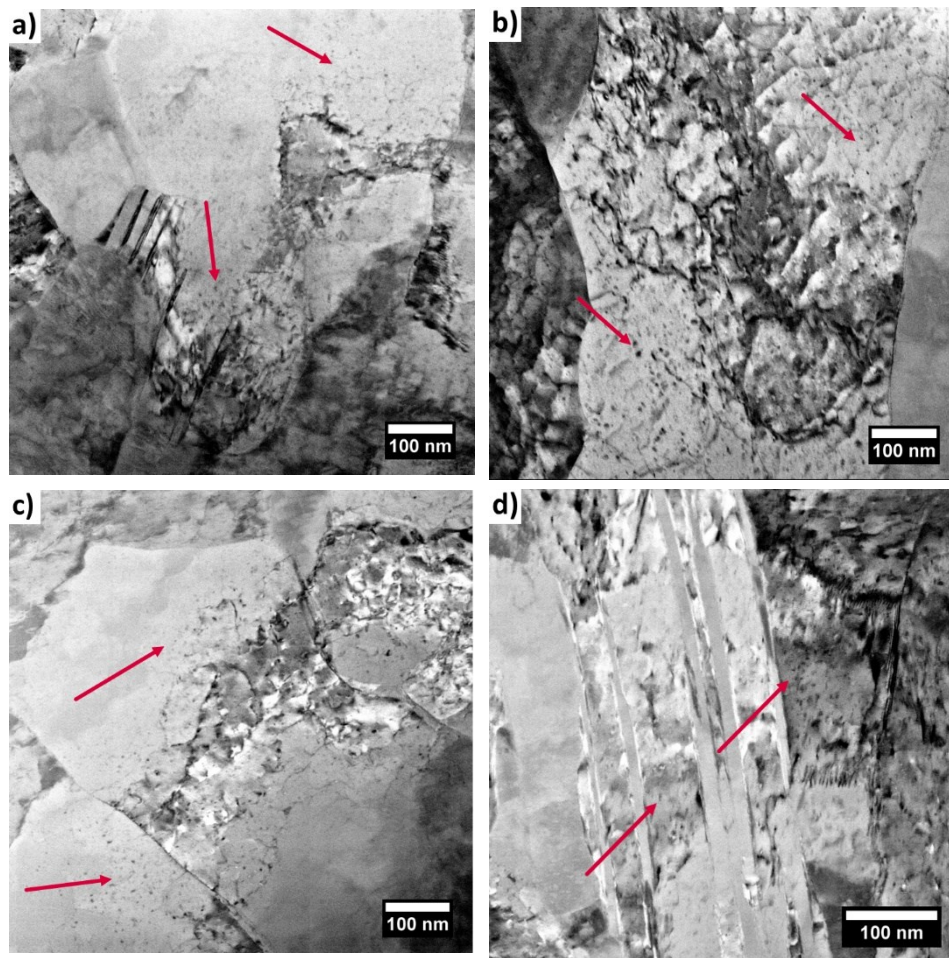


Figura 4.36 - Imagens de MET em campo claro para a liga CuCrZr na condição (a) TA-400/15, (b) TA-400/120, (c) T.C-400/15 e (d) T.C-400/120.

Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.34 e Figura 4.35, há um aumento na fração de CAA para o cobre puro com o aumento do tempo de recozimento. Prangnell e colaboradores [199] observaram um comportamento semelhante para o cobre puro submetido ao processamento ECA-TA e posterior recozimento. Os autores associaram essa evolução microestrutural à recristalização estática, na qual a fração de CAA aumenta à medida que a estrutura deformada é substituída pela estrutura recozida.

Por outro lado, para a liga de CuCrZr, a recristalização estática foi parcialmente retardada pela influência dos precipitados ricos em cromo. Conforme relatado em outros trabalhos [200, 201], o recozimento entre 400 e 500 °C de uma liga Cu-1Cr-0,1Zr, submetida ao processamento ECA-TA em uma deformação equivalente até 16, é responsável pela formação de

nanoprecipitados ricos em cromo. Portanto, com base nos resultados apresentados neste trabalho, é provável que os precipitados ricos em cromo exerçam um forte efeito de modo a restringir o movimento de contornos e discordâncias, inibindo a recristalização da liga CuCrZr.

O efeito do tratamento térmico de recozimento pós-processamento ECA, em TA e TC, também foi avaliado por meio do comportamento mecânico para o cobre puro e a liga CuCrZr, como mostrado na Figura 4.37. Os dados obtidos a partir da Figura 4.37 estão mostrados na Tabela 4.16.

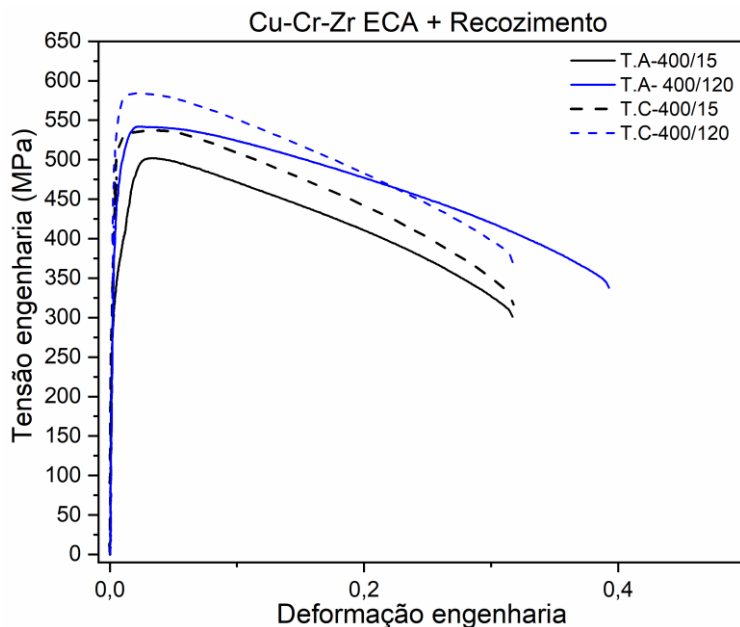


Figura 4.37 - Curvas tensão x deformação de engenharia para a liga CuCrZr submetida ao processamento ECA em TA e TC e posterior recozimento a 400°C durante 15 e 20 minutos.

Tabela 4.16 - Resumo das principais propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração para a liga CuCrZr submetida ao processamento ECA e posterior recozimento.

Condição	$\sigma_y - 0,002\varepsilon$ (MPa)	σ_u (MPa)	ε_u
TA 400/15	480 ± 3	500 ± 7	0,03 ± 0,01
TA 400/120	500 ± 4	540 ± 10	0,02 ± 0,001
TC 400/15	519 ± 5	540 ± 9	0,02 ± 0,001
TC 400/120	550 ± 2	575 ± 7	0,01 ± 0,001

Dessa forma, com os dados apresentados na Figura 4.37 e Tabela 4.16, foi possível notar que o tratamento térmico de recozimento da liga CuCrZr, após o processamento ECA em TA e TC forneceu um ganho adicional nos valores de σ_y e σ_u , em comparação com as mesmas propriedades apresentadas pela liga após processamento em TA e T.C, respectivamente. Assim, após a realização do recozimento na liga CuCrZr, processada em TA e TC, foi possível notar, fazendo uma comparação com o mesmo material na condição 10X-TA e 10X-T.C, que:

- (i) Os dados Figura 4.34 e Figura 4.35 mostram que a liga CuCrZr preservou uma microestrutura de grãos refinados e com uma predominância de CAA, o que mostra indícios da estabilidade microestrutural para esse material;
- (ii) Os dados apresentados na Tabela 4.14 e Tabela 4.15 mostraram que a liga CuCrZr não mostrou queda significativa nos valores de ρ , o que mostra que a recuperação/recristalização tiveram um efeito desprezível, ou quase nulo, na liga CuCrZr;
- (iii) E os dados apresentados na Figura 4.37 e Tabela 4.16 mostram que a liga CuCrZr é estável em termos de microestrutura, como mostra a predominância do fenômeno de precipitação sobre os fenômenos de recuperação/recristalização, o que contribuiu para um ganho adicional de resistência mecânica.

Assim, com base nos resultados apresentados, as microestruturas do cobre puro, após o processamento ECA em TA e TC se mostraram instáveis quando submetidas a posterior recozimento. Além disso, a microestrutura do cobre puro processada por TC se também mostrou instável quando armazenada em temperatura ambiente. Já para a liga CuCrZr, a microestrutura permanece refinada mesmo quando o material é aquecido a 400 °C por 120 minutos, tanto para o material processado em TA quanto em TC. Este efeito pode ser atribuído ao caráter dos precipitados ricos em cromo em bloquear a movimentação de

contornos e discordâncias, o que confere não uma estabilidade microestrutural para a liga CuCrZr, como também um ganho adicional de resistência mecânica.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, as principais conclusões podem ser divididas em três seções, enumeradas a seguir:

(a) Comportamento mecânico *in-situ* da liga CuCrZr e correlação com a microestrutura:

Os ensaios de tração com DRX *in-situ* indicaram que a recuperação dinâmica é parcialmente suprimida para a liga CuCrZr deformada a -150 °C. Além disso, a maclação mecânica foi identificada como o principal mecanismo de deformação operante nesta temperatura, enquanto em temperatura ambiente o deslizamento de discordâncias predominou. A influência dos precipitados ricos em Cr também foi estudada, visto que atuam como sítios preferenciais para nucleação das maclas de deformação. Nesse sentido, a significativamente maior taxa de encruamento para a liga CuCrZr, especialmente na condição de precipitação a 500 °C por 90 min foi devido à predominância de maclação mecânica.

(b) Efeito da temperatura de processamento ECA na evolução microestrutural e resposta mecânica:

O processamento por ECA conduziu a um aumento substancial de dureza, σ_y e σ_u para o cobre puro e para a liga CuCrZr, como esperado, devido ao refino de grão e aumento da densidade de discordâncias. Para a liga CuCrZr, em específico, o processamento ECA também conduz à formação de maclas de deformação. Tais alterações microestruturais são potencializadas com o processamento ECA realizado a -80 °C, devido à supressão parcial da recuperação dinâmica, o que resulta valores mais altos de σ_y e σ_u , comparados com os valores observados após o processamento em temperatura ambiente. Contudo, embora a recuperação dinâmica tenha sido parcialmente suprimida, o processamento a -80 °C não foi capaz de suprimir totalmente a ocorrência da recristalização dinâmica contínua para níveis de ϵ_{eq} acima de 3,35.

(c) Análise da estabilidade microestrutural após processamento ECA em temperatura criogênica:

Devido à grande energia armazenada em forma de defeitos microestruturais no processamento ECA-TC, o cobre puro demonstrou instabilidade microestrutural quando armazenado em temperatura ambiente após 2 anos, expressas pela redução dos valores de σ_y e σ_u . Além disso, foram observados indícios de recuperação e recristalização estática na microestrutura do material. Contudo, tal instabilidade não foi observada para a liga CuCrZr nesse período, submetida ao mesmo processamento criogênico.

A instabilidade microestrutural do cobre puro ficou ainda mais evidente quando o material foi submetido ao recozimento a 250 °C, uma vez que o material apresentou perda das propriedades mecânicas obtidas no processamento ECA-TC, além de apresentar também uma microestrutura completamente recristalizada após o recozimento por 120 min. Por outro lado, a liga CuCrZr se manteve estável, após o processamento ECA-TC e recozimento a 400 °C e durante 120 min, mantendo a microestrutura refinada obtida após o processamento ECA-TC. Além disso, após o recozimento, a liga CuCrZr ainda mostrou um ganho nos valores de σ_y e σ_u , devido a ação dos precipitados. Dessa forma, ficou evidente o caráter dos precipitados ricos em cromo em bloquear a movimentação de contornos de grão e discordâncias. Por fim, foi possível estabelecer uma rota de processamento e condições de tratamento térmico que permitem projetar uma microestrutura termicamente estável pós-processamento criogênico, superando o principal desafio desta rota.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1)** Realização do processamento ECA-TC em temperaturas abaixo de -80 °C.
- 2)** Realização de preparação de amostras e análises de MET em temperatura criogênica, evitando assim a incursão do material em temperatura ambiente.
- 3)** Estudo aprofundado do efeito do processamento ECA-TC e posterior recozimento na condutividade elétrica do cobre puro e CuCrZr.

7 REFERÊNCIAS

- 1 HANDBOOK, A. S. Copper and Copper Alloys. ASM International Handbook Committee, 2001.
- 2 KHALILPOURAZARY, S.; ZADSHAKOYAN, M.; HOSEINI, S. H. Fatigue Life Improvement of Copper Processed by Equal Channel Angular Pressing. **Experimental Techniques**, v. 43, n. 3, p. 237-244, 2019/06/01 2019. ISSN 1747-1567. DOI: 10.1007/s40799-018-00299-4.
- 3 HANDBOOK, A. M. Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V2. ASM International Handbook Committee, 2004. v. 2.
- 4 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 7ª. ed. Rio de Janeiro: 2008.
- 5 PADILHA, A. F.; JR, F. S. Encruamento, Recristalização, Crescimento De Grão E Textura. 2005. v. 1.
- 6 PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Phase transformations in metals and alloys. 3rd. ed. New York: 2009.
- 7 HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Oxford: Pergamon, 1995.
- 8 HUMMEL, R. E. Electronic Properties of Materials. 4ª ed. ed. New York: 2011.
- 9 ZHU, C.; MA, A.; JIANG, J.; LI, X.; SONG, D.; YANG, D.; YUAN, Y.; CHEN, J. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu–Mg alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 135-140, 2014/01/05/ 2014. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.007>.
- 10 HANZELKA, P.; MUSILOVA, V.; KRALIK, T.; VONKA, J. Thermal conductivity of a CuCrZr alloy from 5K to room temperatures. **Cryogenics**, v. 50, n. 11, p. 737-742, 2010/11/01/ 2010. ISSN 0011-2275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2010.08.001>.
- 11 ZHOU, H. T.; ZHONG, J. W.; ZHOU, X.; ZHAO, Z. K.; LI, Q. B. Microstructure and properties of Cu–1.0Cr–0.2Zr–0.03Fe alloy. **Materials**

- Science and Engineering: A**, v. 498, n. 1, p. 225-230, 2008/12/20/ 2008. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.07.061>.
- 12 BATRA, I. S.; DEY, G. K.; KULKARNI, U. D.; BANERJEE, S. Microstructure and properties of a Cu–Cr–Zr alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 299, n. 2, p. 91-100, 2001/11/01/ 2001. ISSN 0022-3115. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00691-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00691-2).
- 13 BOCHVAR, N. R.; RYBALCHENKO, O. V.; SHANGINA, D. V.; DOBATKIN, S. V. Effect of equal-channel angular pressing on the precipitation kinetics in Cu-Cr-Hf alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 757, p. 84-87, 2019/05/29/ 2019. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.073>.
- 14 DOBATKIN, S. V.; SHANGINA, D. V.; BOCHVAR, N. R.; JANEČEK, M. Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of Cu–0.18% Zr alloy after high-pressure torsion and heating. **Materials Science and Engineering: A**, v. 598, p. 288-292, 2014/03/26 2014. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.104>.
- 15 KULCZYK, M.; PACHLA, W.; GODEK, J.; SMALC-KOZIOROWSKA, J.; SKIBA, J.; PRZYBYSZ, S.; WRÓBLEWSKA, M.; PRZYBYSZ, M. Improved compromise between the electrical conductivity and hardness of the thermo-mechanically treated CuCrZr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 724, p. 45-52, 2018/05/02/ 2018. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.004>.
- 16 EDWARDS, D. J.; SINGH, B. N.; TÄHTINEN, S. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 367-370, p. 904-909, 2007/08/01/ 2007. ISSN 0022-3115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.064>.
- 17 ZENG, K. J.; HÄMÄLÄINEN, M.; LUKAS, H. L. A new thermodynamic description of the Cu-Zr system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 15, n. 6, p. 577-586, 1994/12/01 1994. ISSN 1054-9714. DOI: 10.1007/BF02647618.
- 18 KANG, D. H.; JUNG, I.-H. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Ag–Zr, Cu–Zr and Ag–Cu–Zr systems and its applications to amorphous Cu–Zr–Ag alloys. **Intermetallics**, v. 18, n. 5, p. 815-833, 2010/05/01/ 2010. ISSN 0966-9795. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.013>.

- 19 ZHOU, S. H.; NAPOLITANO, R. E. Phase stability for the Cu–Zr system: First-principles, experiments and solution-based modeling. **Acta Materialia**, v. 58, n. 6, p. 2186-2196, 2010/04/01/ 2010. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.004>.
- 20 DOBATKIN, S. V.; GUBICZA, J.; SHANGINA, D. V.; BOCHVAR, N. R.; TABACHKOVA, N. Y. High strength and good electrical conductivity in Cu–Cr alloys processed by severe plastic deformation. **Materials Letters**, v. 153, p. 5-9, 2015/08/15/ 2015. ISSN 0167-577X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.144>.
- 21 WEI, K. X.; WEI, W.; WANG, F.; DU, Q. B.; ALEXANDROV, I. V.; HU, J. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 3, p. 1478-1484, 2011/01/25/ 2011. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.059>.
- 22 KAWAKATSU, I.; SUZUKI, H.; KITANO, H. Properties of High Zirconium Cu-Zr-Cr Alloys and Their Isothermal Diagram of the Copper Corner. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 31, n. 11, p. 1253-1257, 1967. DOI: 10.2320/jinstmet1952.31.11_1253.
- 23 FUXIANG, H. et al. Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 97-102, 2003/01/01/ 2003. ISSN 1359-6462. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00353-6).
- 24 M.V. ZAKHAROV; M.V. STEPANOVA; GLAZOV, V. M. Copper corner of the constitution diagram copper-chromium-zirconium. **Metalloved. Term. Obrab. Metall.**, n. 3, 1957.
- 25 ZAKHAROV, M. V.; STEPANOVA, M. V.; GLAZOV, V. M. Investigation of Cu-Cr-Zr equilibrium diagram. **Metalloved. Term. Obrab. Metall.**, v. 3, 1956.
- 26 TANG, N. Y.; TAPLIN, D. M. R.; DUNLOP, G. L. Precipitation and aging in high-conductivity Cu–Cr alloys with additions of zirconium and magnesium. **Materials Science and Technology**, v. 1, n. 4, p. 270-275, 1985.
- 27 ZENG, K. J.; HÄMÄLÄINEN, M. A theoretical study of the phase equilibria in the CuCrZr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 220, n. 1, p. 53-61, 1995/04/01/ 1995. ISSN 0925-8388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)06029-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)06029-0).

- 28 ZENG, K. J.; HÄMÄLÄINEN, M.; LILIUS, K. Phase relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase diagram. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 32, n. 12, p. 2009-2014, 1995/06/15/ 1995. ISSN 0956-716X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00084-9](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00084-9).
- 29 JIN, Y.; ADACHI, K.; TAKEUCHI, T.; SUZUKI, H. G. Correlation between the electrical conductivity and aging treatment for a Cu-15 wt% Cr alloy composite formed in-situ. **Materials Letters**, v. 32, n. 5, p. 307-311, 1997/10/01/ 1997. ISSN 0167-577X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00053-0).
- 30 PENG, L.; XIE, H.; HUANG, G.; XU, G.; YIN, X.; FENG, X.; MI, X.; YANG, Z. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 1096-1102, 2017/06/25/ 2017. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.069>.
- 31 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. Mechanical Behavior of Materials. 2nd edition. ed. 2008.
- 32 CAHN, R. W.; HONO, K.; HAASEN, P. Physical Metallurgy. 4th. ed. Amsterdam: 1996. v. 3.
- 33 SANDIM, H. R. Z. Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica. In: (ed.). II Workshop sobre textura e relações de orientação. São Paulo: Anais do II Workshop sobre textura e relações de orientação, 2003. p.
- 34 PADILHA, A. F. Materiais De Engenharia Microestrutura E Propriedades. Curitiba- Brasil: Hemus, 2000. v. 1.
- 35 SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. Modern Physical Metallurgy. 8^a. ed. Oxford. Reino Unido.: 2014.
- 36 KUHLMANN-WILSDORF, D. Questions you always wanted (or should have wanted) to ask about workhardening. **Materials Research Innovations**, v. 1, n. 4, p. 265-297, 1998/03/01 1998. ISSN 1432-8917. DOI: 10.1007/s100190050051.
- 37 HUGHES, D. A.; HANSEN, N.; BAMMANN, D. J. Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 2, p. 147-153,

- 2003/01/01/ 2003. ISSN 1359-6462. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00358-5).
- 38 LI, Y. S.; ZHANG, Y.; TAO, N. R.; LU, K. Effect of the Zener–Hollomon parameter on the microstructures and mechanical properties of Cu subjected to plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 57, n. 3, p. 761-772, 2009/02/01/ 2009. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.021>.
- 39 LI, Y. S.; TAO, N. R.; LU, K. Microstructural evolution and nanostructure formation in copper during dynamic plastic deformation at cryogenic temperatures. **Acta Materialia**, v. 56, n. 2, p. 230-241, 2008/01/01/ 2008. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.020>.
- 40 CHEN, X.; SCHNEIDER, R.; GUMBSCH, P.; GREINER, C. Microstructure evolution and deformation mechanisms during high rate and cryogenic sliding of copper. **Acta Materialia**, v. 161, p. 138-149, 2018/12/01/ 2018. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.016>.
- 41 HATHERLY, M.; MALIN, A. S. Deformation of copper and low stacking-fault energy, copperbase alloys. **Metals Technology**, v. 6, n. 1, p. 308-319, 1979/01/01 1979. ISSN 0307-1693. DOI: 10.1179/030716979803276309.
- 42 VALIEV, R. Z.; ALEXANDROV, I. V.; ZHU, Y. T.; LOWE, T. C. Paradox of Strength and Ductility in Metals Processed Bysevere Plastic Deformation. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 5-8, 2002/01/01 2002. ISSN 2044-5326. DOI: 10.1557/JMR.2002.0002.
- 43 ESTRIN, Y.; VINOGRADOV, A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 782-817, 2013/02/01/ 2013. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038>.
- 44 VALIEV, R. Z. Paradoxes of Severe Plastic Deformation. **Advanced Engineering Materials**, n. 5, p. 296-300, 2003. DOI: doi.org/10.1002/adem.200310089
- 45 VALIEV, R. Z.; ISLAMGALIEV, R. K.; ALEXANDROV, I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 103-189, 2000/03/01/ 2000. ISSN 0079-6425. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9).

- 46 AN, X. H.; HAN, W. Z.; HUANG, C. X.; ZHANG, P.; YANG, G.; WU, S. D.; ZHANG, Z. F. High strength and utilizable ductility of bulk ultrafine-grained Cu–Al alloys. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 1-3, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2936306>.
- 47 EBRAHIMI, M.; ATTARILAR, S.; SHAERI, M. H.; GODE, C.; ARMOON, H.; DJAVANROODI, F. An investigation into the effect of alloying elements on corrosion behavior of severely deformed Cu-Sn alloys by equal channel angular pressing. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 842-850, 2019/05/01/ 2019. ISSN 1644-9665. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.acme.2019.03.009>.
- 48 KHALILPOURAZARY, S.; ZADSHAKOYAN, M.; HOSEINI, S. H. Ductile fracture analysis of annealed and ECAPed pure copper. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 103, p. 102277, 2019/10/01/ 2019. ISSN 0167-8442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102277>.
- 49 HUANG, S.-J.; ALI, A. N. Experimental investigations of effects of SiC contents and severe plastic deformation on the microstructure and mechanical properties of SiCp/AZ61 magnesium metal matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 272, p. 28-39, 2019/10/01/ 2019. ISSN 0924-0136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.05.002>.
- 50 BRIDGMAN, P. W. The effect of hydrostatic pressure on plastic flow under shearing stress. **Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 8, p. 692-698, 1946. DOI: 10.1063/1.1707772.
- 51 _____. On torsion combined with compression. **Journal of Applied Physics**, v. 14, n. 6, p. 273-283, 1943. DOI: 10.1063/1.1714987.
- 52 SARMA, V. S.; WANG, J.; JIAN, W. W.; KAUFFMANN, A.; CONRAD, H.; FREUDENBERGER, J.; ZHU, Y. T. Role of stacking fault energy in strengthening due to cryo-deformation of FCC metals. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 29, p. 7624-7630, 2010/11/15/ 2010. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.015>.
- 53 XU, C.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. The evolution of homogeneity in processing by high-pressure torsion. **Acta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 203-212, 2007/01/01/ 2007. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.029>.

- 54 NAKASHIMA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; G LANGDON, T. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. 2000. v. 281, DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00744-3.
- 55 SEGAL, V. Equal-Channel Angular Extrusion (ECAE): From a Laboratory Curiosity to an Industrial Technology. **Metals**, v. 10, n. 2, 2020. ISSN 2075-4701. DOI: 10.3390/met10020244.
- 56 EDALATI, K.; DAIO, T.; ARITA, M.; LEE, S.; HORITA, Z.; TOGO, A.; TANAKA, I. High-pressure torsion of titanium at cryogenic and room temperatures: Grain size effect on allotropic phase transformations. **Acta Materialia**, v. 68, p. 207-213, 2014/04/15/ 2014. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.037>.
- 57 SEGAL, V. M. Materials processing by simple shear. **Materials Science and Engineering: A**, v. 197, n. 2, p. 157-164, 1995/07/01/ 1995. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09705-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)09705-8).
- 58 VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 7, p. 881-981, 2006/09/01/ 2006. ISSN 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003>.
- 59 NAKASHIMA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T. G. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. **Materials Science and Engineering: A**, v. 281, n. 1, p. 82-87, 2000/04/15/ 2000. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00744-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00744-3).
- 60 SU, L.; DENG, G.; LUZIN, V.; WANG, H.; WANG, Z.; YU, H.; LI, H.; TIEU, A. K. Effect of cryogenic temperature equal channel angular pressing on microstructure, bulk texture and tensile properties of AA1050. **Materials Science and Engineering: A**, v. 780, 2020. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139190.
- 61 IWAHASHI, Y.; WANG, J.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T. G. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 2, p. 143-146, 1996/07/15/ 1996. ISSN 1359-6462. DOI: [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00107-8](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00107-8).
- 62 WANG, H.; BAN, C.; ZHAO, N.; ZHU, Q.; CUI, J. Effective grain refinement of pure Cu processed by new route of equal channel angular pressing.

- Materials Science and Engineering: A**, v. 751, p. 246-252, 2019/03/28/2019. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.045>.
- 63 NAKASHIMA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T. G. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 46, n. 5, p. 1589-1599, 1998/03/02/1998. ISSN 1359-6454. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00355-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00355-8).
- 64 BAGHERZADEH, S.; ABRINIA, K.; HAN, Q. Analysis of plastic deformation behavior of ultrafine-grained aluminum processed by the newly developed ultrasonic vibration enhanced ECAP: Simulation and experiments. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 50, p. 485-497, 2020. ISSN 15266125. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.01.010.
- 65 NAMUR, R. S.; FEITOSA, L. M.; FERREIRA, A. C. K.; BUENO, A. G.; ZILNYK, K. D.; CINTHO, O. M. Ecap Consolidation and Heat Treatment of Blended Elemental Powders of Iron, Chromium, Nickel and Manganese. **Materials Research**, v. 22, n. suppl 1, 2019. ISSN 1980-5373 1516-1439. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2018-0869.
- 66 HORITA, Z.; FUJINAMI, T.; LANGDON, T. G. The potential for scaling ECAP: effect of sample size on grain refinement and mechanical properties. **Materials Science and Engineering: A**, v. 318, n. 1, p. 34-41, 2001/11/01/2001. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01339-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01339-9).
- 67 SEGAL, V. Method and Apparatus for Intensive Plastic Deformation of Flat Billets. 1996
- 68 VALDER, J.; MALAYATHODI, R.; SURENDRANATHAN, A. O. Forming of Tubular Commercial Purity Aluminum by ECAP. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 27, p. 986-989, 2012. DOI: 10.1080/10426914.2011.610081.
- 69 DJAVANROODI, F.; ZOLFAGHARI, A. A.; EBRAHIMI, M.; NIKBIN, K. M. Equal channel angular pressing of tubular samples. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 26, n. 5, p. 574-580, 2013/10/01 2013. ISSN 2194-1289. DOI: 10.1007/s40195-013-0102-3.
- 70 DJAVANROODI, F.; ZOLFAGHARI, A. A.; EBRAHIMI, M.; NIKBIN, K. Route Effect on Equal Channel Angular Pressing of Copper Tube. **Acta**

- Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 27, n. 1, p. 95-100, 2014/02/01 2014. ISSN 2194-1289. DOI: 10.1007/s40195-014-0028-4.
- 71 EBRAHIMI, M.; SHAERI, M. H.; NASERI, R.; GODE, C. Equal channel angular extrusion for tube configuration of Al-Zn-Mg-Cu alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 731, p. 569-576, 2018/07/25/ 2018. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.080>.
- 72 YAMASHITA, A.; YAMAGUCHI, D.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. Influence of pressing temperature on microstructural development in equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 287, n. 1, p. 100-106, 2000/07/15/ 2000. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00836-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00836-4).
- 73 CHEN, Y.; LI, Y.; HE, L.; LU, C.; DING, H.; LI, Q. The influence of cryo ECAP on microstructure and property of commercial pure aluminum. **Materials Letters**, v. 62, n. 17, p. 2821-2824, 2008/06/30/ 2008. ISSN 0167-577X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.091>.
- 74 MAGALHÃES, D. C.; KLIAUGA, A. M.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. Microstructure, accumulated strain, and mechanical behavior of AA6061 Al alloy severely deformed at cryogenic temperatures. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 194, p. 012027, 2017/05 2017. ISSN 1757-8981. DOI: 10.1088/1757-899x/194/1/012027.
- 75 SHANMUGASUNDARAM, T.; MURTY, B. S.; SUBRAMANYA SARMA, V. Development of ultrafine grained high strength Al–Cu alloy by cryorolling. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2013-2017, 2006/06/01/ 2006. ISSN 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.03.012>.
- 76 PANIGRAHI, S. K.; JAYAGANTHAN, R. Effect of annealing on precipitation, microstructural stability, and mechanical properties of cryorolled Al 6063 alloy. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5624-5636, 2010/10/01 2010. ISSN 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-010-4627-9.
- 77 _____. Effect of ageing on microstructure and mechanical properties of bulk, cryorolled, and room temperature rolled Al 7075 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 40, p. 9609-9616, 2011/10/06/ 2011. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.028>.
- 78 KONKOVA, T. N.; MIRONOV, S. Y.; KORZNIKOV, A. V. Severe cryogenic deformation of copper. **The Physics of Metals and Metallography**, v.

- 109, n. 2, p. 171-176, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020092>.
- 79 KON'KOVA, T. N.; MIRONOV, S. Y.; KORZNIKOV, A. V. Refining of grains in copper by means of cryogenic deformation. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 53, n. 1, p. 95, 2011/05/31 2011. ISSN 1573-8973. DOI: 10.1007/s11041-011-9348-4.
- 80 XIAO, G. H.; TAO, N. R.; LU, K. Microstructures and mechanical properties of a Cu–Zn alloy subjected to cryogenic dynamic plastic deformation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 513-514, p. 13-21, 2009/07/15/ 2009. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.022>.
- 81 ZHEREBTSOV, S. V.; DYAKONOV, G. S.; SALEM, A. A.; SOKOLENKO, V. I.; SALISHCHEV, G. A.; SEMIATIN, S. L. Formation of nanostructures in commercial-purity titanium via cryorolling. **Acta Materialia**, v. 61, n. 4, p. 1167-1178, 2013/02/01/ 2013. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.026>.
- 82 BEHJATI, P.; NAJAFIZADEH, A.; KERMANPUR, A. Microstructural investigation on strengthening mechanisms of AISI 304L austenitic stainless steel during cryogenic deformation. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 1828-1832, 2011/12/01 2011. ISSN 0267-0836. DOI: 10.1179/1743284710Y.0000000040.
- 83 WANG, Y.; JIAO, T.; MA, E. Dynamic Processes for Nanostructure Development in Cu after Severe Cryogenic Rolling Deformation. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 44, n. 10, p. 1926-1934, 2003. DOI: 10.2320/matertrans.44.1926.
- 84 MAGALHÃES, D. C. C.; KLIAUGA, A. M.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. Plastic deformation of FCC alloys at cryogenic temperature: the effect of stacking-fault energy on microstructure and tensile behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 12, p. 7466–7478, 2017. DOI: 10.1007/s10853-017-0979-8.
- 85 KONKOVA, T.; MIRONOV, S.; KORZNIKOV, A.; SEMIATIN, S. L. Microstructural response of pure copper to cryogenic rolling. **Acta Materialia**, v. 58, n. 16, p. 5262-5273, 2010/09/01/ 2010. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.056>.
- 86 ZAYNULLINA, L.; ALEXANDROV, I.; WEI, W. Effect of the stacking fault energy on the mechanical properties of pure Cu and Cu-Al alloys

- subjected to severe plastic deformation. **MATEC Web Conf.**, v. 129, // 2017.
- 87 DIETER, G. Mechanical Metallurgy. 3ª edição. ed. EUA: McGraw-Hil, 1986.
- 88 SAMAE, M.; NAJAFI, S.; EIVANI, A. R.; JAFARIAN, H. R.; ZHOU, J. Simultaneous improvements of the strength and ductility of fine-grained AA6063 alloy with increasing number of ECAP passes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 669, p. 350-357, 2016/07/04/ 2016. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.070>.
- 89 MAGALHÃES, D. C. C.; PRATTI, A. L.; KLIAUGA, A. M.; RUBERT, J. B.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. Numerical simulation of cryogenic cyclic closed-die forging of Cu: hardness distribution, strain maps and microstructural stability. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018/04/11/ 2018. ISSN 2238-7854. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.02.005>.
- 90 KONKOVA, T.; MIRONOV, S.; KORZNIKOV, A.; SEMIATIN, S. Microstructure Instability in Cryogenically-Deformed Copper (Preprint). v. 63, p. 921-924, 2010. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.07.005.
- 91 MAGALHÃES, D. C. C.; PRATTI, A. L.; KLIAUGA, A. M.; RUBERT, J. B.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. Numerical simulation of cryogenic cyclic closed-die forging of Cu: hardness distribution, strain maps and microstructural stability. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 333-343, 2019/01/01/ 2019. ISSN 2238-7854. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.02.005>.
- 92 KONKOVA, T. N.; MIRONOV, S. Y.; KORZNIKOV, A. V. Grain Refinement In Copper Via Cryogenic Deformation. **ADVANCED MATERIALS SCIENCE**, v. 31, p. 31-35, 2012.
- 93 MAEDA, M. Y.; QUINTERO, J. J. H.; IZUMI, M. T.; HUPALO, M. F.; CINTHO, O. M. Study of Cryogenic Rolling of FCC Metals with Different Stacking Fault Energies. **Materials Research**, v. 20, p. 716-721, 2017. ISSN 1516-1439.
- 94 SAKAI, T.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R.; MIURA, H.; JONAS, J. J. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 130-207, 2014/03/01/ 2014. ISSN 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.002>.

- 95 CAHN, R. W. Recrystallization of single crystals after plastic bending. **Journal of the Institute of Metals**, v. 76, n. 2, p. 121-143, 1949.
- 96 DOHERTY, R. D. et al. Current issues in recrystallization: a review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 238, n. 2, p. 219-274, 1997/11/15/ 1997. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00424-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00424-3).
- 97 MIURA, H.; SAKAI, T.; BELYAKOV, A.; GOTTSTEIN, G.; CRUMBACH, M.; VERHASSELT, J. Static recrystallization of SiO₂-particle containing {011}<100> copper single crystals. **Acta Materialia**, v. 51, n. 6, p. 1507-1515, 2003/04/02/ 2003. ISSN 1359-6454. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00534-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00534-7).
- 98 C.M SELLARS. Modelling of structural evolution during hot working processes. *In*: (ed.). *Annealing Processes-Recovery, Recrystallization and Grain Growth*. RisØ National Laboratory, Roskilde, Denmark., 1986. p. 167-184.
- 99 HUANG, Y.; HUMPHREYS, F. J.; BROUGH, I. The application of a hot deformation SEM stage, backscattered electron imaging and EBSD to the study of thermomechanical processing. **Journal of Microscopy**, v. 208, n. 1, p. 18-23, 2002/10/01 2002. ISSN 0022-2720. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.01061.x>.
- 100 DERBY, B. The dependence of grain size on stress during dynamic recrystallisation. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 39, n. 5, p. 955-962, 1991/05/01/ 1991. ISSN 0956-7151. DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90295-C](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90295-C).
- 101 SAKAI, T.; JONAS, J. J. Plastic Deformation: Role of Recovery and Recrystallization. *In*: BUSCHOW, K. H. J. et al. (ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001. p. 7079-7084. ISBN 978-0-08-043152-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01254-7>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526012547>.
- 102 LENARD, J. G.; PIETRZYK, M.; CSER, L. Chapter 6 - Microstructure Evolution and Mechanical Properties of the Final Product. *In*: LENARD, J. G.;PIETRZYK, M.;CSER, L. (ed.). *Mathematical and Physical Simulation of the Properties of Hot Rolled Products*. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999. p. 151-236. ISBN 978-0-08-042701-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008042701-0/50006-1>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080427010500061>.

- 103 BELYAKOV, A.; MIURA, H.; SAKAI, T. Dynamic recrystallization in ultra fine-grained 304 stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 43, n. 1, p. 21-26, 2000/06/30/ 2000. ISSN 1359-6462. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00373-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00373-0).
- 104 LUTON, M. J.; SELLARS, C. M. Dynamic recrystallization in nickel and nickel-iron alloys during high temperature deformation. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 8, p. 1033-1043, 1969/08/01/ 1969. ISSN 0001-6160. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90049-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90049-2).
- 105 SOLBERG, J. K.; MCQUEEN, H. J.; RYUM, N.; NES, E. Influence of ultra-high strains at elevated temperatures on the microstructure of aluminium. Part I. **Philosophical Magazine A**, v. 60, n. 4, p. 447-471, 1989/10/01 1989. ISSN 0141-8610. DOI: 10.1080/01418618908213872.
- 106 PURCEK, G.; YANAR, H.; DEMIRTAS, M.; ALEMDAG, Y.; SHANGINA, D. V.; DOBATKIN, S. V. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging. **Materials Science and Engineering: A**, v. 649, p. 114-122, 2016/01/01/ 2016. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.111>.
- 107 IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T. G. Factors influencing the equilibrium grain size in equal-channel angular pressing: Role of Mg additions to aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. 10, p. 2503-2510, 1998/10/01 1998. ISSN 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-998-0222-y.
- 108 ROY, D.; ATWATER, M. A.; YOUSSEF, K.; LEDFORD, J. C.; SCATTERGOOD, R. O.; KOCH, C. C. Studies on thermal stability, mechanical and electrical properties of nano crystalline Cu_{99.5}Zr_{0.5} alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 558, p. 44-49, 2013/05/05/ 2013. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.004>.
- 109 STOLBOVSKY, A. V.; POPOV, V. V.; POPOVA, E. N.; PILYUGIN, V. P. Structure, thermal stability, and state of grain boundaries of copper subjected to high-pressure torsion at cryogenic temperatures. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**, v. 78, n. 9, p. 908-916, 2014/09/01 2014. ISSN 1934-9432. DOI: 10.3103/S1062873814090299.
- 110 KAUFFMANN, A.; GEISLER, D.; FREUDENBERGER, J. Thermal stability of electrical and mechanical properties of cryo-drawn Cu and CuZr

- wires. **Materials Science and Engineering: A**, v. 651, p. 567-573, 2016/01/10/ 2016. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.119>.
- 111 ATWATER, M. A.; BAHMANPOUR, H.; SCATTERGOOD, R. O.; KOCH, C. C. The thermal stability of nanocrystalline cartridge brass and the effect of zirconium additions. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 1, p. 220-226, 2013/01/01 2013. ISSN 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-012-6731-5.
- 112 LEÓN, K. V.; MUÑOZ-MORRIS, M. A.; MORRIS, D. G. Optimisation of strength and ductility of Cu–Cr–Zr by combining severe plastic deformation and precipitation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 536, p. 181-189, 2012/02/28/ 2012. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.098>.
- 113 MISHNEV, R.; SHAKHOVA, I.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 629, p. 29-40, 2015/04/01/ 2015. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.065>.
- 114 SOUZA, T. G. D. **Resistência Mecânica e Condutividade Elétrica da Liga comercial CuCrZr Processada por ECAP**. 2018. Tese de Doutorado – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/ RJ, 12/07/2018.
- 115 ABIB, K.; AZZEDDINE, H.; TIRSATINE, K.; BAUDIN, T.; HELBERT, A.-L.; BRISSET, F.; ALILI, B.; BRADAI, D. Thermal stability of Cu-Cr-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing. **Materials Characterization**, v. 118, p. 527-534, 2016/08/01/ 2016. ISSN 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.07.006>.
- 116 VINOGRADOV, A.; PATLAN, V.; SUZUKI, Y.; KITAGAWA, K.; KOPYLOV, V. I. Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 50, n. 7, p. 1639-1651, 2002/04/19/ 2002. ISSN 1359-6454. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00437-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00437-2).
- 117 TONG, Y.-X.; WANG, Y.; QIAN, Z.-M.; ZHANG, D.-T.; LI, L.; ZHENG, Y.-F. Achieving High Strength and High Electrical Conductivity in a CuCrZr Alloy Using Equal-Channel Angular Pressing. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 31, n. 10, p. 1084-1088, 2018/10/01 2018. ISSN 2194-1289. DOI: 10.1007/s40195-018-0766-9.

- 118 ZHILYAEV, A. P.; SHAKHOVA, I.; MOROZOVA, A.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 654, p. 131-142, 2016/01/27/ 2016. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.038>.
- 119 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. X-Ray Diffraction: A Practical Approach. Springer, US, 1998.
- 120 CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. 2nd. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- 121 WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. X-Ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems. New York: Springer- Verlag Berlin Heidelberg, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8.
- 122 ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; BHATTACHARYA, D. K. Essentials of Materials Science and Engineering. Stamford - EUA: Cengage Learning, 2010.
- 123 LEE, M. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications **MRS Bulletin**, v. 42, n. 2, p. 163-163, 2017. ISSN 0883-7694. DOI: 10.1557/mrs.2017.22.
- 124 SHACKELFORD, J. Introduction to Materials Science for Engineers 8th Edition. California - EUA: Pearson, 2015.
- 125 UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 21, p. 3173-3175, 1996/11/18 1996. ISSN 0003-6951. DOI: 10.1063/1.117951.
- 126 CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958/10/01/ 1958. ISSN 0369-643X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X).
- 127 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953/01/01/ 1953. ISSN 0001-6160. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).

- 128 UNGAR, T.; DRAGOMIR, I.; REVESZ, A.; BORBELY, A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 992-1002, 1999. ISSN 0021-8898. DOI: doi:10.1107/S0021889899009334.
- 129 UNGAR, T.; GUBICZA, J.; RIBARIK, G.; BORBELY, A. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 3, p. 298-310, 2001. ISSN 0021-8898. DOI: doi:10.1107/S0021889801003715.
- 130 UNGÁR, T.; OTT, S.; SANDERS, P. G.; BORBÉLY, A.; WEERTMAN, J. R. Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. **Acta Materialia**, v. 46, n. 10, p. 3693-3699, 1998/06/12/ 1998. ISSN 1359-6454. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00001-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00001-9).
- 131 UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; HANÁK, P.; ALEXANDROV, I. Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis. **Materials Science and Engineering: A**, v. 319-321, p. 274-278, 2001/12/01/ 2001. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01025-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01025-5).
- 132 UNGÁR, T.; ALEXANDROV, I.; ZEHETBAUER, M. Ultrafine-grained microstructures evolving during severe plastic deformation. **JOM**, v. 52, n. 4, p. 34-36, 2000/04/01 2000. ISSN 1543-1851. DOI: 10.1007/s11837-000-0129-6.
- 133 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D. Análise térmica de materiais. São Paulo-SP-Brasil: 2009.
- 134 IONASHIRO, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. Araraquara-SP- Brasil: 2004.
- 135 LUKAS, K.; LEMAIRE, P. K. Differential scanning calorimetry: Fundamental overview. **Resonance**, v. 14, n. 8, p. 807-817, 2009/08/01 2009. ISSN 0973-712X. DOI: 10.1007/s12045-009-0076-7.
- 136 BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de

- análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002. ISSN 0100-4042.
- 137 GABBOTT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. New Delhi, India: Blackwell Publishing, 2008.
- 138 MUÑOZ-MORRIS, M. A.; VALDÉS LÉON, K.; CABALLERO, F. G.; MORRIS, D. G. A study of changes taking place in Cu–Cr–Zr alloy during severe plastic deformation and annealing as evaluated by thermoelectric power measurements. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 10, p. 806-809, 2012/11/01/ 2012. ISSN 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.07.018>.
- 139 CAO, W. Q.; GU, C. F.; PERELOMA, E. V.; DAVIES, C. H. J. Stored energy, vacancies and thermal stability of ultra-fine grained copper. **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, n. 1, p. 74-79, 2008/09/25/ 2008. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.048>.
- 140 WOLLENBERGER, H. J. CHAPTER 18 - POINT DEFECTS. *In*: CAHN, R. W.; HAASEN†, P. (ed.). Physical Metallurgy (Fourth Edition). Oxford: North-Holland, 1996. p. 1621-1721. ISBN 978-0-444-89875-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50023-5>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444898753500235>.
- 141 SILVA, M. A. P. D.; FERRI, F. A. Scanning electron microscopy. *In*: (ed.). Nanocharacterization techniques. Elsevier, 2017. p. DOI: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1>.
- 142 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Fourth Edition. ed. Nova Iorque, EUA.: 2018. v. 1.
- 143 RANDLE, V. Electron backscatter diffraction: Strategies for reliable data acquisition and processing. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 913-922, 2009/09/01/ 2009. ISSN 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.05.011>.
- 144 ANALYTICAL, O. I. **Electron Backscattered Diffraction**. Inglaterra: Oxford Instruments 2004.

- 145 SOUZA FILHO, I. R.; ZILNYK, K. D.; SANDIM, M. J. R.; BOLMARO, R. E.; SANDIM, H. R. Z. Strain partitioning and texture evolution during cold rolling of AISI 201 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 702, p. 161-172, 2017/08/15/ 2017. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.010>.
- 146 SCHWARTZ, A. J.; KUMAR, M.; ADAMS, B. L.; FIELD, D. P. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. 2. ed. Nova Iorque-EUA: Springer, 2000.
- 147 WRIGHT, S. I.; SUZUKI, S.; NOWELL, M. M. In Situ EBSD Observations of the Evolution in Crystallographic Orientation with Deformation. **JOM**, v. 68, n. 11, p. 2730-2736, 2016/11/01 2016. ISSN 1543-1851. DOI: 10.1007/s11837-016-2084-x.
- 148 WRIGHT, S. I.; NOWELL, M. M.; FIELD, D. P. A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction. **Microscopy and Microanalysis**, v. 17, n. 3, p. 316-329, 2011. ISSN 1431-9276. DOI: 10.1017/S1431927611000055.
- 149 FIELD, D. P. Quantification of partially recrystallized polycrystals using electron backscatter diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 190, n. 1, p. 241-246, 1995/01/01/ 1995. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)09601-R](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)09601-R).
- 150 ALLAIN-BONASSO, N.; WAGNER, F.; BERBENNI, S.; FIELD, D. P. A study of the heterogeneity of plastic deformation in IF steel by EBSD. **Materials Science and Engineering: A**, v. 548, p. 56-63, 2012/06/30/ 2012. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.068>.
- 151 HADADZADEH, A.; MOKDAD, F.; WELLS, M. A.; CHEN, D. L. A new grain orientation spread approach to analyze the dynamic recrystallization behavior of a cast-homogenized Mg-Zn-Zr alloy using electron backscattered diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 709, p. 285-289, 2018/01/02/ 2018. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.062>.
- 152 SABAT, R. K.; MUHAMMAD, W.; MISHRA, R. K.; INAL, K. Mechanism of microstructure and texture evolution during shear loading of AA6063 alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 889, p. 161607, 2021/12/31/ 2021. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161607>.

- 153 RANJBAR BAHADORI, S.; DEGHANI, K.; BAKHSHANDEH, F. Microstructure, texture and mechanical properties of pure copper processed by ECAP and subsequent cold rolling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 583, p. 36-42, 2013/10/20/ 2013. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.061>.
- 154 BARABASH, V. R.; KALININ, G. M.; FABRITSIEV, S. A.; ZINKLE, S. J. Specification of CuCrZr alloy properties after various thermo-mechanical treatments and design allowables including neutron irradiation effects. **Journal of Nuclear Materials**, v. 417, n. 1, p. 904-907, 2011/10/01/ 2011. ISSN 0022-3115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.158>.
- 155 IVANOV, A. D.; NIKOLAEV, A. K.; KALININ, G. M.; RODIN, M. E. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 307-311, p. 673-676, 2002/12/01/ 2002. ISSN 0022-3115. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01110-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01110-8).
- 156 VOORT, G. F. V. Metallography principles and practice. 2^a ed. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- 157 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. E112-13. 2014.
- 158 DE VINCENTIS, N. S.; KLIAUGA, A.; FERRANTE, M.; AVALOS, M.; BROKMEIER, H. G.; BOLMARO, R. E. Evaluation of microstructure anisotropy on room and medium temperature ECAP deformed F138 steel. **Materials Characterization**, v. 107, p. 98-111, 2015/09/01/ 2015. ISSN 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.06.035>.
- 159 DE VINCENTIS, N. S.; AVALOS, M. C.; BENATTI, E. A.; KLIAUGA, A.; BROKMEIER, H. G.; BOLMARO, R. E. XRD and EBSD analysis of anisotropic microstructure development in cold rolled F138 stainless steel. **Materials Characterization**, v. 123, p. 137-152, 2017/01/01/ 2017. ISSN 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.018>.
- 160 FARIA, G.; WU, L.; ALONSO, T.; ISAAC, A.; PITON, J.; NEUENSCHWANDER, R.; RAMIREZ, A. J. Advanced Facility for Parallel Thermo-Mechanical Simulation and Synchrotron X-Ray Diffraction. In: KANNENGIESSER, T. et al. (ed.). In-situ Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering II. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 245-259. ISBN 978-3-319-06145-0. DOI: 10.1007/978-3-319-06145-0_15. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-06145-0_15.

- 161 KOCKS, U. F.; MECKING, H. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 3, p. 171-273, 2003/01/01/ 2003. ISSN 0079-6425. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(02\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(02)00003-8).
- 162 STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society**, v. 56, n. 3, p. 174-181, 1944/05/01 1944. ISSN 0959-5309. DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- 163 ASTM E8 / E8M-21 - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken - EUA.: 2021.
- 164 LIU, J. et al. In-situ TEM study of the dynamic interactions between dislocations and precipitates in a Cu-Cr-Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 560-568, 2018/10/15/ 2018. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.158>.
- 165 BOUREZG, Y. I.; ABIB, K.; AZZEDDINE, H.; BRADAI, D. Kinetics of Cr clustering in a Cu-Cr-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing: A DSC study. **Thermochimica Acta**, v. 686, p. 178550, 2020/04/01/ 2020. ISSN 0040-6031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178550>.
- 166 ABIB, K.; LARBI, F. H.; RABAHI, L.; ALILI, B.; BRADAI, D. DSC analysis of commercial Cu–Cr–Zr alloy processed by equal channel angular pressing. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 3, p. 838-843, 2015/03/01/ 2015. ISSN 1003-6326. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63671-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63671-8).
- 167 MISHRA, A.; KAD, B. K.; GREGORI, F.; MEYERS, M. A. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis. **Acta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 13-28, 2007/01/01/ 2007. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.008>.
- 168 IZUMI, M. T.; QUINTERO, J. J. H.; CRIVOI, M. R.; MAEDA, M. Y.; NAMUR, R. S.; DE AGUIAR, D. J. M.; CINTHO, O. M. In Situ X-Ray Diffraction Analysis of Face-Centered Cubic Metals Deformed at Room and Cryogenic Temperatures. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 8, p. 4658-4666, 2019/08/01 2019. ISSN 1544-1024. DOI: 10.1007/s11665-019-04226-5.
- 169 MAGALHÃES, D. C. C.; KLIAUGA, A. M.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. Plastic deformation of FCC alloys at cryogenic temperature: the effect of

- stacking-fault energy on microstructure and tensile behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 7466-7478, 2017/06/01 2017. ISSN 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-017-0979-8.
- 170 GONG, Y. L.; WEN, C. E.; WU, X. X.; REN, S. Y.; CHENG, L. P.; ZHU, X. K. The influence of strain rate, deformation temperature and stacking fault energy on the mechanical properties of Cu alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 583, p. 199-204, 2013/10/20/ 2013. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.07.001>.
- 171 ASGARI, S.; EL-DANAF, E.; KALIDINDI, S. R.; DOHERTY, R. D. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fcc alloys that form deformation twins. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 9, p. 1781-1795, 1997/09/01 1997. ISSN 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-997-0109-3.
- 172 CRIVOI, M. R.; HOYOS, J. J.; IZUMI, M. T.; DE AGUIAR, D. J. M.; NAMUR, R. S.; TERASAWA, A. L.; CINTHO, O. M. In situ analysis of cryogenic strain of AISI 316L stainless steel using synchrotron radiation. **Cryogenics**, v. 105, p. 103020, 2020/01/01/ 2020. ISSN 0011-2275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2019.103020>.
- 173 MAGALHÃES, D. C. C.; KLIAUGA, A. M.; HUPALO, M. F.; CINTHO, O. M.; DELLA ROVERE, C. A.; FERRANTE, M.; SORDI, V. L. The influence of Cryo-ECAP and aging on the microstructure and mechanical behavior of AA6061 Al alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 768, p. 138485, 2019/12/19/ 2019. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138485>.
- 174 LIU, Y.; LI, Z.; JIANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, Z.; LEI, Q. The microstructure evolution and properties of a Cu-Cr-Ag alloy during thermal-mechanical treatment. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 7, p. 1324-1332, 2017 Apr 14 2017. ISSN 08842914. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2017.17>.
- 175 LEI, Q.; XIAO, Z.; HU, W.; DERBY, B.; LI, Z. Phase transformation behaviors and properties of a high strength Cu-Ni-Si alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 697, p. 37-47, 2017/06/14/ 2017. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.001>.
- 176 GLADMAN, T. Precipitation hardening in metals. **Materials Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 30-36, 1999/01/01 1999. ISSN 0267-0836. DOI: 10.1179/026708399773002782.

- 177 WU, Z.; BEI, H.; PHARR, G. M.; GEORGE, E. P. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. **Acta Materialia**, v. 81, p. 428-441, 2014/12/01/ 2014. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>.
- 178 LIU, Y.; LI, Z.; JIANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, Z.; LEI, Q. The microstructure evolution and properties of a Cu–Cr–Ag alloy during thermal-mechanical treatment. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 7, p. 1324-1332, 2017. ISSN 0884-2914. DOI: 10.1557/jmr.2017.17.
- 179 EDALATI, K.; HORITA, Z. High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness. **Acta Materialia**, v. 59, n. 17, p. 6831-6836, 2011/10/01/ 2011. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.046>.
- 180 GUTIERREZ-URRUTIA, I.; RAABE, D. Grain size effect on strain hardening in twinning-induced plasticity steels. **Scripta Materialia**, v. 66, n. 12, p. 992-996, 2012/06/01/ 2012. ISSN 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.037>.
- 181 BOUAZIZ, O.; ALLAIN, S.; SCOTT, C. Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 6, p. 484-487, 2008/03/01/ 2008. ISSN 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.050>.
- 182 HARIHARAN, K.; BARLAT, F. Modified Kocks–Mecking–Estrin Model to Account Nonlinear Strain Hardening. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, n. 2, p. 513-517, 2019/02/01 2019. ISSN 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-018-5001-9.
- 183 BOUAZIZ, O.; GUELTON, N. Modelling of TWIP effect on work-hardening. **Materials Science and Engineering: A**, v. 319-321, p. 246-249, 2001/12/01/ 2001. ISSN 0921-5093. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)02019-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)02019-0).
- 184 BOUAZIZ, O. Strain-hardening of twinning-induced plasticity steels. **Scripta Materialia**, v. 66, n. 12, p. 982-985, 2012/06/01/ 2012. ISSN 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.11.029>.
- 185 ALLAIN, S.; CHATEAU, J.-P.; BOUAZIZ, O. Constitutive model of the TWIP effect in a polycrystalline high manganese content austenitic steel.

- Steel Research**, v. 73, n. 6-7, p. 299-302, 2002/06/01 2002. ISSN 0177-4832. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.200200212>.
- 186 OLSON, G. B.; COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 4, p. 791, 1975/04/01 1975. ISSN 1543-1940. DOI: 10.1007/BF02672301.
- 187 ARAKI, A.; POOLE, W. J.; KOBAYASHI, E.; SATO, T. Twinning Induced Plasticity and Work Hardening Behavior of Aged Cu–Ni–Si Alloy. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 55, n. 3, p. 501-505, 2014. DOI: 10.2320/matertrans.MBW201326.
- 188 SAEED-AKBARI, A.; MOSECKER, L.; SCHWEDT, A.; BLECK, W. Characterization and Prediction of Flow Behavior in High-Manganese Twinning Induced Plasticity Steels: Part I. Mechanism Maps and Work-Hardening Behavior. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 5, p. 1688-1704, 2012/05/01 2012. ISSN 1543-1940. DOI: 10.1007/s11661-011-0993-4.
- 189 HUGHES, D. A.; HANSEN, N. Microstructure and strength of nickel at large strains. **Acta Materialia**, v. 48, n. 11, p. 2985-3004, 2000/06/30/ 2000. ISSN 1359-6454. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00082-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00082-3).
- 190 WOUTERS, O.; VELLINGA, W. P.; VAN TIJUM, R.; DE HOSSON, J. T. M. Effects of crystal structure and grain orientation on the roughness of deformed polycrystalline metals. **Acta Materialia**, v. 54, n. 10, p. 2813-2821, 2006/06/01/ 2006. ISSN 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.023>.
- 191 LUGO, N.; LLORCA, N.; SUÑOL, J. J.; CABRERA, J. M. Thermal stability of ultrafine grains size of pure copper obtained by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 9, p. 2264-2273, 2010/05/01 2010. ISSN 1573-4803. DOI: 10.1007/s10853-009-4139-7.
- 192 ABIB, K.; BALANOS, J. A. M.; ALILI, B.; BRADAI, D. On the microstructure and texture of Cu-Cr-Zr alloy after severe plastic deformation by ECAP. **Materials Characterization**, v. 112, p. 252-258, 2016/02/01/ 2016. ISSN 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.026>.
- 193 SCHAFLER, E.; STEINER, G.; KORZNIKOVA, E.; KERBER, M.; ZEHETBAUER, M. J. Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 410-411, p. 169-173,

2005/11/25/ 2005. ISSN 0921-5093. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.070>.

- 194 KOČIŠKO, R.; KVAČKAJ, T.; KOVÁČOVÁ, A.; ŠIMČÁK, D.; BIDULSKÝ, R.; LUPTÁK, M.; VLADO, M.; POKORNÝ, I. The mechanical properties of OFHC copper and CuCrZr alloys after asymmetric rolling at ambient and cryogenic temperatures. **Open Engineering**, v. 8, n. 1, p. 426-431, 2018. DOI: doi:10.1515/eng-2018-0041.
- 195 ZEHETBAUER, M.; STEINER, G.; SCHAFLE, E.; KORZNIKOV, A. V.; KORZNIKOVA, E. Deformation Induced Vacancies with Severe Plastic Deformation: Measurements and Modelling. **Materials Science Forum**, v. 503-504, p. 57-64, 2006. ISSN 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.57.
- 196 UNGÁR, T.; SCHAFLE, E.; HANÁK, P.; BERNSTORFF, S.; ZEHETBAUER, M. Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 462, n. 1, p. 398-401, 2007/07/25/ 2007. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.156>.
- 197 NEUMANN, G.; TÖLLE, V. Monovacancy and divacancy contributions to self-diffusion in face-centred cubic metals reanalysis for copper, silver, gold, nickel and platinum. **Philosophical Magazine A**, v. 54, n. 5, p. 619-629, 1986/11/01 1986. ISSN 0141-8610. DOI: 10.1080/01418618608244022.
- 198 HARZER, T. P.; DUARTE, M. J.; DEHM, G. In-situ TEM study of diffusion kinetics and electron irradiation effects on the Cr phase separation of a nanocrystalline Cu-4 at.% Cr thin film alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 1583-1590, 2017/02/25/ 2017. ISSN 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.302>.
- 199 PRANGNELL, P. B.; BOWEN, J. R.; BERTA, M.; APPS, P. J.; BATE, P. S. Stability of Ultra-Fine 'Grain Structures' Produced by Severe Deformation. **Materials Science Forum**, v. 467-470, p. 1261-1270, 2004. ISSN 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.467-470.1261.
- 200 FERRASSE, S.; SEGAL, V. M.; ALFORD, F. Texture evolution during equal channel angular extrusion (ECAE): Part II. An effect of post-deformation annealing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 372, n. 1, p. 235-244, 2004/05/15/ 2004. ISSN 0921-5093. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.043>.

- 201 SU, J.; LIU, P.; LI, H.; REN, F.; DONG, Q. Phase transformation in Cu–Cr–Zr–Mg alloy. **Materials Letters**, v. 61, n. 27, p. 4963-4966, 2007/11/01/ 2007. ISSN 0167-577X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.085>.