

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

DEFORMAÇÃO EM CANAL ANGULAR DE UMA LIGA Al-4%Cu: EFEITO
DOS MECANISMOS DE ENDURECIMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E
DUCTILIDADE

Erika Fernanda Prados

São Carlos

2011

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

**DEFORMAÇÃO EM CANAL ANGULAR DE UMA LIGA Al-4%Cu: EFEITO
DOS MECANISMOS DE ENDURECIMENTO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA E
DUCTILIDADE**

Erika Fernanda Prados

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. Maurizio Ferrante

Co-orientador: Dr. Vitor Luiz Sordi

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P896dc

Prados, Erika Fernanda.

Deformação em canal angular de uma liga Al-4%Cu :
efeito dos mecanismos de endurecimento na resistência
mecânica e ductilidade / Erika Fernanda Prados. -- São
Carlos : UFSCar, 2011.
139 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2011.

1. Metais - extrusão. 2. Deformação plástica severa. 3.
Canal angular. 4. Mecanismos de endurecimento. 5.
Propriedades mecânicas. 6. Precipitação. I. Título.

CDD: 671.34 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico a presente tese à minha família e amigos

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2007), Bacharel em Física pela Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP (2005).

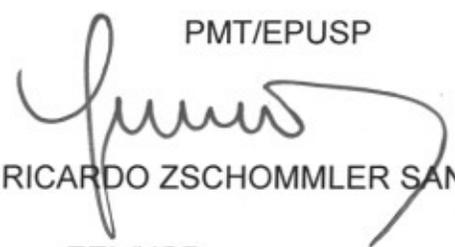
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ERIKA FERNANDA PRADOS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE MARÇO DE 2011

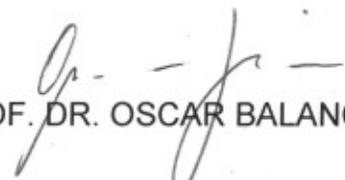
BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. MAURÍZIO FERRANTE
ORIENTADOR

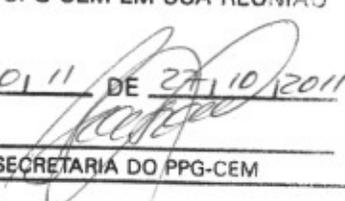
PPG-CEM/UFSCar

PROF. DR. HÉLIO GOLDENSTEIN

PMT/EPUSP

PROF. DR. HUGO RICARDO ZSCHOMMLER SANDIM
EEL/USP


PROF. DR. OSCAR BALANCIN
PPG-CEM/UFSCar


PROF. DR. LEVI DE OLIVEIRA BUENO
PPG-CEM/UFSCar

APROVADO / HOMOLOGADO REFERENCIAL
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº 53011 DE 27/10/2011

SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurizio Ferrante pela orientação desse trabalho, pelo incentivo, aprendizado e amizade.

Ao Prof. Dr. Vitor Sordi pelo incentivo, discussões e inestimáveis contribuições para essa tese.

Ao Prof. Dr. Raul Bolmaro pelas medidas de densidade de discordâncias realizadas no Instituto de Física de Rosário.

À Università Politecnica delle Marche – UNIVPM por disponibilizar seus laboratórios para a realização do estágio de doutorado.

Ao Prof. Dr. Marcello Cabibbo pela orientação durante o estágio de doutorado nos trabalhos de MET.

Ao Daniele Ciccarelli e Lorenzo Barone pela ajuda no desenvolvimento do trabalho junto ao Dipartimento di Meccanica da UNIVPM.

À Prof. Dra. Andréa Kliauga pelas informações, conhecimentos passados e auxílio nos trabalhos de microscopia eletrônica.

Aos amigos do laboratório em especial ao Anibal Mendes pela amizade, assistência e contribuição indispensável na parte experimental desse trabalho.

Aos amigos italianos, em especial ao Raimondo Cecchini, Massimiliano Pieralisi e Lorenza Lupini pela amizade e apoio durante a realização dos trabalhos desenvolvidos em Ancona.

À Viviane Oliveira e à Jaqueline Souza pelo convívio diário, companheirismo e apoio.

Aos professores do DEMA / PPGCEM pelo conhecimento, indispensável para a finalização do programa de doutorado.

Ao José Luiz dos Santos pela ajuda na deformação ECA e ensaios de tração.

À minha família em especial a minha mãe, Ana Maria Borges, ao Nelson Cardoso e Sarah Prados pelo apoio incondicional.

Ao Marcio Ishii pelo carinho, paciência, compreensão e cooperação o que tornou tudo mais fácil.

Ao PPGCEM / UFSCar pela estrutura oferecida.

Ao PDEE / CAPES pelo apoio financeiro durante o estágio de doutorado na Itália.

Ao CNPQ e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Refino de grão e precipitação são dois importantes mecanismos de endurecimento de ligas. O primeiro torna-se especialmente relevante quando os grãos são reduzidos a dimensões menores do que 1 μm , o que pode ser realizado por técnicas de Deformação Plástica Severa (DPS), por exemplo, Extrusão em Canal Angular (ECA). O objetivo desta tese é contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de aumento de resistência mecânica e os de endurecimento por deformação ou encruamento. De fato, a literatura pertinente mostra que alta resistência está sempre associada a uma baixa taxa de encruamento, ou seja, a curva tensão - deformação apresenta-se plana significando que metais e ligas altamente deformados exibem perda de ductilidade. Dentre as estratégias mobilizadas para limitar esta deficiência, tratamentos térmicos pós-deformação parecem surtir algum benefício na taxa de endurecimento por deformação. Nessa condição os precipitados reduziram a recuperação dinâmica e ao mesmo tempo promoveriam algum endurecimento por precipitação. Este estudo foi realizado sobre uma liga Al-4%Cu, deformada por até quatro passes de extrusão em canal angular e tratada termicamente de acordo com diferentes ciclos térmicos, inclusive envelhecimento pós-deformação. A discussão foi dividida em três seções: (i) Influência da deformação plástica severa na precipitação (ii) Correlação da resistência mecânica e ductilidade com os parâmetros de dispersão de precipitados, utilizando curvas de Kocks-Mecking; (iii) Estudo da contribuição de cada um dos mecanismos de endurecimento na resistência final: encruamento, solução sólida, precipitação e contornos internos. As conclusões mostram que uma fina dispersão de precipitados aumenta a taxa de encruamento via diminuição da recuperação dinâmica. Foi também verificado que deformação plástica severa acelera a cinética de precipitação por três ordens de grandeza, mas que o endurecimento por precipitação é superado pelo amolecimento causado pelo próprio tratamento térmico de envelhecimento.

**EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING OF AN Al-4%Cu ALLOY:
HARDENING MECHANISMS EFFECTS ON MECHANICAL STRENGTH AND
DUCTILITY**

ABSTRACT

Internal boundaries hardening and precipitation hardening are two important mechanisms acting in metallic alloys. The former has special relevance when the grain size is reduced to dimensions below 1 μm , and this can be accomplished by a variety of Severe Plastic Deformation techniques, such as Equal Channel Angular Pressing. The objective of the present thesis is a better understanding of the strengthening mechanisms and work-hardening behavior of a precipitation hardening Al alloy subjected to Equal Channel Angular Pressing. The pertinent literature almost invariably shows that high strength goes together with low work hardening rate, that is, the stress-strain curve tends to be flat, meaning that highly deformed metals and alloys show low ductility. Among the strategies devised to counteract this effect, post deformation precipitation heat treatments seem to have a beneficial effect on the work hardening rate. In this condition precipitates would reduce the dynamic recovery rate and additionally promote some hardening. The present study was performed on an Al-4%Cu alloy, deformed by up to four passes of equal channel angular pressing and heat treated according to different schedules, including post deformation ageing. The work is divided in three sections: (i) Severe plastic deformation influence on precipitation; (ii) Correlation of strength and ductility with the Al₂Cu precipitates dispersion, while the work hardening behavior is described by the relevant Kocks-Mecking curves; (ii) Study of the contribution of each of the four hardening mechanisms on final strength: work hardening, solid solution, precipitation and internal boundaries hardening. Conclusions show that a fine precipitate dispersion increases the work hardening rate by limiting dynamic recovery rate. It was also ascertained that cold deformation accelerates precipitation by a factor of three, however, precipitation hardening is swamped by the softening effect caused by the precipitation heat treatment itself.

PUBLICAÇÕES

- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. Precipitation Effect On Work Hardening Behavior Of ECAP-Deformed Al-4%Cu Alloy. Materials Science Forum, v. 667-669, p. 885-890, 2011.
- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. Influência da precipitação no endurecimento por deformação da liga Al-4%Cu deformada por extrusão em canal angular. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão, p. 7213-7220.
- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. The effect of second phase precipitates on the work hardening behaviour of ECAP-deformed al alloys. In: 1st TMS/ABM International Materials Congress, 2010, Rio de Janeiro, 2010. p.4085 – 4092.
- M. CABIBBO, M. EL MEHTEDI, L. BARONE, E. F. PRADOS, M. FERRANTE. Mechanical properties at high temperature of an AA3004 after ecap and cold/hot rolling. Reviews on Advanced Materials Science. , v.25, p.183 - 188, 2010.
- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. Tensile behaviour of an Al-4 wt.%Cu alloy deformed by equal-channel angular. Materials Science & Engineering. A, v.503, p.68 - 70, 2009.
- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. Microstructural development and tensile strength of an ECAP: deformed Al - 4 wt (%) Cu alloy. Materials Research, v.11, p.199 - 205, 2008.

- E. F. PRADOS, V. L. SORDI, M. FERRANTE. Precipitation Studies of Undeformed and ECAP - Deformed Al-4%Cu Alloys: Effects on Microstructure and Tensile Properties. Materials Science Forum, v.584, p.708 - 715, 2008.

ÍNDICE

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1 Propriedades Mecânicas dos Metais.....	7
2.2 Mecanismos de Endurecimento de Metais.....	10
2.2.1 Refinamento Microestrutural.....	10
2.2.2 Solução Sólida.....	13
2.2.3 Precipitação.....	17
2.2.4 Endurecimento por Deformação.....	22
2.3 Formação de Grãos Ultrafinos por Deformação Plástica Severa.....	31
2.3.1 Materiais com alta energia de defeito de empilhamento.....	32
2.3.2 Materiais com baixa energia de defeito de empilhamento.....	37
2.4 Deformação Plástica Severa – Aspectos Tecnológicos.....	40
2.5 Extrusão em Canal Angular – ECA.....	41
2.5.1 Processo.....	41
2.5.2 Evolução Microestrutural.....	46
2.5.3 Propriedades de tração.....	52
2.5.4 Aplicações.....	64

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1	Materiais e Amostras	67
3.2	Tratamentos Térmicos Pré- deformação	67
3.3	Deformação ECA.....	68
3.4	Tratamentos Térmicos Pós - Deformação (TTPD)	69
3.5	Caracterização.....	71
3.5.1	Dureza Brinell.....	71
3.5.2	Ensaio de Tração.....	71
3.5.3	Microscopia Óptica	73
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	73
3.5.5	Densidade de Discordâncias.....	74
4	RESULTADOS	75
4.1	Propriedades mecânicas	75
4.1.1	Dureza.....	75
4.1.2	Propriedades de Tração	77
4.2	Microestrutura.....	84
5	DISCUSSÃO	91
5.1	Homogeneidade de deformação.....	91
5.2	Estabilidade Térmica de Microestruturas Deformadas	93
5.3	Influência da DPS na precipitação.....	96
5.4	Influência da Precipitação nas Propriedades de Tração da Liga Al-4%Cu submetida à DPS	104
5.5	Mecanismos de Endurecimento.....	110
6	CONCLUSÕES	123
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Valor de k_y para diferentes de materiais [16].....	11
Tabela 2.2. Energia de interação entre átomos em solução sólida e discordâncias.	14
Tabela 2.3. Tensão de escoamento de ligas com átomos em solução sólida – comparação com metais puros [22].	16
Tabela 4.1. Propriedades de tração das ligas Al-4%Cu e AA1050 em diferentes condições.	80
Tabela 4.2. Parâmetros obtidos das curvas K-M	83
Tabela 4.3 Dados de metalografia quantitativa referentes ao diâmetro (d) dos precipitados Al_2Cu , caminho livre médio (λ) e à densidade de precipitados (N_v).....	88
Tabela 5.1 Fração volumétrica de precipitados para o Grupo S	101
Tabela 5.2 Variáveis da Equação de Hall-Petch modificada [103].....	114
Tabela 5.3 Contribuição dos vários mecanismos de endurecimento na tensão de escoamento da liga Al-4%Cu deformada por ECA 4 passes e submetida a TTPD.	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Relação entre limite de escoamento e inverso da raiz quadrada do tamanho de grão, reportada por diferentes autores para amostras de Cu puro com tamanhos de grão indo de micrométricos a nanométricos [17].....	12
Figura 2.2. Energia de deformação de uma partícula incoerente em função de sua forma [24].	20
Figura 2.3. Desenho esquemático de uma discordância em cunha passando por uma partícula deformável.	20
Figura 2.4. Desenho esquemático de uma linha de discordância passando através de partículas não deformáveis.	21
Figura 2.5. Desenho esquemático da taxa de endurecimento por deformação <i>versus</i> tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [27].....	24
Figura 2.6. Diagrama esquemático mostrando a definição de $\theta_{\text{máx}}$ e da inclinação $d\theta/d\sigma$, para dois comportamentos comumente observados: curvas θ - σ linear (a) e não linear (b) [28].	27
Figura 2.7. Desenho esquemático da morfologia da estrutura de discordâncias mostrando o ângulo de rotação entre diferentes bandas de deformação. A largura da banda de transição é marcada pelas setas [36].	32
Figura 2.8. Micrografia eletrônica de transmissão realizada no plano longitudinal de uma amostra de Al puro laminada a frio com 50% de redução. Observam-se as regiões A, B, C, D, E e F separadas por contornos formados por discordâncias, e suas orientações. A direção de laminação é indicada pela seta RD [37].	33
Figura 2.9. Esquematisação das subestruturas de deformação e da subdivisão dos grãos discutidas nos parágrafos anteriores: (a) deformação de pequena a média – DDW formando blocos de células; (b) disposição cruzada de planos de escorregamento na superfície do grão	

esquemático em (a); em (c) tem-se a microestrutura de deformação formada com deformações maiores do que a mostrada em (a), observando-se a presença de microbandas - MB. Em (d) são esquematizadas as três diferentes morfologias de MB. [2].	35
Figura 2.10. Micrografia eletrônica de transmissão realizada no plano de laminação de uma amostra de Al puro, deformada 30% a frio. Três MB paralelas são marcadas com M. Entre estas se observam blocos de células de discordâncias e paredes densas de discordâncias, marcadas por D [40].	36
Figura 2.11. Relação entre o ângulo de orientação médio (θ_m) dos GNB e IDB e a deformação de von Mises (ϵ_{VM}) [41].	37
Figura 2.12. Desenho esquemático do mecanismo de refinamento de grão em Cu-30% p Zn processado por TAP [44].	38
Figura 2.13. Diagrama Esquemático da configuração da matriz utilizada no processo ECA [49].	42
Figura 2.14. Geometria da matriz ECA, mostrando os ângulos principais: Φ e Ψ [51].	42
Figura 2.15. As quatro principais Rotas de deformação possíveis em ECA [53].	43
Figura 2.16. Planos de cisalhamento para cada uma das rotas, em matrizes com (a) $\Phi = 90^\circ$ e (b) $\Phi = 120^\circ$ [54].	44
Figura 2.17. Micrografia ótica de uma liga Al-4%Cu deformada por ECA. Quatro passes em matriz com $\Phi = 120^\circ$ seguindo a Rota A.	45
Figura 2.18. Desenho esquemático da deformação cisalhante em um elemento cúbico, e micrografia ótica de Al puro nos planos X, Y e Z após um passe ECA [59].	47
Figura 2.19. Desenhos esquemáticos da deformação cisalhante em um elemento cúbico e micrografias óticas de Al puro nos planos X, Y e Z, após 2 passes ECA. Rotas A, B e C. [59].	48

Figura 2.20. Micrografia eletrônica de transmissão de Al puro obtida nos planos X, Y e Z, e correspondente padrão de difração. Um passe ECA. [53]	49
Figura 2.21. Micrografias eletrônicas de transmissão de Al puro obtidas nos planos X, Y e Z e os correspondentes padrões de difração, após dois (a), três (b) e quatro (c) passes ECA. Rotas A, B _c e C [48]	50
Figura 2.22. Curvas tensão – deformação de engenharia para Cu; as condições de processamento correspondentes a cada curva estão indicadas na figura [65]	53
Figura 2.23. Curvas tensão – deformação para o Cu nas seguintes condições: Cu deformado por ECA - curva A; granulometria grosseira - curva B; grãos ultrafinos com distribuição bimodal - curva C; e amostra deformada por ECA, laminada a frio em nitrogênio líquido e recozida a 180°C/3 min - curva D [66].	54
Figura 2.24. Curvas tensão – deformação para o Cu deformado por ECA e submetido à tração a -196°C. As curvas de A a D foram testadas com as seguintes taxas de deformação 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} e 1×10^{-1} respectivamente [66].	55
Figura 2.25. Curvas tensão – deformação para o Cu deformado por ECA em temperatura ambiente e em baixa taxa de deformação (1×10^{-6}). A foto mostra o corpo de prova após alongamento igual a 12% [66].	56
Figura 2.26. Propriedades de tração em função do número de passes aplicados a uma liga AA 6082, em diferentes condições de tratamento termomecânico: (a) condição T8 (solubilizada + ECA + envelhecida); (b) recozida + ECA [68].	58
Figura 2.27. Influência do número de passes e de diferentes combinações de tratamentos termomecânicos sobre a resistência mecânica (σ_u e σ_y) das ligas: (a) 2224; (b) 7050 [69].	59

Figura 2.28. Variação da dureza com o tempo de envelhecimento e número de passes ECA para uma liga AA 6082 solubilizada, deformada e envelhecida nas temperaturas: (a) 130°C (b) 180°C [68]	61
Figura 2.29. Curvas tensão deformação da liga Al-10,8%Ag: (a) deformada por ECA, com e sem envelhecimento a 100°C, e (b) deformada por laminação a frio seguida de envelhecimento a 100°C [70].....	62
Figura 2.30. Variação do alongamento e do limite de resistência das amostras deformadas em relação a amostras 0X.[79]	66
Figura 2.31. Implantes médicos feitos de Ti com grãos ultrafinos: (a) e (b), placas de implantes para osteosíntese; (c) parafuso cônico para fixação de coluna; (d) dispositivo para correção e fixação da coluna [80].	66
Figura 3.1. Desenho esquemático da matriz mostrando suas dimensões.	68
Figura 3.2. Foto do arranjo experimental montado, com a matriz fechada, a cinta metálica de reforço e a amostra em início de prensagem.	69
Figura 3.3. Fluxograma do procedimento experimental.....	70
Figura 3.4. Fotografia dos corpos de prova e desenho esquemático mostrando suas dimensões.....	72
Figura 4.1. Medidas de dureza das faces X, Y e Z em função do número de passes ECA para os grupos H e S da liga Al-4%Cu.	75
Figura 4.2. Variação da dureza Brinell com o tempo e temperatura de tratamento térmico a 100 e 170°C, da liga Al-4%Cu, Grupo S, não deformada (a-b) e deformada por um e quatro passes ECA (c-d).....	76
Figura 4.3. Curvas tensão-deformação plástica dos grupos S e H, da amostra não deformada (0X) e das deformadas com um e quatro passes.	77
Figura 4.4. Curvas tensão-deformação plástica de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECAP (0X e 4X) e submetidas a tratamento térmico pós - deformação (100°C/24 h).....	78

Figura 4.5. Curvas tensão-deformação plástica de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECAP e submetidas a tratamento térmico a 170°C/2 h.	79
Figura 4.6. Curvas tensão-deformação plástica da liga AA1050 não deformada (0X) e de amostras deformadas por ECA por quatro passes seguidos de TTPD.	79
Figura 4.7. Curvas de Kocks-Mecking da liga Al-4%Cu, grupos S e H. Amostra não deformada (0X) e amostras deformadas por ECA (1 e 4X).	82
Figura 4.8. Curvas de Kocks-Mecking de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECA e tratadas termicamente a 100°C /2 h	82
Figura 4.9. Curvas de Kocks-Mecking de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECA e tratadas termicamente a 170°C/24 h.	83
Figura 4.10. Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras representativas do Grupo H nas seguintes condições: 1XH (a); 4XH (b); 1XH(100) (c); 4XH(100) (d) e 4XH(170) (e). A direita das micrografias os histogramas mostram a distribuição de tamanho dos precipitados Al ₂ Cu.....	85
Figura 4.11. Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras representativas do Grupo S nas seguintes condições: (a) 1XS; (b) 4XS; (c) 1XS(100); (d) 4XS(100) e (e) 4XS(170). A direita das micrografias os histogramas mostram a distribuição de tamanho dos precipitados Al ₂ Cu.....	87
Figura 4.12. Gráfico de W-H de amostras de liga Al-4%Cu e de AA1050, deformadas por ECA e tratadas termicamente.	89
Figura 5.1. Malha de deformação de Pb62%Sn após um passe ECA em uma matriz com $\varphi = 120^\circ$ e $\Psi = 0^\circ$. [81]	91
Figura 5.2. Malha de deformação calculada por elementos finitos, de um material que apresenta endurecimento por deformação, AA1100 (a) e um material quase perfeitamente plástico, AA6061 – T6 (b). [83].....	92
Figura 5.3. Variação da dureza da amostra 4XH em função da temperatura de recozimento, mantida por 1 h.....	94

Figura 5.4. Efeito da temperatura e tempo de recozimento na dureza da liga AA2219 submetida à laminação em temperatura sub-zero [84]	95
Figura 5.5. Desenho esquemático da zona de empobrecimento de soluto.	97
Figura 5.6. Linha <i>solvus</i> da fase metaestável θ' em ligas de Al-Cu. As bandas em cinza resultam de cálculos baseados em princípios fundamentais LDA (<i>Local Density Approximation</i>) e GGA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>) que incluem a contribuição da entropia vibracional, e as linhas tracejadas representam os resultados dos métodos LDA (<i>Local Density Approximation</i>) e GGA (<i>Generalized Gradient Approximation</i>) sem a contribuição da entropia vibracional. Os pontos são dados experimentais [86]	100
Figura 5.7. Parte plástica da curva tensão-deformação da liga Al-4%Cu do grupo S deformados por ECAP seguido de tratamento térmico a 100 e 170°C. Em vermelho destaca-se o valor do expoente de encruamento n	106
Figura 5.8. Diagrama de vetores das características microestruturais que afetam o endurecimento por deformação.	108
Figura 5.9 Mapa das propriedades de tração da liga Al-4%Cu no espaço $\Delta\sigma_u$ - $\Delta\varepsilon_t$, para diferentes condições de processamento. As diferenças estão relacionadas com a condição inicial, não deformada, ou seja, as cotas zero da ordenada e da abcissa correspondem respectivamente a σ_u e ε_t da amostra 0X.	109
Figura 5.10 Tensão de escoamento versus tamanho de grão da liga Al-4Cu nas condições: 0X, 4XH e 4XS.	111
Figura 5.11 Relação de Hall-Petch obtida na liga Al-4%Cu, deformada por ECA segundo as condições: 0X, 4XH e 4XS.	112
Figura 5.12 Relação entre tensão de escoamento tamanho de grão para Al, ligas Al-Mg e Al-Zr [99].	112
Figura 5.13 Tensão de escoamento normalizada versus tamanho de grão normalizado de metais e ligas CFC deformadas por ECA [103].	114

Figura 5.14	Tensão de escoamento versus $d^{-0,77}$ para as ligas de Al: Al-4%Cu, 1050, 2014 e 6082 [66, 104, 105].....	115
Figura 5.15.	Curvas tensão – deformação de Cu deformado por ECA em temperatura ambiente e no estado recozido: (a) compressão; (b) tração [106].	116
Figura 5.16	Tensão de escoamento para a liga Al-4%Cu 4XS e do Al comercial AA1050 4X.....	117
Figura 5.17	Tensão de escoamento versus concentração de soluto para o sistema Al-Cu.[107].....	118
Figura 5.18	Tensão de escoamento para Al-4%Cu e Al AA1050, deformadas por ECA, solubilizadas, e solubilizadas e submetidas a envelhecimento após deformação.	119
Figura 5.19	Gráfico da densidade de discordâncias de amostras de liga Al-4%Cu e de Al comercial AA1050, deformadas por ECA	120

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

a – parâmetro de rede

b – vetor de Burgers

CB – blocos de células

c – concentração de soluto

C_0 – concentração do átomo na matriz

C_{eq} – concentração de equilíbrio

CFC – estrutura cúbica de face centrada

GNB – contornos geometricamente necessários

IDB – contornos incidentais de discordâncias

C_p – concentração do precipitado

D – coeficiente de difusão

d – tamanho de grão

D_0 – coeficiente de difusão máximo

d_{cr} – tamanho crítico de partícula para a transição (deformável / não deformável)

DDW – paredes densas de discordâncias

d_{eq} – diâmetro equivalente

DPS – deformação plástica severa

DW – paredes duplas

e – parâmetro adimensional que contém as características físicas do endurecimento

ECA – extrusão em canal angular

EDE – energia de defeito de empilhamento

f – fração volumétrica dos precipitados

f_{eq} – fração volumétrica de equilíbrio dos precipitados

G – módulo de cisalhamento

\dot{I} – taxa de nucleação heterogênea

k – constante de Boltzman

K – coeficiente de resistência

K_v – módulo volumétrico

K-M – Kocks Mecking

k_y – constante de Hall-Petch

L' – espaço entre os obstáculos ao movimento das discordâncias

m – expoente de sensibilidade à taxa de deformação

MB – microbandas

n – expoente de encruamento

N – número de sítios de nucleação

N_m – número de átomos de Cu que saem de solução

N_p – número de átomos de Cu no precipitado

N_v – número de precipitados por unidade de volume

PDS – longos pares de paredes de discordâncias

Q – energia de ativação para a difusão

R – constante universal dos gases

R_d – distância entre a discordância e o átomo de soluto

r – raio atômico do precipitado

r^* – raio crítico de nucleação

r_d^* – raio crítico de dissolução

R_{ZE} – zona de empobrecimento de átomos de soluto na matriz

S – seção transversal do corpo de prova

SPC – pequenas células achatadas

T – temperatura

T_H – temperatura homóloga

t – tempo

TAP – torção em alta pressão

T_f – temperatura de fusão

TTPD – tratamento térmico pós deformação

U – energia de deformação

U_D^C – energia de interação entre átomos de soluto e discordâncias em cunha - relação de tamanhos

U_G^C – energia de interação entre átomos de soluto e discordâncias em cunha - relação entre módulos de cisalhamento

U_G^H – energia de interação entre átomos de soluto e discordâncias em hélice - relação entre módulos de cisalhamento

V_α – volume atômico do solvente

V_β – volume atômico do soluto

V_m – volume da região empobrecida em soluto

W-H – Williamson-Hall

X – distância de difusão

ν – razão de Poisson

$\dot{\epsilon}$ - taxa de deformação

γ – energia interfacial matriz/precipitado

ΔG^* – energia de ativação para a nucleação

ΔG_v – variação de energia livre de Gibbs

ϵ – deformação

ε_b – mudança no parâmetro de rede em presença de átomos de soluto

ε_n – alongamento uniforme

ε_{total} – alongamento total

ε_v – deformação verdadeira

Θ – ângulo entre a direção de escorregamento e a linha que conecta a discordância e o átomo de soluto

θ – taxa de endurecimento por deformação

θ_0 – endurecimento por deformação máximo

θ_m – ângulo de orientação médio

λ – caminho livre médio

ε'_G – mudança no módulo de cisalhamento em presença de soluto

ρ – densidade de discordâncias

σ – tensão

σ_0 – tensão de atrito

σ_u – tensão máxima

σ_v – tensão verdadeira

σ_y – tensão de escoamento

Φ – ângulo entre os canais da matriz

Ψ – ângulo associado ao raio de curvatura no ponto em que os canais se interceptam

τ – tensão cisalhante

1 INTRODUÇÃO

A equação de Hall-Petch expressa uma relação fundamental entre tamanho de grão e resistência mecânica, tendo sido desenvolvidas diversas tecnologias de processamento de sistemas metálicos voltados para a redução daquele microconstituente estrutural. São exemplos: a dispersão de carbonetos em aços microligados, os diversos tratamentos termomecânicos que em aços geram tamanhos de grão da ordem de 5 μm ou menos, e deformação severa de aços bifásicos no intervalo de temperatura intercrítica. Uma boa idéia do "poder de alavanca" do tamanho de grão em aumentar a tensão de cisalhamento, obtém-se comparando valores do coeficiente de Hall-Petch de alguns metais. Observa-se que em aço este coeficiente é muito maior do que, por exemplo, os do Al e do Cu, significando que para obter um $\Delta\sigma_y$ apreciável nesses dois materiais, a redução de tamanho de grão deve ser bem mais drástica do que para o aço. Por exemplo, no Al uma redução de 50 μm para 500 nm corresponde a um incremento de tensão de escoamento igual a 86 MPa.

Sabe-se que as tecnologias convencionais de processamento não são adequadas para obter tamanhos de grão abaixo de 1 μm . Isso motivou o desenvolvimento de novos processos dedicados a esse objetivo, processos esses que podem ser divididos em duas classes:

- Estruturação ou síntese a partir de átomos ou de nanoparticulados
- Redução do tamanho de grão por processos de Deformação Plástica Severa (DPS).

Nessa segunda família deve-se distinguir deformação com baixas taxas da deformação da com altíssimas taxas de aplicação de carga (choque), sendo que a primeira subfamília é a mais praticada e estudada.

A este ponto é importante assinalar que a obtenção de nanoestruturas, das quais a granulação ultrafina é um caso particular, não é um fenômeno novo. Precipitados de uma segunda fase têm dimensões na escala

nanométrica, basta lembrar as fases Al_2Cu no sistema Al-Cu e Mg_2Si em ligas da série 6000, os carbonetos em aços microligados, etc. No entanto, precipitados são apenas componentes microestruturais; o tema tratado neste trabalho versa sobre a obtenção e propriedades de grãos ultrafinos que englobam todo o material e que se estruturam em escala e formas diversas.

De modo geral, tamanhos de grão no espectro de dezenas de nanômetros são mais facilmente obtidos pelos processos de estruturação, enquanto os materiais processados por DPS dificilmente alcançam abaixo da centena de nanômetros. Assim, em base ao resultado final, os materiais de granulação ultrafina costumam ser classificados em:

- Materiais com granulação nanométrica: os que exibem tamanhos de grão entre 10 e 100 nm;
- Materiais com tamanho de grão submicrométricos, isto é abaixo de 1000 nm. [1]

O recente interesse por metais e ligas com grãos ultrafinos foi motivado pela elevada resistência mecânica que apresentam. Posteriormente, pesquisas foram direcionadas ao entendimento e controle dos mecanismos de refinamento da microestrutura e a como utilizar essa tecnologia em benefício da indústria.

As técnicas de DPS partem de materiais convencionais com tamanho de grão “normal” e o reduzem pela imposição de altas deformações. A formação de grãos ultrafinos ocorre através da subdivisão dos grãos originais em blocos de células e células de discordâncias, que são elementos equiaxiais de volume onde a densidade de discordâncias é bem menor que a densidade média. Essa subestrutura é separada por contornos formados por discordâncias geradas durante a deformação. Os contornos evoluem de contornos de baixo ângulo no início da deformação para os de alto ângulo (definidos como $>15^\circ$) formando

subgrãos [2]. Assim, ao contrário das técnicas de adição átomo a átomo, as baseadas em DPS são capazes de produzir materiais com grão ultrafinos, em peças de dimensões consideráveis livres de poros e contaminação.

As duas técnicas de DPS mais comuns são: Extrusão em Canal Angular (ECA) e Torção em Alta Pressão (TAP), recentemente detalhadas em um artigo de revisão [3]. Desde os primeiros experimentos até os atuais, os regimes de processamento, rotas e matrizes, foram estudados em metais e em ligas comerciais, principalmente ligas de Al, Cu, Mg e Ti [4,5]. Essa técnica se processa em matrizes providas de dois canais com a mesma seção transversal, que se interceptam segundo um ângulo (Φ) normalmente igual a 90° ou 120°. A amostra passa por esses canais e é deformada por cisalhamento simples, que se transfere de uma extremidade à outra.

Os materiais processados por ECA apresentam grande melhoria de resistência mecânica devido ao refinamento dos grãos, mas esta melhoria é acompanhada por perda de ductilidade. Os materiais com grãos ultrafinos apresentam baixo endurecimento por deformação o que limita o alongamento uniforme e conseqüentemente a ductilidade. [6] Esse é o seu principal inconveniente; entretanto, há exemplos de comportamento dúctil [7,8], e a busca por uma explicação levou à proposição de uma série de mecanismos que aumentam a ductilidade, um dos quais é baseado na interação precipitados/discordâncias. Foi aventado que esse mecanismo, originalmente tratado por Ashby [9] e posteriormente por Estrin [10], afeta positivamente a taxa de endurecimento por deformação, e uma boa comprovação é dada por uma investigação feita em uma liga Al-Cu-Mg, na qual uma combinação de tratamentos térmicos pré - e pós - deformação resultou em aumento simultâneo de resistência e ductilidade [11]. Em outra investigação, Cheng e outros submeteram uma liga comercial AA2024 à laminação criogênica e subsequente envelhecimento a 100 e 160°C [12]. Resultados mostraram que o envelhecimento em baixa temperatura resultou em boa combinação de resistência e ductilidade, com o alongamento aumentando de 300% em relação ao material somente deformado. Esse comportamento foi atribuído ao acúmulo de discordâncias ao redor de partículas pré-existentes ao tratamento térmico

(dispersóides) combinado com um aumento na taxa de endurecimento por deformação, este promovido pela alta fração de precipitados de dimensões nanométricas produzida a 100°C.

O ECA tem sido aplicado em varias ligas de Al, porém existem pouquíssimos trabalhos relacionados ao sistema Al-Cu. Entre eles Murayama e outros [13] observaram que a nucleação heterogênea de precipitados é ocorrência comum. Os precipitados se formaram exclusivamente nos contornos de grão impedindo o endurecimento por precipitação. Porém resultados preliminares desse trabalho mostram que para a mesma liga submetida à ECA e envelhecida em seguida, ocorre aumento de resistência mecânica e ductilidade, resultado esse contrário ao encontrado na literatura.

A fim de esclarecer esse comportamento e estudar o efeito dos vários mecanismos de endurecimento como, diminuição do tamanho de grão, átomos em solução sólida e precipitação, no presente estudo foi produzido um lote de amostras Al-4%Cu e outro de Al comercialmente puro; ambos foram submetidos ao processo ECA seguindo-se tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. O objetivo principal do trabalho é obter um material com elevada resistência mecânica e ductilidade através da combinação de deformação plástica severa e envelhecimento. Dentre os objetivos secundários podem-se citar: (i) o estudo da cinética de precipitação em ligas Al-Cu severamente deformadas por extrusão em canal angular (ECA); (ii) as implicações da precipitação no endurecimento por deformação e na estabilidade dos contornos, e suas interações com as discordâncias; (iii) o estudo da contribuição de cada um dos mecanismos de endurecimento na resistência mecânica final: encruamento, solução sólida, precipitação e contornos internos.

No capítulo 2 serão revistos os conceitos metalúrgicos dos mecanismos de endurecimento dos metais com ênfase no endurecimento por deformação, baseando a discussão nos modelos de Kocks, Mecking e Estrin. Ainda no capítulo 2 há uma breve descrição do processo de refinamento dos grãos por DPS e serão discutidos os princípios fundamentais do processo ECA. No capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais, no capítulo 4

os principais resultados obtidos, no capítulo 5 será discutida a homogeneidade de deformação, estabilidade térmica, a influência da DPS na precipitação, as implicações da precipitação nas propriedades de tração e a contribuição dos mecanismos de endurecimento nas propriedades de tração obtidas para cada combinação de ECA + tratamento térmico. Por fim, o capítulo 6 contém as conclusões deste trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Propriedades Mecânicas dos Metais

O comportamento mecânico dos metais e ligas varia consideravelmente dependendo de sua microestrutura, defeitos, e de como são aplicadas as forças externas. Como discutido adiante (item 2.5.3), os materiais com grãos ultrafinos produzidos por DPS sempre apresentam resistência mecânica superior à de materiais produzidos por processos convencionais. Para relacionar as propriedades de resistência mecânica desses materiais com a microestrutura é necessário o entendimento de alguns conceitos básicos relacionados com o seu comportamento mecânico.

Sabe-se que, as propriedades de resistência mecânica e ductilidade são obtidas por ensaios de tração ou compressão, executados sobre corpos de prova submetidos a uma força uniaxial trativa ou compressiva, continuamente crescente. Desses ensaios resultam as conhecidas curvas tensão – deformação, cuja forma e magnitude dependem das características do material.

Das curvas tensão – deformação de engenharia são obtidas as seguintes propriedades, além de outras relacionadas com endurecimento por deformação:

- (i) Resistência à tração (σ_u): valor máximo da tensão;
- (ii) Limite de escoamento (σ_y): é a tensão necessária para produzir uma pequena quantidade de deformação plástica, normalmente 0,2%;
- (iii) Alongamento uniforme (ϵ_u): deformação até a tensão máxima, a partir do qual ocorre a formação do pescoço;
- (iv) Alongamento total (ϵ_{total}): deformação até a fratura.

As propriedades (i) e (ii) são uma medida direta da resistência dos materiais. A ductilidade está relacionada à homogeneidade de deformação e ao alongamento, (iii) e (iv), que são controlados por fenômenos de endurecimento por deformação (conhecido como *encruamento*) e sensibilidade à taxa de deformação.

Para melhor estudo das propriedades de tração, deve-se operar com as curvas tensão – deformação verdadeiras. Na região de plasticidade uniforme que corresponde ao intervalo σ_y até σ_u são válidas as seguintes relações:

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon) \quad (2.2)$$

onde σ_v e ε_v são a tensão verdadeira e a deformação verdadeira respectivamente.

A descrição dos fenômenos de endurecimento e sensibilidade à taxa de deformação a partir das curvas tensão – deformação é realizada por expressões empíricas. A mais geral é a equação de Hollomon [14], dada por:

$$\sigma_v = K(\varepsilon_v)^n (\dot{\varepsilon})^m \quad (2.3)$$

- onde, K é uma constante, $\dot{\varepsilon}$ a taxa de deformação, n o expoente de encruamento e m o expoente de sensibilidade à taxa de deformação. Essa expressão descreve toda a extensão da curva tensão – deformação; o expoente n controla o trecho antes de σ_u e está relacionado à capacidade de endurecimento por deformação e ao alongamento uniforme, enquanto m

controla a taxa de formação do pescoço ou dS/dt , com S sendo a seção transversal do corpo de prova. Quando $\sigma = \sigma_u$ é válida a seguinte equação:

$$-\frac{dS}{dt} = \left(\frac{S\sigma}{C}\right)^{\frac{1}{m}} \left(S^{\frac{1-m}{m}}\right)^{-1} \quad (2.4)$$

onde C é constante.

A equação mostra que para m igual à unidade, dS/dt é independente da seção transversal e a taxa de formação do pescoço é constante durante o alongamento. Para m próximo de um o material resiste à formação do pescoço, mas quando $m \ll 1$, quanto menor a seção transversal mais rapidamente ela diminui levando a fratura com pouco alongamento. Em resumo, da equação 2.4 é possível avaliar a estabilidade da deformação. Em temperatura ambiente metais e ligas apresentam valores de m entre zero e 0,1; materiais superplásticos podem alcançar m próximo à unidade, mas isso só ocorre em determinadas condições de temperatura e taxa de deformação.

Em temperatura ambiente a deformação é controlada pelo encruamento, cujo expoente n , pode variar de zero (sólido perfeitamente plástico) até a unidade (sólido elástico), mas para metais reais processados convencionalmente adota valores entre 0,1 e 0,5. Em temperaturas homólogas altas ($> 0,5 T_f$) o encruamento é menos acentuado e a deformação passa a ser controlada pela sensibilidade à taxa de deformação. .

Em geral, os materiais com grãos ultrafinos possuem expoente de encruamento baixo o que resulta em baixo alongamento uniforme e conseqüentemente pouca ductilidade. Esse comportamento tem sido estudado por vários autores e a busca por uma explicação tem levado ao estudo dos mecanismos de deformação e de como a redução do tamanho de grão os modifica.

2.2 Mecanismos de Endurecimento de Metais

A resistência mecânica de materiais policristalinos é aumentada na presença de obstáculos que restrinjam o movimento das discordâncias, e as características desses obstáculos definem os mecanismos de endurecimento. Esses obstáculos são: discordâncias, contornos internos (contornos de grão, subgrãos e células), átomos de soluto e partículas de segunda fase; eles se apresentam tanto isolados como combinados o que torna difícil separar e quantificar o aumento de resistência devido a cada um. De modo bem geral, o endurecimento total pode ser aproximado pela soma da contribuição de cada mecanismo de endurecimento:

$$\sigma = \sigma_{RM} + \sigma_{SS} + \sigma_P + \sigma_{ED} \quad (2.5)$$

onde σ_{RM} , σ_{SS} , σ_P e σ_{ED} representam a contribuição dos mecanismos de endurecimento por refinamento microestrutural, solução sólida, precipitação e endurecimento por deformação, respectivamente.

A seguir será discutida a ação individual desses mecanismos na resistência mecânica.

2.2.1 Refinamento Microestrutural

O refinamento microestrutural implica em aumento de área de contornos internos que se identificam com os contornos de grão e de subgrãos, sendo os primeiros mais eficientes no aumento de resistência. Devido a fatores cristalográficos as discordâncias experimentam alguma dificuldade para se

transferir de um grão para outro, o que explica a alta eficiência desse tipo de obstáculos.

A relação de Hall-Petch constitui a base desse mecanismo de endurecimento. Ela descreve a dependência do tamanho de grão com a tensão de escoamento e é dada por:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2.6)$$

onde σ_y é a tensão de escoamento, d é o diâmetro do grão; σ_0 é a tensão necessária para uma banda de escorregamento se propagar através do grão [15] e o termo k_y indica a resistência que o contorno exerce contra a propagação das bandas de escorregamento; sua eficiência depende da sua natureza. Esses valores variam com a condição do material como será discutido mais adiante no item 5.5. A Tabela 2.1 apresenta o valor de k_y para uma série de materiais e da relação de Hall-Petch fica claro que quanto maior k_y mais eficiente é o mecanismo de redução do tamanho de grão.

Tabela 2.1. Valor de k_y para diferentes de materiais [16]

Material	Estrutura Cristalina	k_y (MN/m^{3/2})
Aço baixo carbono	ccc	0,307
Ferro Armco	ccc	0,583
Molibdênio	ccc	1,768
Zinco	hc	0,220
Magnésio	hc	0,279
Titânio	hc	0,403
Cobre	cfc	0,112
Alumínio	cfc	0,068

A equação de Hall-Petch foi comprovada experimentalmente em um grande número de materiais e numa ampla faixa de tamanhos de grão. No entanto, dados experimentais sugerem que ela não pode ser estendida a materiais formados por grãos muito pequenos, que se classifiquem como *grãos nanocristalinos* ($d < 100$ nm). A Figura 2.1 mostra um conjunto de valores experimentais de σ_y versus $d^{-1/2}$, obtidos por diferentes autores sobre amostras de Cu e compilados por Meyer [17].

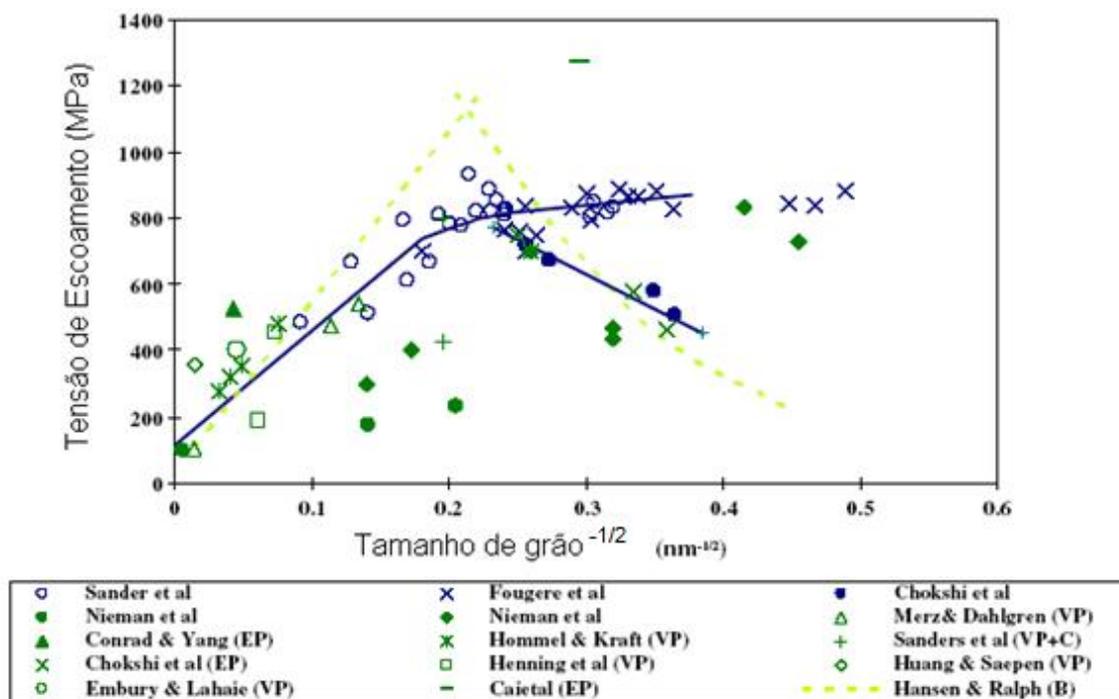


Figura 2.1. Relação entre limite de escoamento e inverso da raiz quadrada do tamanho de grão, reportada por diferentes autores para amostras de Cu puro com tamanhos de grão indo de micrométricos a nanométricos [17]

Observa-se que a equação de Hall-Petch perde validade abaixo de um valor crítico de tamanho de grão próximo a 25 nm ($d^{-1/2} = 0,2 \text{ nm}^{-1/2}$). Esse comportamento inverso da equação mostra que existe um limite mínimo de tamanho de grão, abaixo do qual ou não mais se verifica o mecanismo de

bloqueio de discordâncias, ou a grande proporção de átomos associados aos contornos aproxima o grão (e o material) de uma configuração amorfa. Até o presente, diferentes modelos foram propostos na tentativa de explicar esses desvios da equação de Hall-Petch, alguns baseados na intensificação dos mecanismos de eliminação de discordâncias pelos contornos de grão. Entretanto há exemplos na literatura que mostram concordância com a equação de Hall-Petch para tamanhos de grão tão pequenos quanto 10 nm [18]. De qualquer modo, dentre as técnicas de DPS, a deformação ECA não reduz o tamanho de grão a dimensões próximas da transição, portanto, a lei de Hall-Petch é sempre obedecida.

Os subgrãos apesar de não serem totalmente impenetráveis às discordâncias são freqüentemente descritos por uma equação empírica análoga à equação de Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k'_y (d')^{-1/2} \quad (2.7)$$

onde d' é o tamanho de subgrão ou célula de discordância e k'_y é uma constante menor que k_y (entre 1/2 e 1/5 de k_y). A dimensão dos subgrãos é sempre menor do que a dos grãos, o que pode causar considerável endurecimento, mas essa descrição de k'_y mostra que sua eficácia em termos de bloqueio de discordâncias é também menor.

2.2.2 Solução Sólida

Os materiais puros têm resistência mecânica menor do que os formados por átomos de diferentes espécies, as soluções. Os átomos de soluto

provocam distorções na rede cristalina formando campos de tensão que interagem com as discordâncias móveis, bloqueando-as.

A energia envolvida nessa interação depende do tipo de discordância (cunha ou hélice), da relação de tamanhos atômicos de solvente e soluto e da diferença no módulo de cisalhamento do átomo de soluto em relação ao solvente (átomo “forte” ou “fraco”). A Tabela 2.2 apresenta a energia de interação U característica de cada uma dessas condições.

Tabela 2.2. Energia de interação entre átomos em solução sólida e discordâncias.

Tipo de interação	Tipo de discordância	Energia de Interação	Características
Relação de tamanhos atômicos entre solvente e soluto	Cunha	$U_D^C = \frac{4(1+\nu)Gbr^3\varepsilon_b \sin\Theta}{3(1-\nu)R_d}$	Essa energia é sempre negativa
Módulo de cisalhamento do átomo de soluto em relação ao solvente	Cunha	$U_G^H = \frac{G\varepsilon'_G b^2 r^3}{6\pi\pi_d^2}$	Negativa ou positiva, dependendo do sinal de ε'_G
	Hélice	$U_G^C = \frac{U_G^H}{(1-\nu)}$	

Na primeira equação, R_d é a distância entre a discordância e o átomo de soluto, ν é a razão de Poisson, G é o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers, r é o raio atômico do solvente e Θ o ângulo entre a direção de escorregamento e a linha que conecta a discordância e o átomo de soluto. O parâmetro ε_b pode ser estimado como a mudança no parâmetro de rede da matriz causada pelos átomos de soluto, e é dado por:

$$\varepsilon_b = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \quad (2.8)$$

onde a é o parâmetro de rede e c a concentração de soluto. O parâmetro ε'_G na segunda equação é análogo ao anterior e representa a mudança no módulo de cisalhamento da matriz em presença de soluto:

$$\varepsilon'_G = \frac{\varepsilon_G}{\left(1 + \frac{1}{2}|\varepsilon_G|\right)} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_G = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc} \quad (2.10)$$

As tensões na rede cristalina provocadas por uma discordância em hélice são somente cisalhantes, nesse caso a relação de tamanhos entre átomos de soluto e solvente não tem efeito sobre a energia de interação. A força necessária para mover a discordância é proporcional à energia de interação. A combinação das energias de interação que resulta no aumento de σ_y é difícil de determinar quantitativamente, já que seria necessário conhecer a contribuição relativa a cada tipo de discordância. Nesse sentido Fleischer [19] mostrou que no endurecimento por solução sólida a energia de interação e a tensão de escoamento estão relacionadas com o parâmetro ε_s , definido como:

$$\varepsilon_s = |\varepsilon'_G - \beta\varepsilon_b| \quad (2.11)$$

A constante β é um parâmetro empírico e esta relacionada com a importância da contribuição das discordâncias em cunha ou em hélice durante a deformação plástica.

Sob outro aspecto o endurecimento por solução sólida pode ser discutido em termos do espaço entre os obstáculos (os átomos de soluto) ao movimento das discordâncias, λ ; nesse aspecto o mecanismo apresenta analogias com o endurecimento por partículas de segundas fases.

$$\sigma = \frac{F_{\text{máx}}}{b\lambda} \quad (2.12)$$

O incremento na tensão de escoamento devido ao endurecimento por solução sólida substitucional é dado por [16]:

$$\sigma_y = \frac{G\varepsilon_s^{3/2}c^{1/2}}{700} \quad (2.13)$$

A dependência do endurecimento por solução sólida com $c^{1/2}$ foi observada para vários materiais tanto no endurecimento por átomos substitucionais (deformação esférica) [20], quanto no endurecimento por intersticiais (deformação tetragonal) [21]. Vale ressaltar que nesse segundo caso o endurecimento é maior que o provocado por átomos substitucionais.

A Tabela 2.3 mostra dois exemplos de ligas que apresentam átomos em solução sólida e compara sua tensão de escoamento com a dos correspondentes metais puros. Observa-se que o endurecimento por solução sólida no Ti (intersticial) é muito maior que no sistema Al-Mg (substitucional).

Tabela 2.3. Tensão de escoamento de ligas com átomos em solução sólida – comparação com metais puros [22].

Átomos	Material	Tensão de escoamento (MPa)
Substitucionais	Al puro	28
	Al – 0,8%Mg	40
	Al – 1,8%Mg	55
	Al – 4.5%Mg	130
Intersticiais	Ti grau 2 (99,5 Ti)	170
	Ti grau 4 (99,0 Ti)	480

2.2.3 Precipitação

A precipitação de partículas de uma segunda fase é um modo muito eficiente de aumentar a resistência mecânica, pois obstáculos muito fortes são colocados no caminho das discordâncias. Por exemplo, a liga de alumínio 2014 que contém 5,5%Cu, na condição recozida (O) apresenta tensão de escoamento de 97 MPa e na condição envelhecida artificialmente (T6) 414 MPa, portanto uma diferença considerável [22].

A precipitação ocorre por um processo de nucleação e crescimento que inicia por eventos denominados "flutuações", que são enriquecimentos (e empobrecimentos) locais de soluto, com determinado comprimento de onda. Nessas regiões a composição da matriz aproxima-se daquela do precipitado, e se essa flutuação tiver um tamanho marginalmente maior do que o raio crítico de nucleação (r^*) forma-se um núcleo de precipitado que passa a crescer. O raio crítico é dado por:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta U)} \quad (2.14)$$

γ é a energia interfacial matriz/precipitado, ΔG_v a variação de energia livre de Gibbs que acompanha a precipitação e ΔU a energia de deformação. A energia livre crítica (barreira de nucleação) é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v + \Delta U)^2} \quad (2.15)$$

O valor de ΔG_v é proporcional à supersaturação, e a natureza da interface matriz/precipitado define o valor de γ . Claramente, quanto menor r^* e ΔG^* ,

maior será a taxa de nucleação e conseqüentemente mais fina a dispersão dos precipitados resultantes. Observa-se que em ambos aparece a energia superficial γ , e há mais de uma maneira de diminuí-la, por exemplo, por nucleação heterogênea e/ou por precipitação em determinados planos cristalográficos da matriz e/ou adoção de morfologia alongada ou em disco. No primeiro caso, a energia associada a um defeito ou substrato (área destruída x energia) leva a uma diminuição do termo γ , logo a uma diminuição de r^* e ΔG^* . A taxa de nucleação heterogênea i , que vai definir o número de núcleos de precipitados formados por unidade de volume é dada por:

$$i = AN \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.16)$$

onde A é uma constante e N o número de sítios de nucleação. Com respeito à diminuição de ΔG^* pelos defeitos, pode-se dizer que:

$$\Delta G^*_{\text{cristal}} > \Delta G^*_{\text{discordância}} > \Delta G^*_{\text{contorno de grão}} > \Delta G^*_{\text{superfície}}$$

Ou seja, a "potência" como nucleante, ou poder de catálise, aumenta na seqüência: discordância \rightarrow contorno de grão \rightarrow superfície.

Em materiais de granulação ultrafina a área de contorno de grão e a densidade de discordâncias, que são sítios ideais de nucleação de precipitados, são muito elevadas. A presença de discordâncias aumenta acentuadamente o valor da taxa de nucleação (i) e o modelo mais conhecido da nucleação em discordâncias é de Cahn [23], no qual a energia elástica de um precipitado cilíndrico e incoerente é igualada à energia da discordância. Lembrando que a energia elástica é um dos componentes da energia de ativação para formação de um núcleo crítico:

$$\Delta G^* = -\Delta G (\text{volume}) + \Delta G (\text{superficial}) + \Delta G (\text{elástica})$$

- fica claro que ΔG^* se reduz com a diminuição das ΔG 's elástica e superficial.

Em resumo, em materiais submetidos à DPS, tratamentos térmicos de precipitação pós-deformação são capazes de produzir precipitados finamente dispersos na matriz, aumentando a resistência mecânica final. A magnitude desse efeito depende de uma série de fatores, entre eles: (i) tamanho das partículas; (ii) fração volumétrica; (iii) forma da partícula; e (iv) natureza dos contornos entre precipitado e matriz (coerente, semi coerente e incoerente). Esses fatores determinam a natureza da interação entre precipitados e discordâncias, e sua interdependência é descrita a seguir.

Como o volume específico do precipitado é diferente da matriz, existem tensões nesta região. Segundo Nabarro [15] essas tensões governam a forma dos precipitados e o plano da matriz em que eles se encontram. Se um precipitado coerente esférico de raio $(1+\delta)r_0$ é inserido em um volume da matriz de raio r_0 , a energia de deformação é dada por:

$$U = 6GV\delta^2 / \left(1 + \frac{4G}{3K}\right) \quad (2.17)$$

onde V é o volume da vacância, G é o módulo de cisalhamento e K é o módulo volumétrico. Observa-se que a energia aumenta com o volume atômico do precipitado. Essa energia pode ser reduzida com mudança de forma e a mais estável é o disco. Vários materiais CFC formam precipitados em discos ao longo da família de planos $\{100\}$ nos primeiros estágios de precipitação incluindo o Al-Cu. Quando o precipitado se torna incoerente, se toda deformação ocorrer na matriz (quando $G_{\text{prec}} \gg G_{\text{matriz}}$), a energia de deformação é dada por:

$$U = 6GV\delta^2 f\left(\frac{c}{a}\right) \quad (2.18)$$

onde $f(c/a)$ é a função de forma de um esferóide com semi-eixos a , c . Logo a forma de menor energia é $c/a \gg 1$. A Figura 2.2 apresenta a muito conhecida

dependência da energia de deformação com a razão de aspecto de partículas incoerentes onde é possível observar que a forma mais estável é o disco.

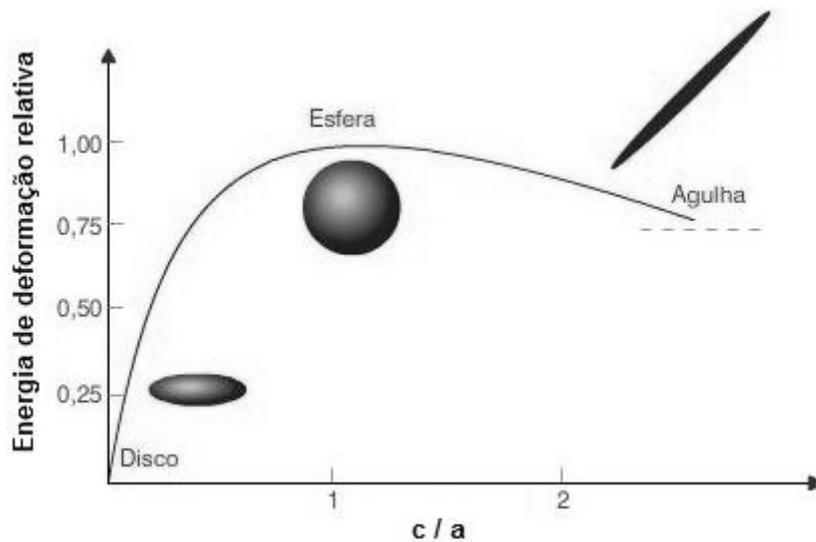


Figura 2.2. Energia de deformação de uma partícula incoerente em função de sua forma [24].

Sob outro aspecto, o raio do precipitado define se as discordâncias são capazes ou de cortá-lo (partículas deformáveis) ou circundá-lo, multiplicando-se (partículas não deformáveis). A seguir são descritos essas duas condições:

Partículas deformáveis: são pequenas (< 10 nm) e com interface coerente, comuns nos primeiros estágios de precipitação. Nessas condições as discordâncias podem cortá-las como mostrado na Figura 2.3.

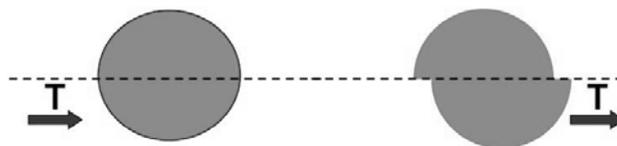


Figura 2.3. Desenho esquemático de uma discordância em cunha passando por uma partícula deformável.

O aumento na resistência mecânica depende de dois parâmetros. O primeiro, ϵ , é um adimensional que contém características físicas do precipitado e da matriz, que são: a diferença de parâmetro de rede entre um e outro, o módulo de cisalhamento do precipitado em relação à matriz, a criação de uma superfície com a passagem da discordância (endurecimento químico) e a energia de defeito de empilhamento (EDE) criado pela passagem da discordância. O segundo parâmetro é fr/b , onde f é a fração volumétrica dos precipitados, r o raio do precipitado e b o vetor de Burgers da discordância. O endurecimento é dado por uma equação análoga àquela apresentada no contexto do endurecimento por solução sólida:

$$\Delta\sigma = CG\epsilon^{3/2}\left(\frac{fr}{b}\right)^{1/2} \quad (2.19)$$

- onde C é uma constante e G é o módulo de cisalhamento.

Partículas não deformáveis: são maiores e mais espaçadas. Durante a deformação várias discordâncias passam entre os precipitados deixando anéis de discordâncias, ilustrado na Figura 2.4.

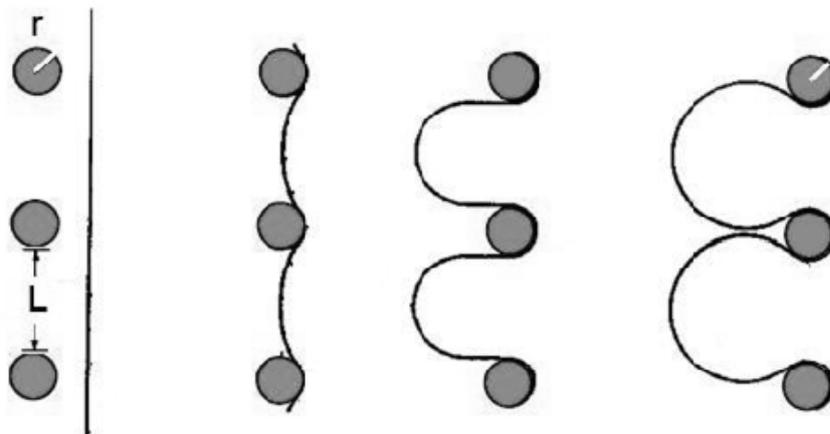


Figura 2.4. Desenho esquemático de uma linha de discordância passando através de partículas não deformáveis.

O aumento na resistência associado a esse mecanismo é obtido fazendo uso da equação de Orowan [25]:

$$\Delta\sigma \cong A \frac{Gb}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{1}{b}\right) \quad (2.20)$$

- onde:

$$A = \left(1 + \frac{\nu}{1-\nu} \sin^2\theta\right) \quad (2.21)$$

- G é o módulo de cisalhamento da matriz, λ a distância entre as partículas, b o vetor de Burgers, ν a razão de Poisson, e θ é o ângulo entre o vetor de Burgers e a linha de discordância ($\theta = 0$ para discordância em hélice e $\theta = 90^\circ$ para discordâncias em aresta).

Da expressão (2.20.) fica claro que a resistência é maior para uma distribuição mais fina.

2.2.4 Endurecimento por Deformação

O endurecimento por deformação resulta do aumento da densidade de discordâncias durante a deformação, ou seja, as discordâncias são obstáculos ao movimento de si próprias. O efeito é maior quando a deformação é efetuada a frio, condição definida como $T_H < 0,2$, onde T_H é a temperatura homóloga.

O estudo do endurecimento por deformação é iniciado pela análise das curvas tensão deformação verdadeira, frequentemente descritas por expressões matemáticas como a já citada equação de Hollomon (equação 2.3), na qual o endurecimento por deformação é relacionado ao valor do expoente

de encruamento, n , e ao coeficiente de resistência k . Plotando os resultados do ensaio de tração em coordenadas $\log \sigma_v$ versus $\log \epsilon_v$, sendo σ_v e ϵ_v a tensão verdadeira e deformação verdadeira respectivamente, determinam-se os valores numéricos de k e de n . No que concerne a conformabilidade a frio, um elevado valor de k indica a necessidade de grandes esforços na deformação; valores de n próximos de zero indicam que não há endurecimento por deformação durante o ensaio e a curva tensão deformação é plana a partir da tensão de escoamento.

Ainda das curvas tensão deformação verdadeira, se obtêm curvas do tipo taxa de endurecimento instantânea, dadas por $\theta = d\sigma/d\epsilon$ versus o incremento da tensão ($\sigma - \sigma_y$), curvas essas conhecidas como de Kocks-Mecking (K-M). Mais detalhes desse tipo de apresentação de dados serão abordados adiante, quando da descrição do modelo de endurecimento de K-M.

Em materiais CFC monocristalinos a taxa de endurecimento pode ser dividida em três estágios:

- Estágio I ou “escorregamento fácil” (*easy glide*): corresponde à ativação de um único sistema de escorregamento, mecanismo suficiente para quando as discordâncias constituírem obstáculos fracos, por ainda estarem esparsas. Há baixa linearidade da taxa de endurecimento que é fortemente dependente da orientação do cristal. Esse estágio não aparece quando a deformação ocorre por escorregamento múltiplo desde o início.
- Estágio II: a deformação envolve escorregamento múltiplo dos defeitos, que se interceptam produzindo obstáculos fortes conhecido por florestas de discordâncias. Isso se manifesta na taxa de endurecimento linear, que é insensível à temperatura e ao tipo de material.
- Estágio III: há diminuição na taxa de endurecimento devido à recuperação dinâmica. Diferentemente do estágio II, é fortemente

dependente da temperatura, da taxa de deformação e do material. A presença do estágio III limita a extensão do estágio II ou até mesmo o elimina principalmente em temperaturas elevadas e materiais com alta EDE.

Em altas deformações são observados um regime secundário de endurecimento (estágio IV) seguido por um regime de recuperação (estágio V) [26].

É importante atentar que apesar de cada estágio apresentar um mecanismo dominante, estes ocorrem simultaneamente durante a deformação.

As características essenciais dos estágios de endurecimento por deformação estão na Figura 2.5, que mostra curvas de K-M esquemáticas, onde $\theta = f(\tau)$.

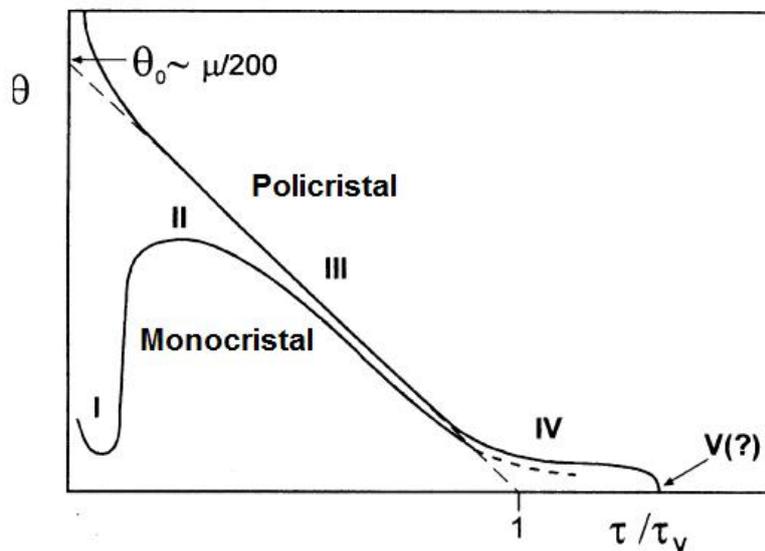


Figura 2.5. Desenho esquemático da taxa de endurecimento por deformação *versus* tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [27].

Na Figura 2.5 observa-se que a deformação de monocristais em um único sistema de escorregamento começa com uma baixa taxa de endurecimento no

estágio I seguido de um aumento rápido da taxa no estágio II, a partir do qual a taxa de endurecimento diminui de maneira similar aos materiais policristalinos no estágio III. Os materiais policristalinos apresentam os estágios IV e V, sendo o último resultado da recristalização.

Ao longo do tempo vários modelos de endurecimento por deformação foram apresentados e alguns serão discutidos a seguir.

No modelo de Kocks-Mecking [27] a densidade média de discordâncias ρ é o parâmetro que governa o endurecimento. A tensão está relacionada com ρ de modo bastante simples:

$$\sigma = \alpha M G b \rho^{1/2} \quad (2.22)$$

- onde G é o módulo de cisalhamento, b a magnitude do vetor de Burgers, M é o fator de Taylor e α uma constante numérica.

O aumento da tensão com a deformação é então determinado pela evolução da densidade de discordâncias dada por um balanço entre a multiplicação de defeitos induzida pela deformação e a sua concorrente aniquilação por recuperação dinâmica.

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \left(\frac{d\rho}{d\varepsilon} \right)_{\text{armazenada}} - \left(\frac{d\rho}{d\varepsilon} \right)_{\text{recuperada}} \quad (2.23)$$

A taxa de armazenamento das discordâncias é dada por $k_1 \rho^{1/2}$, sendo k_1 uma constante proporcional ao caminho livre médio dos defeitos. Esse termo é independente da temperatura. A taxa de recuperação é dada por $k_2 \rho$ onde k_2 é o coeficiente de recuperação dinâmica, um parâmetro adimensional proporcional a uma média de comprimentos de discordâncias aniquiladas quando ocorre recuperação. É fortemente dependente da temperatura e da

taxa de deformação $k_2 = k_2(\dot{\epsilon}, T)$, portanto a evolução na densidade de discordâncias é dada por dois fatores antagônicos:

$$\frac{d\rho}{d\epsilon} = k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho \quad (2.24)$$

Combinando a equação (2.22) e (2.24) é possível obter a evolução da tensão com a deformação:

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \right) \quad (2.25)$$

- sendo que:

$$\theta_0 = \frac{\alpha G b k_1}{2} \quad (2.26)$$

- e:

$$\sigma_s = \alpha G b \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (2.27)$$

Por fim, a taxa de endurecimento por deformação é dada por:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \theta_0 - K\sigma \quad (2.28)$$

De acordo com esse modelo das curvas θ versus σ , ou curvas de K-M, dois parâmetros operacionais podem ser definidos, ver Figura 2.6. O primeiro é θ_0 que expressa a taxa de endurecimento máxima. Esse parâmetro é uma medida das discordâncias acumuladas e está relacionado ao endurecimento

atérmico. O segundo parâmetro é a inclinação da curva, $d\theta / d\sigma$, que é proporcional à taxa de recuperação dinâmica.

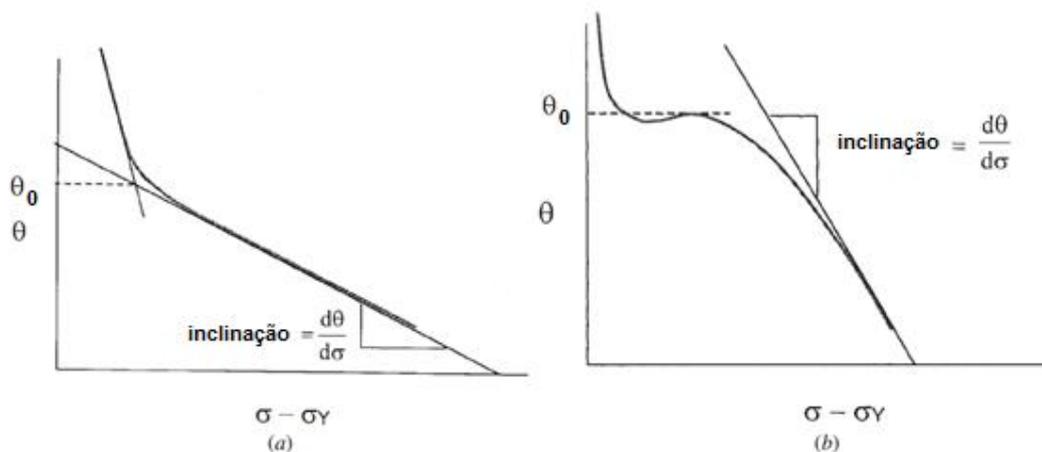


Figura 2.6. Diagrama esquemático mostrando a definição de $\theta_{\text{máx}}$ e da inclinação $d\theta/d\sigma$, para dois comportamentos comumente observados: curvas θ - σ linear (a) e não linear (b) [28].

Esse modelo é conhecido como “modelo de um só parâmetro”. Estudos realizados sobre Al puro mostraram que o mesmo pode ser usado para diferentes morfologias de grãos e subgrãos; microestruturas recristalizadas e recuperadas também obedecem à relação constitutiva de K-M, porém com diferentes valores de θ_0 e $d\theta/d\sigma$. [29].

Na formulação constitutiva K-M original, o caminho livre para o movimento de discordâncias é determinado somente por obstáculos localizados e associados às discordâncias. Estrin e Mecking [10, 30] propuseram uma extensão desse modelo considerando outros obstáculos, como contornos de grão, partículas de segunda fase, lamelas de cementita em estrutura perlítica, etc. A seguir, serão consideradas as modificações no modelo de K-M para situações características de materiais reais.

O efeito da presença de outros obstáculos que não as próprias discordâncias consiste na modificação da evolução da densidade de

discordâncias, $d\rho$, que se reflete na taxa de endurecimento por deformação. No caso dos contornos de grão, o caminho livre para o movimento de discordâncias é dado pelo tamanho de grão, d ; portanto o termo que descreve a taxa de acúmulo de discordâncias será uma constante e a equação da evolução na densidade de discordâncias será:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = k - k_2\rho \quad (2.29)$$

Para ligas tratáveis termicamente duas situações devem ser consideradas:

1. Solução sólida (liga solubilizada ou soluto residual): o endurecimento por deformação é modificado pela mudança na EDE e pelo bloqueio de discordâncias, ambos exercidos por átomos de soluto. A resistência ao movimento de discordâncias (parâmetro de endurecimento) é dada por:

$$\sigma = \sigma_{\text{disc}} + \sigma_{\text{sol}} \quad (2.30)$$

- onde $\sigma_{\text{dis}} = \alpha G b \rho^{1/2}$ e $\sigma_{\text{sol}} = \lambda c^r$, sendo λ uma constante que reflete a magnitude da interação entre átomos de soluto e precipitados, e c a concentração de soluto. A modificação na EDE irá se refletir na taxa de recuperação, pois a diminuição dessa energia com a concentração de soluto facilita a dissociação das discordâncias em parciais. Quantitativamente, isso é expresso no coeficiente de recuperação k_2 da equação 2.24.

2. Partículas de segunda fase – nesse modelo o armazenamento de discordâncias em torno dos precipitados é relevante e efetivo apenas para precipitados não deformáveis, devido à sua facilidade de gerar anéis de discordâncias. A evolução na densidade desses defeitos é dada por uma variante da equação 2.24.:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = k_d + k_1\sqrt{\rho} - f k_2\rho \quad (2.31)$$

onde k_d é o termo responsável pelo armazenamento adicional de discordâncias devido aos obstáculos e f é o fator de modificação na recuperação dinâmica devido à interação desses defeitos com as discordâncias. Entretanto, partículas deformáveis aumentam a tensão elástica local e exercem um efeito de endurecimento similar ao apresentado por solução sólida.

A quantificação da contribuição dos vários mecanismos no endurecimento por deformação é bastante complicado. Em um trabalho recente Faseli e colaboradores [31] mostraram que o modelo de Kocks-Mecking-Estrin é capaz de descrever o comportamento de uma liga Al-Mg-Sc na qual estavam presentes os seguintes obstáculos: (i) solução sólida; (ii) partículas deformáveis; e (iii) partículas não deformáveis. Em uma investigação similar Esmaili e outros [32] concluíram que uma distribuição fina de precipitados β'' (deformáveis) em uma liga AA6111 aumenta a taxa de endurecimento por deformação. Recentemente, resultados semelhantes foram obtidos para a liga AA2024 com tamanhos de grão de 0,4 e 1,5 μm , onde um tratamento térmico de precipitação a 100°C resultou em aumento do alongamento uniforme, por sua vez consequência da modificação na taxa de encruamento associada à presença de precipitados [12].

Os “modelos de um só parâmetro” comentados até aqui são eficientes para descrever o endurecimento por deformação até o estágio III, onde se observa uma diminuição linear na taxa de endurecimento por deformação versus σ . Entretanto, para descrever o desvio dessa linearidade, observado nos estágios IV e V, necessita-se de modelos com mais de um parâmetro. Nesse caso considera-se que a microestrutura seja composta por uma região dúctil (interior das células de discordâncias, com baixa densidade destas) e uma região resistente (paredes de discordâncias).

Um exemplo desse tratamento é o modelo de Estrin [10, 33] no qual existem duas variáveis de estado: as discordâncias móveis (ρ_m) e as discordâncias relativamente imóveis ou florestas de discordâncias (ρ_f). O endurecimento por deformação é descrito pela evolução da densidade de ambos os tipos de defeito nas paredes e no interior das células (regiões resistente e dúctil, respectivamente). A taxa de endurecimento por deformação é dada por:

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{df}{d\varepsilon}(\sigma_p - \sigma_c) + f \frac{d\sigma_p}{d\varepsilon} + (1-f) \frac{d\sigma_c}{d\varepsilon} \quad (2.32)$$

- ou resumidamente:

$$\theta = \theta^f + \theta^p + \theta^c \quad (2.33)$$

onde θ^f representa o amolecimento causado pela diminuição na taxa de formação de paredes de discordâncias com a deformação, enquanto θ^p e θ^c são a contribuição das paredes e interior das células de discordâncias no endurecimento por deformação, respectivamente. Esse modelo mostrou que a curva de endurecimento é resultado da deformação dessas duas “fases” (paredes e interior das células de discordâncias) e que a perda de linearidade da taxa de endurecimento versus σ nos estágios IV e V corresponde à diminuição na taxa de formação de paredes de discordâncias.

2.3 Formação de Grãos Ultrafinos por Deformação Plástica Severa

A formação de grãos ultrafinos por DPS ocorre pela subdivisão dos grãos originais por contornos de alto ângulo ($>15^\circ$) (formados por discordâncias), induzidos pela deformação. Uma série de mecanismos foi sugerida para explicar a origem desses contornos [34]:

- (i) Formação de blocos de células, no qual o grão começa a se subdividir no início da deformação formando contornos de baixo ângulo que evoluem para contornos de alto ângulo com o prosseguimento da deformação;
- (ii) Formação das bandas de cisalhamento, o que aumenta a rotação de determinadas regiões em relação à vizinhança.
- (iii) Coalescimento de contornos em deformações elevadas.
- (iv) Após a subdivisão dos grãos ocorrem rotações entre regiões vizinhas devido à formação de texturas preferenciais.
- (v)

Todos esses mecanismos estão relacionados com a movimentação de discordâncias e organização destas em arranjos de baixa energia. Sabe-se que a deformação plástica está associada à movimentação e geração de discordâncias e que a densidade desses defeitos aumenta com a intensidade de deformação, porém sua distribuição na microestrutura não é aleatória. Com a deformação a subestrutura evolui de um “emaranhado” de discordâncias, resultante da interação entre estas e os defeitos pontuais (no primeiro estágio de deformação), para um arranjo conhecido como Estruturas de Discordâncias de Baixa Energia, do inglês *Low Energy Dislocations Structures* (LEDs) [2]

O fator que mais fortemente determina o caminho da deformação é o valor da EDE.

2.3.1 Materiais com alta energia de defeito de empilhamento

Em materiais com essa característica as discordâncias se juntam formando paredes que separam regiões em que sua densidade é relativamente baixa. Em escala macroscópica os grãos são divididos em regiões bem definidas denominadas bandas de deformação separadas por regiões mais estreitas denominadas bandas de transição. Durante a deformação, as bandas de deformação sofrem rotações em diferentes ângulos e direções e essas variações de orientação são acomodadas pelas bandas de transição [35]. A Figura 2.7 é um esquema de duas bandas de deformação separadas por uma banda de transição mostrando o ângulo de rotação ao longo desta. Observa-se que a banda de transição é caracterizada por uma estrutura celular enquanto as bandas de deformação apresentam uma estrutura em blocos de células. A formação dessas estruturas será discutida adiante [36].

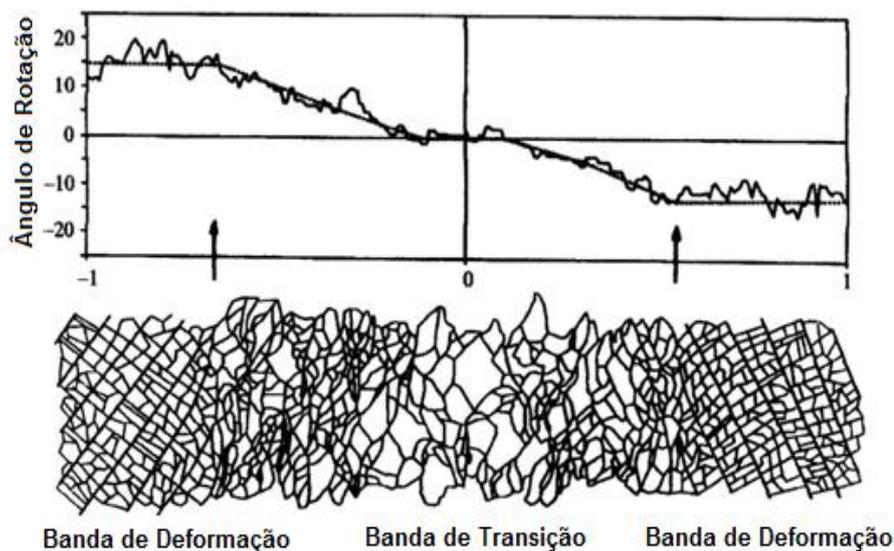


Figura 2.7. Desenho esquemático da morfologia da estrutura de discordâncias mostrando o ângulo de rotação entre diferentes bandas de deformação. A largura da banda de transição é marcada pelas setas [36].

A presença dessa configuração de defeitos foi evidenciada por Liu e outros [37] em Al puro laminado a frio até 50% de redução, ver microestrutura resultante na Figura 2.8. Observa-se que esta é dividida em regiões A, C e E (blocos de células) separadas por bandas de transição B, D e F (estrutura celular).

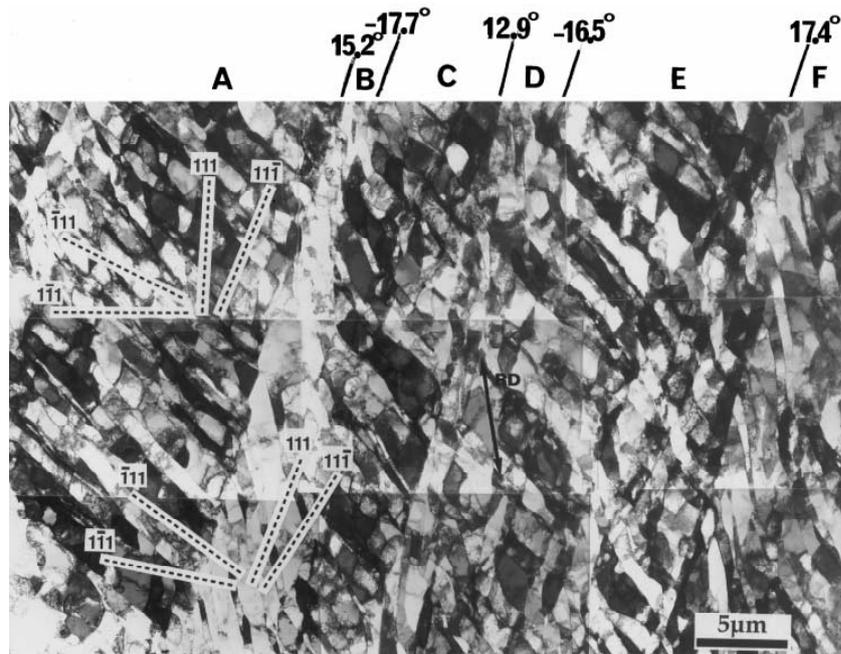


Figura 2.8. Micrografia eletrônica de transmissão realizada no plano longitudinal de uma amostra de Al puro laminada a frio com 50% de redução. Observam-se as regiões A, B, C, D, E e F separadas por contornos formados por discordâncias, e suas orientações. A direção de laminação é indicada pela seta RD [37].

Como essa subestrutura é formada? No início da deformação são ativadas diferentes combinações de sistemas de escorregamento em diferentes partes do grão, que o subdividem em regiões denominadas blocos de células - CB (do inglês - *cells blocks*). A formação dessa estrutura pode ser explicada com base no princípio de Taylor que propõe que cada grão sofre mudança de forma idêntica à do agregado cristalino desde que cinco sistemas independentes de deslizamento possam operar [38]. Porém, observações experimentais mostraram que o número de sistemas de deslizamento para um

grão pode ser menor do que cinco, o que leva à subdivisão dos grãos em blocos de células. De acordo com a teoria de fragmentação dos grãos essa configuração consegue cumprir o critério de Taylor [2].

Os blocos de células são ainda subdivididos em células de discordâncias que são elementos de volume equiaxiais onde a densidade de discordâncias é bem menor que a densidade média.

A Figura 2.9 ilustra esquematicamente todos os aspectos microestruturais de estruturas deformadas; são identificados dois tipos de contornos formados por discordâncias: (i) Contornos Incidentais de Discordâncias (do inglês Incidental Dislocation Boundaries - IDB), que separam as células de discordâncias e são formados por discordâncias bloqueadas e (ii) Contornos Geometricamente Necessários (do inglês Geometrical Necessary Boundaries – GNB); estes separam os blocos de células e tem a função de acomodar a geometria da deformação plástica evitando a formação de vazios. Os GNB podem adotar as seguintes diferentes feições:

- *Paredes Densas de Discordâncias* (do inglês *Dense Dislocation Walls – (DDW)*): contornos formados por alta densidade de discordâncias. Separam blocos de células formando um contorno contínuo que passa entre estas.
- *Microbandas (MB)*: regiões formadas por células alongadas, menores do que as células de discordâncias e típicas de altas deformações. Desenvolvem-se a partir de DDW e podem adotar três diferentes morfologias: (a) uma série de pequenas células achatadas (do inglês – small pancake shaped, SPC), (b) longos pares de paredes de discordâncias (do inglês – paired dislocation sheets, PDS), formadas pela subdivisão das DDW, (c) paredes duplas (do inglês – double walls, DW), formadas pela segmentação de DDW curtas. Essas três últimas morfologias de MB são mostradas na Figura 2.9-d [39,40].

Em resumo, uma típica estrutura de blocos de células compõe-se de: GNB – entre eles as DDW – paredes densas de discordâncias e MB –

microbandas, que envolvem as células equiaxiais de discordâncias separadas por IDB – contornos incidentais de discordâncias, como mostrado na Figura 2.9-a. A Figura 2.9-b mostra uma possível distribuição dos planos de escorregamento no grão mostrado em 2.9-a [2].

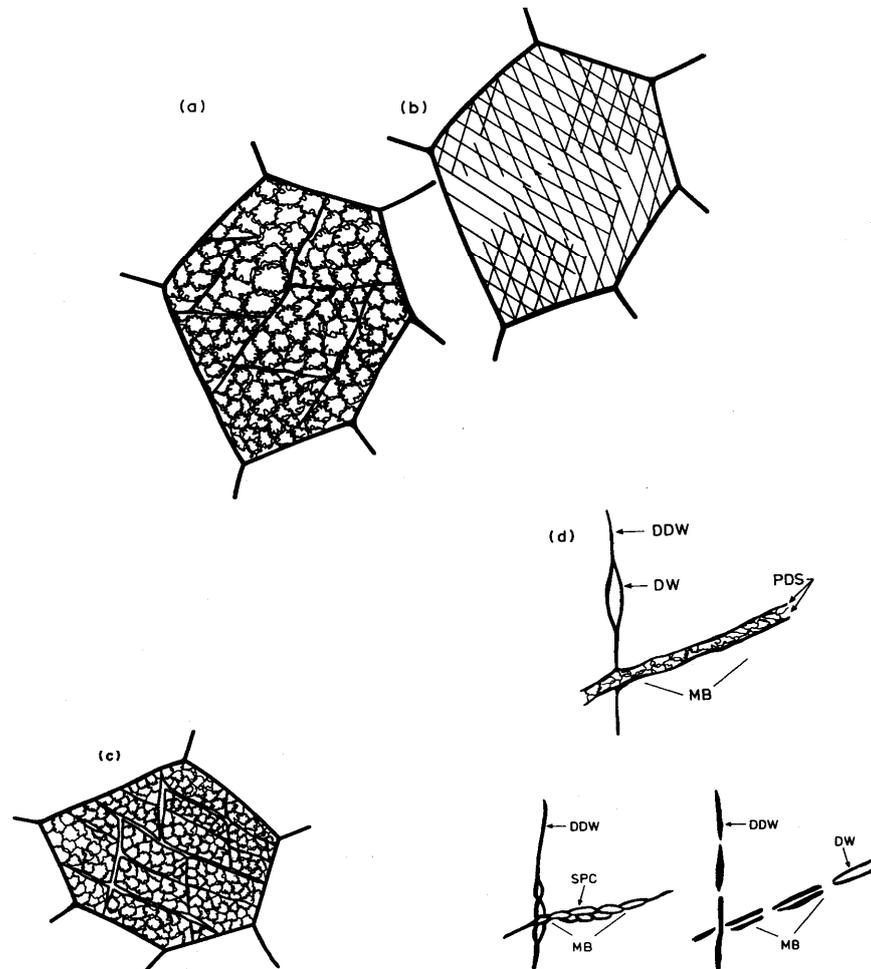


Figura 2.9. Esquematisação das subestruturas de deformação e da subdivisão dos grãos discutidas nos parágrafos anteriores: (a) deformação de pequena a média – DDW formando blocos de células; (b) disposição cruzada de planos de escorregamento na superfície do grão esquematizado em (a); em (c) tem-se a microestrutura de deformação formada com deformações maiores do que a mostrada em (a), observando-se a presença de microbandas - MB. Em (d) são esquematizadas as três diferentes morfologias de MB. [2].

Esse tipo de subestrutura foi observado por Bay e colaboradores em Al laminado a frio com 30% de redução [40]; o trabalho concluiu que a microestrutura deformada consistia de células de discordâncias, DDW e MB, ver Figura 2.10.

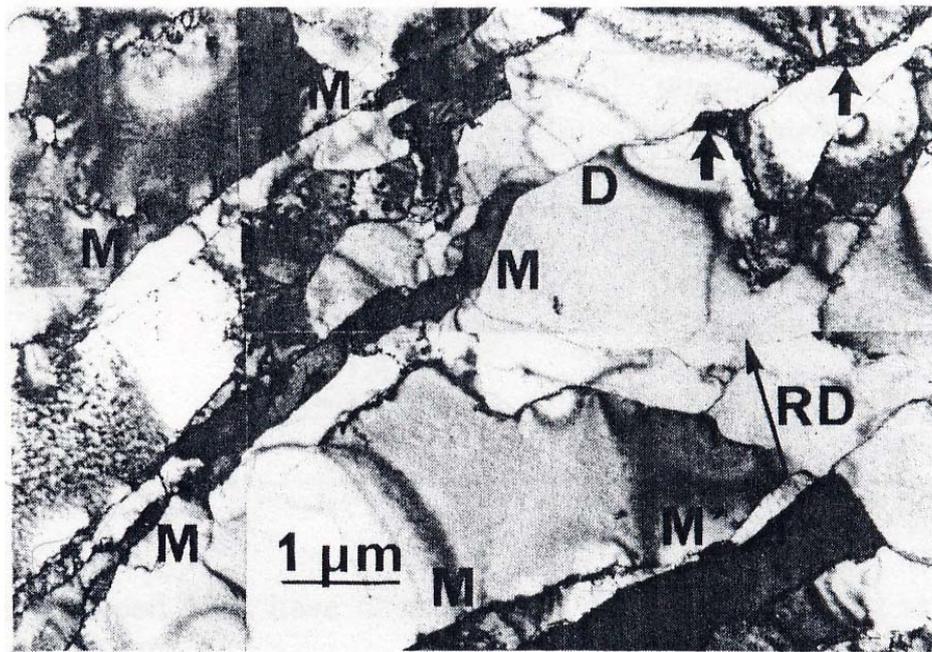


Figura 2.10. Micrografia eletrônica de transmissão realizada no plano de laminação de uma amostra de Al puro, deformada 30% a frio. Três MB paralelas são marcadas com M. Entre estas se observam blocos de células de discordâncias e paredes densas de discordâncias, marcadas por D [40].

Com o aumento da deformação esses contornos evoluem de baixo ângulo para alto ângulo. Nos IDB o aumento no ângulo de orientação entre as células de discordâncias vizinhas é simplesmente resultado da absorção das discordâncias geradas na deformação, já os GNB evoluem de uma maneira mais rápida e bastante complexa, influenciada por parâmetros tais como, tamanho de grão inicial, orientação preferencial e textura entre outros [41]. A Figura 2.11 apresenta o ângulo de orientação médio (θ_m) entre as células

vizinhas (IDB) e entre os blocos de células (GNB) em função da deformação equivalente (von Mises).

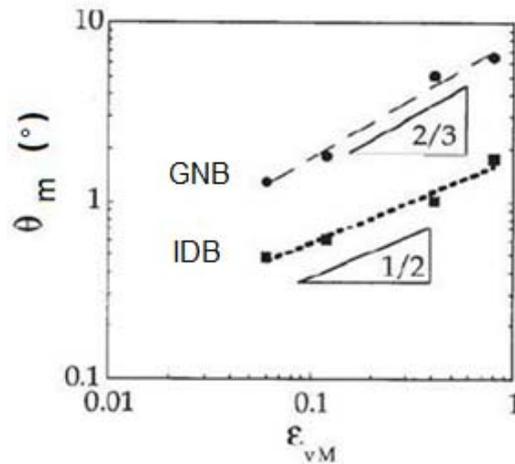


Figura 2.11. Relação entre o ângulo de orientação médio (θ_m) dos GNB e IDB e a deformação de von Mises (ϵ_{vM}) [41].

Observa-se que o ângulo de orientação entre os blocos de células (GNB) aumenta mais rapidamente com a deformação do que entre as células de discordâncias (IDB). Por outro lado os blocos de células diminuem em tamanho mais rapidamente do que as células de discordâncias até que os contornos de células se tornem idênticos aos contornos de CB, ou seja, se transformam em GNB formando uma estrutura composta por subgrãos [2,41].

O refinamento dos grãos atinge o estado de saturação quando ocorre equilíbrio entre as taxas de geração e recuperação das discordâncias [42].

2.3.2 Materiais com baixa energia de defeito de empilhamento

Nesse caso as discordâncias possuem baixa mobilidade e tendem a se dissociar em discordâncias parciais formando redes de Taylor. Estas redes

consistem de um conjunto de discordâncias paralelas de sinais opostos, distribuídas uniformemente em um arranjo tridimensional. O arranjo é separado por contornos de domínios e microbandas similares aos encontrados em materiais com alta EDE [43].

Essas formações têm sido menos estudadas do que as típicas em materiais com alta EDE o que dificulta uma descrição detalhada da evolução microestrutural na direção de uma estrutura de grãos finos. Em um trabalho recente Wang e outros [44] propuseram um mecanismo de refinamento de grãos utilizando como material de estudo a liga Cu-30 wt.% Zn, que tem baixíssima EDE (7 mJ/m^2). Esse material foi processado por torção sob alta pressão (TAP) e observou-se a microestrutura em diferentes estágios de deformação. O mecanismo proposto está representado esquematicamente na Figura 2.12 e é descrito a seguir.

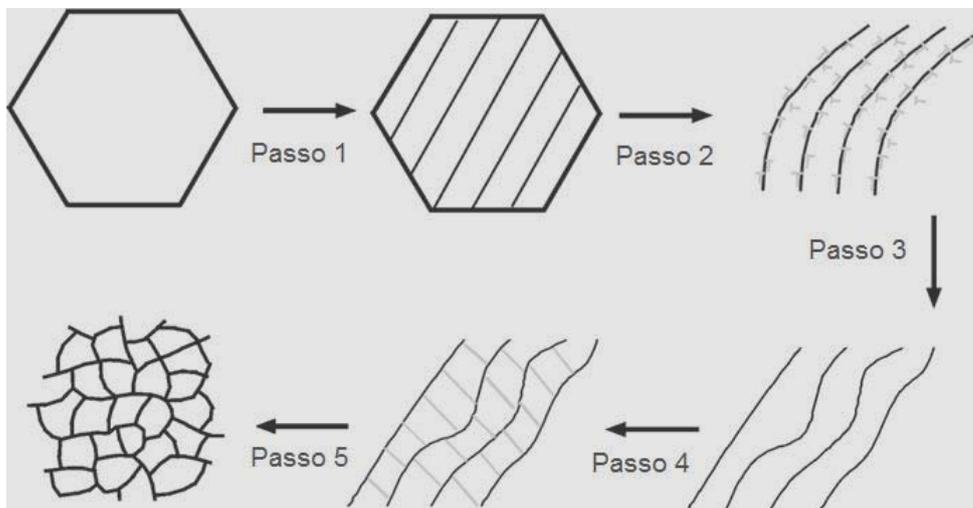


Figura 2.12. Desenho esquemático do mecanismo de refinamento de grão em Cu-30% p Zn processado por TAP [44].

No início da deformação os grãos originais são divididos por maclas de deformação formando lamelas, Passo 1 da Figura 2.12. Devido à baixa EDE, durante a deformação são emitidas discordâncias parciais e a densidade de maclas de deformação aumenta. A espessura das lamelas formadas por essas

maclas está relacionada com o valor da EDE; quanto menor este, maior a densidade de maclas e conseqüentemente mais finas são as lamelas. No caso do Cu-30%Zn essa espessura foi medida em 13 nm.

Com o aumento da deformação, há um aumento na densidade de defeitos, formando-se falhas de empilhamento, maclas e discordâncias. Parte das discordâncias é “ancorada” nos contornos de macla, que agem como barreiras ao seu movimento. Isso faz com que os contornos de macla inicialmente coerentes e planos se tornem curvos e incoerentes, Passo 2 da Figura 2.12. Deformação adicional transforma esses contornos incoerentes em contornos de alto ângulo, Passo 3 da Figura 2.12.

Os contornos de alto ângulo formados com o acúmulo de discordâncias nos contornos de macla são fonte de discordâncias, logo com o aumento da deformação, parciais são emitidas desses contornos formando maclas de deformação secundárias que interceptam os contornos de grão preexistentes formando domínios, Passo 4 da Figura 2.12. Deformação adicional transforma os contornos de macla secundários em contornos incoerentes, como mostrado antes para os contornos de macla primários. Nesse estágio provavelmente ocorre rotação de grãos produzindo uma estrutura com grãos ultrafinos orientados aleatoriamente, passo 5.

Segundo os autores esse mecanismo é válido para uma série de materiais com estrutura CFC e baixa EDE submetidos a processos de DPS, nos quais a deformação por maclagem é facilitada.

Vale ressaltar que os contornos de alto ângulo formados por DPS não são regulares como os contornos de grão convencionais; eles são conhecidos pela designação “contornos fora do equilíbrio” por possuir um excesso de defeitos de estrutura, logo, um excesso de energia. Ainda, ao longo desses contornos o coeficiente de difusão é maior com relação aos contornos de grão de equilíbrio

[45]. Essa característica exerce diferentes tipos de influencia nas propriedades dos materiais produzidos por DPS, como será discutido na seção 2.5.3.

2.4 Deformação Plástica Severa – Aspectos Tecnológicos

Do exposto até o presente conclui-se que a mais importante consequência de qualquer processo DPS é uma drástica redução do tamanho de grão, o que implica em considerável aumento de resistência mecânica. Na metalurgia convencional, materiais com grão finos são obtidos por processos termo - mecânicos apropriados, que em relação aos DPS apresentam duas desvantagens: (i) rotas diferentes de processamento devem ser desenvolvidas dependendo da composição da liga e (ii) o tamanho de grão não é reduzido abaixo de 2 – 3 μm . Em contraste, como já mencionado as técnicas de DPS são capazes de produzir materiais com grãos submicrométricos em amostras com dimensões razoavelmente grandes [46]. Devido a todos esses fatores, atualmente a obtenção de materiais com grãos ultrafinos por DPS é um dos segmentos mais ativos no campo de pesquisa em materiais nanoestruturados [47].

Dentre os processos de DPS a deformação por ECA destaca-se por apresentar diversas vantagens: (i) é um processo relativamente simples, sendo necessários apenas uma matriz, uma prensa e sistemas de controle; (ii) contrariamente à laminação e à extrusão tradicional o material pode ser submetido a níveis de deformação muito elevados sem redução de seção transversal; e (iii) a deformação é razoavelmente homogênea no volume do material. Logo, pesquisas envolvendo ECA são de grande interesse tecnológico por duas razões: possibilitam estudos fundamentais em mecanismos de deformação e na formação de texturas de deformação, e produzem materiais com valores muito altos de resistência mecânica. Hoje pode-se dizer que a fabricação de materiais com grãos ultrafinos por DPS está

emergindo do domínio da pesquisa, pois existem vários estudos sobre ligas comerciais utilizadas em um (ainda) pequeno número de aplicações, que porém tende a crescer. Por outro lado, para a abertura da comercialização de materiais com grãos ultrafinos é necessário diminuir o custo da tecnologia e das perdas de material, transformando a DPS em um processo contínuo. Várias tentativas foram feitas nesse sentido; por exemplo, foi mostrado que a modernização do processo ECA conhecido como *ECA-conform*, é capaz de produzir materiais com grãos ultrafinos de forma contínua [48].

No item a seguir há uma breve descrição do processo ECA convencional, das características microestruturais resultantes da hiperdeformação, e do comportamento mecânico dos produtos.

2.5 Extrusão em Canal Angular – ECA

2.5.1 Processo

A deformação ECA tem lugar em matrizes providas de dois canais com a mesma seção transversal, que se interceptam segundo um ângulo (Φ) normalmente igual a 90° ou 120° . A amostra passa por esses canais e é deformada por cisalhamento simples que se transfere de uma extremidade à outra. Como a seção transversal da peça mantém-se constante durante o processo, a passagem pode ser repetida várias vezes gerando graus de deformação crescentes. A Figura 2.13 mostra um desenho esquemático do processo ECA onde são ilustrados três planos ortogonais: plano X, perpendicular à direção longitudinal da amostra e os planos Y e Z paralelos à face lateral e superior, respectivamente.

A magnitude da deformação em cada passe é determinada por equações analíticas relacionadas aos parâmetros geométricos da matriz. A Figura 2.14 é

um desenho esquemático da geometria dos canais, onde ψ é o ângulo associado ao raio de curvatura no ponto em que os canais se interceptam. [49, 50]

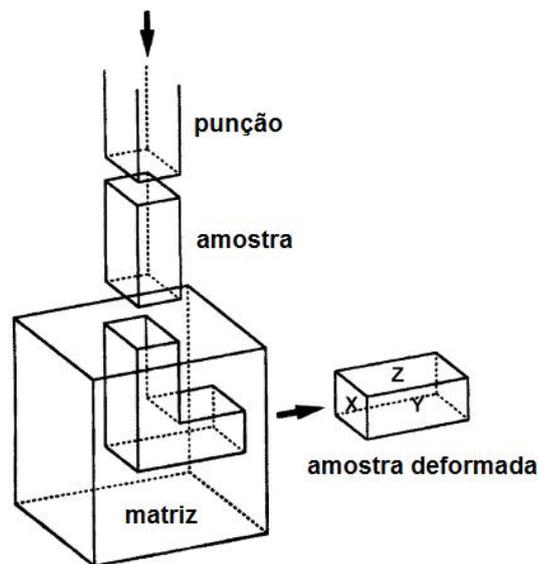


Figura 2.13. Diagrama Esquemático da configuração da matriz utilizada no processo ECA [51].

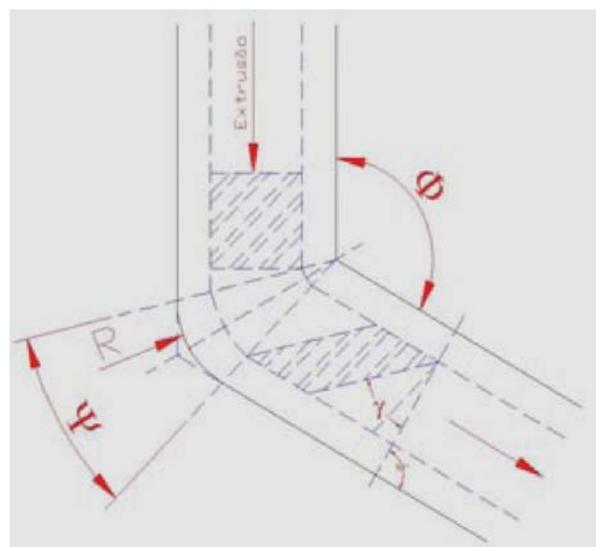


Figura 2.14. Geometria da matriz ECA, mostrando os ângulos principais: Φ e Ψ [50].

Para a condição $\Phi = 90^\circ$ e $\psi = 0^\circ$ a deformação equivalente é dada por:

$$\varepsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot \varphi \quad (2.34)$$

- onde N é o número de passes.

Para calcular a deformação equivalente com $\psi \neq 0^\circ$ utiliza-se a equação dada por Iwahashi [49]:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cotg \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (2.35)$$

Desta equação conclui-se que tanto Φ quanto ψ influem no grau de deformação, o primeiro de modo mais acentuado que o segundo. De fato, se o ângulo Φ é o parâmetro mais importante na determinação do nível de deformação por passe, o Ψ influencia principalmente na homogeneidade de deformação e na força de prensagem, sendo que ângulos de curvatura grandes implicam em cargas mais baixas, mas em amostras menos homogeneamente deformadas [52].

Quando a amostra é prensada repetitivamente no canal, diferentes sistemas de deslizamento podem ser ativados pela sua rotação em torno do seu eixo longitudinal. Na prática, pelo menos quatro Rotas de deformação ECA são aplicadas, ver Figura 2.15.

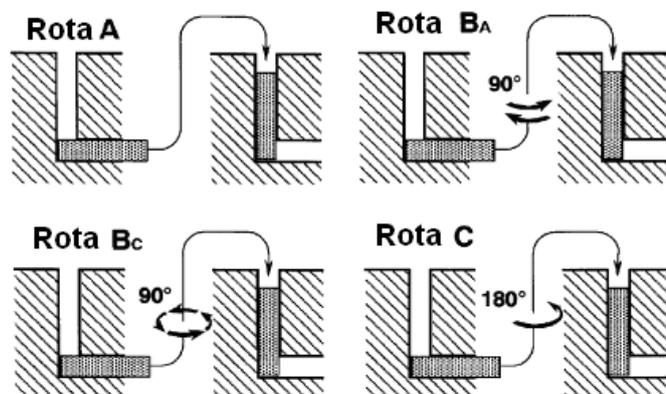


Figura 2.15. As quatro principais Rotas de deformação possíveis em ECA [53].

- **Rota A:** não há rotação da peça entre cada passe e seguinte;
- **Rota B_C:** rotação de 90° no sentido horário entre cada passe;
- **Rota B_A:** rotação de 90° em sentidos horário e anti-horário, alternadamente, entre cada passe;
- **Rota C:** rotação de 180° no sentido horário entre cada passe.

Os diferentes planos de cisalhamento ativados em cada uma das rotas para matrizes com $\Phi = 90^\circ$ e 120° são mostrados na Figura 2.16.

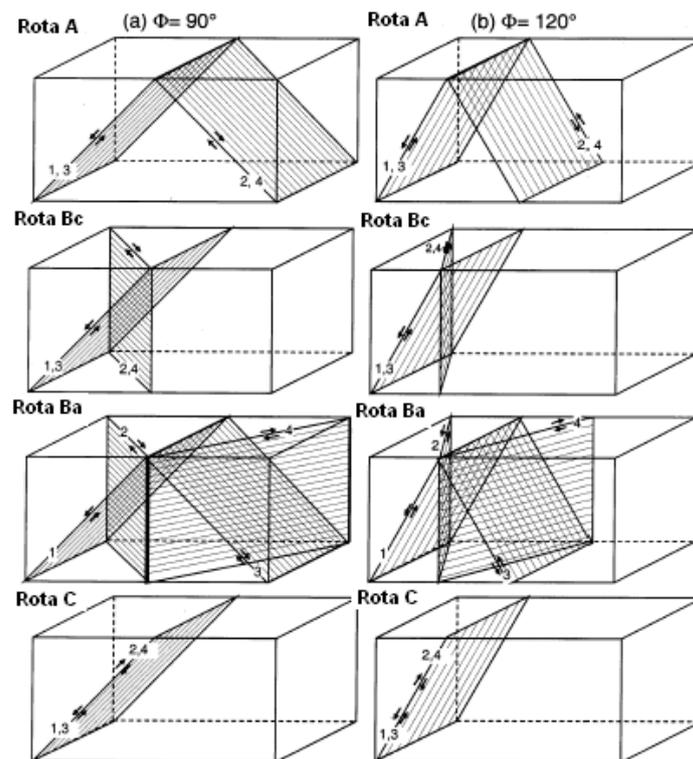


Figura 2.16. Planos de cisalhamento para cada uma das rotas, em matrizes com (a) $\Phi = 90^\circ$ e (b) $\Phi = 120^\circ$ [54].

Os ângulos formados entre as direções de cisalhamento variam em um grande intervalo, de uma para outra rota. Nota-se que para a C existe apenas

um plano de cisalhamento, logo esse ângulo é sempre zero. A Figura 2.17 apresenta uma micrografia ótica de uma liga Al-4%Cu deformada por ECA; foram dados quatro passes em matriz com $\Phi = 120^\circ$ seguindo a Rota A. Observa-se que a subdivisão macroscópica do grão ocorreu basicamente em dois planos de cisalhamento que se cruzam, o que está de acordo com a Figura 2.16 (b).

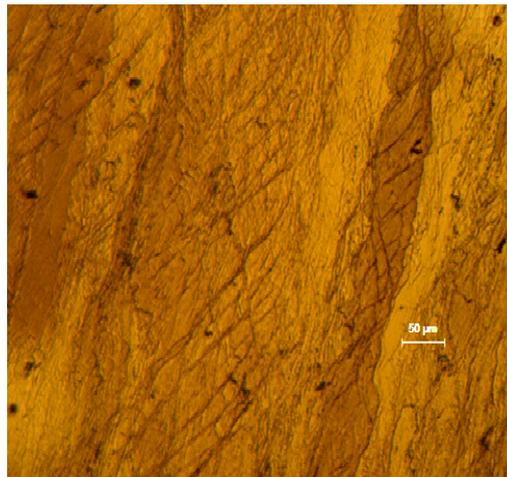


Figura 2.17. Micrografia ótica de uma liga Al-4%Cu deformada por ECA. Quatro passes em matriz com $\Phi = 120^\circ$ seguindo a Rota A.

Para o sucesso da tecnologia ECA é necessário conhecer as relações entre rotas de deformação, ângulo entre os canais e microestrutura resultante. Segundo Gholinia e outros [51], em termos de tamanho de grão final a Rota A mostrou gerar resultados melhores do que as outras em ligas Al-Mg e Al-Mn deformadas à temperatura ambiente em matriz com $\Phi = 120^\circ$. Em contraste com esses resultados outras investigações, mas realizadas em matrizes tendo $\Phi = 90^\circ$, sugerem que B_C gera refino de grão mais efetivo e mais rapidamente [55]. Uma possível explicação para essa diferença é baseada no grau de deformação por passe (maior em matrizes com $\Phi = 90^\circ$) e na interação entre os planos de cisalhamento, como mostrado na Figura 2.16.

O processo ECA pode ainda ser realizado com carga em contrapressão, ou seja, aplicando carga no canal de saída da matriz, no sentido oposto ao da prensagem principal. Uma das vantagens desse modo de operar é o aumento

da homogeneidade de deformação. De fato, durante o processo ECA convencional há formação de uma “zona morta” de deformação nas vizinhanças da intersecção dos canais, e como resultado o refinamento dos grãos se torna menos uniforme. A aplicação da contrapressão impede ou minimiza a formação dessa zona o que gera uma estrutura mais homogênea [56]. Em relação ao refinamento dos grãos, em Cu puro foi mostrado que com a imposição de uma contrapressão de 400 MPa o tamanho de grão reduz-se de 240 nm (ECA convencional) para 18 nm. No entanto, há necessidade de mais experimentos para determinar o mecanismo controlador desse efeito [57].

Outro parâmetro importante é a temperatura de deformação, que controla os fenômenos de recuperação e recristalização. A deformação em temperaturas acima da ambiente pode facilitar a deformação de materiais menos dúcteis, mas se muito acentuada essa condição prejudica as propriedades mecânicas por engrossar o tamanho médio dos grãos e induzir recuperação dinâmica. Chen e colaboradores [58] mostraram que em uma liga AA5052 o tamanho médio dos grãos aumenta com a temperatura de prensagem, mas que ao mesmo tempo estes se tornam mais equiaxiais.

2.5.2 Evolução Microestrutural

A evolução microestrutural que tem lugar durante a deformação ECA é influenciada por vários fatores, como deformação equivalente, rota de processamento, ângulo entre os canais da matriz, temperatura de deformação e natureza do material (estrutura cristalina, EDE, taxa de recuperação) entre outros. Devido à multiplicidade de variáveis é difícil identificar com precisão as melhores condições para a formação de uma microestrutura com grãos ultrafinos. Maiores progressos foram feitos em Al puro em temperatura ambiente e matrizes com $\Phi = 90^\circ$, produzindo o conjunto de informações resumido a seguir.

A primeira observação é que em escala macroscópica a deformação ECA provoca intensa distorção dos grãos originais. Microscopia ótica nos primeiros estágios da deformação mostra que os grãos subdividem-se em bandas de cisalhamento já no primeiro passe. Um estudo completo nesse sentido foi feito por Iwahashi e outros [59] utilizando as rotas A, B_c e C. A Figura 2.18 é um desenho esquemático da deformação cisalhante produzida em um elemento cúbico após o primeiro passe, juntamente com uma montagem mostrando a microestrutura real nos planos XYZ.

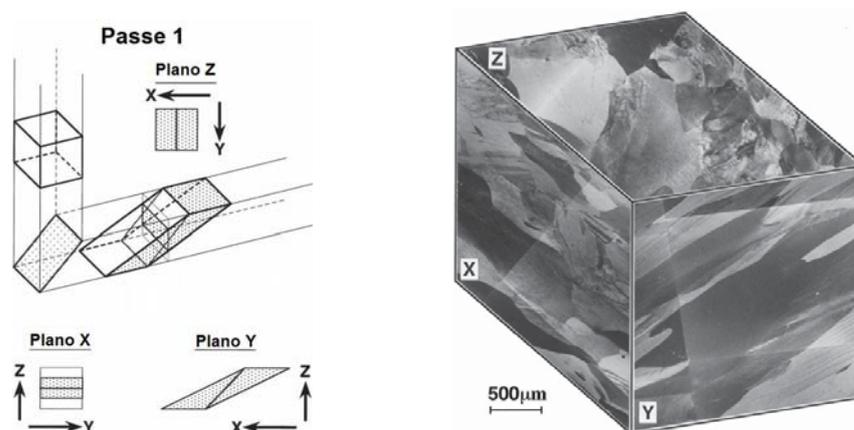


Figura 2.18. Desenho esquemático da deformação cisalhante em um elemento cúbico, e micrografia ótica de Al puro nos planos X, Y e Z após um passe ECA [59].

No plano X os grãos, inicialmente equiaxiais, são achatados na direção Z e alongados na direção Y com bandas de cisalhamento paralelas a este. No plano Y os grãos são alongados formando um ângulo de inclinação entre 25 e 30° com a direção X; no caso mostrado na Figura 2.18 as bandas de cisalhamento mantêm 45°, mas é comum observar uma faixa de dispersão entre 20 e 70°. E finalmente no plano Z os grãos permanecem relativamente equiaxiais. A microestrutura observada no primeiro passe é bastante coerente com o modelo teórico aplicado a um elemento cúbico.

No segundo passe ECA a distorção dos grãos depende da rota de processamento. Representações similares à Figura 2.18 são mostradas na Figura 2.19 para as rotas A, B_c e C.

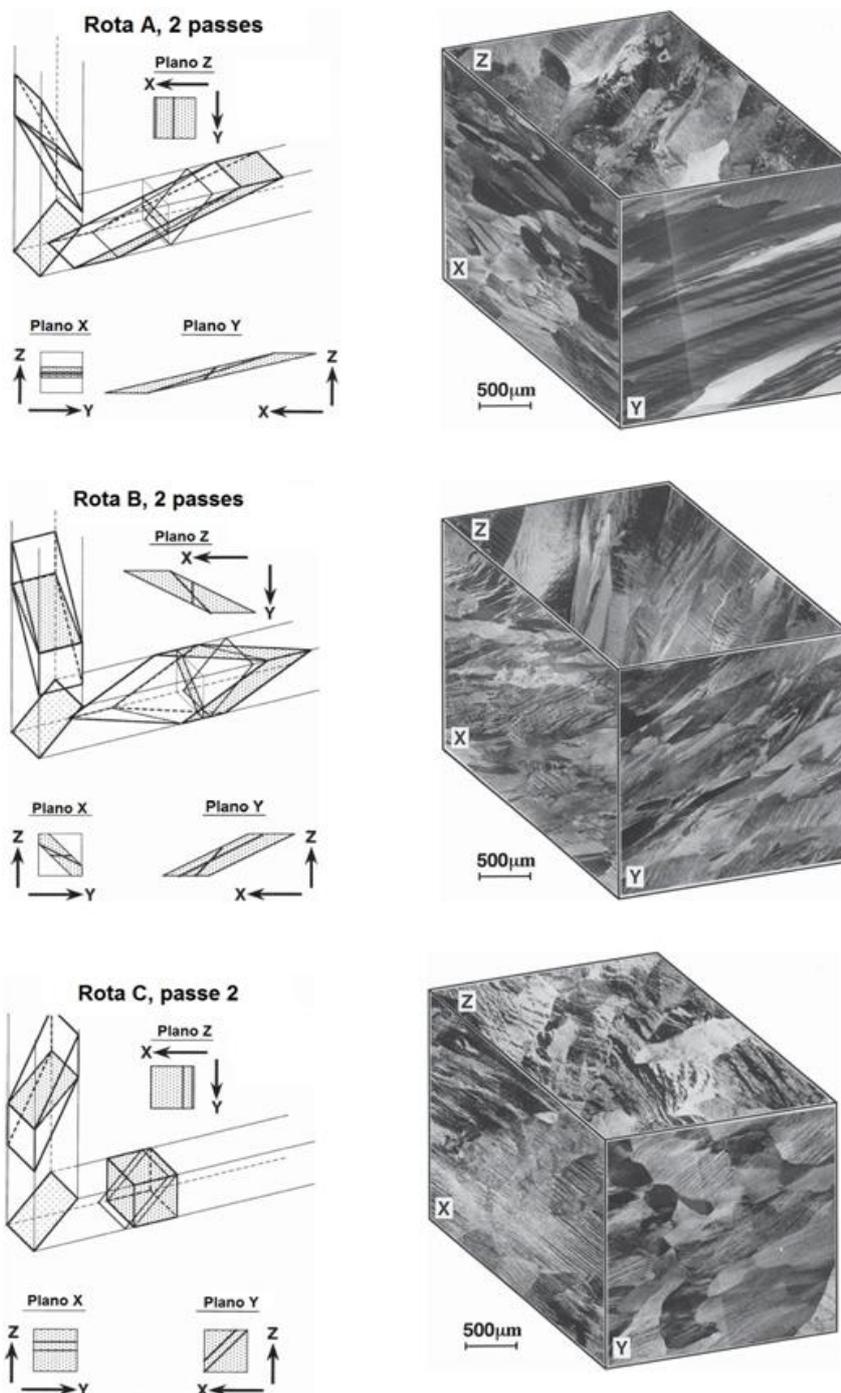


Figura 2.19. Desenhos esquemáticos da deformação cisalhante em um elemento cúbico e micrografias óticas de Al puro nos planos X, Y e Z, após 2 passes ECA. Rotas A, B e C. [59]

Na Rota A a direção de cisalhamento muda no plano Y e os grãos se tornam ainda mais alongados nessa direção. Na Rota B os grãos são alongados nos três planos ortogonais sendo que cada um deles apresenta duas direções de cisalhamento. Grãos equiaxiais nos três planos são observados na Rota C. Como no primeiro passe, a microestrutura resultante no segundo passe é coerente com o modelo.

Nos passes seguintes os grãos se distorcem acentuadamente, o que dificulta o estudo da microestrutura por microscopia ótica. A Figura 2.20 mostra nos três planos ortogonais a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) sobre Al comercialmente puro submetido a um passe ECA, enquanto a Figura 2.21 mostra a evolução microestrutural nos passes subsequentes para as Rotas A, B_C e C. O padrão de difração correspondente a cada condição é mostrado na parte inferior da figura.

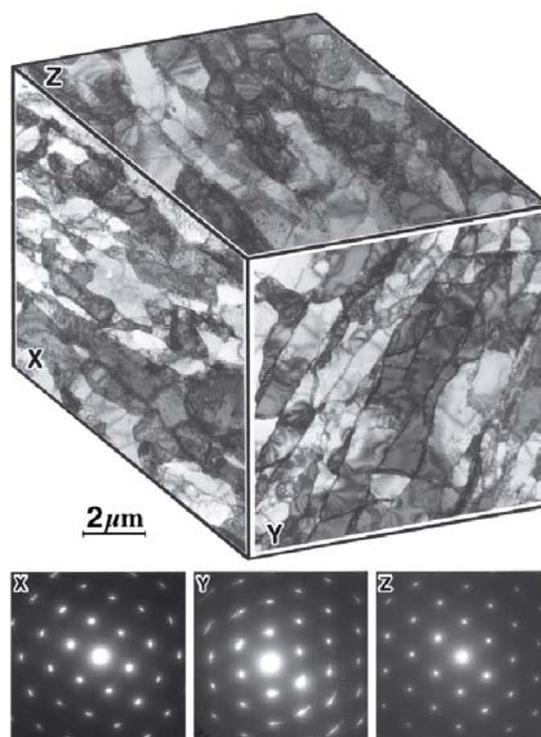


Figura 2.20. Micrografia eletrônica de transmissão de Al puro obtida nos planos X, Y e Z, e correspondente padrão de difração. Um passe ECA. [53]

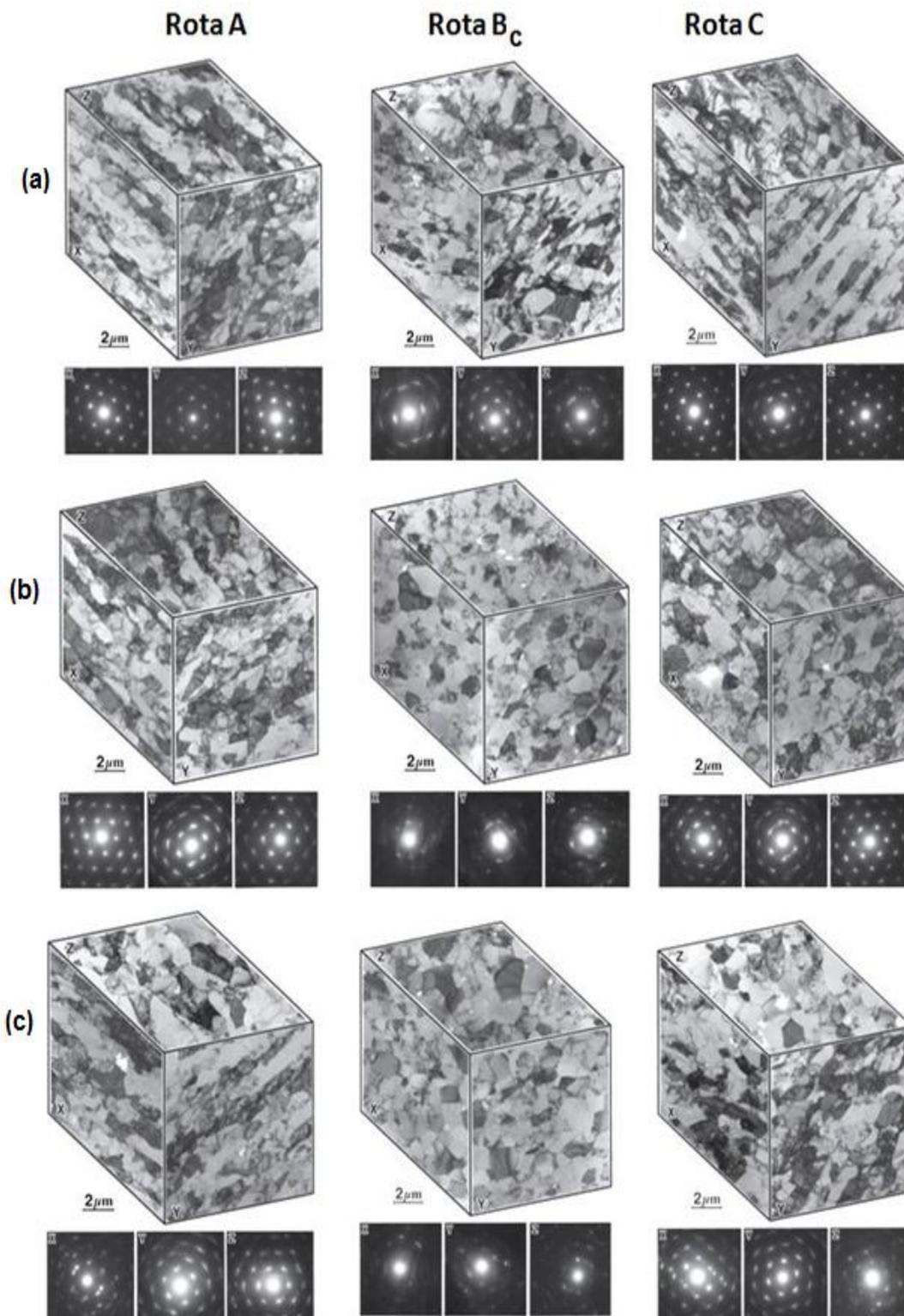


Figura 2.21. Micrografias eletrônicas de transmissão de Al puro obtidas nos planos X, Y e Z e os correspondentes padrões de difração, após dois (a), três (b) e quatro (c) passes ECA. Rotas A, B_c e C [48]

No primeiro passe a microestrutura consiste de bandas de células de discordâncias alongadas e separadas por contornos de baixo ângulo, como pode ser visto nos padrões de difração mostrados na Figura 2.20.

Nos passes seguintes a microestrutura formada é coerente com os padrões de cisalhamento apresentados para cada Rota na Figura 2.16. Observa-se uma quebra gradual das bandas de subgrãos com o aumento da deformação; para a Rota A essas bandas ainda são visíveis no quarto passe. Dos padrões de difração pode-se inferir qualitativamente o ângulo entre contornos, de grãos, subgrãos ou bandas de deformação. Observa-se que na Rota B_c ocorreu a formação de grãos equiaxiais separados por contornos de alto ângulo (CAA) nos três planos, e que os grãos têm a mesma dimensão da espessura das bandas de cisalhamento formadas já no primeiro passe. No entanto, para todas as rotas os padrões de difração não mostram anéis bem desenvolvidos, indicando mesmo após quatro passes a formação de contornos de alto ângulo não se completou.

Um estudo recente da evolução microestrutural de Al puro submetido a 12 passes ECA mostrou que o refinamento dos grãos ocorre entre o primeiro e o quarto passe, como mostrado na Figura 2.21. Nos passes seguintes há apenas um aumento na fração de contornos de alto ângulo. Adicionalmente observou-se a formação de bandas com grãos relativamente grandes após 12 passes, o que foi atribuído à recuperação dinâmica e crescimento de grão. O Al possui alta EDE, o que limita o refinamento dos grãos devido à facilidade de recuperação [60]. Nesse contexto, tamanhos de grão menores podem ser obtidos com a adição de elementos de liga que diminuam a EDE. Por exemplo, experimentos conduzidos em uma liga Al-Mg em solução sólida mostraram que o tamanho de grão final foi reduzido de 0,45 μm após seis passes ECA em Al-1%Mg para 0,27 μm após oito passes ECA em Al-3%Mg. Esse comportamento foi atribuído à diminuição na taxa de recuperação exercida pelo Mg, átomo que diminui a EDE em Al [61].

2.5.3 Propriedades de tração

Como várias vezes aqui mencionado, materiais processados por ECA apresentam grande aumento na resistência mecânica, que porém vem acompanhada de perda de ductilidade. Resistência e ductilidade altas seria uma excelente combinação de propriedades mecânicas; no entanto essas características são geralmente incompatíveis, ou seja, o aumento de uma implica em diminuição da outra. Os materiais submicrocristalinos têm alta proporção de átomos associados aos contornos de grão o que diminui a fração de áreas livres de discordâncias os “*grain core*” onde ocorrem os principais eventos responsáveis pelo endurecimento por deformação. Isso diminui o alongamento uniforme e explica a baixa ductilidade. Tensões residuais e discordâncias bloqueadas são fatores adicionais que limitam a ductilidade [62].

É importante atentar que essa perda de ductilidade é menos acentuada do que a resultante de processos convencionais de deformação, tais como laminação, estampagem, etc. Por exemplo, na liga AA 3004 deformada por ECA, foi observado que embora sua tensão de escoamento fosse praticamente igual à obtida por laminação a frio, a ductilidade lhe era bastante superior [63]. Em recente estudo centrado no Ti Grau 2, Mendes [64] mostrou que a laminação a frio conduz a perdas de ductilidade maiores do que a deformação ECA.

Em alguns poucos estudos, porém, foi mostrado que DPS pode gerar excelente combinação de resistência e ductilidade devido ao refinamento da microestrutura: por exemplo, em Cu de alta pureza (99,996%) foi feita uma comparação das curvas tensão *versus* deformação das seguintes séries de amostras: (i) fundida (granulometria grosseira) (ii); laminada a frio com 60% de redução; (iii) ECAP, dois passes, e (iv) ECAP, 16 passes. A Figura 2.22 resume os resultados obtidos [65]:

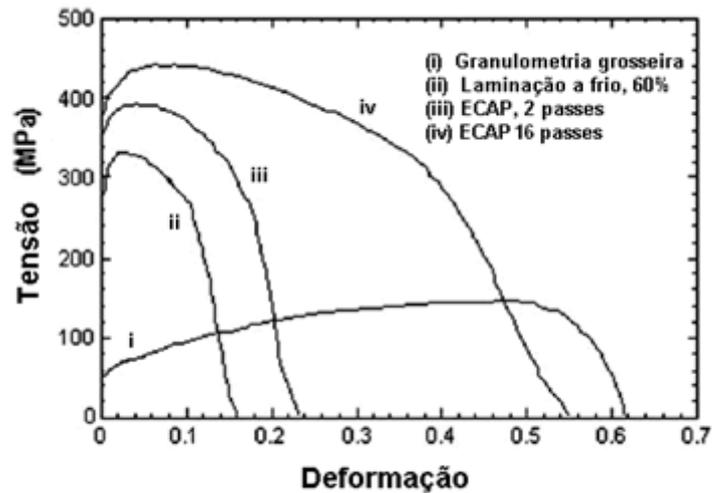


Figura 2.22. Curvas tensão – deformação de engenharia para Cu; as condições de processamento correspondentes a cada curva estão indicadas na figura [65]

Observa-se claramente que Cu com granulometria grosseira, ($d \approx 30 \mu\text{m}$), apresenta a baixa tensão de escoamento e o alongamento elevado que caracterizam o metal. De acordo com o esperado o Cu laminado apresentou significativo aumento de resistência, mas drástica diminuição do alongamento. Semelhante foi o comportamento do metal após dois passes ECA. Entretanto, quando deformado com 16 passes apresentou aumento simultâneo de ductilidade e resistência. Essa extraordinária combinação foi atribuída ao aumento da fração de contornos de grão de grande ângulo com o aumento do nível de deformação, o que deve ter alterado o modo de deformação; ainda, a acreditar nos autores, a deformação passa a depender de escorregamento de contornos e rotação de grãos, os mesmos mecanismos que controlam a deformação por fluência.

Apesar da possibilidade de, como foi dito, obter ductilidade relativamente alta em relação a processos convencionais, a grande maioria dos materiais submetidos a deformação ECA possui baixa ductilidade. Isso pode resultar da sua baixa capacidade de endurecimento por deformação que conduz a pouco alongamento uniforme, ou seja, a resistência máxima (σ_u) é alcançada logo

após a tensão de escoamento. Isso acontece porque os materiais produzidos por DPS têm dificuldade para acumular discordâncias, que são absorvidas pelos contornos de grão durante a deformação. Nesse contexto, Wang e Ma [66] propuseram três estratégias para aumentar o endurecimento por deformação, e conseqüentemente a ductilidade em materiais produzidos por DPS. São elas

- Distribuição bimodal de tamanho de grão;
- Deformação em baixas temperaturas e/ou elevadas taxas;
- Aumento da sensibilidade à taxa de deformação em temperatura ambiente.

O resultado da primeira estratégia é mostrado na Figura 2.23. As diferentes condições de processamento estão detalhadas na legenda correspondente.

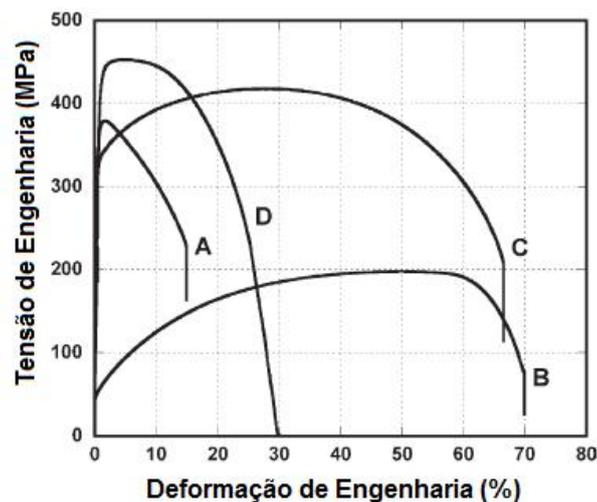


Figura 2.23. Curvas tensão – deformação para o Cu nas seguintes condições: Cu deformado por ECA - curva A; granulometria grosseira - curva B; grãos ultrafinos com distribuição bimodal - curva C; e amostra deformada por ECA, laminada a frio em nitrogênio líquido e recozida a 180°C/3 min - curva D [66].

A deformação ECA aumentou a tensão de escoamento por cinco a seis vezes em relação ao material convencional. Observa-se que o material com distribuição bimodal de tamanho de grão - curva C, manteve alta resistência e ao mesmo tempo acentuado endurecimento por deformação. Segundo os autores, os grãos finos são responsáveis pela elevada resistência enquanto o aumento no endurecimento por deformação resultou do processo de maclagem dos grãos grosseiros. A Figura 2.24 apresenta os resultados da segunda estratégia; as amostras foram submetidas à ECA e deformadas a -196°C em diferentes taxas de deformação.

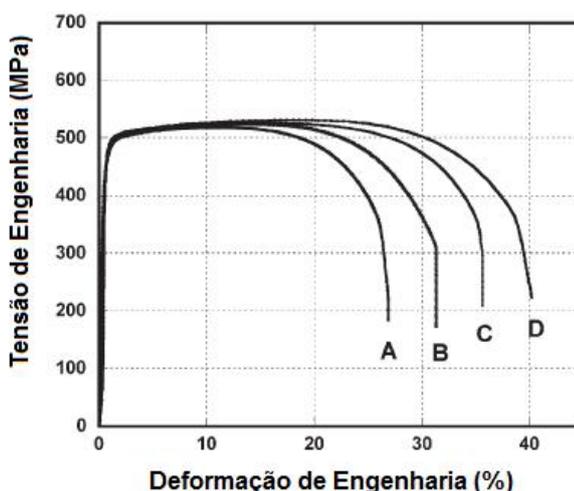


Figura 2.24. Curvas tensão – deformação para o Cu deformado por ECA e submetido à tração a -196°C . As curvas de A a D foram testadas com as seguintes taxas de deformação 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} e 1×10^{-1} respectivamente [66].

A deformação em baixa temperatura e o aumento na taxa de deformação - curva D, resultou em maior alongamento uniforme e conseqüentemente em maior ductilidade, o que foi atribuído à diminuição da taxa de aniquilação das discordâncias pelos contornos de grão. A estratégia III é mostrada na Figura 2.25 onde o efeito sobre m é o principal fator estabilizante da deformação.

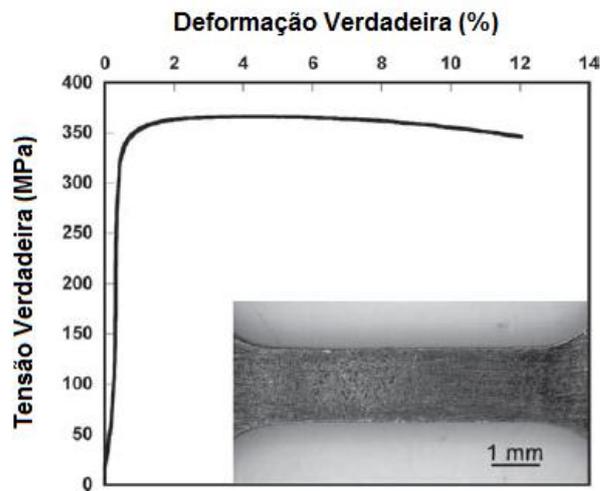


Figura 2.25. Curvas tensão – deformação para o Cu deformado por ECA em temperatura ambiente e em baixa taxa de deformação (1×10^{-6}). A foto mostra o corpo de prova após alongamento igual a 12% [66].

Como observado na Figura 2.25, em baixas taxas de deformação o endurecimento por deformação ainda está ausente, porém, mesmo após 12% de deformação há formação de pescoço apenas incipiente. De acordo com a equação 2.4 o aumento de m retarda a formação do pescoço e aumenta a ductilidade.

Em resumo, os resultados mostraram que é possível obter materiais com elevada resistência e ductilidade utilizando técnicas de DPS combinadas com estratégias capazes de estabilizar a deformação aumentando o alongamento uniforme, ou limitando a recuperação dinâmica, ou via conservação de pequena fração de grãos maiores e deformáveis plasticamente.

Em alguns casos, materiais severamente deformados por ECA devem ser submetidos a tratamentos térmicos a fim de aumentar a ductilidade, estabilizar a microestrutura e eliminar tensões residuais; esses tratamentos, porém, resultam quase sempre em diminuição da resistência mecânica. No caso de algumas ligas tratáveis termicamente a combinação ECA/ tratamentos térmicos pós-deformação que visam obter uma dispersão de segunda(s) fase(s) tem

gerado resultados melhores, pois as propriedades de resistência e o endurecimento por deformação podem ser simultaneamente melhoradas com o envelhecimento.

Durante o recozimento de ligas tratáveis termicamente pode ocorrer, isolada ou cumulativamente:

- Recuperação e / ou recristalização da microestrutura deformada;
- Crescimento de grão
- Precipitação

Naturalmente, os dois primeiros processos implicam em diminuição de resistência mecânica e aumento de ductilidade, enquanto efeitos contrários são causados pela precipitação. Para aumentar a resistência mecânica o efeito deste fenômeno deve superar o efeito da recuperação e/ou crescimento de grão. É oportuno lembrar, porém, que o próprio tratamento térmico de precipitação pode causar recuperação estática, que leva a amolecimento do material. Trata-se então de otimizar os parâmetros de tratamento térmico para que a precipitação supere o amolecimento causado pelo ciclo térmico de envelhecimento.

Alguns bons resultados foram obtidos da combinação de ECA com envelhecimento, quando esse é realizado em baixas temperaturas. Por exemplo, quando uma liga AA6061 foi submetida a quatro passes ECA e envelhecida a 175°C não se observou aumento de dureza algum, o que ocorreu somente com temperatura de envelhecimento mais baixa, isto é, 100°C. [67]

Com a finalidade de verificar o efeito da precipitação na resistência mecânica de ligas submetidas à ECA, foram realizadas as seguintes condições experimentais sobre uma liga AA6082 [68]: (i) solubilização, seguida por

deformação ECA e envelhecimento; (ii) recozimento, resfriamento lento e ECA, ver Figura 2.26.

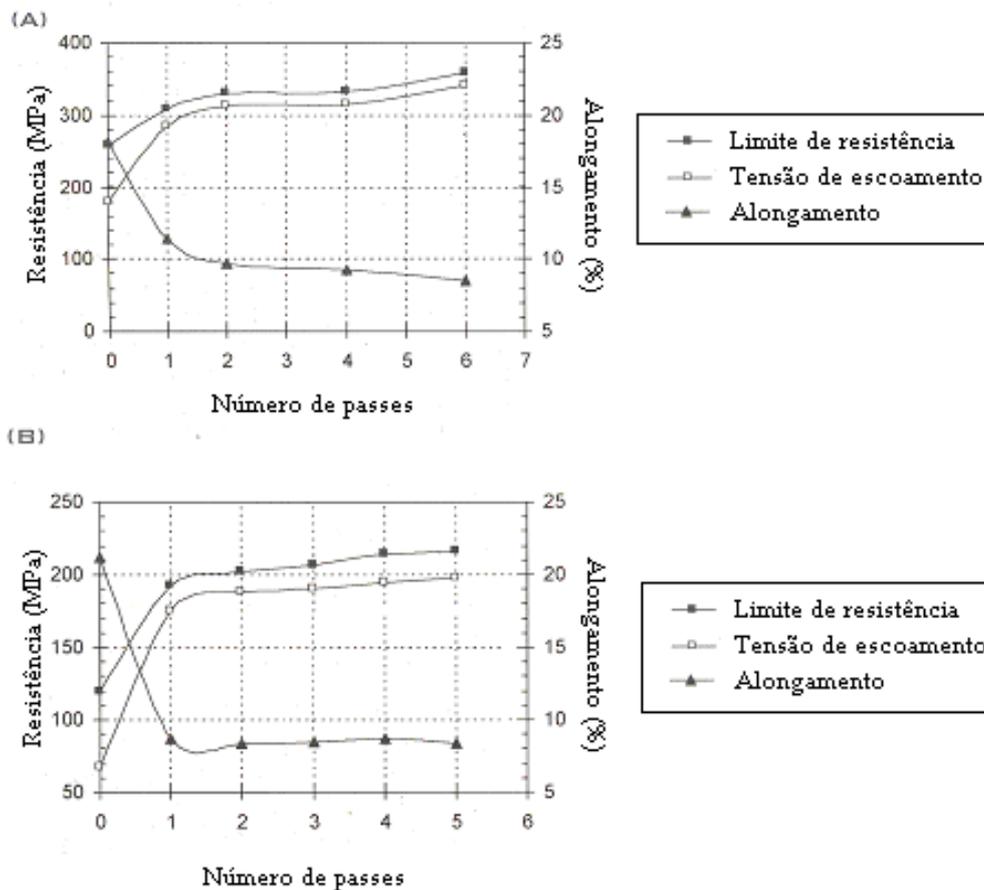


Figura 2.26. Propriedades de tração em função do número de passes aplicados a uma liga AA 6082, em diferentes condições de tratamento termomecânico: (a) condição T8 (solubilizada + ECA + envelhecida); (b) recozida + ECA [68].

A amostra recozida e deformada apresentou resistência mecânica muito inferior à da solubilizada, deformada e envelhecida, o que foi atribuído à precipitação de Mg_2Si .

Ainda em relação ao efeito da precipitação na resistência mecânica, a Figura 2.27 mostra a variação da tensão máxima e limite de escoamento das

ligas AA 7050 e AA 2224, em função do número de passes ECA [69]. As amostras foram submetidas a três diferentes tratamentos térmicos:

- Tratamento 1: recozimento seguido de resfriamento lento, ECA, recozimento para alívio de tensões e posterior envelhecimento;
- Tratamento 2: recozimento seguido de resfriamento lento, ECA, recozimento para alívio de tensões, mais dois passes ECA e envelhecimento;
- Tratamento 3: solubilização, seguida de ECA na temperatura de envelhecimento.

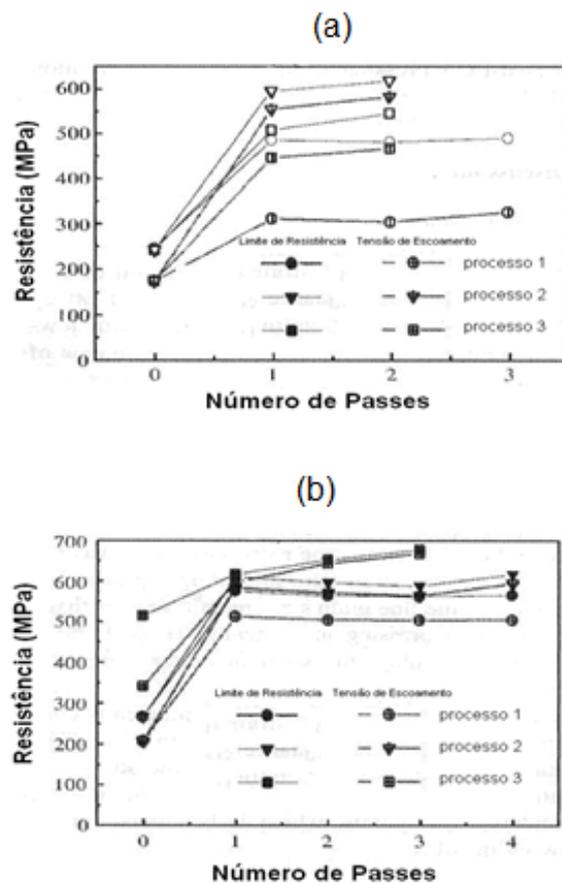


Figura 2.27. Influência do número de passes e de diferentes combinações de tratamentos termomecânicos sobre a resistência mecânica (σ_u e σ_y) das ligas: (a) 2224; (b) 7050 [69].

O endurecimento por precipitação resultou do processo 3, justamente o que apresentou maior resistência mecânica para a liga 7050. A tensão de escoamento aumentou de 350 MPa na amostra não deformada e envelhecida para 667 MPa após três passes seguidos de envelhecimento, o que foi atribuído à formação de precipitados mais finos e homoganeamente distribuídos. Para a liga 2224 o processo 2 resultou em alta resistência, com a tensão de escoamento chegando a 582 MPa. Esses resultados mostram que em ligas tratáveis termicamente é possível chegar a elevados valores de resistência mecânica combinando deformação ECA e envelhecimento.

Outro efeito decorrente da deformação é a aceleração na cinética de precipitação. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento no número de sítios de nucleação heterogênea e foi observado em vários trabalhos. Por exemplo, após processamento ECA a liga AA 6082 [68] foi envelhecida a 130 e 180°C e os resultados obtidos mostram que mesmo com um único passe a cinética de precipitação foi significativamente acelerada, resultando em propriedades mecânicas muito mais elevadas do que com o tratamento convencional. A Figura 2.28 mostra a variação da dureza com o tempo de envelhecimento para a liga AA 6082 solubilizada, processada por ECA e envelhecida nas temperaturas: (a) 130°C (b) 180°C. Observar como a evolução da dureza é muito mais rápida quando comparada com a da liga não deformada (zero passes). Por outro lado, a 180°C, o crescimento competitivo dos precipitados foi muito rápido, levando a perda apreciável da resistência mecânica; após quatro horas nessa temperatura, a dureza da liga deformada igualou a da não-deformada.

Aumento de resistência mecânica foi também observado para uma liga Al-10,8%Ag submetida a oito passes ECA e envelhecida a 100°C. Após 100 h de envelhecimento o limite de resistência aumentou de 1,5 vezes e manteve alongamento similar ao da liga não deformada, o que não ocorreu em temperaturas de envelhecimento mais elevadas. O aumento de resistência após envelhecimento foi atribuído à formação de zonas η e precipitados γ' finamente distribuídos dentro do grão. Outro benefício observado nesse

trabalho, trazido pelo processo ECA combinado com tratamento térmico, foi o aumento no endurecimento por deformação, claramente mostrado pela curva tensão deformação, Figura 2.29. Observa-se que o material deformado por ECA e envelhecido por tempos maiores que 100 h apresenta acentuado endurecimento por deformação, o que não ocorreu para a amostra apenas deformada e para a amostra laminada a frio e envelhecida. [70]. No entanto, a precipitação, ou melhor, o tratamento térmico de envelhecimento resultou em perda de resistência (σ_y e σ_u).

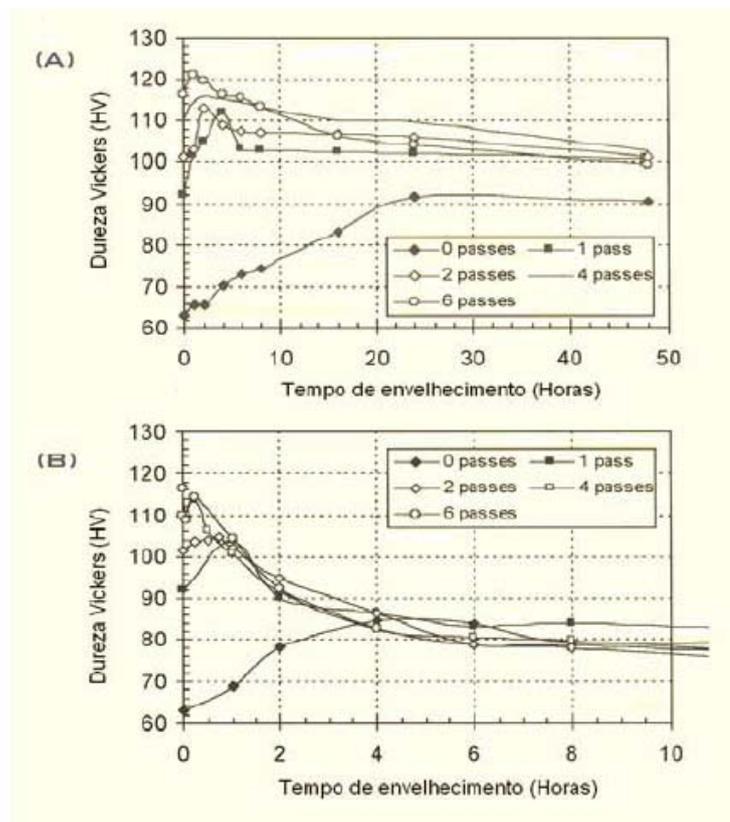


Figura 2.28. Variação da dureza com o tempo de envelhecimento e número de passes ECA para uma liga AA 6082 solubilizada, deformada e envelhecida nas temperaturas: (a) 130°C (b) 180°C [68]

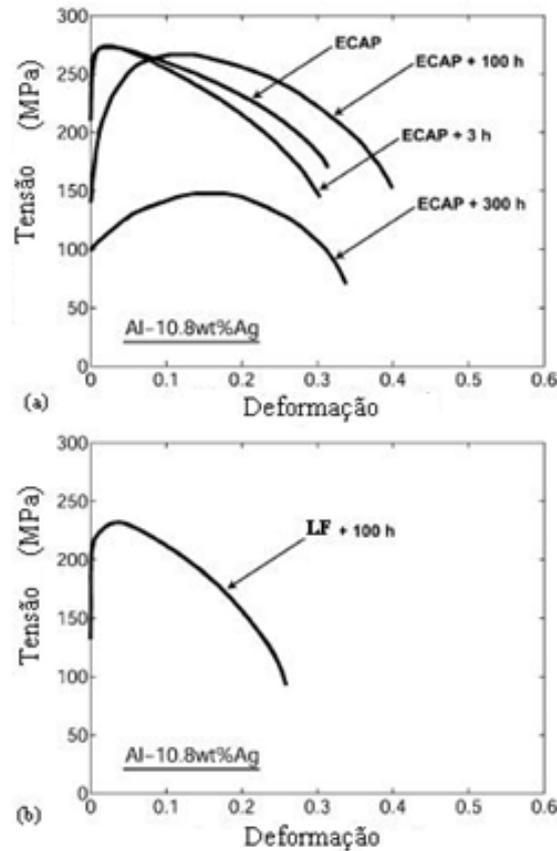


Figura 2.29. Curvas tensão deformação da liga Al-10,8%Ag: (a) deformada por ECA, com e sem envelhecimento a 100°C, e (b) deformada por laminação a frio seguida de envelhecimento a 100°C [70].

Em relação ao tamanho e disposição dos precipitados em ligas deformadas por ECA, observa-se que a nucleação heterogênea, é ocorrência comum. Esse efeito foi observado na liga Al-1,7at%Cu submetida a deformação ECA com $\epsilon \approx 8$ e envelhecida a 100°C por 24 h. Os precipitados θ se formaram exclusivamente nos contornos de grão e seu efeito endurecedor foi mínimo. Os contornos de grão são sítios de nucleação heterogênea para a fase θ o que causa empobrecimento do Cu reduzindo a supersaturação para precipitação intragranular. Esses resultados sugerem que existe um tamanho de grão crítico abaixo do qual não ocorre endurecimento por precipitação [71].

Resta comentar o efeito da deformação ECA na conformação superplástica. Esta é uma tecnologia bem desenvolvida, aplicável a chapas e visando a fabricação de peças de desenho complexo por conformação mecânica ou repuxo. O requisito microestrutural básico para a superplasticidade é a presença de grãos equiaxiais finos e estáveis durante a deformação [72], o que é obtido por DPS. Adicionalmente, a taxa de deformação ótima para viabilizar o comportamento superplástico varia inversamente com o quadrado do tamanho de grão; logo, materiais com grãos ultrafinos podem apresentar alongamentos muito altos mesmo com taxas de deformação mais altas do que as necessárias para materiais superplásticos convencionais [73]. A conformação com altas deformações plásticas é ainda pouco utilizada devido às baixas taxas de deformação necessárias para que se manifestem altos valores de repuxo; conseqüentemente tempos longos de conformação são necessários implicando em baixa produtividade. No entanto, quando se opera com materiais de granulação hiperfina aquela tecnologia torna-se viável, pois as propriedades superplásticas podem ser atingidas mesmo com altas taxas de deformação, o que implica em melhoria de produtividade.

Comportamento superplástico foi observado em várias ligas de Al e Mg submetidas a ECA; por exemplo, a liga AA1421 apresentou alongamento de 1500% a 400°C com taxa de deformação de 10^{-1} s^{-1} , após deformação ECA realizada a 370°C. Esse comportamento foi atribuído ao refinamento dos grãos e à presença de precipitados finamente dispersos na matriz, que inibem o crescimento de grão [74]. Xu e outros [75] apresentaram típicos exemplos de comportamento superplástico para uma série de ligas de Al que o apresentavam também quando deformadas por processos convencionais. Em algumas ligas de Mg o comportamento superplástico foi atingido combinando extrusão convencional com ECA. Por exemplo, na liga ZK60 extrudada e submetida a dois passes ECA em matriz com $\varphi = 90^\circ$ foi observado alongamento de 3050%. Esse foi o melhor desempenho exibido em materiais deformados por ECA e em ligas de Mg [76]. Kawasaki e outros [77] submeteram uma liga Pb-Sn a quatro passes ECA em temperatura ambiente;

em seguida foram realizados ensaios de tração a 200°C com taxas de deformação variando de 1×10^{-4} a $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os resultados mostraram a ocorrência de alongamento total de 2665%, para $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Naturalmente, a conformação superplástica é sempre realizada sobre chapas, e o produto obtido por ECA são cilindros ou prismas de base quadrada, mas essa dificuldade é resolvida concluindo o processamento com laminação a frio [78]. Para se ter uma idéia da aplicabilidade dessa tecnologia, a conformação de um perfil em U de ≈ 30 mm de profundidade levaria aproximadamente 2 h 30 a uma taxa de deformação de 10^{-4} s^{-1} e menos de dois minutos com $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Em resumo, a deformação ECA produz forte efeito nas propriedades mecânicas dos materiais, o que inclui alta resistência mecânica e, se a microestrutura for estável em alta temperatura, comportamento superplástico mesmo em altas taxas de deformação. Isso torna o processo bastante promissor para uma série de aplicações na indústria, e no que toca a superplasticidade, abre a possibilidade de viabilizar o processo da hidroformagem para ramos da indústria que requerem alta produtividade. Um exemplo é a indústria automobilística, onde o uso de componentes de carroceria em ligas de Al tende a aumentar. O objetivo é diminuir a massa veicular, e deve ser lembrado que uma diminuição da ordem de 10% implica em redução de consumo de 4%.

2.5.4 Aplicações

Um dos mais promissores campos de aplicação da tecnologia ECA é a área de implantes ortopédicos. Basicamente apenas três tipos de materiais metálicos são ali utilizados: aço inoxidável austenítico ASTM F-138 (baseado no AISI 316L), Ti comercialmente puro e liga Ti-6Al-4V, e ligas Co-Cr. O aço é bastante aplicado devido ao custo acessível, porém o Ti e sua liga possuem

propriedades melhores, embora o alto custo dificulte maior utilização em nosso país. No tocante à liga 6-4, observações já confirmadas indicaram que Al e V são prejudiciais à saúde humana, portanto outras soluções estão em estudo. Uma linha de pesquisa ocupa-se em desenvolver sistemas baseados em Ti, mas que dispensem aqueles elementos, substituindo-os por exemplo com Nb e Zr. Outra linha de atuação é aumentar de algum modo a resistência mecânica do Ti comercial, o que obviamente só pode ser feito por conformação mecânica a frio. Existem vários trabalhos que descrevem a aplicação da tecnologia ECA ao Ti e liga 6-4; muitos combinam ECA com processos convencionais de deformação, como Mendes Filho e outros [79], que utilizaram Ti puro Grau 2. Neste trabalho foram analisadas combinações de ECA com laminação a frio, juntamente com laminação a frio de Ti recozido. A Figura 2.30 apresenta a variação da tensão máxima ($\Delta\sigma_u$) e alongamento total ($\Delta\epsilon_t$) para o Ti grau 2, com os Δ 's sendo tomados com relação à amostra não deformada (0X). Os tratamentos termomecânicos aplicados foram os seguintes:

- 0X Amostra recozida;
- 1X um passe ECA, temperatura ambiente;
- 1XH um passe ECA a 300°C;
- 4XH quatro passes ECA a 300°C;
- CR (30) laminação a frio com 30 % de redução;
- CR(70) laminação a frio com 70 % de redução;
- CR (90) laminação a frio com 90 % de redução;
- 1XH + CR (70) um passe ECA a 300°C + laminação 70%;
- 4XH + CR (70) quatro passes ECA a 300°C + laminação 70%.

A aplicação da deformação ECA em Ti Grau 2 resultou em aumento substancial de resistência mecânica, porém todas as condições apresentaram perda de ductilidade em relação ao material não deformado. O melhor resultado foi obtido com a amostra 4XH+CR(70).

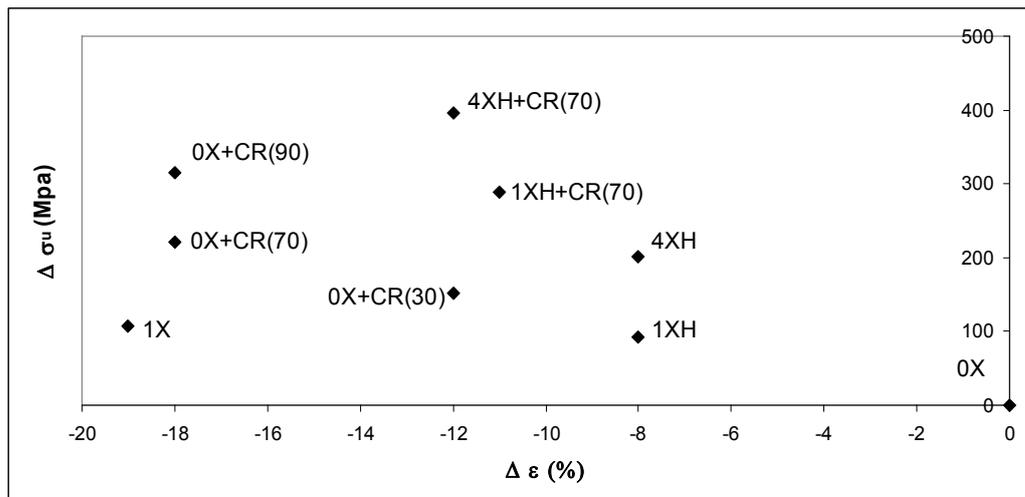


Figura 2.30. Variação do alongamento e do limite de resistência das amostras deformadas em relação a amostras 0X.[79]

A Figura 2.31 apresenta fotos de implantes ósseos construídos em Ti com grãos ultrafinos [80]. A Figura 2.31-c ilustra um parafuso cônico para aplicações especiais que exigem alta resistência a fadiga. Nesse caso todas as vantagens do Ti de granulação fina foram utilizadas: alta resistência, bom comportamento em fadiga e excelente compatibilidade biológica.

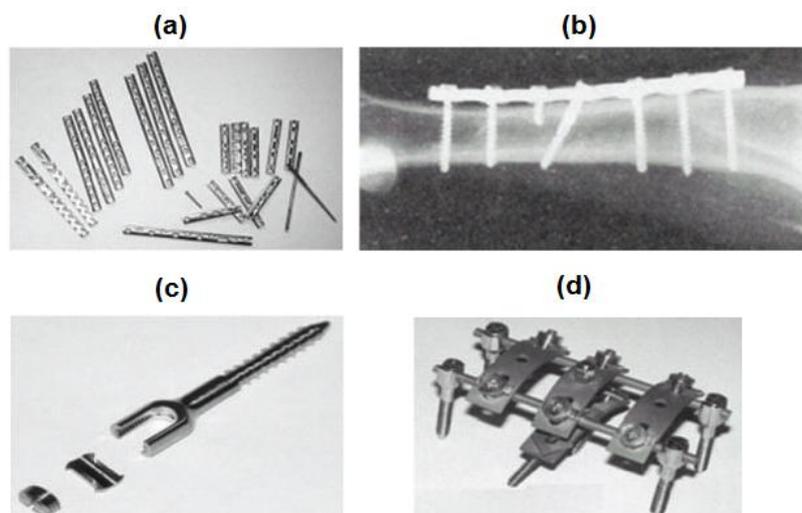


Figura 2.31. Implantes médicos feitos de Ti com grãos ultrafinos: (a) e (b), placas de implantes para osteosíntese; (c) parafuso cônico para fixação de coluna; (d) dispositivo para correção e fixação da coluna [80].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Amostras

Foram utilizados dois materiais de partida:

- **AA1050:** alumínio comercialmente puro (99,5%Al), laminado previamente a 300°C com redução de 70%, para eliminar possíveis defeitos de fundição.
- **Al-4%Cu:** produzido em forno de indução a partir de Al 99,7% e Cu eletrolítico. Composição química: 4,1%Cu – 0,067%Fe (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM). A liga foi extrudada convencionalmente com redução igual a 15:1 no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) para eliminar possíveis defeitos de fundição e uniformizar o tamanho de grão (40µm).

As amostras para ECA foram extraídas por usinagem, e são prismas de base quadrada com dimensões iguais a 14 x 14 x 75 mm³.

3.2 Tratamentos Térmicos Pré- deformação

As amostras de Al-4%Cu foram solubilizadas a 530°C/3 h e a partir dessa temperatura dois meios de resfriamento foram utilizados formando dois grupos de amostras:

- Grupo S: resfriamento em água; todo o Cu é mantido em solução sólida na matriz Al.
- Grupo H: resfriamento no forno visando formação de partículas grosseiras de Al₂Cu e empobrecimento (tanto quanto possível) de soluto na matriz Al.

As amostras de AA1050 não foram submetidas a tratamentos térmicos pré- deformação.

3.3 Deformação ECA

Foi realizada em matriz bipartida construída em aço H13, temperado e revenido, provida de canais com a seguinte geometria: (i) $\Phi = 120^\circ$; (ii) $\Psi = 0^\circ$, correspondendo a raios de curvatura interno e externo de 8 mm; (iii) comprimento total $69 + 58 = 127$ mm. Essa configuração impõe um nível de deformação de 0,67 por passe. A região dos canais foi submetida a tratamento de nitretação para melhor resistência ao desgaste (gentileza da BRASIMET S/A) e em seguida polida manualmente. A Figura 3.1. é um desenho esquemático da matriz com as suas dimensões principais.

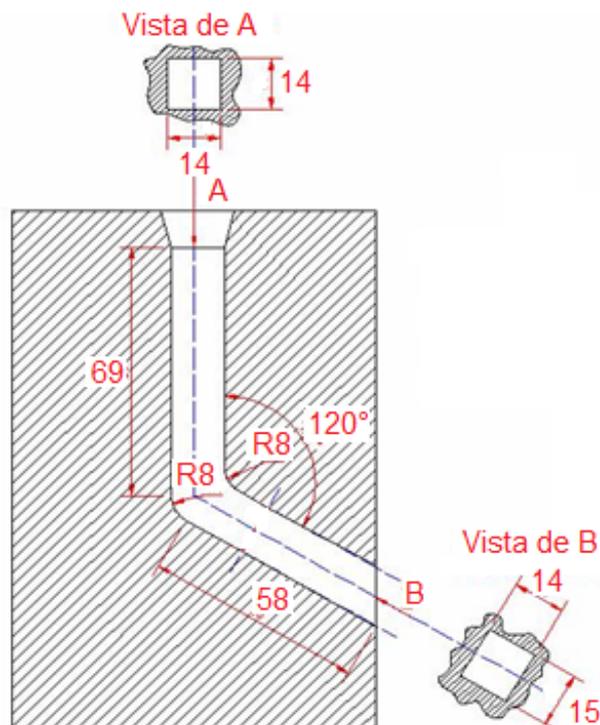


Figura 3.1. Desenho esquemático da matriz mostrando suas dimensões.

A matriz foi posicionada em uma máquina universal de tração/compressão INSTRON 5500R operada com velocidade constante do travessão igual a 5 mm min^{-1} . A Figura 3.2. mostra o sistema de prensagem montado, com a matriz fechada, a cinta metálica de reforço posicionada e a amostra iniciando a ser prensada.

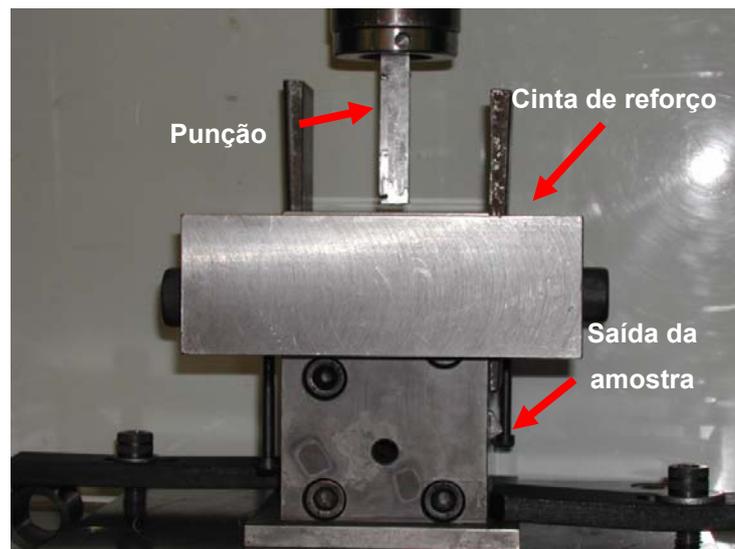


Figura 3.2. Foto do arranjo experimental montado, com a matriz fechada, a cinta metálica de reforço e a amostra em início de prensagem.

Todas as deformações ECA seguiram a rota A; a lubrificação foi realizada com pasta de Mo_2S e as amostras foram submetidas a um máximo de quatro passes.

3.4 Tratamentos Térmicos Pós - Deformação (TTPD)

Realizados separadamente em todos os grupos de amostras, a $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ e $170^\circ\text{C}/2\text{h}$. Em todos os casos os TTPD foram também realizados em amostras não deformadas (amostras de controle).

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do procedimento experimental

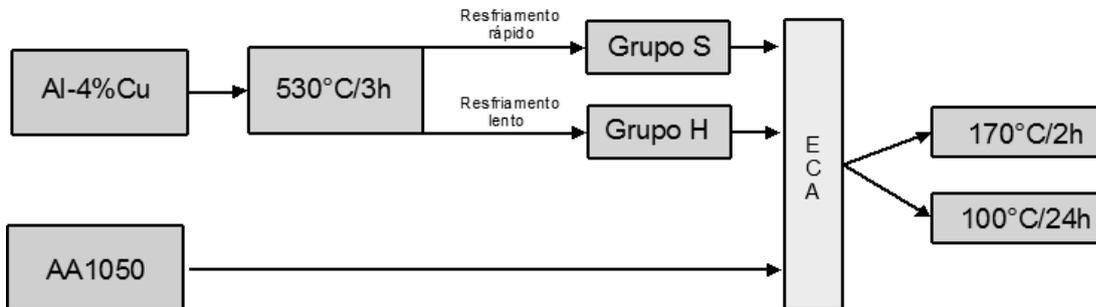


Figura 3.3. Fluxograma do procedimento experimental

A identificação das amostras de Al-4%Cu foi feita da seguinte maneira:

número de passes ECA + X + Grupo (S ou H) + Temperatura do TTPD

Por exemplo, 4XS100 representa uma amostra Al-4%Cu, grupo S, submetida a quatro passes ECA e tratada termicamente a 100°C por 24 horas. Analogamente, a identificação das amostras de Al 1050 segue o mesmo padrão, naturalmente sem o grupo. Por exemplo, 4X100 é uma amostra de AA1050 submetida a quatro passes ECA e tratada termicamente a 100°C por 24 horas.

Os tratamentos térmicos pré-e pós-deformação foram aplicados com o intuito de obter duas microestruturas diferentes: (i) Grupo S - supersaturação com posterior precipitação fina de Al_2Cu por ocasião dos TTPD; (ii) Grupo H - partículas grosseiras de Al_2Cu precipitadas durante o resfriamento lento. Em resumo, espera-se que o TTPD seja um ciclo térmico de precipitação para o Grupo S, e principalmente de recozimento para o grupo H. A aplicação de TTPD a amostras de Al 1050 tem a finalidade de igualar os ciclos térmicos, portanto as condições de recozimento, para todas as amostras visando posterior caracterização.

3.5 Caracterização

3.5.1 Dureza Brinell

Medidas de dureza Brinell foram efetuadas com carga de 62,5 kgf, a meio comprimento das amostras e em um plano interno obtido por corte longitudinal do tarugo. As medidas foram realizadas:

- Após tratamento térmico de solubilização;
- Após cada passe ECA;
- Após os tratamentos térmicos de envelhecimento.

Com a finalidade de verificar a homogeneidade da deformação foram feitas medidas de dureza nas três faces (X, Y e Z) das amostras após cada passe ECA.

3.5.2 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em máquina de tração-compressão INSTRON 5500R com extensometria óptica, em temperatura ambiente e mantendo velocidade constante de 1 mm min^{-1} . Os corpos de prova foram extraídos por eletroerosão a meio comprimento das amostras, com o eixo longitudinal coincidindo com o eixo das mesmas. Esses corpos de prova eram do tipo gravata com comprimento útil e seção iguais a 13 mm e $6 \times 2 \text{ mm}^2$.

A Figura 3.4 é uma fotografia dos corpos de prova e um desenho esquemático com suas dimensões. Para cada condição foram ensaiados de dois a três corpos de prova.

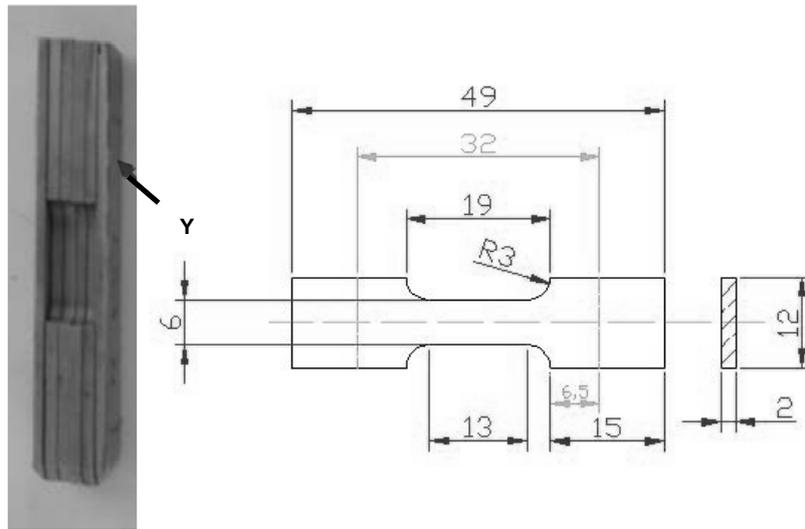


Figura 3.4. Fotografia dos corpos de prova e desenho esquemático mostrando suas dimensões.

Os ensaios foram efetuados entre as seguintes etapas do processo:

- Após resfriamento (rápido para o grupo S e lento para o grupo H)
- Material deformado ECA 1X e 4X;
- Após TTPD.

Destes ensaios foi calculado o coeficiente de encruamento n como descrito pela equação 2.3, plotando $\ln(\sigma_v)$ versus $\ln(\epsilon_v)$ seguindo a norma ASTM E646. As curvas de K-M foram construídas a partir das curvas tensão deformação verdadeiras, plotando θ ($d\sigma/d\epsilon$) contra o incremento de tensão ($\sigma - \sigma_y$).

3.5.3 Microscopia Óptica

Amostras não deformadas e planos Y das amostras deformadas foram preparados para microscopia óptica com o objetivo de observar: (i) estrutura de deformação; (ii) distribuição de dispersóides, ou seja, precipitados que não se dissolvem com o tratamento térmico de solubilização; (iii) tamanho de grão inicial.

A preparação das amostras consistiu em lixamento (lixas de SiC # 300, 400, 600 e 1200) seguido por três etapas de polimento: óxido de cromo, pasta diamante $\frac{1}{4}$ μm e sílica coloidal 0,4 μm . O ataque químico utilizou o reagente Keller (2 ml de HF, 3 ml de HCl, 5 ml de HNO₃ e 190 ml de água) em temperatura ambiente durante 6 s.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As observações foram realizadas em um microscópio Phillips CM 120 operado a 120 kV. Pequenas placas foram retiradas a meio comprimento das amostras (de seu interior) reduzindo-se sua espessura até ≈ 60 μm por lixamento em lixas de SiC (300, 400, 600 e 1200). Em seguida das placas foram cortados círculos com 3 mm de diâmetro, polidos eletroliticamente até a perfuração em um equipamento TENUPO3 (Struers). O eletrólito e as condições de polimento foram: 700 ml de metanol, 300 ml de HNO₃ concentrado, 15 / 20 V, - 30°C.

Foram observados: tamanho de grão, subgrãos, disposição das discordâncias e precipitados, e microestrutura das amostras deformadas e envelhecidas. Medidas do tamanho de partículas de segunda fase foram feitas utilizando o programa de Análise de Imagens Image Pro Plus 7.0 da seguinte maneira:

- Foi medida a área (A) de cada precipitado;
- O diâmetro equivalente foi obtido pela relação :

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (3.1)$$

- A distância média (λ) entre os precipitados foi dada por:

$$\lambda = \frac{0,5}{\sqrt{\frac{n^\circ \text{ de medidas}}{\text{Área observada}}}} \quad (3.2)$$

- E finalmente o número de partículas por volume (N_v) foi dado por:

$$N_v = \frac{n^\circ \text{ de medidas}}{\text{Área observada} \times \text{Espessura da amostra}} \quad (3.3)$$

3.5.5 Densidade de Discordâncias

Essa determinação foi executada a partir de difratogramas de raios-X, tratados pelo método de Williamson-Hall e realizados em um difratometro marca PANALYTICAL MPD, operando com radiação de Cu. Medidas e tratamento dos dados foram realizados nos laboratórios do Instituto de Física Rosário (IFIR) – Universidad Nacional de Rosario (Argentina), pelo Dr. Raul Bolmaro.

4 RESULTADOS

4.1 Propriedades mecânicas

4.1.1 Dureza

Com a finalidade de verificar quão homogênea é a deformação resultante do processo ECA, foram executadas medidas de dureza nas faces X, Y e Z (como identificadas na Figura 2.13), para os dois grupos de amostras de Al-4%Cu. A Figura 4.1 mostra os resultados obtidos.

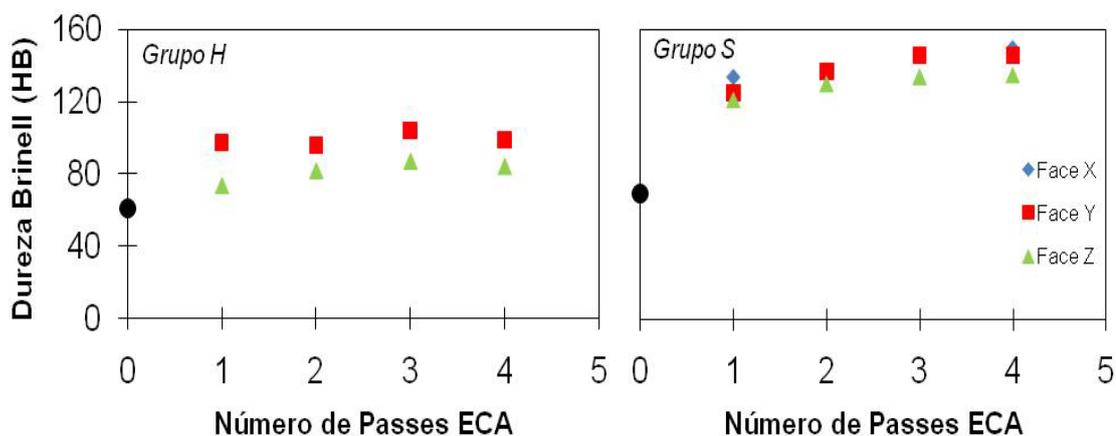


Figura 4.1. Medidas de dureza das faces X, Y e Z em função do número de passes ECA para os grupos H e S da liga Al-4%Cu.

Observa-se que o grupo S possui dureza mais elevada em todas as condições. Em ambos os grupos a dureza aumenta com o número de passes, mas a partir do terceiro passe observa-se saturação dessa propriedade, especialmente para o grupo H. Em relação à homogeneidade de deformação, a face Y sempre apresenta maior dureza do que a Z.

A Figura 4.2 mostra a evolução da dureza com o tempo a 100 e 170°C para a liga não deformada e amostras deformadas com um e quatro passes do Grupo S. Observa-se que o pico de dureza do material não deformado foi atingido após 20 e 200 h a 170 e 100°C, respectivamente. As amostras deformadas apresentaram picos de dureza em tempos muito menores: 1 e 2 h a 170°C e 15 e 50 h a 100°C (ECA 1 e 4X). Contrariamente ao esperado, porém, as amostras com maior grau de deformação (4X) apresentaram picos de dureza em tempos mais longos. Para o envelhecimento a 100°C observa-se que a dureza (e a precipitação) foram muito mais intensas na amostra 4X.

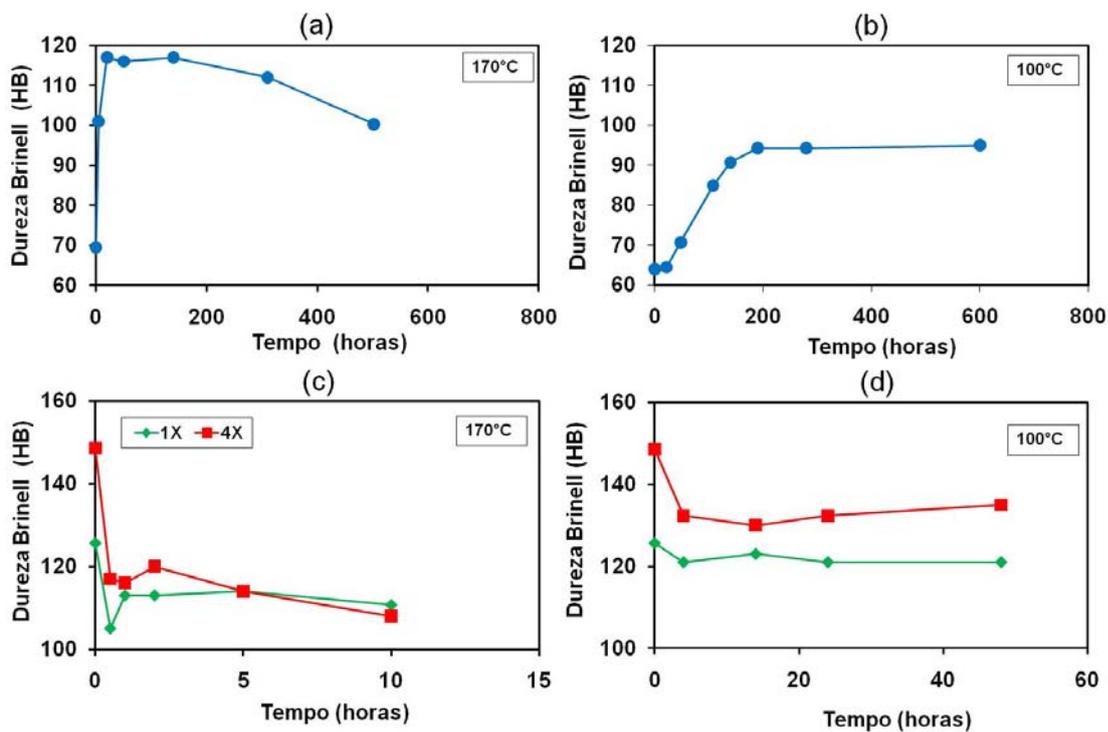


Figura 4.2. Variação da dureza Brinell com o tempo e temperatura de tratamento térmico a 100 e 170°C, da liga Al-4%Cu, Grupo S, não deformada (a-b) e deformada por um e quatro passes ECA (c-d).

Da Figura 4.2 observa-se também que a 100°C a queda de dureza da amostra 4X com respeito à amostra não deformada é de apenas 20HB.

Baseado nesses resultados foi escolhido o tempo do tratamento térmico de precipitação das amostras deformadas, buscando regiões próximas aos picos de dureza.

4.1.2 Propriedades de Tração

As curvas tensão deformação da amostra não deformada e das amostras H e S deformadas com um e quatro passes estão na Figura 4.3. Tabela 4.1 resume as várias condições testadas e os correspondentes parâmetros de tração obtidos.

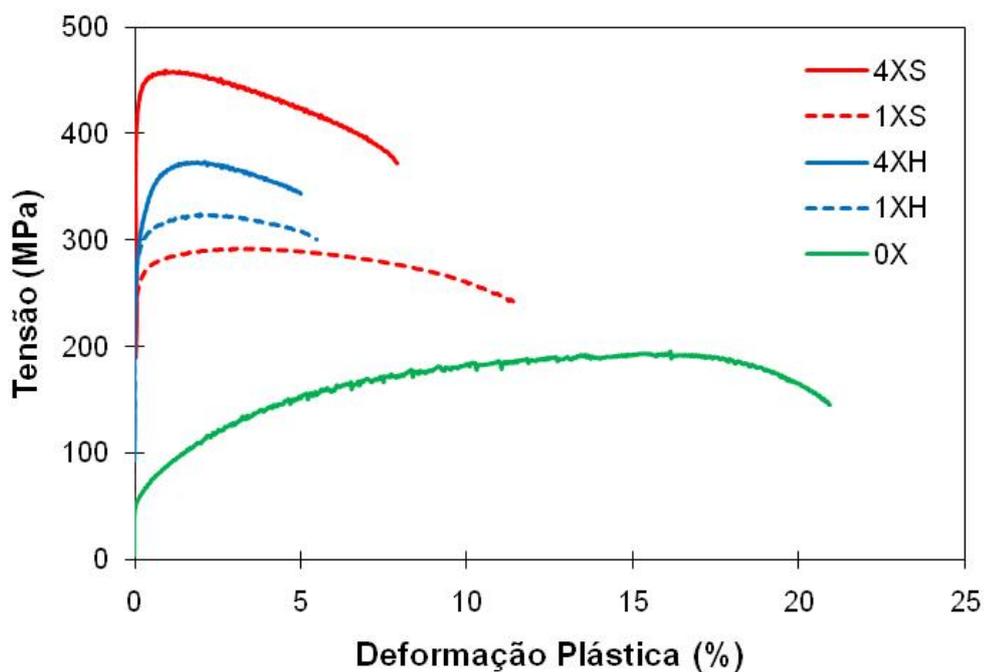


Figura 4.3. Curvas tensão-deformação plástica dos grupos S e H, da amostra não deformada (0X) e das deformadas com um e quatro passes.

As Figura 4.4 e Figura 4.5 apresentam as curvas tensão – deformação das amostras dos dois grupos, deformadas e submetidas a TTPD a 100 e 170°C. Em relação às amostras somente deformadas, Figura 4.3, observa-se que para todas as condições houve diminuição da resistência, que, porém é ainda bastante superior à da amostra não deformada.

A Figura 4.6 apresenta as curvas tensão – deformação para a liga AA5010 deformada com quatro passes ECA e submetida ao mesmo ciclo de TTPD aplicado à liga Al-4%Cu.

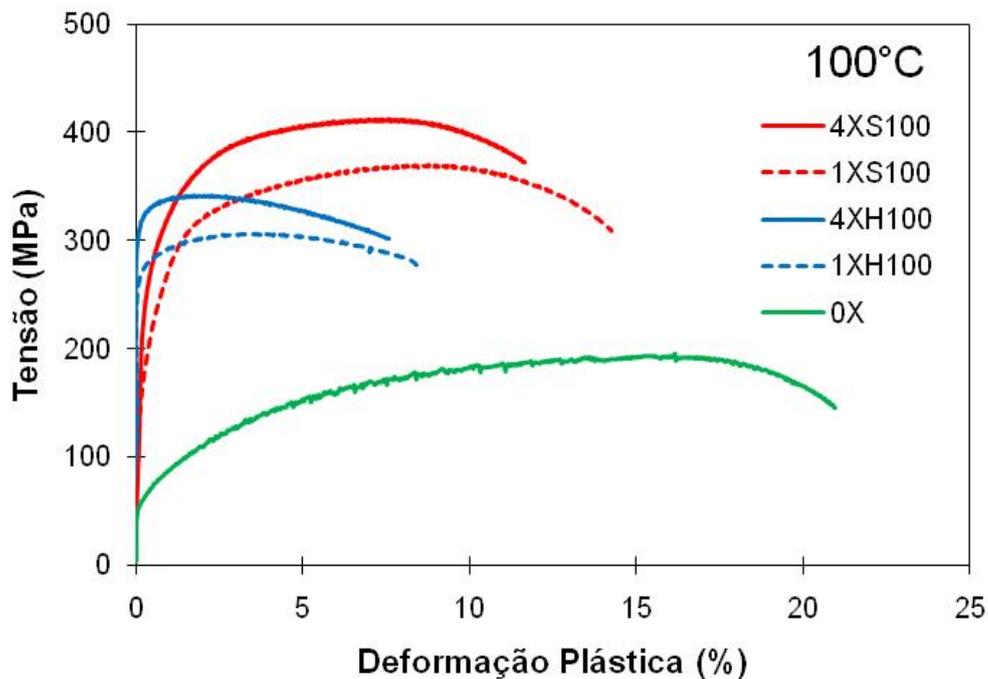


Figura 4.4. Curvas tensão-deformação plástica de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECAP (0X e 4X) e submetidas a tratamento térmico pós - deformação (100°C/24 h).

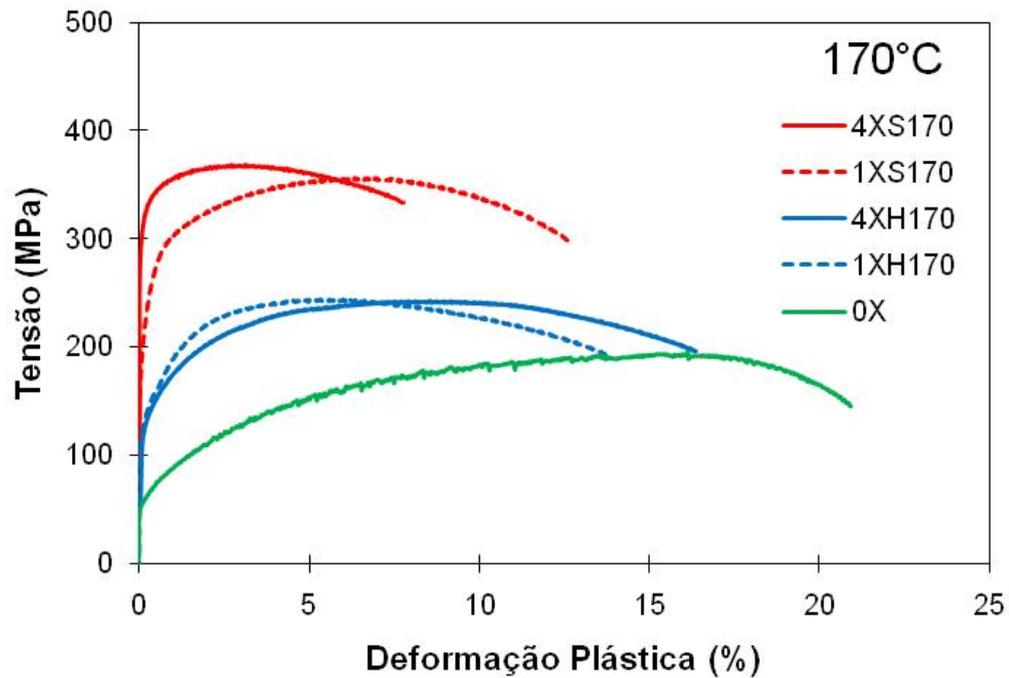


Figura 4.5. Curvas tensão-deformação plástica de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECAP e submetidas a tratamento térmico a 170°C/2 h.

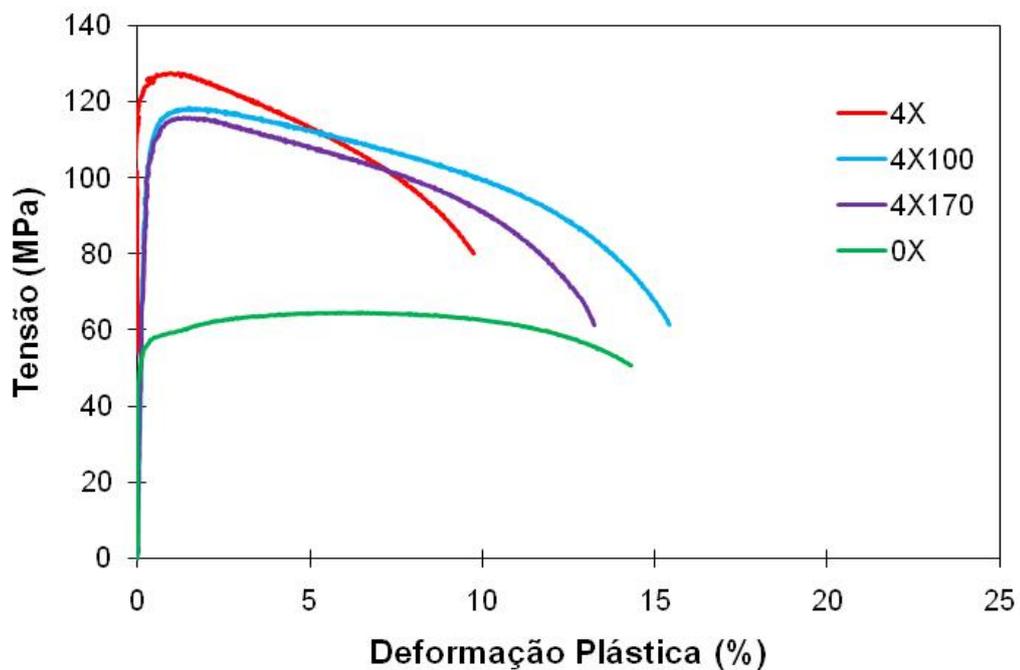


Figura 4.6. Curvas tensão-deformação plástica da liga AA1050 não deformada (0X) e de amostras deformadas por ECA por quatro passes seguidos de TTPD.

Tabela 4.1. Propriedades de tração das ligas Al-4%Cu e AA1050 em diferentes condições.

Amostra – condição		σ_y	σ_u	ϵ_u	ϵ_{total}	n
		(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	
0X	Como extrudado*	61	192	14	21	0,344
0X	T6	258	331	-	6,9	-
1XS	1 passe / solução sólida	259	292	2,9	11	0,052
4XS	4 passes/solução sólida	442	460	0,9	7,9	0,040
1XS170	1 passe / + 170°C, 2 h	220	356	6,5	13	0,279
4XS170	4 passes/ + 170°C, 2 h	328	368	3,0	8,0	0,066
1XS100	1 passe / + 100°C, 24 h	196	368	9,4	15	0,270
4XS100	4 passes / + 100°C, 24 h	291	413	7,0	12	0,170
1XH	1 passe / resfriada no forno	285	324	5,5	2,2	0,058
4XH	1 passe / resfriada no forno	320	374	1,8	5,1	0,105
1XH100	1 passe, resfriada no forno / + 100°C, 24h (recozimento)	272	306	3,5	8,4	0,052
4XH100	4 passes, resfriada no forno / + 100oC, 24h (recozimento)	310	342	1,8	7,6	0,044
1XH170	1 passe, resfriada no forno / + 170°C, 2h (recozimento)	147	245	5,6	14	0,240
4XH170	4 passes, resfriada no forno/ + 170°C, 2 h (recozimento)	157	242	8,0	17	0,190
0X (AA1050)	Como Laminado	55,6	64,5	6,5	15	0,100
4X	4 passes	123	127	1,0	9,7	0,060
4X100	4 passes / + 100°C, 24 h	106	118	1,5	15	0,100
4X170	4 passes/ + 170°C, 2 h	110	116	1,0	13	0,07

A Tabela 4.1 mostra que deformação ECA +TTPD, independentemente da temperatura, é mais eficiente do que o tratamento térmico T6, especialmente no que se refere à ductilidade; é igualmente importante observar que para a amostra 1XS100 o alongamento total dobrou. A Tabela também mostra que os parâmetros obtidos das curvas de tração das amostras 1XS170 e 1XS100 são semelhantes e que o TTPD a 100°C é mais efetivo quando aplicado na amostra 4XS do que na 1XS.

Como esperado, após TTPD o Grupo S apresenta maior resistência que o Grupo H, consequência da dispersão mais fina da fase Al_2Cu , o que será comprovado adiante. Nas amostras envelhecidas a 100°C o Grupo S ainda exibe maior alongamento, tanto uniforme como total, o que está associado a considerável aumento do endurecimento por deformação; com este TTPD o expoente n aumentou de 0,05 para 0,27 para a amostra deformada com um passe e de 0,04 para 0,17 na deformada com quatro.

Para a liga AA1050, houve importante aumento da tensão de escoamento com a deformação ECA, com simultânea diminuição da ductilidade. Nas amostras submetidas à TTPD observa-se ligeira diminuição da tensão de escoamento em relação à amostra deformada, mas, esta é ainda bastante superior àquela apresentada pela amostra não deformada, tal como ocorre com o Al-4%Cu.

Nas Figura 4.7, 4.8 e Figura 4.9 o endurecimento por deformação é expresso por curvas de K-M construídas a partir das curvas tensão-deformação verdadeiras. Todas as condições estão representadas e a Tabela 4.2 reúne os dados quantitativos obtidos dos gráficos. O procedimento para obtenção desses dados foi explicado na Figura 2.6.

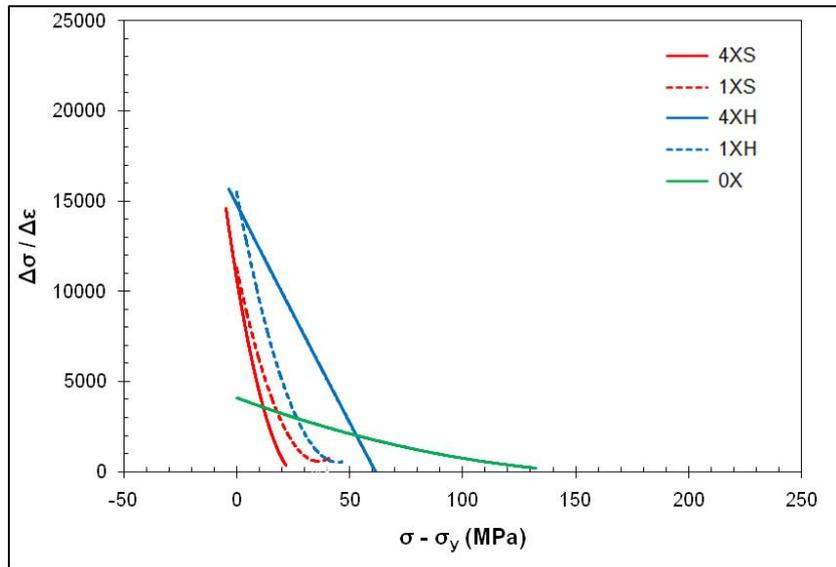


Figura 4.7. Curvas de Kocks-Mecking da liga Al-4%Cu, grupos S e H. Amostra não deformada (0X) e amostras deformadas por ECA (1 e 4X).

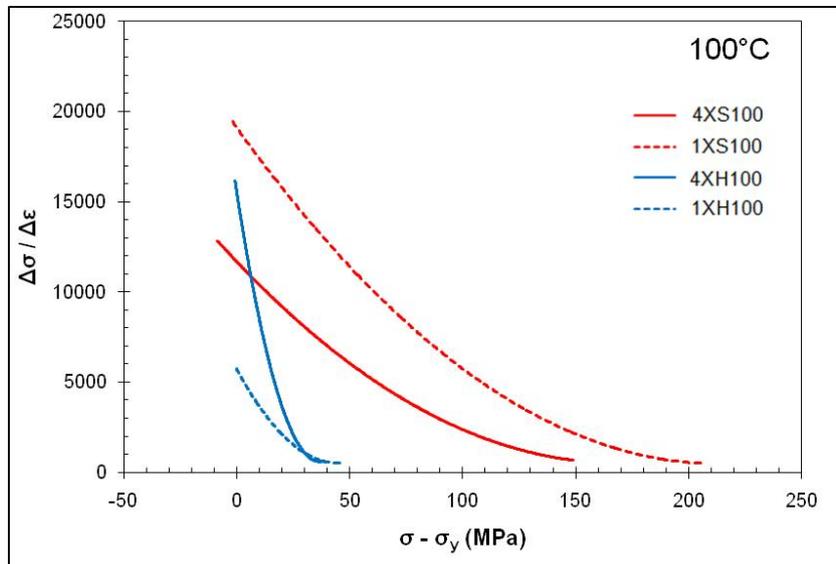


Figura 4.8. Curvas de Kocks-Mecking de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECA e tratadas termicamente a 100°C / 2 h

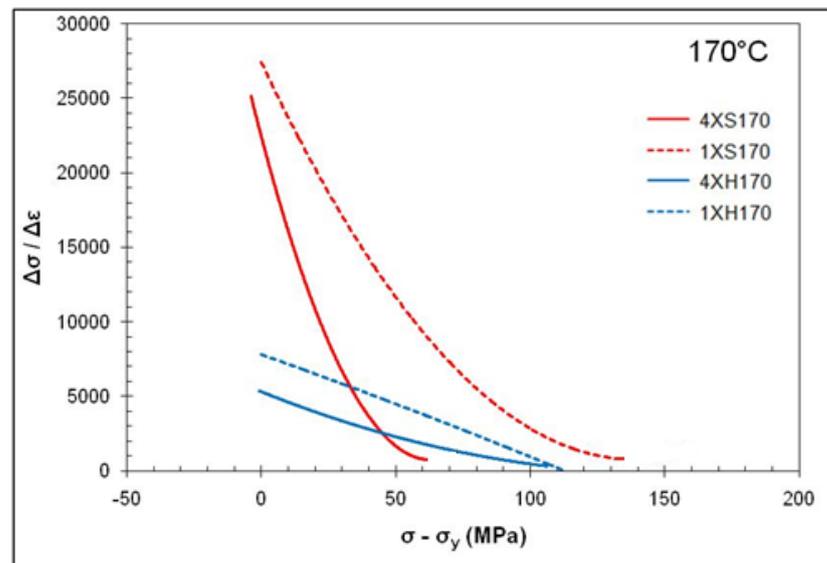


Figura 4.9. Curvas de Kocks-Mecking de amostras dos grupos S e H, deformadas por ECA e tratadas termicamente a 170°C/24 h.

Tabela 4.2. Parâmetros obtidos das curvas K-M

Amostra – condição		θ_0 (MPa)	$-d\theta / d\sigma$
0X	Como extrudado*	4000	-
1XS	1 passe / solução sólida	11500	422
4XS	4 passes/solução sólida	14500	691
1XS170	1 passe / + 170°C, 2 h	27500	280
4XS170	4 passes/ + 170°C, 2 h	25000	616
1XS100	1 passe / + 100°C, 24 h	19500	109
4XS100	4 passes / + 100°C, 24 h	13000	125
1XH	1 passe / resfriada no forno	15500	535
4XH	1 passe / resfriada no forno	15500	240
1XH100	1 passe, resfriada no forno / + 100°C, 24h (recozimento)	6000	185
4XH100	4 passes, resfriada no forno / + 100°C, 24h (recozimento)	16000	678
1XH170	1 passe, resfriada no forno / + 170°C, 2h (recozimento)	8000	70
4XH170	4 passes, resfriada no forno/ + 170°C, 2 h (recozimento)	5500	73

Das Figura 4.7, 4.8 e Figura 4.9, observa-se que o estágio III de endurecimento por deformação é bem desenvolvido para todas as condições. Em quase todos os casos ocorre também o estágio IV.

Nas amostras deformadas, ver Figura 4.7, a taxa inicial de endurecimento (θ_0) é alta e diminui rapidamente com o aumento da tensão; fenômeno particularmente acentuado na amostra 4XS. Esse comportamento pode ser entendido assumindo que com a diminuição do tamanho de grão as discordâncias são mais facilmente absorvidas pelos contornos, o que promove taxas de recuperação dinâmica muito altas e proporcionais a $-d\theta/d\sigma$.

Surpreendentemente, na amostra 4XH a diminuição de θ com a tensão procede mais lentamente, e uma explicação possível desse comportamento baseia-se na fragmentação dos precipitados grosseiros durante a deformação. Com isso, as partículas mais finas bloqueariam as discordâncias intragranulares diminuindo a taxa de recuperação dinâmica, ($-d\theta/d\sigma = 240$ para 4XH). Nas amostras submetidas à TTPD a 100°C , Figura 4.8, observa-se que no grupo S houve diminuição na taxa de recuperação dinâmica, com $-d\theta/d\sigma$ igual a 109 e 125 para as amostras 1XS100 e 4XS100, respectivamente, explicando assim seu pronunciado endurecimento por deformação. Quanto às amostras envelhecidas a 170°C , Figura 4.9 houve diminuição de θ_0 no Grupo H enquanto para o Grupo S observou-se leve aumento de $-d\theta/d\sigma$ em relação às amostras tratadas a 100°C . O valor alcançado, porém, é ainda pequeno se comparado com os das amostras deformadas, comportamento que será discutido mais adiante, item 5.4.

4.2 Microestrutura

A Figura 4.10 apresenta micrografias eletrônicas da liga Al-4%Cu, Grupo H, padrões de difração e dados de metalografia quantitativa.

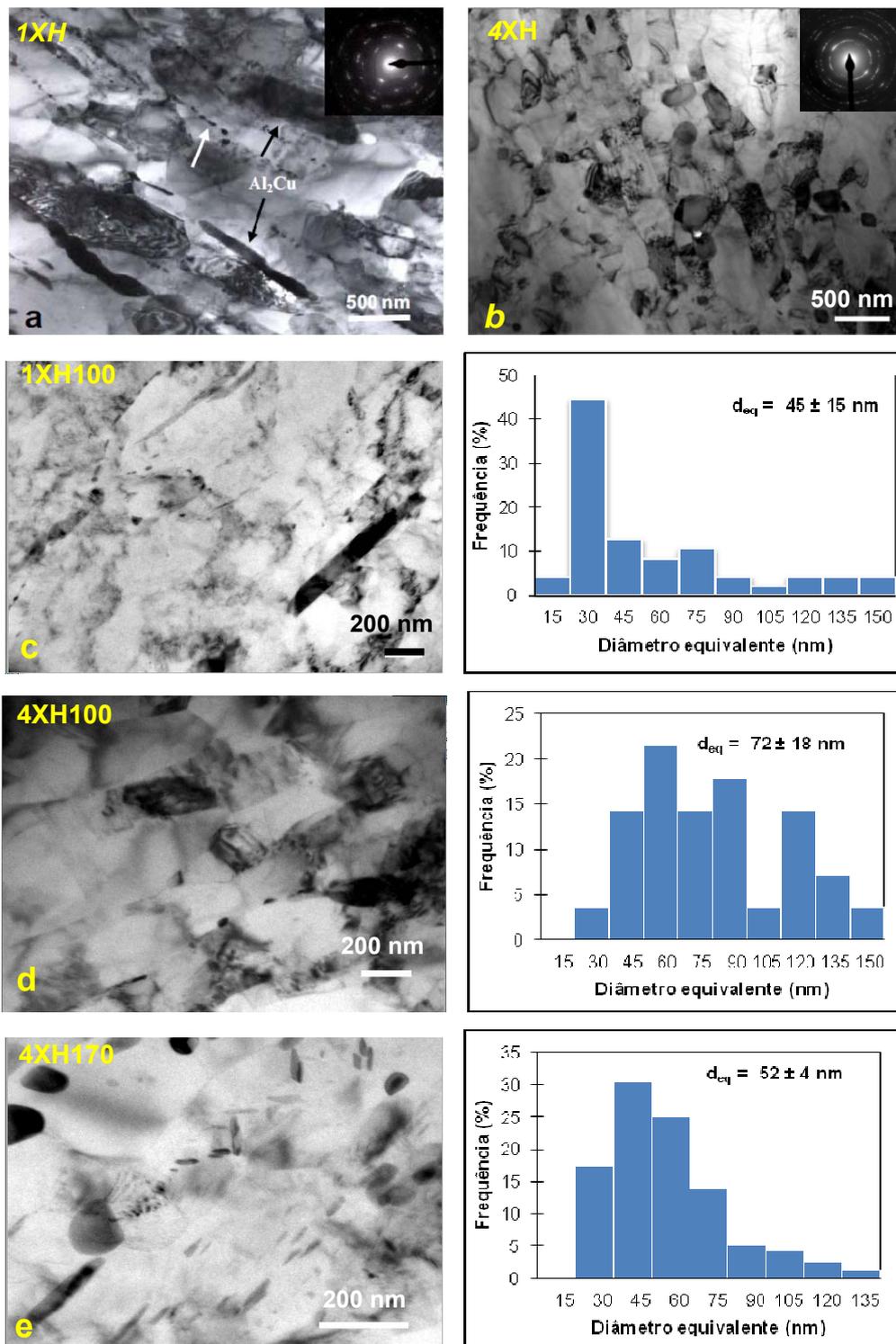


Figura 4.10. Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras representativas do Grupo H nas seguintes condições: 1XH (a); 4XH (b); 1XH(100) (c); 4XH(100) (d) e 4XH(170) (e). A direita das micrografias os histogramas mostram a distribuição de tamanho dos precipitados Al₂Cu.

As micrografias (a) e (b) são das amostras 1XH e 4XH, respectivamente. Nessa condição, a precipitação ocorreu durante o resfriamento lento após homogeneização, portanto as partículas são bastante grandes e localizadas preferencialmente ao longo dos contornos de grão, embora haja evidências de fratura já no primeiro passe, Figura 4.10 (a). Na amostra 4XH observa-se uma estrutura com grãos ultrafinos e equiaxiais com tamanho de 314 ± 6 nm, separados por contornos de alto ângulo o que pode ser constatado pelos anéis do padrão de difração.

As micrografias da Figura 4.10 (c) e (d) mostram as microestruturas obtidas após um e quatro passes seguidos de TTPD a 100°C . A distribuição de precipitados pode ser observada no histograma a direita das micrografias. Analisando a micrografia e o histograma de distribuição dos precipitados é possível observar que na amostra 4XH(100) há uma distribuição bimodal de Al_2Cu . A microestrutura produzida na amostra 4XH(170) é mostrada na Figura 4.11 (e); novamente precipitados grandes e pequenos coexistem.

A Figura 4.11 mostra micrografias do Grupo S e a Tabela 4.3 contém os parâmetros metalográficos quantitativos.

As micrografias (a) e (b) são representativas das amostras 1XS e 4XS, respectivamente e mostram uma estrutura com bandas mais finas contendo um emaranhado de discordâncias. O tamanho de grão final é menor do que para o Grupo H; por exemplo, a amostra 4XS apresenta tamanho de grão de 186 ± 7 nm.

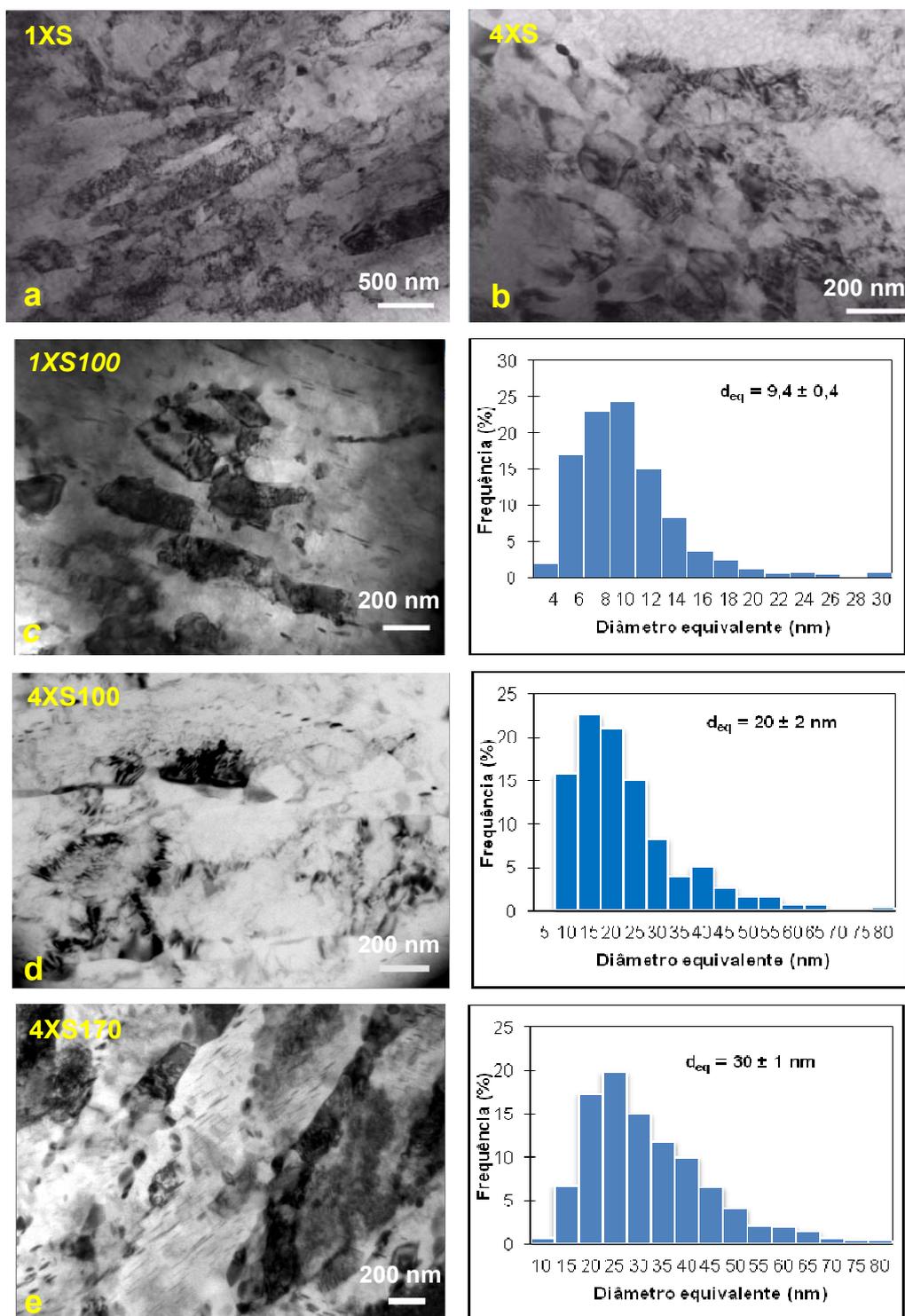


Figura 4.11. Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras representativas do Grupo S nas seguintes condições: (a) 1XS; (b) 4XS; (c) 1XS(100); (d) 4XS(100) e (e) 4XS(170). A direita das micrografias os histogramas mostram a distribuição de tamanho dos precipitados Al_2Cu .

Tabela 4.3 Dados de metalografia quantitativa referentes ao diâmetro (d) dos precipitados Al_2Cu , caminho livre médio (λ) e à densidade de precipitados (N_v).

Amostra	d (nm)	λ (nm)	N_v ($1/\mu\text{m}^3$)
1XS100	$9.4 \pm 0,4$	27	2610
4XS100	$20 \pm 2,0$	65	381
4XS170	$30 \pm 1,0$	37	2142
1XH100	45 ± 15	-	-
4XH100	72 ± 18	-	-
4XH170	$52 \pm 4,0$	-	-

Das micrografias das amostras Grupo S, submetidas à TTPD, ver Figura 4.11 (c), (d) e (e), 1XS(100), 4XS(100) e 4XS(170), respectivamente, e Tabela 4.3, pode-se observar que o TTPD em baixa temperatura resultou em precipitados muito pequenos e que com o aumento no nível de deformação há um aumento no tamanho dos precipitados e no caminho livre médio, indicando que a subestrutura de defeitos altera as condições da precipitação. Nessa condição assume-se que todas as partículas se formaram durante o TTPD. Comparando as amostras 4XS100 e 4XS170, é aparente que o tamanho médio de partículas aumentou de 50% no TTPD a 170°C enquanto o caminho livre médio foi reduzido pela metade, isso significa que o TTPD a 170°C resulta em uma precipitação mais intensa de Al_2Cu , em outras palavras, a uma maior taxa de nucleação e crescimento. Observa-se também que a densidade de partículas (N_v) é muito maior com o TTPD a 170°C que a 100°C , indicando que a precipitação não se completara em baixa temperatura.

A densidade de discordâncias, obtida pelo método de difração de raios-X, foi calculada através do método de Williamson-Hall (W-H) no qual plota-se a largura do pico, $\beta \cos\theta/\lambda$, como função linear do $\sin\theta/\lambda$, para obter o tamanho de subgrão ou cristalito (como o inverso da interseção com o eixo da ordenada). A densidade de discordâncias é obtida pela inclinação da mesma reta. A Figura 4.12 apresenta o gráfico de W-H para as amostras Al-4%Cu não

deformada e deformadas e submetidas à TTPD e para as amostras da liga AA1050 não deformada e deformada.

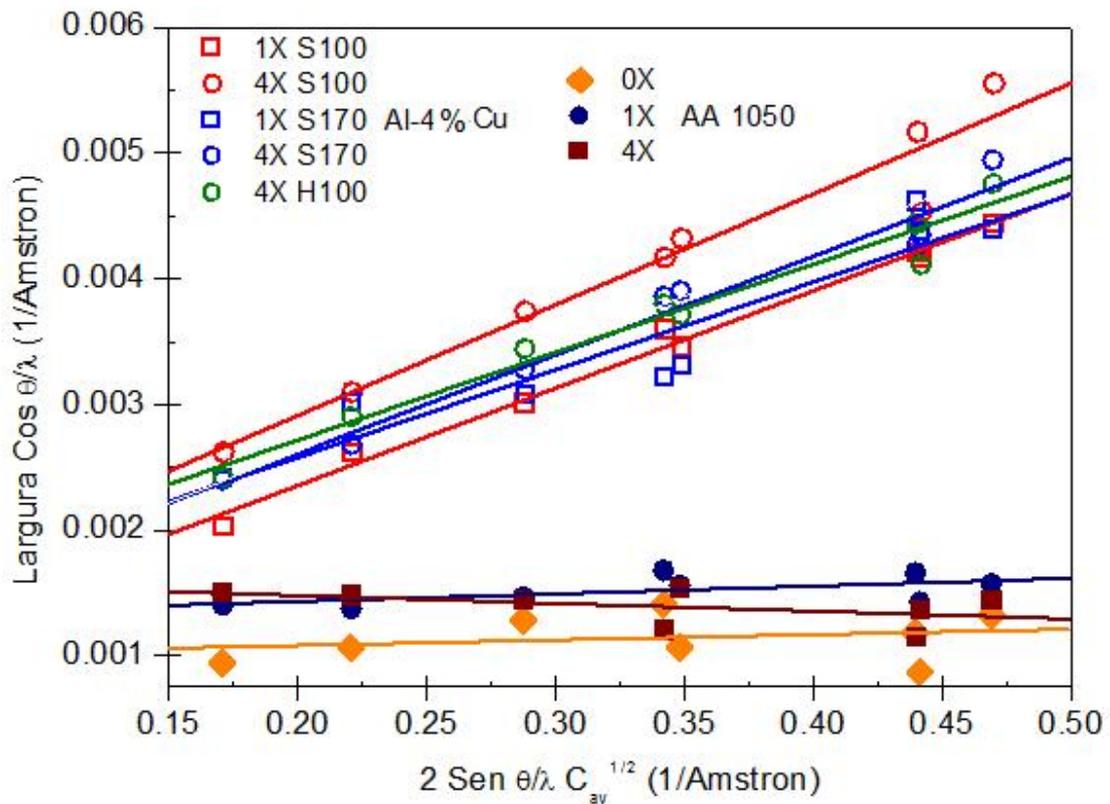


Figura 4.12. Gráfico de W-H de amostras de liga Al-4%Cu e de AA1050, deformadas por ECA e tratadas termicamente.

Da Figura 4.12 observa-se que a densidade de discordâncias (inclinação da reta) pouco se altera com as diferentes condições da liga Al-4%Cu. Observa-se também que a densidade de discordâncias é muito menor para o Al comercial AA1050 quando comparado com a liga.

5 DISCUSSÃO

5.1 Homogeneidade de deformação

O grau de homogeneidade de deformação das amostras foi estimado por medidas de dureza realizadas nas faces X, Y e Z. A Figura 4.1 evidencia que para os dois grupos de amostras Al-4%Cu a dureza na face Y é apenas ligeiramente maior do que na face Z o que indica razoável homogeneidade, característica também observada por Valio e outros [81], sobre uma liga Pb-Sn utilizada para determinar a influência da geometria da matriz no grau e homogeneidade de deformação. Extraída desse trabalho, a Figura 5.1 mostra uma amostra de Pb-Sn deformado por ECA em matriz com $\phi = 120^\circ$ e $\Psi = 0^\circ$, no qual foi inscrita uma malha quadrada na parte interna. A amostra completa é formada por duas meia-amostras de $7 \times 14 \text{ mm}^2$ de seção, introduzidas lado a lado na matriz e deformadas como um só tarugo.

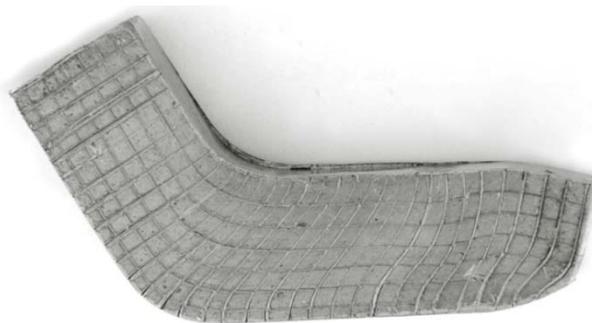


Figura 5.1. Malha de deformação de Pb62%Sn após um passe ECA em uma matriz com $\phi = 120^\circ$ e $\Psi = 0^\circ$. [81]

Da Figura 5.1, observa-se que o grau de deformação é menor nas partes superior e inferior do canal (face Z). Resultado similar foi obtido por Xu e colaboradores [82], que também observaram menor dureza no plano Z. No

presente estudo a faixa de menor dureza foi observada tanto na parte superior como na inferior, porém, diferentemente do trabalho de Xu, foi utilizada a rota A o que explica porque a heterogeneidade produzida no primeiro passe foi mantida nos seguintes.

Adicionalmente observa-se também que a homogeneidade de deformação é menor no grupo H, o que pode ser explicado com base no comportamento do material durante a prensagem. Nessa condição uma ocorrência comum é a formação de um vazio na parte externa da curva, entre a matriz e o material, efeito conhecido como “*corner gap*”, que diminui a homogeneidade da deformação. Kim e outros [83] mostraram que a formação do “*corner gap*” está relacionada principalmente com o nível de endurecimento por deformação do material. A Figura 5.2 apresenta a deformação de uma malha quadrada em matriz ECA, calculada por elementos finitos supondo um material que apresenta endurecimento por deformação, AA1100 (a) e outro quase perfeitamente plástico, AA6061 – T6 (b).

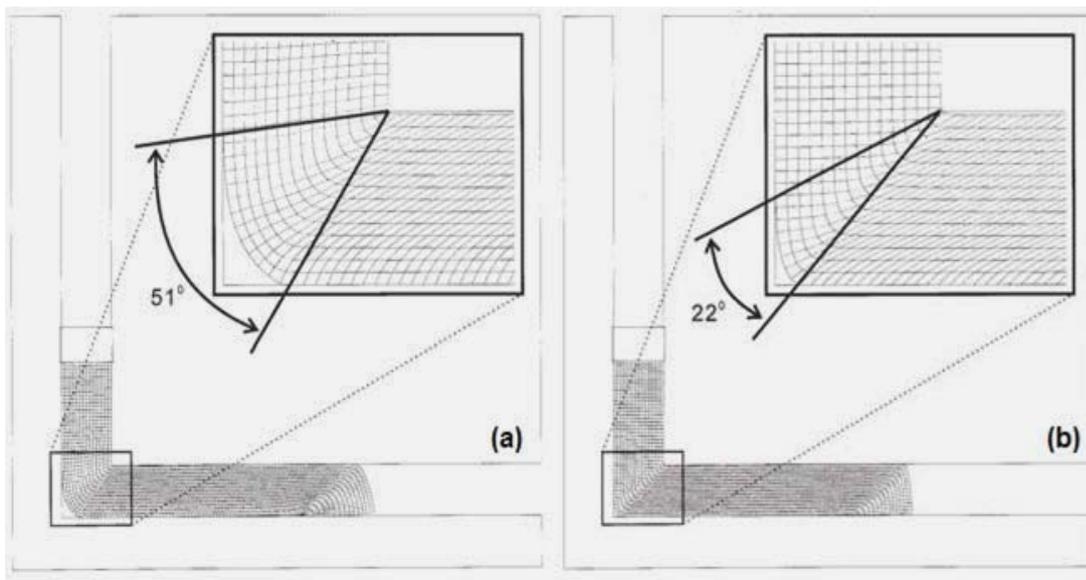


Figura 5.2. Malha de deformação calculada por elementos finitos, de um material que apresenta endurecimento por deformação, AA1100 (a) e um material quase perfeitamente plástico, AA6061 – T6 (b). [83]

Segundo os autores, para o material que não apresenta endurecimento por deformação, a peça deforma-se homoganeamente com o avanço do punção e a região de encontro dos canais é totalmente preenchida. No entanto, para o material que sofre encruamento, a resistência mecânica da parte externa da peça na região de deformação torna-se maior do que na parte interna, que recebe menor deformação, daí a formação do “corner gap”. A parte externa deforma-se menos e por isso a superfície inferior da peça é sujeita a menor deformação cisalhante e conseqüentemente adquire menor dureza. No presente estudo foi calculado que antes do TTPD o Grupo H apresenta maior endurecimento por deformação quando comparado ao Grupo S, com expoentes de encruamento n iguais a 0.04 e 0.10 para amostras 4XS e 4XH respectivamente, o que explica a maior heterogeneidade de deformação do Grupo H.

5.2 Estabilidade Térmica de Microestruturas Deformadas

O estudo dessa característica em microestruturas obtidas por DPS é muito relevante, principalmente para materiais de alta resistência, cuja deformação costuma ser realizada em temperaturas acima da ambiente. A temperatura de deformação controla os fenômenos de recuperação e recristalização; logo, mesmo valores não muito altos podem prejudicar as propriedades mecânicas, por amolecer e/ou engrossar o tamanho de grão. Sob outro aspecto, o estudo da estabilidade térmica determina a temperatura limite de utilização da peça. Por fim, nas condições experimentais aqui realizadas, é importante saber o efeito do tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura deformada.

Como comentado, o Grupo S é mantido no estado supersaturado, portanto dois são os efeitos que ocorrem durante o TTPD: (i) diminuição da resistência mecânica como resultado da recuperação da estrutura deformada,

e (ii) aumento desta devido a precipitação. O gráfico da Figura 4.2-c indica que a 170°C o amolecimento associado à recuperação prevalece sobre o endurecimento por precipitação, principalmente para a amostra 1XS; a 100°C, porém, o amolecimento domina em todas as condições, sugerindo precipitação incompleta. Assim, observando que o pico de dureza da amostra 0X(100) atingiu 95HB, conclui-se que a combinação de ECA + precipitação em baixa temperatura implica em aumento de resistência igual a 30% em relação ao material não deformado e envelhecido. Esse comportamento não foi observado a 170°C onde a dureza máxima alcançada pela liga deformada é praticamente igual à da liga não deformada, indicando que a intensidade do aniquilamento de defeitos foi mais acentuada. A Figura 5.3 apresenta a curva de dureza em função da temperatura de recozimento para a amostra 4XH.

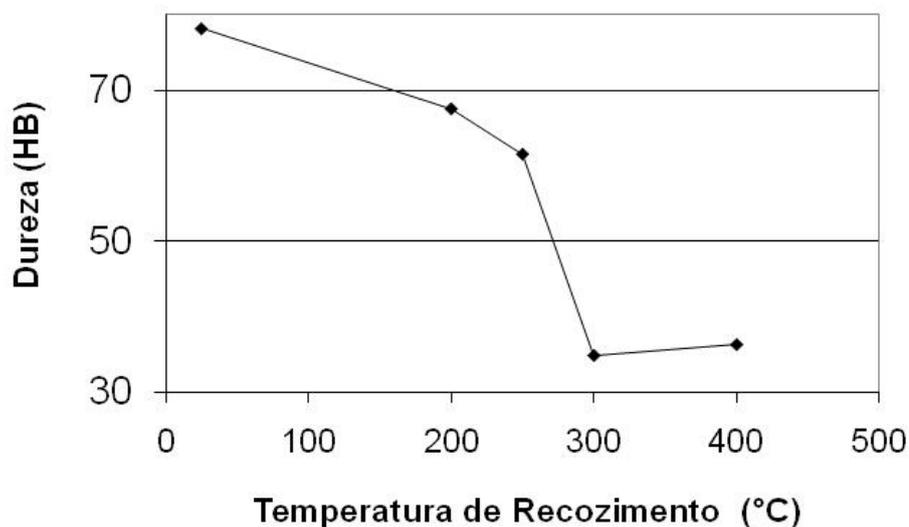


Figura 5.3. Variação da dureza da amostra 4XH em função da temperatura de recozimento, mantida por 1 h.

A grande queda de dureza entre 200 e 300°C é atribuída ao processo de recristalização, logo as temperaturas aplicadas em ambos os TTPD estão na

região onde ocorre apenas recuperação. Entretanto, 170°C aproxima-se da temperatura de recristalização o que explica a queda acentuada de resistência mecânica após o TTPD nessa temperatura. Resultado similar foi observado em uma liga AA2219 (Al-Cu-Mn) submetida à laminação em temperaturas subzero [84]. A Figura 5.4 mostra o efeito da temperatura e tempo de recozimento na dureza dessa liga.

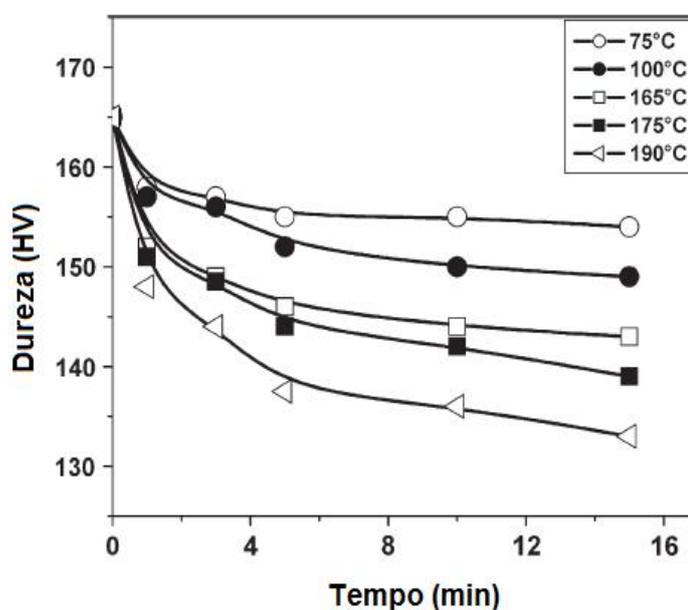


Figura 5.4. Efeito da temperatura e tempo de recozimento na dureza da liga AA2219 submetida à laminação em temperatura sub-zero [84]

Observa-se que sempre há diminuição na dureza (5-10%), mesmo para tempos de recozimento muito curtos. Nas temperaturas mais baixas, 75 e 100°C, após a queda inicial, a dureza se aproxima de um patamar, enquanto que em temperaturas maiores (próximas à temperatura de recristalização) há uma diminuição contínua da dureza com o tempo de recozimento.

5.3 Influência da DPS na precipitação

Na Figura 4.2 foi visto que as amostras deformadas alcançam seus respectivos picos de dureza muito antes do que as não deformadas. Isso sugere que a cinética de precipitação e crescimento da fase Al_2Cu em Al-4\%Cu é acelerada pela deformação ECA. É conhecido que a precipitação é um processo difusional e que a presença de defeitos como, contornos de grão, de subgrão e discordâncias constituem caminhos preferenciais para a difusão.

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é dada pela conhecida expressão:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5.1)$$

- onde D_0 é o fator pré-exponencial, Q a energia de ativação, R a constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J / mol.K}$) e T a temperatura absoluta. Para a difusão do Cu no Al as constantes são dadas por: $D_0 = 4,44 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ e $Q = -133,9 \text{ kJ / mol}$ [85]; portanto, a 100°C :

$$D_{(100^\circ)} = 4,44 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-133,9 \times 10^3}{8,31 \times 373}\right) = 7,7 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$$

e para 170°C ,

$$D_{(170^\circ)} = 4,44 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-133,9 \times 10^3}{8,31 \times 443}\right) = 7,1 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$$

O caminho de difusão é dado pela expressão do caminho aleatório:

$$X = 2\sqrt{Dt} \quad (5.2)$$

onde X é o caminho percorrido pelo átomo durante o tempo t , numa temperatura na qual o coeficiente de difusão adquire um valor igual a D . O

valor real de X pode ser obtido da distância média entre os precipitados ou caminho livre médio, $\lambda = 2X$, portanto da Tabela 4.3:

$$X_{\text{exp.}(100^\circ\text{C})} = \frac{65 \times 10^{-9}}{2} = 32,5 \times 10^{-9} \text{ m}$$

e

$$X_{\text{exp.}(170^\circ\text{C})} = \frac{27 \times 10^{-9}}{2} = 13,5 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Por outro lado X corresponde à zona de empobrecimento de átomos de soluto na matriz, como mostrado esquematicamente na Figura 5.5.

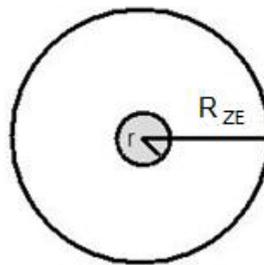


Figura 5.5. Desenho esquemático da zona de empobrecimento de soluto.

R_{ZE} pode ser calculada do seguinte modo:

- Determina-se o número de átomos de Cu no precipitado, N_p :

$$N_p = \frac{V_p \times C_p}{V_a} \quad (5.3)$$

Sendo, V_p e C_p o volume do precipitado e a concentração de átomos no precipitado respectivamente e V_a é o volume atômico do soluto

- O número de átomos de Cu que saem de solução, N_m , para formar o precipitado é dado por::

$$N_m = \frac{V_m \times C_0}{V_a} \quad (5.4)$$

Sendo, V_m e C_0 o volume da região empobrecida em soluto e a concentração de átomos na matriz.

Naturalmente:

$$N_m = N_p$$

Logo,

$$V_p C_p = V_m C_0$$

A 100°C, da Tabela 4.3, $r = 10\text{nm}$, $C_p = 0,33$ e $C_0 = 0,017$:

$$V_m = 8,41 \times 10^{-23} \text{ m}^3$$

$$R_{ZE} = 27 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\lambda_{(100)} = 54 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Analogamente a 170°C, tem-se $\lambda(170) = 36 \times 10^{-9} \text{ m}$, e da comparação com os dados experimentais:

	λ_{exp} (nm)	λ_{calc} (nm)
4XS100	65	54
4xS170	37	36

Observa-se excelente concordância entre os valores de caminho livre médio experimental e calculado.

Da equação 5.2 o coeficiente de difusão aparente das amostras deformadas é:

$$D_{(4XS100)} = 3,1 \times 10^{-21} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$D_{(4XS170)} = 1,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Observa-se que os coeficientes de difusão aparente das amostras deformadas a 100 e 170°C são respectivamente de três e uma ordens de grandeza maiores do que os coeficientes das amostras não deformadas submetidas ao mesmo TTPD. Isso explica a acentuada aceleração da precipitação promovida pela DPS e evidenciada pela Figura 4.2. Adicionalmente, na mesma figura observou-se que o incremento na dureza causado pela precipitação é maior para 170°C, isso sugere que a 100°C a precipitação fora incompleta. A fração volumétrica teórica de precipitados é dada por:

$$f_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})}{(C_p - C_{\text{eq}})} \quad (5.5)$$

Onde C_0 é a concentração de soluto da liga, C_{eq} a concentração na interface α/θ' , e C_p a concentração no precipitado.

O diagrama de equilíbrio Al-Al₂Cu talvez seja um dos mais conhecidos, mas mesmo após quase um século de estudos e medidas não há dados precisos sobre a solubilidade das fases metaestáveis, ou mesmo da fase θ em baixas temperaturas. A Figura 5.6 apresenta o diagrama de equilíbrio Al-Cu teórico e experimental, ressaltando a linha solvus da fase θ' [86]. A concentração de equilíbrio a 100 e 170°C foi obtida da extrapolação dos pontos experimentais.

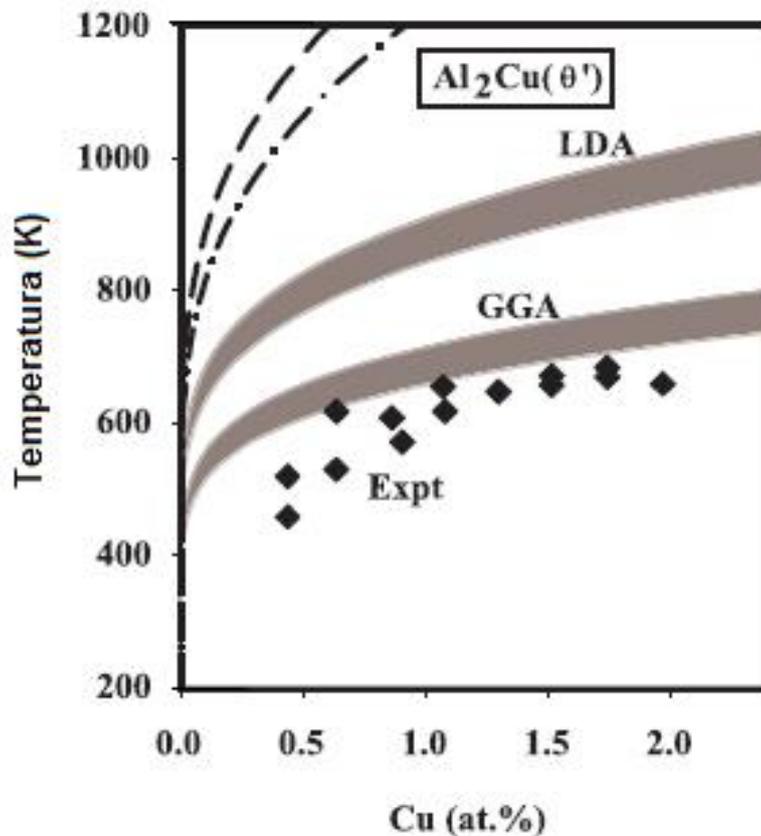


Figura 5.6. Linha *solvus* da fase metaestável θ' em ligas de Al-Cu. As bandas em cinza resultam de cálculos baseados em princípios fundamentais LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*) que incluem a contribuição da entropia vibracional, e as linhas tracejadas representam os resultados dos métodos LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*) sem a contribuição da entropia vibracional. Os pontos são dados experimentais [86]

Portanto, da expressão 5.5 tem-se $f_{(100)} = 0,047$ e $f_{(170)} = 0,044$. A fração volumétrica real dos precipitados, a 100 e 170°C, foi calculada a partir das fotos obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. O volume total de precipitados foi determinado multiplicando o número medido de precipitados

com o volume médio dos precipitados, obtido a partir do diâmetro equivalente, equação 3.1. Visto que a espessura máxima de uma amostra de Al onde é possível observar a microestrutura por MET é de 500 nm [87] e que a espessura da amostra medida na proximidade imediata da região perfurada foi de ≈ 150 nm, considerou-se que a espessura da amostra na região onde foram observados os precipitados seja da ordem de 200 nm. A Tabela 5.1 compara valores teóricos (f_{eq}) e experimentais (f_{ex}) da fração volumétrica de precipitados para o Grupo S. Sendo o volume atômico da fase e da matriz de $\approx 1,6 \times 10^{-25}$ m³.

Tabela 5.1 Fração volumétrica de precipitados para o Grupo S

Amostra	f_{eq} (%)	f_{ex} (%)
1XS100	4,7	0,1
4XS100		0,2
1XS170	4,4	1,6
4XS170		1,7

Da Tabela 5.1, conclui-se que as amostras deformadas do Grupo S ainda apresentam supersaturação e que esta é mais acentuada nas amostras deformadas por um só passe e naquelas submetidas à TTPD a 100°C.

Das micrografias das amostras desse mesmo grupo, submetidas à TTPD, Figura 4.11 (c), (d) e (e), 1XS(100), 4XS(100) e 4XS(170), respectivamente, e da Tabela 4.3 pode-se observar que o TTPD em baixa temperatura resultou em precipitados muito pequenos e que com o aumento no nível de deformação há um aumento simultâneo em r e λ , indicando que a deformação acelera a taxa de crescimento competitivo dos precipitados. Isso está de acordo com a teoria desse regime de crescimento, na qual a cinética de crescimento competitivo acelerado por uma subestrutura de discordâncias é dada por [88]:

$$r^4 - r_0^4 = \Omega t \quad (5.6)$$

onde r e r_0 representam o raio do precipitado após o tempo t e ao final da precipitação, respectivamente, e Ω uma constante.

Ainda, com o aumento da temperatura observa-se que a taxa de nucleação aumenta consideravelmente, N_v é 381 e 2142 nas amostras 4XS100 e 4XS170 respectivamente.

As micrografias eletrônicas da liga Al-4%Cu, Grupo H, foram mostradas na Figura 4.10 juntamente com os padrões de difração e dados de metalografia quantitativa. Era esperada uma microestrutura composta inteiramente de precipitados grosseiros localizados ao longo dos contornos de grão. Porém, nas amostras submetidas à TTPD ocorreu precipitação muito fina, sugerindo que a taxa de resfriamento ou não foi lenta o suficiente, deixando certo grau de supersaturação de Cu, ou que a deformação ECA tenha fraturado os precipitados maiores ou até mesmo que estes tenham se dissolvido e reprecipitado com o TTPD. Eventos de fratura e dissolução de precipitados foram observados em mais de um trabalho envolvendo deformação por ECA. Por exemplo, em uma liga Al-3,9%Cu exibindo precipitados grosseiros em contornos de grão, após quatro passes ECA Fang e colaboradores observaram uma estrutura com precipitados finos, homoganeamente dispersos na matriz [89]. Isso foi atribuído a processos de fragmentação, porém nenhuma explicação razoável foi apresentada. Em trabalho semelhante Xiao-Chang e outros [90] estudaram a evolução dos precipitados em uma liga Al-4,11%Cu durante a deformação ECA em matriz com $\Phi = 120^\circ$. Mesmo após 12 passes a fase θ ainda estava presente, porém sob forma de partículas menores e mais espaçadas; já as fases metaestáveis θ'' e θ' se dissolveram completamente na matriz após quatro e 12 passes, respectivamente.

Para quantificar as observações relatadas tanto no presente trabalho como nos acima relatados, seria útil determinar inicialmente o raio crítico de dissolução, r_d^* , dado pela conhecida expressão (análoga à da precipitação, mas com sinal trocado para ΔU):

$$r_d^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v + \Delta U} \quad (5.7)$$

onde r_d^* é o raio crítico para a dissolução, γ é a energia superficial, ΔU a energia de deformação, que inclui a energia elástica resultante da deformação na rede cristalina e a energia de deformação resultante da presença de discordâncias na rede cristalina. ΔG_v é a variação de energia livre de Gibbs que acompanha a precipitação, dada por:

$$\Delta G_v = \frac{RT}{V_\beta} \ln\left(\frac{C_0}{C_{eq}}\right) \left(\frac{C_p - C_{eq}}{C_{eq}}\right) \quad (5.8)$$

sendo V_β o volume molar da fase presente, que corresponde ao volume da célula unitária de θ' dividida pelo número de átomos de Cu e multiplicada pelo número de Avogadro:

$$V_\beta = \frac{a^2 c}{4} N_a = \frac{9,4 \times 10^{-29}}{4} \times 6,02 \times 10^{23} = 14,15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

Logo,

$$\Delta G_v(100) = \frac{-8,31 \times 373}{14,15 \times 10^{-6}} \ln\left(\frac{0,017}{0,0014}\right) \left(\frac{0,33 - 0,0014}{1 - 0,0014}\right) \cong -180 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$\Delta G_v(170) = \frac{-8,31 \times 443}{14,15 \times 10^{-6}} \ln\left(\frac{0,017}{0,0025}\right) \left(\frac{0,33 - 0,0025}{1 - 0,0025}\right) \cong -160 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

Da equação 5.7, desconsiderando ΔU , que não é conhecido, o raio crítico para a dissolução a 100 e 170°C é:

$$r_d^*(100) = \frac{2 \times 0,25}{180 \times 10^6} = 2,78 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$r_d^*(170) = \frac{2 \times 0,25}{160 \times 10^6} = 3,1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Em conclusão, para que as partículas fraturadas se dissolvam, os valores acima representam um limite superior. O objetivo desse cálculo é verificar se a dispersão de r_d^* é coerente com as leis de precipitação / dissolução isto é, se r_d^* não é inconcebível (grande ou pequeno demais) com as dimensões dos precipitados.

Observar também que há uma proporção maior de partículas Al_2Cu menores que 45 nm na amostra 4XH170 do que na 4XH100, enquanto o contrário seria razoável. A dispersão das medidas na amostra 4XH100 é muito grande o que causou um erro de $\approx 25\%$; adicionalmente partículas muito pequenas não podem ser vistas, logo não entram na distribuição. Desse modo é possível que na amostra 4XH100 a proporção de partículas menores que 45 nm seja maior que o mostrado no gráfico.

5.4 Influência da Precipitação nas Propriedades de Tração da Liga Al-4%Cu submetida à DPS

Foi mostrado na seção 4.1.2 que a resistência mecânica da liga Al-4%Cu aumenta com o número de passes ECA para ambos os grupos de amostras, H e S, e que o limite de escoamento aumentou de 61 MPa na amostra não deformada para 320 e 442 MPa nas 4XH e 4XS respectivamente. Essa é uma característica dos metais e ligas deformadas por ECA onde o aumento de resistência mecânica é muito acentuado e é consequência direta do refino microestrutural.

Outra característica importante dos materiais deformados por ECA, observada no presente estudo, é a drástica redução da ductilidade com a deformação; a redução na capacidade de endurecimento por deformação diminui o alongamento uniforme, e no presente trabalho foi constatado que ϵ_u diminuiu de 14% na amostra não deformada para 1% na amostra 4XS. Esse

comportamento foi também observado por vários investigadores [6, 66] que o atribuíram à baixa densidade de discordâncias móveis no interior dos grãos, consequência do mútuo aniquilamento e absorção destas pelos contornos de grão. Ainda, em materiais com pequeno tamanho de grão a proximidade dos contornos facilitaria esse mecanismo. Vale ressaltar que apesar de apresentar endurecimento por deformação maior que o Grupo S, a perda de ductilidade foi mais acentuada no grupo H, mas por outra razão: a presença de precipitados grandes em contornos de grão pode ter fragilizado as amostras.

Nas amostras submetidas à TTPD observou-se que em todas as condições houve redução da tensão de escoamento, resultado coerente com as curvas de dureza versus tempo de recozimento, Figura 4.2. Como esperado a diminuição na resistência mecânica é sempre acompanhada por aumento de alongamento (uniforme e total), que é porém mais acentuado no Grupo S. Esse comportamento das amostras solubilizadas, deformadas e envelhecidas deve-se aos precipitados, que aumentaram a taxa de endurecimento por deformação em relação às amostras supersaturadas 1XS e 4XS. Isso por sua vez pode ser atribuído ao efeito de ancoragem exercido pelas partículas de Al_2Cu sobre as discordâncias, o que retarda a migração desses defeitos para os contornos de grão diminuindo assim a recuperação dinâmica. O maior expoente de encruamento (n) dentre todas as amostras foi justamente observado na amostra 1XS(100).

Para associar a microestrutura aos mecanismos de endurecimento por deformação é necessário determinar, mesmo que qualitativamente, a eficiência de cada componente microestrutural no armazenamento de discordâncias dentro do grão, o que significa entender e descrever o fenômeno da recuperação dinâmica. Para analisar separadamente os relevantes parâmetros microestruturais, faz-se uso do trecho plástico das curvas tensão-deformação do Grupo S, ver Figura 5.7.

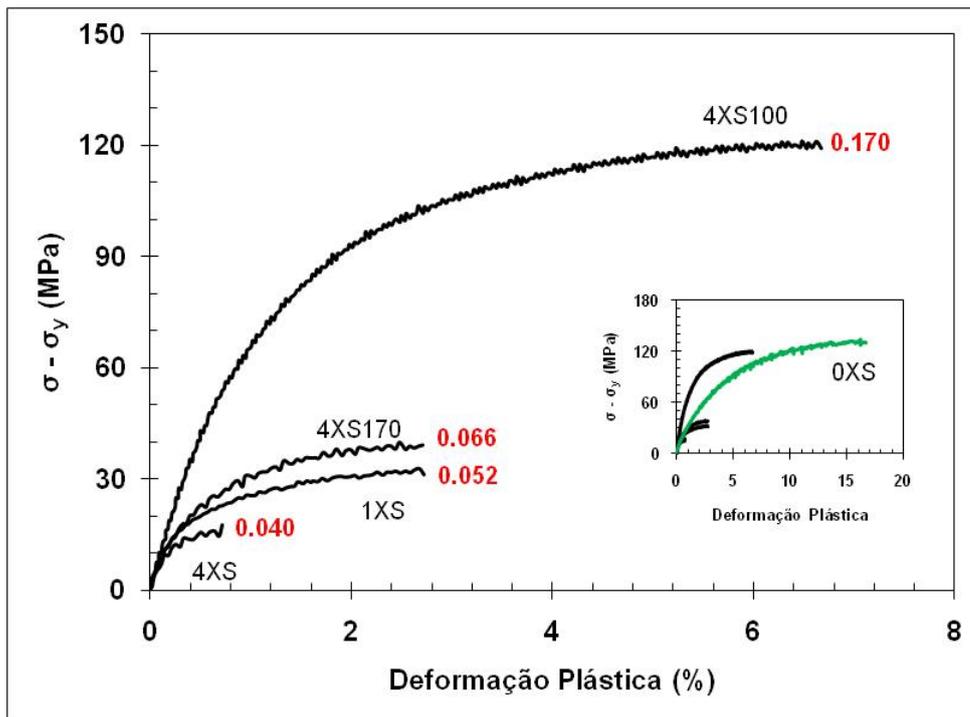


Figura 5.7. Parte plástica da curva tensão-deformação da liga Al-4%Cu do grupo S deformados por ECAP seguido de tratamento térmico a 100 e 170°C. Em vermelho destaca-se o valor do expoente de encruamento n .

O primeiro parâmetro a considerar é o nível de deformação ECA, que controla o tamanho de grão e a natureza dos respectivos contornos. O papel desse parâmetro pode ser analisado comparando dados das amostras 1XS e 4XS, nas curvas de K-M, Figura 4.7 e Tabela 4.2. Observa-se que aumentando a deformação de um para quatro passes a taxa de recuperação dinâmica ($-d\theta/d\sigma$) aumenta de 422 para 691, o que implica em correspondente diminuição do endurecimento por deformação. Não foi possível obter o tamanho de grão da amostra 1XS devido a pouca visibilidade dos contornos (ou subcontornos). Entretanto, pode-se assumir que quanto maior o nível de deformação, menor é o tamanho de grão ou maior a fração de contornos de alto ângulo [91, 92]. Um menor tamanho de grão significa uma distância mais curta para a aniquilação de discordâncias nos contornos [93] e comparando as amostras 1XS e 4XS esta afirmação parece correta. Porém, quando a mesma

análise é aplicada às amostras 1XH e 4XH observa-se o comportamento oposto: quanto maior a deformação maior o endurecimento por deformação. Uma possível explicação seria a presença de precipitados Al_2Cu produzidos pela fratura dos precipitados grosseiros durante a deformação. É razoável supor que essa fragmentação seja mais eficiente após quatro passes que após um passe, e deve ser lembrado que para essas duas condições as deformações ECA equivalentes (ϵ_N) das amostras são respectivamente iguais a 0,7 e 2,8.

Analisando as amostras após o TTPD realizado em baixa temperatura, 100°C , observa-se que a taxa de recuperação dinâmica das amostras 1XS100 e 4XS100 é muito pequena: $-d\theta/d\sigma = 109$ no primeiro e $-d\theta/d\sigma = 125$ no quarto passe. Isso pode ser entendido como recuperação limitada pela dispersão de precipitados Al_2Cu . Com exceção da amostra 4XH170, as amostras 1XS100 e 4XS100 são as que apresentam os maiores valores de endurecimento por deformação e conseqüentemente, de alongamento uniforme. Devido à fragmentação dos precipitados e possível reprecipitação destes durante o TTPD o comportamento da amostra 4XH170 é difícil de ser explicado, portanto a discussão a seguir se concentra basicamente no Grupo S.

Em conclusão, as partículas de Al_2Cu reduzem a taxa de migração das discordâncias para os contornos de grão por exercer um efeito de ancoragem, o que diminui a recuperação dinâmica. É também possível que aumentem a densidade de discordâncias ao seu redor atuando no mesmo sentido. Sendo assim, pode-se concluir que a estratégia de prover uma fina dispersão de precipitados para reduzir a recuperação dinâmica teve sucesso.

A literatura contém evidências de que precipitados deformáveis são menos adequados para manter o endurecimento por deformação, pois são menos eficientes no que toca à restrição de mobilidade das discordâncias [31, 32]. Entretanto, é difícil determinar a transição partícula deformável/não-deformável; por exemplo, Cheng e outros afirmam que o tamanho crítico de partículas (d_{cr}) ocorre após o pico de resistência, isso é, para a condição super-envelhecida [28]. Por outro lado, Fazoli e outros encontraram

experimentalmente $d_{cr} = 3.7$ nm [31], valor dentro do intervalo de 3 - 10 nm calculado por Hornbogen para partículas de Al_2Cu parcialmente coerentes / incoerentes [94]. Os resultados desse estudo parecem apontar para a direção certa já que os precipitados aqui observados são muito maiores que os valores acima indicados, significando que são do tipo não deformável.

A Figura 5.8 resume os resultados obtidos do presente trabalho em termos de endurecimento por deformação.

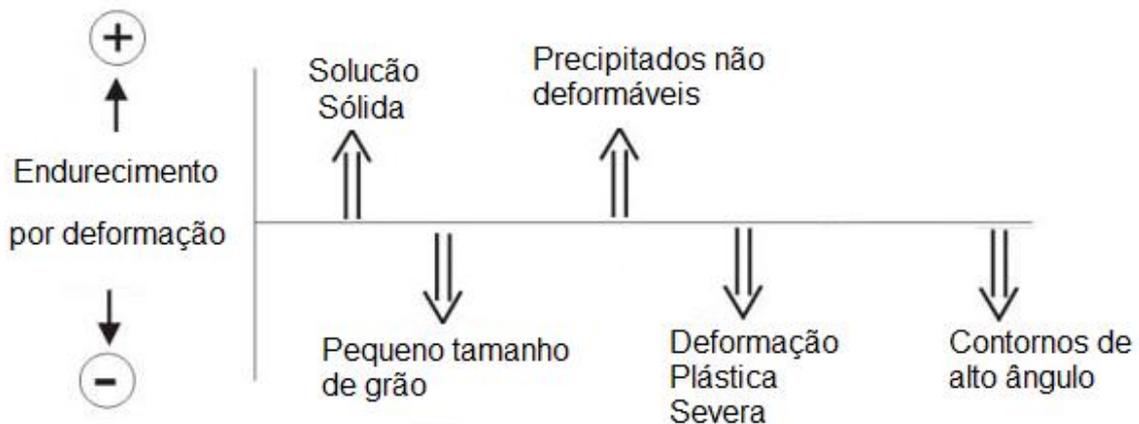


Figura 5.8. Diagrama de vetores das características microestruturais que afetam o endurecimento por deformação.

A Figura 5.9 apresenta um “mapa de propriedades” construído no espaço $\Delta\sigma_u$ e $\Delta\varepsilon_t$ no qual as diferenças são tomadas com referência à condição inicial, 0X. Do mapa observa-se que o Grupo S apresenta melhores propriedades de resistência e ductilidade do que o Grupo, H, e que o melhor resultado foi obtido pela combinação de deformação ECA com tratamento térmico de precipitação em baixa temperatura.

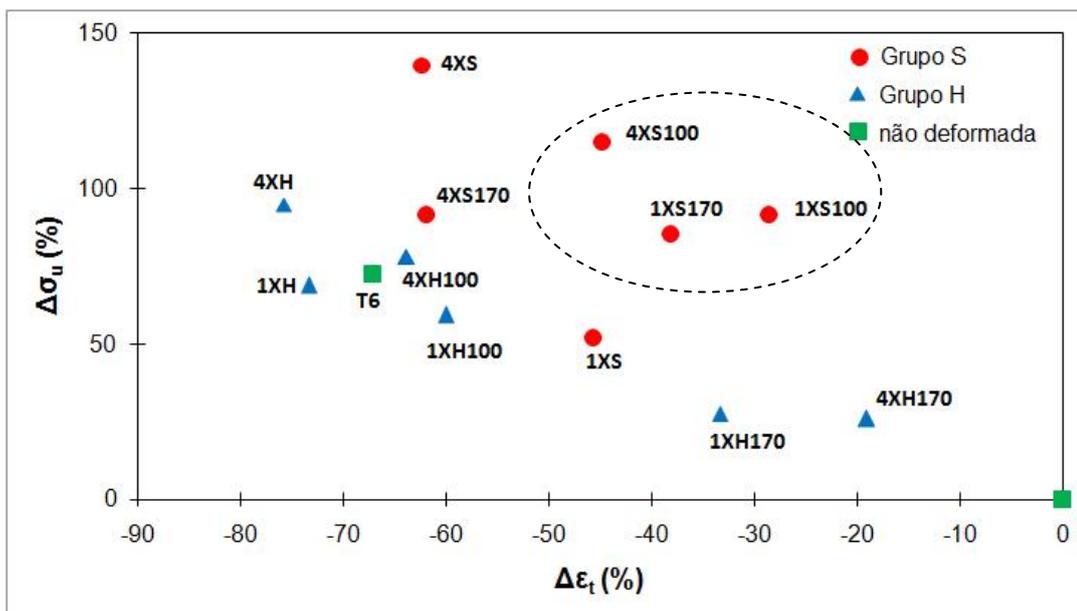


Figura 5.9 Mapa das propriedades de tração da liga Al-4%Cu no espaço $\Delta\sigma_u$ - $\Delta\epsilon_t$, para diferentes condições de processamento. As diferenças estão relacionadas com a condição inicial, não deformada, ou seja, as cotas zero da ordenada e da abcissa correspondem respectivamente a σ_u e ϵ_t da amostra 0X.

Por fim, deve ser comentado que o princípio de atingir alta resistência e ductilidade com a combinação de DPS e TTPD tem sido utilizado com bons resultados por vários pesquisadores em diferentes ligas de Al. Por exemplo, na liga AA2024 submetida a apenas um passe ECA e envelhecida separadamente a 175°C e a 100°C, observou-se aumento simultâneo de resistência mecânica e ductilidade quando a comparação é feita com a liga apenas deformada. O alongamento aumentou de 10 pra 15% após 20 h de envelhecimento [95]. Resultados similares foram obtidos para Al-10,8%Ag [70]; a amostra processada por ECA seguida por TTPD a 100°C apresentou resistência próxima à amostra deformada, porém, contrariamente a esta, apresentou alto endurecimento por deformação e boa ductilidade. Esses resultados demonstram, portanto, o potencial exibido pelas ligas de Al tratáveis termicamente para obter alta resistência e boa ductilidade.

5.5 Mecanismos de Endurecimento

As propriedades de tração de ligas com grãos ultrafinos podem depender dos quatro mecanismos de endurecimento, que podem atuar isolada ou simultaneamente:

- i. Efeito Hall-Petch; interação entre discordâncias e contornos de grão;
- ii. Endurecimento por solução sólida;
- iii. Endurecimento por precipitação;
- iv. Endurecimento por deformação, que se origina da interação entre discordâncias.

A seguir será discutida a contribuição de cada um desses mecanismos na resistência mecânica da liga Al-4%Cu e do Al comercial.

A contribuição do refino de grão pode ser estimada comparando resultados obtidos nas condições 0X, 4XH e 4XS, que exibem tamanhos de grão de 40 μm , 314 ± 6 e 186 ± 7 nm respectivamente. A Figura 5.10 mostra os valores da tensão de escoamento da liga Al-4%Cu deformada por ECA para os diferentes tamanhos de grão obtidos.

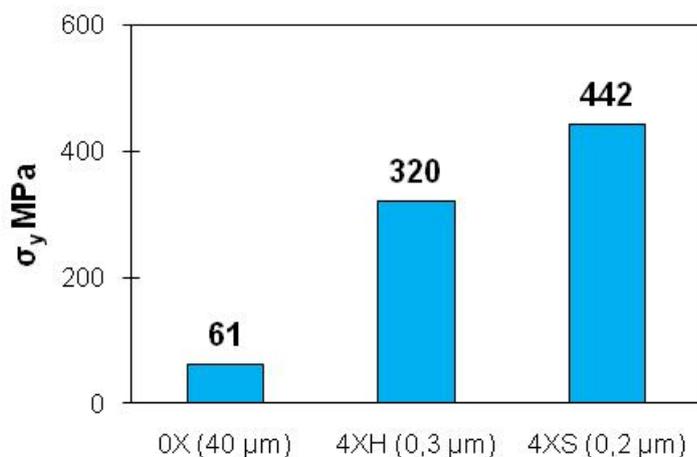


Figura 5.10 Tensão de escoamento versus tamanho de grão da liga Al-4Cu nas condições: 0X, 4XH e 4XS.

Sabe-se que a equação de Hall-Petch estabelece uma relação inversa entre a tensão de escoamento e a raiz quadrada do tamanho de grão, equação 2.6, e a validade dessa relação para os resultados aqui obtidos é confirmada pela linearidade do gráfico da tensão de escoamento versus $d^{-1/2}$, ver Figura 5.11. Entretanto, os valores publicados da tensão de atrito, σ_0 , e da constante k_y da equação, para Al recozido, são respectivamente iguais a 15 MPa e 68 MPa / $\mu\text{m}^{1/2}$ [96], logo menores que os aqui obtidos: 28 MPa e 175 MPa / $\mu\text{m}^{1/2}$. Resultado similar foi obtido por Valiev e outros [97] em: Al comercialmente puro e em ligas Al-Mg, ambos deformados por ECA. Foi mostrado que σ_0 e k_y são maiores que os valores publicados e aumentam com a concentração de Mg. Esse desvio foi atribuído à alta densidade de discordâncias produzida no processamento por DPS, no entanto, nenhuma explicação conclusiva foi dada.

Para entender a variabilidade dos parâmetros da equação de H-P, além do fator densidade de discordâncias no interior dos grãos devem-se levar em conta outros fatores microestruturais, como elementos em solução sólida e partículas de segunda fase. A esse respeito, Hasegawa e outros [98] estudaram a validade da referida equação em Al, Al-Mg e Al-Zr; a Figura 5.12 apresenta um gráfico de tensão de escoamento versus $d^{-1/2}$ para essas ligas, submetidas à DPS e a posterior tratamento térmico.

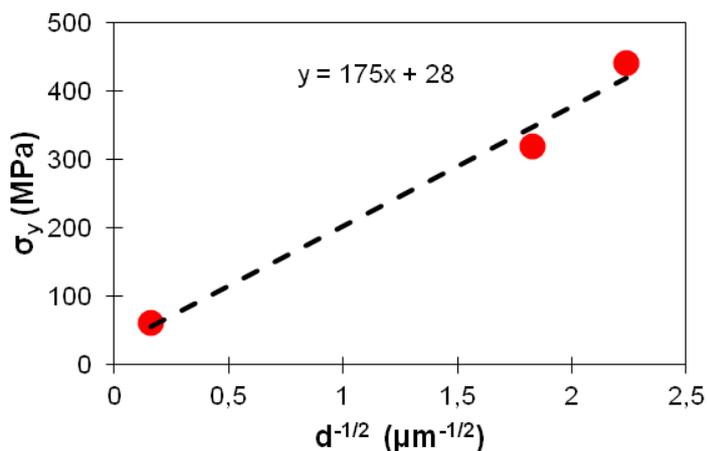


Figura 5.11 Relação de Hall-Petch obtida na liga Al-4%Cu, deformada por ECA segundo as condições: 0X, 4XH e 4XS.

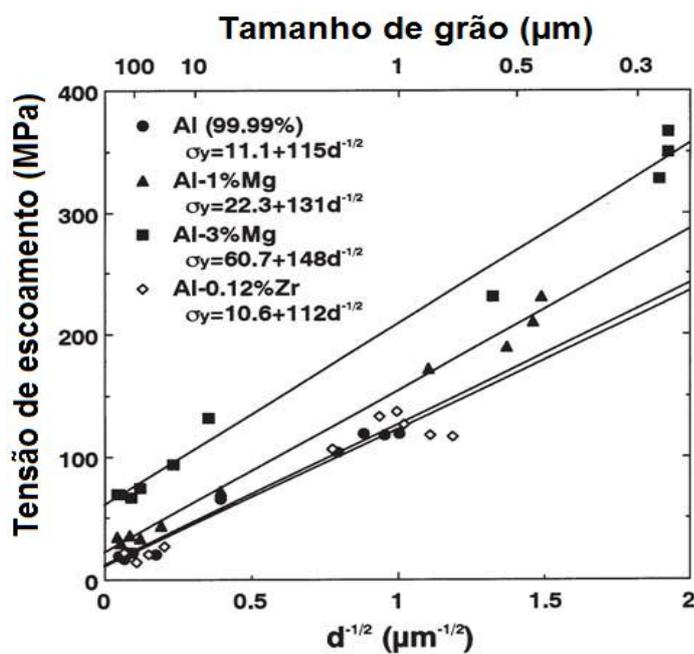


Figura 5.12 Relação entre tensão de escoamento tamanho de grão para Al, ligas Al-Mg e Al-Zr [98].

Os resultados mostram que k_y é maior que o apresentado na literatura e varia com a concentração de Mg. O mesmo vale para σ_0 nas ligas Al-Mg.

Resumidamente, os significados de σ_0 e K_y são os seguintes: (i) para uma banda de escorregamento se propagar através de um contorno de grão a tensão aplicada deve ser suficiente para ativar o escorregamento e a propagação de discordâncias no grão vizinho. O termo σ_0 na equação 2.6 representa a resistência ao movimento de discordância no interior do grão [15]. O termo k_y indica a resistência exercida pelo contorno de grão contra a propagação das bandas de escorregamento, o que depende da natureza do contorno. Assim, com a diminuição do tamanho de grão os contornos de grão contribuem mais e mais para a resistência mecânica, modificando os mecanismos de deformação o que se reflete no valor de k_y , porém essa relação não é muito clara [99]. Uma explicação possível é que os contornos fora do equilíbrio gerados por DPS teriam dificuldade em emitir discordâncias, o que aumenta o valor de k_y [100].

No caso de materiais que contém átomos em solução sólida a alta concentração de átomos de soluto adsorvidos nos contornos de grão pode dificultar ainda mais a emissão de discordâncias, aumentando k_y , portanto a resistência mecânica da liga. [97]

Uma modificação da equação de H-P foi proposta por Chin [101] e outros, acrescentando parâmetros que levam em conta classes de tamanho de grão:

$$\frac{\sigma_y}{G} = C_1 + C_2 \left(\frac{d}{b} \right)^\lambda \quad (5.9)$$

onde G é o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers, e C_1 , C_2 e λ variam como mostrado na Tabela 5.2.

Esse modelo foi aplicado a metais e ligas CFC deformados por ECA, e a Figura 5.13 apresenta um gráfico de tensão de escoamento versus tamanho de grão, relação que utiliza a equação 5.9. Da análise dos dados observa-se que o expoente λ obtido em materiais CFC puro e em solução sólida com grão ultrafinos é aproximadamente -0,77, coerente com o mostrado na Tabela 5.2.

Em resumo, os autores modificaram a expressão de H-P, propondo para metais com tamanho de grão ultrafino a expressão (5.9), onde $\lambda = -0,77$.

Tabela 5.2 Variáveis da Equação de Hall-Petch modificada [101]

Intervalos de Tamanho de Grão	Variáveis
$d > 1000$ nm (grãos grandes)	$C1 > 0, C2 > 0$ e $\lambda = -0,5$
$d \approx 100$ a 1000 nm (grãos ultrafinos)	$C1 > 0, C2 > 0$ e $-0,5 > \lambda > -1$
$d \approx 5$ a 100 nm (grãos muito finos)	$C1 > 0, C2 > 0$ e $\lambda = -1$
$d < 5$ nm (grão nanométricos)	$C2 < 0$

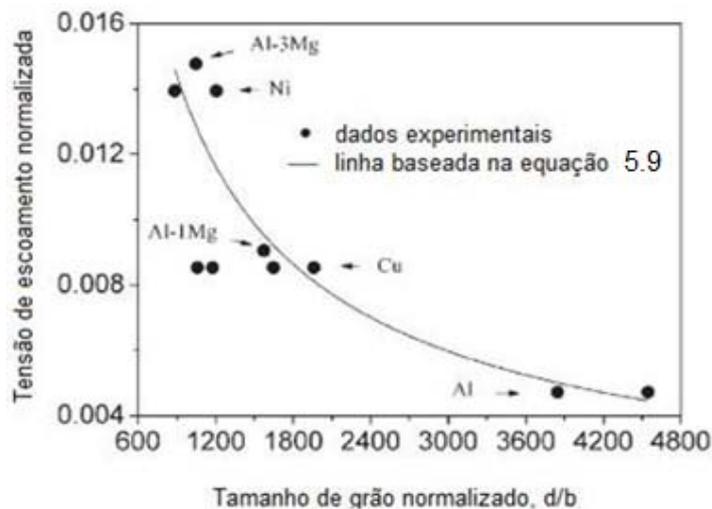


Figura 5.13 Tensão de escoamento normalizada versus tamanho de grão normalizado de metais e ligas CFC deformadas por ECA [101].

A Figura 5.14 apresenta um gráfico da tensão de escoamento versus $d^{-0,77}$ para uma série de ligas de Al, juntamente com os resultados obtidos no presente estudo. Observa-se boa concordância com o modelo devido à linearidade da curva; é importante atentar que o valor de k_y de $88 \text{ MPa} / \mu\text{m}^{1/2}$ é similar ao valor teórico apresentado pelo Al recozido, $68 \text{ MPa} / \mu\text{m}^{1/2}$, porém σ_0 é bastante superior.

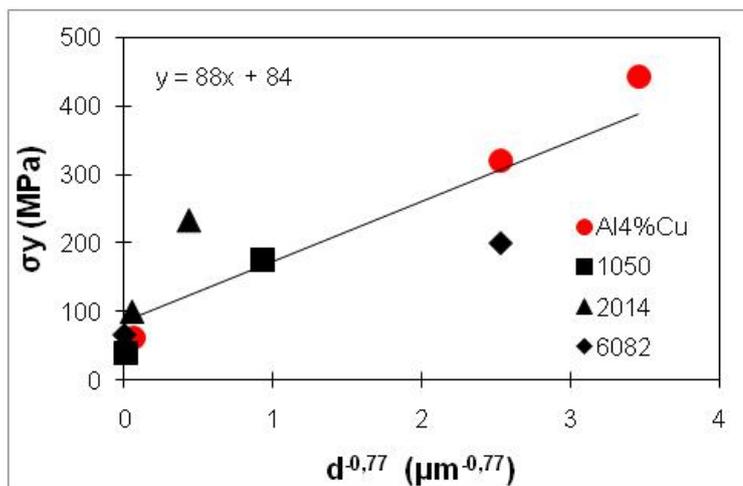


Figura 5.14 Tensão de escoamento versus $d^{-0,77}$ para as ligas de Al: Al-4%Cu, 1050, 2014 e 6082 [68, 102, 103].

As Figuras 5.11 e 5.14 mostram que, independentemente do modelo utilizado, metais e ligas CFC com grãos ultrafinos produzidos por DPS exibem resistência mecânica consideravelmente superior à prevista pela equação de H-P, se as constantes desta forem as da literatura. Claramente, isso deve ao endurecimento adicional provocado pela subestrutura de deformação. O que foi mostrado por Valiev e outros [104] em um estudo com Cu puro deformado por ECA. A Figura 5.15 apresenta curvas tensão deformação em tração e compressão do Cu com grãos ultrafinos produzido por ECA em comparação com as de Cu recozido.

Observa-se que o material deformado apresenta elevada resistência mecânica e baixo endurecimento por deformação, Figura 5.15. A Figura 5.15-b mostra a curva tensão deformação para a amostra recozida por três minutos após deformação, em $T_H = 0,2$, o que não acarreta praticamente nenhum crescimento de grão. Há porém uma diferença significativa no comportamento em deformação: a curva tensão – deformação se torna similar àquela apresentada pelo Cu recozido. Esse resultado mostra que a alta resistência mecânica dos materiais com grãos ultrafinos não está apenas associada ao pequeno tamanho de grão, mas também à alta densidade de defeitos nos

contornos de grão fora do equilíbrio. Isso reforça indiretamente as observações referentes ao aumento de k_y com a hiperdeformação.

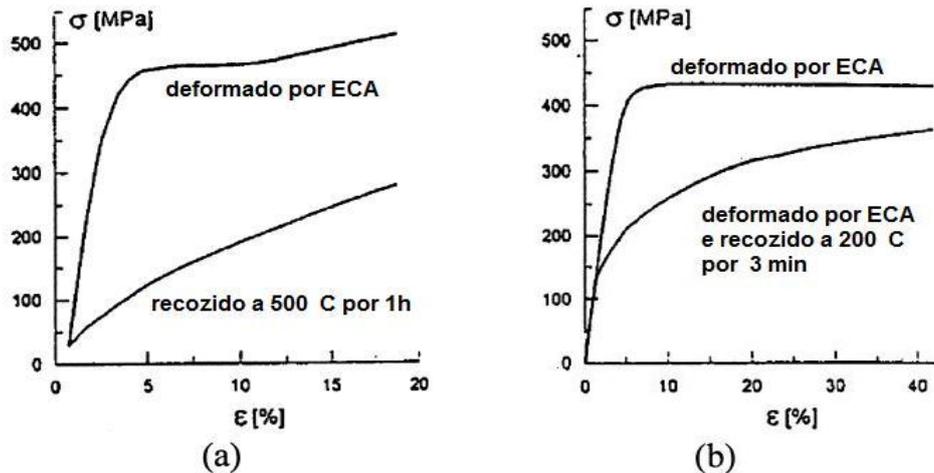


Figura 5.15. Curvas tensão – deformação de Cu deformado por ECA em temperatura ambiente e no estado recozido: (a) compressão; (b) tração [104].

O efeito do segundo mecanismo de endurecimento aqui considerado, átomos em solução sólida, teoricamente deveria poder ser observado comparando resultados obtidos deformando em idênticas condições amostras de Al-4%Cu solubilizado e de Al AA1050.

A Figura 5.16 mostra valores da tensão de escoamento da liga Al-4%Cu 4XS e do Al AA1050 4X. A diferença é muito acentuada, mas deve-se atentar que os tamanhos de grão de uma e outra amostra são diferentes, portanto a contribuição dos átomos de Cu em solução não pode ser separada por simples subtração de 124 MPa de 442 MPa.

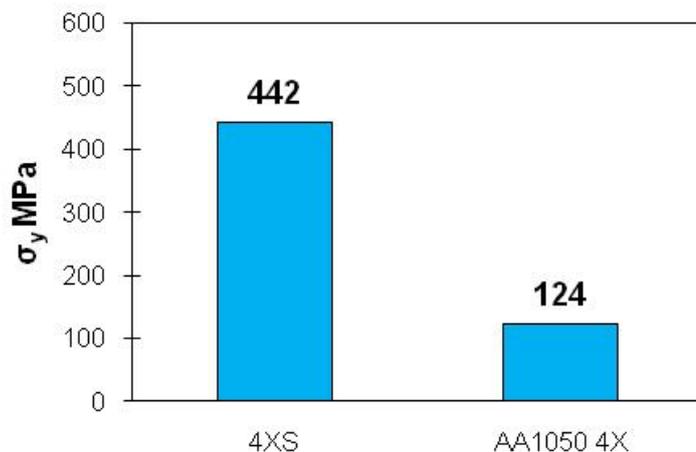


Figura 5.16 Tensão de escoamento para a liga Al-4%Cu 4XS e do Al comercial AA1050 4X.

Entretanto, endurecimento por solução sólida e por deformação não são independentes, pois a distorção elástica da matriz ao redor dos átomos de soluto interfere na resistência mecânica via dois mecanismos: (i) diretamente, bloqueando as discordâncias e impedindo o movimento destas através da interação soluto – discordância e, (ii) indiretamente, dificultando a aniquilação de discordâncias durante a deformação, o que resulta em aumento na densidade de discordâncias. Como a densidade de discordâncias em materiais processados por DPS é relativamente alta, o efeito (ii) deve ser dominante. Isso explica o fato de que a tensão de escoamento da liga Al-4%Cu é muito maior que a prevista apenas em base à concentração de soluto [101]. De fato, o endurecimento máximo possível por solução sólida, isto é, pelo mecanismo (i) é bastante pequeno. A Figura 5.17 relaciona a tensão de escoamento com a concentração de soluto para monocristais do sistema Al-Cu [105]. Pode-se observar que para uma concentração de 4% Cu (1.75 % at Cu) o endurecimento máximo é de apenas ≈ 27 MPa ($2,7 \text{ kg/mm}^2$), valor bastante inferior à diferença na tensão de escoamento das amostra Al-4%Cu 4XS e AA1050 4X. A conclusão é que o efeito dos átomos de Cu em solução se dá aumentando a subestrutura de deformação, e não consegue ser analisado

independentemente a esta. Mesmo que o fosse, sua contribuição seria bastante pequena.

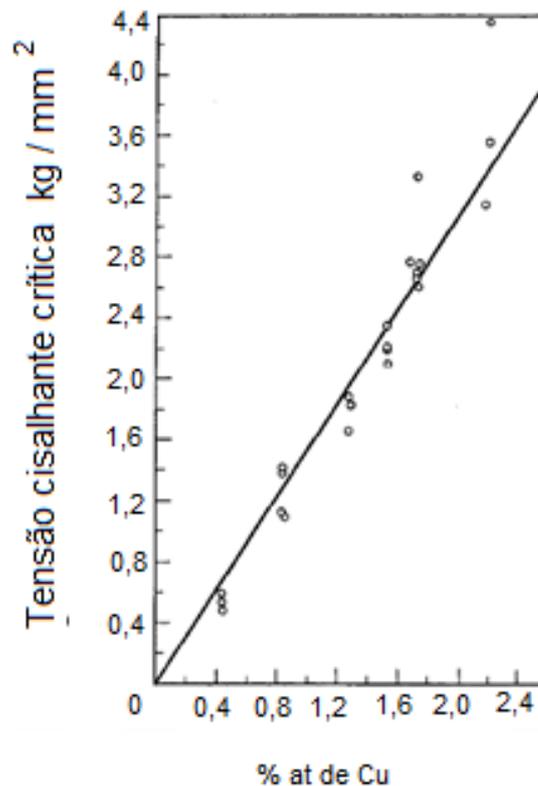


Figura 5.17 Tensão de escoamento versus concentração de soluto para o sistema Al-Cu.[105]

O endurecimento da amostra AA1050 4X atribuível a refino de grão pode ser estimado pela equação de Hall-Petch, com os parâmetros obtidos por Hasegawa e outros [98], ver Figura 5.12. Da literatura, o tamanho de grão para amostras de Al puro deformado por ECA quatro passes é de $\approx 1 \mu\text{m}$ [102], portanto:

$$\sigma_y = 11 + 115 \times 1^{-1/2} = 126 \text{ MPa}$$

Valor praticamente igual ao obtido experimentalmente (124 MPa, ver Figura 5.16).

Resta estimar a contribuição do endurecimento por precipitação na resistência mecânica final, analisando as amostras do Grupo S submetidas à TTPD. A Figura 5.18 compara a tensão de escoamento da liga Al-4%Cu deformada por quatro passes ECA, e em três condições: solução sólida, envelhecida a 100 °C e envelhecida a 170°C. Da Figura observa-se claramente que o efeito da precipitação é superado pelo amolecimento causado pelo ciclo térmico de envelhecimento, isto é, pela recuperação dinâmica. Note-se que a Figura 5.18 retoma a Figura 4.2.

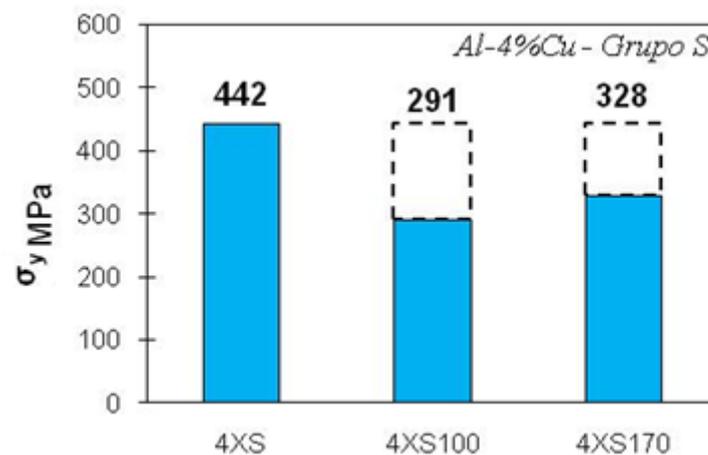


Figura 5.18 Tensão de escoamento para Al-4%Cu e Al AA1050, deformadas por ECA, solubilizadas, e solubilizadas e submetidas a envelhecimento após deformação.

Como mostrado na Figura 4.11, as amostras 4XS100 e 4XS170 apresentam precipitados não deformáveis finamente dispersos no interior dos grãos, portanto a contribuição dos precipitados no endurecimento pode ser estimada pela equação de Orowan simplificada [16]:

$$(\sigma_y)_p = \frac{Gb}{\lambda - 2r} \quad (5.10)$$

onde G é o módulo de cisalhamento da matriz, b o vetor de Burgers, λ o caminho livre médio, e r o tamanho das partículas.

Uma análise da participação individual de cada um dos mecanismos de endurecimento na resistência mecânica de ligas de Al tratáveis termicamente e submetidas à DPS pode ser esquematizada como segue:

$$\sigma = \text{Contornos internos} + \text{solução sólida} + \text{deformação} + \text{precipitação}$$

A Figura 5.19 apresenta a densidade de discordâncias medida por difração de raios-X versus número de passes ECA das amostras submetidas à TTPD. O método de Williamson-Hall mede a largura do pico a meia altura do mesmo, e a densidade de discordâncias que daí resulta provém das discordâncias móveis e daquelas associadas à subgrãos.

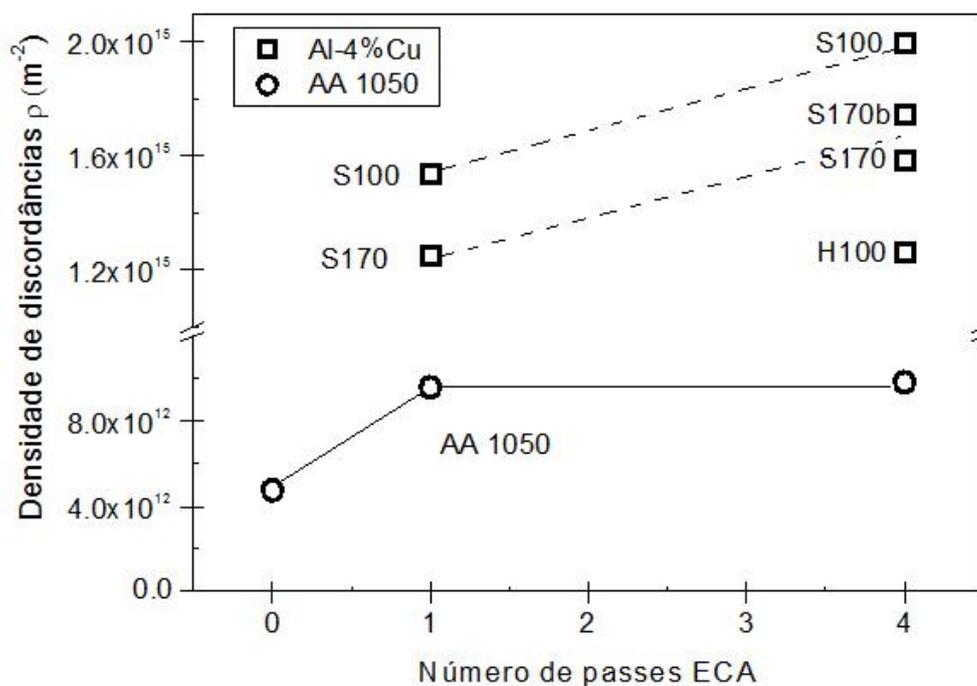


Figura 5.19 Gráfico da densidade de discordâncias de amostras de liga Al-4%Cu e de Al comercial AA1050, deformadas por ECA

Da Figura 5.19, observa-se que nas amostras Al-4%Cu submetidas à TTPD a densidade de discordância aumenta com o número de passes e que esta é ligeiramente maior para as amostras tratadas a 100°C do que a 170°C, mas é importante comentar que a densidade de discordâncias é semelhante em todas as condições. Como esperado a liga AA1050 apresenta densidade de discordâncias consideravelmente inferior à liga Al-4%Cu.

O aumento na tensão de escoamento resultante da interação entre discordâncias pode ser calculado da densidade total desses defeitos através da equação de Taylor, dada por:

$$(\sigma_y)_{TG,SS,D} = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (5.11)$$

onde, α é uma constante ($\alpha \approx 0,2$) [106], M é o fator de Taylor ($M = 3$ para materiais sem formação de textura), G é o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers ($G = 26$ GPa e $b = 0.286$ nm para o alumínio) e ρ a densidade de discordâncias. A Tabela 5.3 apresenta a contribuição dos vários mecanismos de endurecimento nas amostras Al-4%Cu do Grupo S deformadas por quatro passes ECA e submetidas a TTPD a 100 e 170°C e AA1050 deformada 4X.

Tabela 5.3 Contribuição dos vários mecanismos de endurecimento na tensão de escoamento da liga Al-4%Cu deformada por ECA 4 passes e submetida a TTPD.

Amostra	Contornos Internos (H-P) MPa	Solução Sólida MPa	Deformação (Taylor) MPa	Precipitação (Orowan) MPa	σ_y MPa	$(\sigma_y)_{exp}$ MPa	$\Delta\sigma_y$ MPa
4XS	173	27	NM	-	-	-	
4XS (100)	157	-	219	84	460	291	169
4XS (170)	159	-	202	106	467	328	139
AA1050 4X	83	-	15	-	98	123	25

NM – não medido

$K_y = 68 \text{ MPa} / \mu\text{m}^{1/2}$ e $\sigma_0 = 15$

Observa-se que o valor calculado é maior que o experimental e que a contribuição da deformação (Taylor) é alta. Como comentado, a densidade de discordâncias medida pelo método de Williamson-Hall provém das discordâncias móveis e daquelas associadas a subgrãos. Nos materiais deformados por DPS grande parte das discordâncias está neste segundo grupo e não participa do endurecimento via Taylor, portanto a grande diferença entre os valores experimentais e calculados pode ser subtraída desse mecanismo. Logo, a real contribuição da deformação é:

Amostra	Deformação (Taylor) MPa
4XS (100)	50
4XS (170)	63

Assim, pode se concluir que o refinamento dos grãos constitui o principal mecanismo de endurecimento para a liga Al-4%Cu deformada por ECA. A contribuição dos mecanismos de precipitação e refino de grão na resistência mecânica é de $\approx 1/3$ e $2/3$ respectivamente.

6 CONCLUSÕES

Homogeneidade de deformação

1. Medidas de dureza mostram que a deformação ECA é homogênea, especialmente nas amostras Grupo S.
2. Diferenças na homogeneidade de deformação são explicadas com base no conceito do “corner gap”.

Estabilidade térmica

A microestrutura deformada é pouco estável. Os mecanismos de recuperação iniciam entre 100 e 200°C e a recristalização a partir de 250°C

Deformação ECA e precipitação

1. Medidas de dureza mostram que a deformação ECA acelera sobremaneira a precipitação.
2. Cálculo teórico aproximado mostra que a deformação implica em um coeficiente de difusão aparente do soluto cerca de três ordens de grandeza maior que o coeficiente de difusão calculado a partir de dados da literatura
3. Observações metalográficas e medidas de fração volumétrica de precipitados mostram que a deformação ECA causa fratura de precipitados no Grupo de amostras H.

4. A fração volumétrica teórica dos precipitados é sempre maior do que a experimentalmente determinada, especialmente para as amostras do grupo S tratadas a 100°C

Deformação ECA e propriedades de tração

1. A resistência mecânica da liga Al-Cu e do Al comercialmente puro aumenta com o número de passes ECA. O melhor desempenho para a liga é um aumento de σ_y igual a 625%, e para o Al de 121%, valores alcançados após quatro passes em matriz com $\Phi = 120^\circ$.
2. O aumento de resistência mecânica é acompanhado de diminuição de ductilidade e de endurecimento por deformação.
3. Os tratamentos térmicos pós-deformação da liga causam recuperação estática da microestrutura e endurecimento por precipitação. O primeiro fenômeno predomina.
4. A melhor combinação de propriedades foi obtida pela amostra deformada por quatro passes e envelhecida a 100°C. O incremento de σ_y foi de 377% (230 MPa) e o alongamento total alcançou 12 %. O expoente de encruamento é o segundo melhor dentre todas as amostras, o que se reflete no alongamento uniforme igual a 7%.

Endurecimento por deformação – influência dos precipitados

1. A presença de precipitados Al_2Cu aumenta a taxa de endurecimento por deformação via diminuição da recuperação dinâmica. Isto é claramente mostrado pela inclinação das curvas de Kocks-Mecking

2. A densidade de discordâncias (ρ) medida pelo método de Williamson-Hall é coerente com material altamente deformado.

Mecanismos de endurecimento

1. A validade da equação da Hall-Petch é confirmada pela linearidade do respectivo gráfico. Como esperado, σ_0 e k_y são significativamente maiores do que os publicados para Al recozido.
2. Em materiais processados por DPS o refinamento dos grãos constitui o principal mecanismo de endurecimento.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Determinar quantitativamente a densidade de discordâncias e sua distribuição nas amostras Al-4%Cu e AA1050 por MET
2. Estudar a evolução da natureza dos contornos de grão utilizando a técnica de EBSD (*Electron Back Scatter Diffraction*).
3. Estudar mais cuidadosamente a fragmentação de precipitados. Deformar amostras após tratamento térmico de precipitação e observar o tamanho e disposição dos precipitados por MET.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 VALIEV, R.Z. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation. **JOM** v. 58 (4), p. 33-39, 2006.
2. BAY,B. et al. Evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip. **Acta Metallurgica at Materialia**, Vol 40, p. 205-219, 1992.
3. ZRNIK, J. DOBATKIN, S.V. MAMUZI, I. Processing of metals by severe plastic deformation (SPD) – structure and mechanical properties respond. **Metabk**, v. 47, p.211-216, 2008.
4. ZHILYAEV, A. P. LANGDON, T. G. Using high pressure torsion for metals processing: fundamentals and applications. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 893–979, 2008.
5. 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, p. 881-981, 2006.
6. WANG, W. M. MA, e. Strain hardening, strain rate sensitivity, and ductility of nanostructured metals. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, p. 46–52, 2004.
7. WANG,Y. MA, E. AND CHEN, M.W. Enhanced Tensile Ductility And Toughness In Nanostructured Cu. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 2395-2398, 2002.
8. MA, A. et al. Impact toughness of an ultrafine-grained Al–11mass%Si alloy processed by rotary-die equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 53, p. 211-220, 2005.
9. ASHBY, M.F. in: Strengthening Methods in Crystals, edited by A. Kelly and R.B. Nicholson, John Wiley, New York, 1971.

-
10. ESTRIN, Y. In: Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation, edited by A.S. Krausz and K. Krausz, Academic Press, Orlando, FL (1996), p. 69.
 11. HOCKAUF, K.M. MEYER, L.W. and KRUGER, L. Combining Equal-Channel Angular Extrusion (ECAE) and Heat Treatment for Achieving High Strength and Moderate Ductility in an Al-Cu Alloy. **Materials Science Forum**, v. 584-586, p. 685, 2008.
 12. CHENG, S. et. al. Optimizing the strength and ductility of fine structured 2024 Al alloy by nano-precipitation. **Acta Materialia**, v. 55, p. 5822-5832, 2007.
 13. MURAYAMA M., HORITA Z., AND HONO K. Microstructure of two-phase Al-1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing. **Acta materialia**, v. 49, p.21-29, 2001.
 14. HOLLOMON, J. H. Tensile deformation. Trans. AIME, v. 162, p. 268-290, 1945.
 15. KELLY, A. NICHOLSON, R. B. Precipitation Hardening. **Progress in Materials Science**, v. 10, p.151-391, 1963.
 16. COURTNEY, T. H. Strengthening of Crystalline Materials. In: Mechanical behavior of materials. Illinois, United State,. Waveland press, INC, 2005. p. 175-243.
 17. MEYER, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 427-556, 2006.
 18. CHEN, J. LU, L. LU, K. Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1913-1918, 2006.
 19. FISCHER, J. C. On the strength of solid solution alloys. **Acta Metallurgica**, v. 2, p. 9-10, 1954.
 20. FISCHER, J. C. Substitutional solution hardening. **Acta Metallurgica**, v. 11, p. 203-209, 1963.

-
21. EVANS, P. R. V. The effect of nitrogen on the yield strength of niobium. **Journal of the Less Common Metals**, v. 4, p. 78-91, 1962.
 22. ASM HANDBOOK, volume 2, Properties and selection: non ferrous alloys and special-purpose materials.
 23. CAHN J. W Nucleation on dislocations, **Acta Metallurgica**, v. 5, p 169 – 172, 1957.
 24. LMDM, Laboratório de Material Didático Multimídia. Executor: CETEC-MG. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=20&top=117>>. Acesso em: 13/01/2011.
 25. ASHBY, M. F. Results and consequences of a recalculation of the Frank-Read and the Orowan stress. **Acta Metallurgica**, v. 14, p. 679-681, 1966.
 26. SEVILLANO, J. G. VAN HOUTTE, P. AERNOUDT, E. Large strain work hardening and textures. **Progress in Materials Science**, v. 25, p. 69-134, 1980.
 27. KOCKS, U. F. MECKING, H. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case. **Progress in Materials Science**, v. 48, p. 171-273, 2003.
 28. CHENG, L. M. POOLE, W.J. EMBURY, J. D. LLOYD, D. J. The influence of precipitation on de work-hardening behavior of the aluminum alloys AA6111 and AA7030. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 2473-2481, 2003.
 29. CHU, D. MORRIS JR, J. W. The influence of microstructure on work hardening in aluminum. **Acta Materialia**, v. 44, p.2599-2610, 1996.
 30. ESTRIN, Y. MECKING, H. A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models. **Acta Materialia**, v. 32, p. 57-70, 1984.

-
31. FAZELI, F. POOLE, W. J. SINCLAIR, C. W. Modeling the effect of Al₃Sc precipitates on the yield stress and work hardening of an Al-Mg-Sc alloy. **Acta Materialia**, v.56, p. 1909-1918, 2008.
 32. ESMAEILI, S. et. al. The deformation behaviour of AA6111 as a function of temperature and precipitation state. **Materials Science and Engineering A**, v. 319–321, p. 461–465, 2001.
 33. ESTRIN, Y. et. al. A dislocation-based model for all hardening stages in large strain deformation. **Acta Materialia**, v. 46, p. 5509-5522, 1998.
 34. HUGHES, D.; A. HANSEN, N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. **Acta Materialia**, vol 45, p. 3871-3886, 1997.
 35. HANSEN, N.; JENSEN, D. J. Development of microstructure in fcc metals during cold work. **The Royal Society**, v. 357, p. 1447-1469, 1999.
 36. LIU, Q.; HANSEN, N. Macroscopic and microscopic subdivision of a cold-rolled single crystal of cubic orientation. **Proceedings of the Royal Society London A**, v. 454, p. 1-38, 1998.
 37. LIU, Q. JENSEN, D. J. HANSEN, N. Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium. **Acta Materialia**, v. 46, p. 5819-5838, 1998.
 38. TAYLOR, G. I. Plastic strain in metals. **The Journal of the Institute of Metals**, v. 62, p. 307 – 324, 1938.
 39. KUHLMANN-WILSDORF, D. Geometrically necessary, incidental and subgrain boundaries. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 25, p. 1557-1562, 1991.
 40. BAY, B.; HANSEN, N.; KUHLMANN-WILSDORF, D. Deformation structures in lightly rolled pure aluminium. **Materials Science Engineering: A**, v. 113, p. 385-397, 1989.

-
41. HUGHES, D. A. LIU, Q. CHRZAN, D. C. HANSEN, N. Scaling of microstructural parameters misorientation of deformation induced boundaries. **Acta Materialia**, vol 45, no 1, p. 105-112, 1997.
 42. VALIEV, R. Z. IVANISENCO, YU. V. RAUCH, E. F. BAUDELET, B. Structure and deformation behaviour of ARMCO iron subject to severe plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 44, p.4705-4712, 1996.
 43. KUHLMANN-WILSDORF, D. Theory of plastic deformation: - properties of low energy dislocation structure. **Materials Science Engineering A**, v. 113, p. 1-41, 1989.
 44. WANG, Y. B. et. al. The role of stacking faults and twin boundaries in grain refinement of a Cu–Zn alloy processed by high-pressure torsion. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 4959-4966, 2010.
 45. NAZAROV, A. A. ROMANO, A. E. VALIEV, R. Z. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 41, p. 1033-1040, 1993.
 46. LANGDON, T.G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering: A**, v.462, p.3-11,2007.
 47. VALIEV, R. Z. The new trends in fabrication of bulk nanostructured materials by SPD processing. **Journal of Materials Science**, v.42, p.1483-1490, 2007.
 48. RAAB, G. I. et. al. New schemes of ECAP process for producing nanostructure bulk metallic materials. 10th ESAFORM Conference in Material Forming,2007.
 49. IWAHASHI, Y. et al. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, p. 143-146, 1996.
 50. SEGAL, V. M. Materials processing by simple shear. **Materials Science Engineering: A**, v.197, p. 157-164, 1995.

-
51. GHOLINIA, A.; PRANGNELL, P. B.; MARKUSHEV, M. V. The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1115-1130, 2000.
 52. MENDES, A. A. A. et al. The Influence of ECAP Die Channel Geometry on Shear Strain and Deformation Uniformity. **Materials Science Forum**, v. 584-586, p. 145-150, 2008.
 53. IWAHASHI, Y. et al. The process of grain refinement in equal channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 46, p. 3317-3331, 1998.
 54. ZHU, Y. T.; LOWE, T. C. Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process. **Materials Science Engineering: A**, v. 291, p. 46-53, 2000.
 55. IWAHASHI, Y. et al. The process of grain refinement in equal channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 46, p. 3317-3331, 1998.
 56. SEMIATIN, S. L. DELO, D. P. SHELL, E. B. The effect of material properties and tooling design on deformation and fracture during equal channel angular extrusion. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1841-, 2000.
 57. XIA, K.; WU, X. Back pressure equal channel angular consolidation of pure Al particles. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 1225-1229, 2003.
 58. CHEN, Y.C. et al. The effect of extrusion temperature on the development of deformation microstructures in 5052 aluminium alloy processed by equal channel angular extrusion. **Acta materialia**, v. 51, p. 2005-2015, 2003.
 59. IWAHASHI, Y. et al. Microstructural characteristics of ultrafine-grained aluminum produced using equal-channel angular pressing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 2245-2252, 1998.

-
60. KAWASAKI, M. ZENJI, H. LANGDON, T. G. Microstructural evolution in high purity aluminum processed by ECAP. **Materials Science and Engineering A**, v.524, p. 143-150, 2009.
 61. IWAHASHI, Y. et. al. Factors influencing the equilibrium grain size in equal-channel angular pressing: role of Mg additions to aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 2503-2510, 1998.
 62. FERRANTE, M. A short summary of present knowledge and some experimental observation on the ductility of submicrocrystalline aluminum alloys. **Materials Science Forum**, v. 633-634, p. 179-196, 2010.
 63. HORITA, Z. et al. Improvement of mechanical properties for Al alloys using equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 288-292, 2001.
 64. MENDES FILHO, A. A. et. al. Implantes de Ti: efeitos da deformação ECA nas propriedades relevantes à aplicação. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMaT, Campos do Jordão-SP, 2010.
 65. VALIEV, R. Z. et al. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. **Journal of Materials Research**, v.17 , n. 1, p. 5-8, 2002.
 66. WANG, Y. M. MA, E. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1699-1709, 2004.
 67. KIM J. K. et al. Effect of aging treatment on heavily deformed microstructure for a 6061 aluminum alloy after equal channel angular pressing. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 901-907, 2001.
 68. VEDANI, M. et. al. Ultrafine grained alloys produced by severe plastic deformation issues on microstructural control and mechanical behaviour. **Metallurgical Science and Technology**, v. 22, p. 21-29, 2004.

-
69. ZHENG, L. J. et al. Structure and properties of ultrafine-grained Al-Zn-Mg-Cu and Al-Cu-Mg-Mn alloys fabricated by ECA pressing combined with thermal treatment. **Materials Characterization**, v. 49, p. 455-461, 2003.
 70. OHASHI, K. The aging characteristics of an Al-Ag alloy processed by equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 437, p. 240-247, 2006
 71. MURAYAMA M., HORITA Z., and HONO K. Microstructure of two-phase Al-1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 49, p.21-29, 2001.
 72. SAKUMA, T. Superplasticity in alloys. **Solid State and Materials Science**, v. 2, p. 296-299, 1997.
 73. LANGDON, T. G. A unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, p. 2437-2443, 1994.
 74. ISLAMGALIEV, R. K. et. al. Characteristics of superplasticity in an ultrafine-grained aluminum alloy processed by ECA pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 378, p. 27-34, 2004.
 75. XU, C. FURUKAWA, M. HORITA, Z. LANGDON, T. G. Severe plastic deformation as a processing tool for developing superplastic metals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 378, p. 27-34, 2004.
 76. FIGUEIREDO, R. B. LANGDON, T. G. Record Superplastic Ductility in a Magnesium Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, p. 37-40, 2008.
 77. KAWASAKI, M. et. al. Achieving superplastic properties in a Pb-Sn eutectic alloy processed by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Engineering**, v. 45, p. 155-160, 2011.
 78. AKAMATSU, H. et. al. Influence of rolling on the superplastic behavior of an Al-Mg-Sc alloy after ECAP. **Scripta Materialia**, v. 44, 759-764, 2001.

-
79. MENDES, A. A. et. al. The effect of equal channel angular pressing on the tensile properties and microstructure of two medical implant materials: ASTM F-138 austenitic steel and Grade 2 titanium. 15th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-15). **Journal of Physics: Conference Series** 240 012130,2010.
80. VALIEV, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. **Nature Materials**. V. 3, p. 511-516, 2004.
81. VALIO, G.; SORDI, V.L.; FERRANTE, M. Extrusão em canal angular da liga Pb-62%Sn: Influência do projeto da matriz no grau e força de deformação. Anais do CBECiMat 2010, em impressão, 2010
82. CHENG XU. et al. Developing a model for grain refinement in equal-channel angular pressing. **Materials Science Forum**, v. 503-504, p. 19-24, 2006.
83. KIM, H. S. SEO, M. H. HONG, S. I. On the die corner gap formation in equal channel angular pressing. **Materials Science Engineering A**, v. 291, p. 86 – 90, 2000.
84. SHANMUGASUNDARAM, T. MURTY, B. S. SUBRAMANYA, S. V. Development of ultrafine grained high strength Al–Cu alloy by cryorolling. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 2013–2017, 2006.
85. DU, Y et. al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation. **Materials Science and Engineering A**, v. 363, p. 140–151, 2003.
86. RAVI, C. WOLVERTON, C. AND OZOLINS. V. Predicting metastable phase boundaries in Al-Cu alloys from first-principles calculations of free energies: The role of atomic vibrations. **Europhysics Letters**, v.73 (5), p. 719-725, 2006.
87. HORNBOGEN, E. SKROTZKI, B. Mikro-und Nanoskopie der Werkstoffe, 3 Auflage, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009.

-
88. GREENWOOD, G. W. The Mechanism of phase transformation in crystalline solids, p.103. Institute of Metals, London, 1969.
 89. FANG, D.R. et al. Effect of equal channel angular pressing on tensile properties and fracture modes of casting Al–Cu alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 426, 305-313, 2006.
 90. XIAO-CHANG, X. et. al. Evolution of precipitates of Al-Cu alloy during equal-channel angular pressing at room temperature. **Transaction of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, p. 1047-1052, 2008.
 91. IWAHASHI, Y. et. al. Factors Influencing the Equilibrium Grain Size in Equal-Channel Angular Pressing: Role of Mg Additions to Aluminum. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, p. 2503-2510, 1998.
 92. MISHRA, A. et. al. Effect of Initial Grain Size, Die Angle and Pass Sequence on the Formation of Ultrafine Grain Structure in Cu by ECAP. **Materials Science Forum**, v. 503-504, p. 25-30, 2006.
 93. WOLF, D. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? **Acta Materialia**, v. 53, p. 1-40, 2005.
 94. HORNBOGEN, E. A systematic description of microstructure, Review. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 3737-3747, 1960.
 95. KIM, W. J. et. al. Optimization of strength and ductility of 2024 Al by equal channel angular pressing (ECAP) and post-ECAP aging. **Scripta Materialia**, v. 49, p. 333-338, 2003.
 96. EMBURY, J. D. Strengthening Methods in Crystals, ed. Kelly, A. and Nicholson, R. B. New York, 1971.
 97. VALIEV, R. et al. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation. **Scripta Materialia**, v. 63 , p. 949–952, 2010.

-
98. HASEGAWA, H. et. al. Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions. **Materials Science and Engineering A**, v.265, p. 188–196, 1999.
 99. HANSEN, N. The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminum at room temperature. **Acta Materialia**, v. 25, p. 863-869, 1977.
 100. LIAN, J. VALIEV, R. Z. BAUDELET, B. On the enhanced grain grown in ultrafine grained metals. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43, p. 4165-4170, 1995.
 101. CHIN, N. Q. GUBICZA, J. LANGDON T. G. Characteristics of face-centered cubic metals processed by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Science**, v. 42, p.1594–1605, 2007.
 102. EI-DANAF, E. A. Enhancement of mechanical properties and grain size refinement of commercial purity aluminum 1050 processed by ECAP. **Materials Science and Engineering A**, v. 458 , p. 226–234, 2007.
 103. MALLIKARJUNA, C. SHASHIDHARA, S. M. MALLIK, U. S. Evaluation of grain refinement and variation in mechanical properties of equal-channel angular pressed 2014 aluminum alloy. **Materials and Design**, v. 30, p. 1638–1642, 2009.
 104. VALIEV, R. Structure and mechanical properties of ultrafine grained metals. **Materials Science engineering A**, v. 234-236, p. 59-66, 1997.
 105. DEW-HUGHES, D. ROBERTSON, W. D. The mechanism of hardening in aged aluminum copper alloys. **Acta Metallurgica**, v. 8, p.156-167, 1960.
 106. KASNER, M. E. Taylor hardening in five-power-law creep of metals and Class M alloys. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1-9, 2004.