

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**TALITA GAMA DE SOUSA**

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA  
LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA POR ECAP**

**Rio de Janeiro**

**2018**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**TALITA GAMA DE SOUSA**

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA  
LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA POR ECAP**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor  
em Ciência dos Materiais.

Orientador: Luiz Paulo Mendonça Brandão

Rio de Janeiro  
2018

c2018

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 S725r	Sousa, Talita Gama de Resistência mecânica e condutividade elétrica da liga comercial CuCrZr processada por ECAP / Talita Gama de Sousa; orientada por Luiz Paulo Mendonça Brandão – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2018.  153p.: il.  Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.  1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Condutividade elétrica. 3. Resistência mecânica. I. Brandão, Luiz Paulo Mendonça. II. Instituto Militar de Engenharia. III. Título.
----------------	---

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**


**TALITA GAMA DE SOUSA**

**RESISTÊNCIA MECÂNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA  
LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA POR ECAP**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

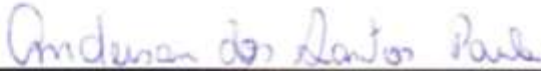
Orientador: Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.C.

Aprovada em 12 de julho 2018 pela seguinte Banca Examinadora:



---

Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão – D.C. do IME - Presidente



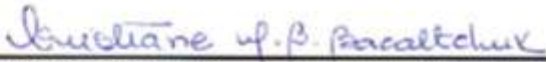
---

Prof. Anderson dos Santos Paula – D.C. do IME



---

Prof. Alaelson Vieira Gomes – D.C. do IME



---

Prof. Cristiane Maria Basto Bacaltchuk – Ph.D. do CEFET



---

Prof. Vitor Luiz Sordi – D.C. da UFSCar

Rio de Janeiro  
2018

*Aos meus pais, pelo amor e apoio ao longo de toda a  
minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que tenho e por tudo que sou.

Aos meus pais Gerson e Carmem, por todo amor, educação e por estarem ao meu lado em todas as horas.

Ao meu irmão Gabriel, por seu companheirismo.

Ao meu orientador e mentor professor Luiz Paulo, por todos os ensinamentos transmitidos, pela orientação segura desta tese e pela contribuição no desenvolvimento da minha formação profissional.

À professora Andersan dos Santos, por toda cooperação, atenção e ajuda consentida durante esta pesquisa.

Ao professor Vitor Sordi da UFSCAR, pela sua contribuição e disponibilidade na realização do processo de ECAP e ensaio de tração, assim como à assistência dos técnicos José Luiz e Leomar Scarpa e dos alunos Diogo Braga e Pedro Henrique.

Ao professor Herval Ramos da UENF, pela viabilidade e assessoria durante o procedimento de obtenção das medidas de resistividade elétrica.

À professora Maria Ismênia da EEL/USP, por possibilitar a utilização do forjamento rotativo, da mesma maneira, ao auxílio dos alunos Júlio César e Raísa Rodrigues durante o processo.

Ao professor Luiz Felipe Guimaraes, à professora Cristiane Bacaltchuk e ao técnico Hiron Akira, pela provisão na realização das medidas de dureza e microdureza Vickers.

Ao Rodrigo Félix e todos os funcionários da oficina mecânica do CBPF, pelo suporte em todas as horas requeridas.

Aos professores e funcionários do IME, pela colaboração em diversos momentos, especialmente aos professores Carlos Ferreira, Carlos Nelson Elias, Júlio Cesar Soares e Wagner Anacleto, aos técnicos Joel Fonseca, Anderson, Leonardo Francisco, Irani, Danilo Abílio.

Aos colegas do laboratório de DRX, Andrey, Angelo, Bruna, Eustáquio, Fábio, Larissa, Marcelly, Marina, Mônica, Nahrma, Ramóm, Renato, Rodolfo, Rogério, Saulo, Simone, Tatiane e aos colegas da pós-graduação, Andreza, Flávio, Heraldo, Rodrigo e Suzane, por toda ajuda, pela maneira impar que tornaram a minha pesquisa mais agradável e principalmente pela amizade.

Às companheiras e amigas especiais Camila Lopes, Camila Souza, Emília e Gêssica, por todos os momentos que passamos juntas e por me acolherem no momento que tanto precisei, igualmente à minha amiga e afilhada Juciane.

À todos meus amigos e minha família, que mesmo indiretamente, contribuíram muito para esta conquista.

Ao Instituto Militar de Engenharia, pela oportunidade oferecida e como respeitada instituição possibilitou galgar mais um degrau na minha formação.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitarem ao convite e por disporem de seu precioso tempo na avaliação desse trabalho.

Por fim, agradeço ao CNPq, por financiar esse trabalho.

“Reconheço que tudo provem de Ti e a Ti devolvo  
como oferta da minha gratidão”

AUTOR DESCONHECIDO



## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11	
LISTA DE TABELAS	16	
LISTA DE EQUAÇÕES	17	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	18	
LISTA DE SIGLAS	19	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>22</b>
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	OBJETIVO PRINCIPAL	23
1.1.2	OBJETIVOS SECUNDÁRIOS	24
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>25</b>
2.1	Condutividade elétrica	26
2.1.1	Condutividade elétrica pela teoria das partículas	28
2.1.2	Condutividade pela teoria quântica das ondas	30
2.1.3	Métodos de medição da condutividade elétrica	32
2.1.3.1	Método de 4 pontas	34
2.2	Resistência Mecânica	36
2.2.1	Aumento da resistência mecânica por solução sólida	37
2.2.2	Aumento da resistência mecânica por precipitação	39
2.2.3	Aumento da resistência mecânica por encruamento	41
2.2.3.1	Microestrutura resultante do encruamento	44
2.2.4	Aumento da resistência mecânica por refinamento de grão	46
2.2.4.1	Deformação plástica severa	49
2.3	Ligas de cobre de alta condutividade elétrica e resistência mecânica	55
2.3.1	Cobre-Nióbio	56
2.3.2	Cobre-Prata	57
2.3.3	Cobre-Niquel-Silício	58
2.3.4	Cobre-Berílio	60

2.3.5	Cobre-Cromo-Zircônio _____	62
2.4	Aplicações das ligas de alta condutividade elétrica e resistência mecânica _____	64
2.5	Estado da Arte _____	65
<b>3</b>	<b>Material e métodos _____</b>	<b>75</b>
3.1	Procedimento experimental _____	75
3.2	Material _____	77
3.3	Nomenclatura das amostras _____	77
3.4	Métodos _____	79
3.4.1	Tratamento Termomecânico _____	79
3.4.1.1	Solubilização _____	79
3.4.1.2	Extrusão em canal angular (ECAP) _____	81
3.4.1.3	Precipitação _____	83
3.4.1.4	Forjamento rotativo _____	85
3.4.2	Caracterização _____	86
3.4.2.1	Ensaio de dureza _____	87
3.4.2.2	Condutividade elétrica _____	89
3.4.2.3	Difração de raios X – DRX _____	91
3.4.2.4	Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD _____	93
3.4.2.5	Ensaio de tração _____	96
3.4.2.6	Análise microestrutural _____	98
3.4.2.7	Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC _____	99
<b>4</b>	<b>RESULTADOS _____</b>	<b>101</b>
4.1	Caracterização do tratamento térmico de solubilização _____	101
4.2	Caracterização do tratamento térmico de precipitação _____	103
4.3	Condutividade elétrica _____	107
4.4	Dureza _____	109
4.5	Ensaio de tração _____	111
4.6	Densidade de Discordâncias _____	113
4.7	Tamanho de Grão _____	114
4.8	Análise Metalográfica _____	117

<b>5</b>	<b>Discussão dos resultados</b>	<b>121</b>
5.1	Etapa das amostras CR-CS	122
5.2	Etapa das amostras CS-C3X	124
5.3	Etapa das amostras C3X-C10X	127
5.4	Etapa das amostras C10X-CP	130
5.5	Etapa das amostras CP-CF2,9	131
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>135</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>136</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>137</b>
<b>9</b>	<b>ANEXO</b>	<b>144</b>
9.1	Anexo 1 – Procedimento para a utilização do programa CMWP	145

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Condutividade elétrica à temperatura ambiente de vários materiais (adaptação de HUMMEL, 2011).....	26
FIG. 2.2	Estrutura de bandas do cobre (adaptação de HUMMEL, 2011). ....	27
FIG. 2.3	Esquema básico para medidas de resistividade elétrica .....	33
FIG. 2.4	Figura esquemática do arranjo do métodos de quatro pontas (GIROTTO e SANTOS, 2002). ....	35
FIG. 2.5	Gráfico da resistência à tração <i>versus</i> deformação para diferentes quantidades de Mg em cobre (adaptação de CALVILLO <i>et al.</i> , 2015). ....	38
FIG. 2.6	Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento a 720 K da liga CuNiSi após a sua solubilização e deformação plástica (adaptação de SUZUKI <i>et al.</i> , 2006).....	40
FIG. 2.7	Variação da resistividade elétrica durante o tratamento de envelhecimento a 720 K da liga CuNiSi após a sua solubilização e deformação (adaptação de SUZUKI <i>et al.</i> , 2006).....	41
FIG. 2.8	Curva tensão-deformação obtida por ensaio de tração de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI <i>et al.</i> , 2011). ....	42
FIG. 2.9	Variação da microdureza em relação ao número de passes do ECAR de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI <i>et al.</i> , 2011). ....	42
FIG. 2.10	Variação da condutividade elétrica em relação ao número de passes de ECAR de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI <i>et al.</i> , 2011). ....	44
FIG. 2.11	Subestruturas de deformação: (a) células, blocos de células, microbandas e DDWs (b) lamelas (adaptação de HUGUES e HANSEN, 1997). ....	46
FIG. 2.12	Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão do cobre puro (adaptação de TAKATA <i>et al.</i> , 2009). ....	47
FIG. 2.13	Variação da condutividade elétrica em função do tamanho de grão do cobre puro (adaptação de TAKATA <i>et al.</i> , 2009). ....	48
FIG. 2.14	Ilustração esquemática de um típico processo de ECAP (adaptação de FURUKAMA <i>et al.</i> , 2001).....	50
FIG. 2.15	As quatro rotas de processamento por ECAP (adaptação de FURUKAMA <i>et al.</i> , 2001).....	51

FIG. 2.16	Representação dos planos X, Y e Z (VALIEV; LANGDON, 2006). .....	52
FIG. 2.17	Planos de cisalhamento ativados nos planos X, Y e Z para cada passe nas rotas A, B <sub>A</sub> , B <sub>C</sub> e C (FURUKAMA <i>et al.</i> , 2001). .....	52
FIG. 2.18	Distorções observadas nos elementos cúbicos vistos nos planos X, Y e Z para rotas A, B <sub>A</sub> , B <sub>C</sub> e C. (VALIEV e LANGDON, 2006). .....	53
FIG. 2.19	Seção transversal da matriz do ECAP, ilustrando os ângulos entre os dois canais (COMPANHONI, 2012). .....	54
FIG. 2.20	Relação da condutividade elétrica e o limite de escoamento do cobre e suas principais ligas (adaptação de KUHN <i>et al.</i> , 2012). .....	55
FIG. 2.21	Diagrama de fase do sistema CuNb (adaptação de CHAKRABATI e LAUGHLIN, 1982). .....	56
FIG. 2.22	Diagrama de fase do sistema CuAg (adaptação de PREDEL, 1991). .....	57
FIG. 2.23	Variação da microdureza Vickers e IACS com a temperaturas de envelhecimento da liga C7025 deformada por HPT (adaptação de LEE <i>et al.</i> , 2014). .....	59
FIG. 2.24	Variação da microdureza Vickers e IACS com o tempo de envelhecimento da liga C7025 deformada por HPT (adaptação de LEE <i>et al.</i> , 2014). .....	59
FIG. 2.25	Detalhe do diagrama de fase da porção rica em Cu do sistema CuBe (adaptação de CRONE, 2000). .....	61
FIG. 2.26	Diagrama de fases do sistema CuZr completo (adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010). .....	62
FIG. 2.27	Diagrama de fases do sistema CuCr completo e a parte rica em Cu (adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010). .....	63
FIG. 2.28	Evolução da a) dureza, b) tamanho de grão e c) resistividade elétrica da liga CuZr durante o processo de deformação por HTP (adaptação de DOBATKIN <i>et al.</i> , 2014). .....	66
FIG. 2.29	A variação da resistividade elétrica a) em 2 GPa e b) 4 GPa e da microdureza c) 2 GPa e d) 4 GPa da liga CuZr durante o tratamento de envelhecimento para diferentes números de rotação de HPT (1: N=3, 2: N=5, 3: N=15, 4: amostra não deformada) (adaptação de DOBATKIN <i>et al.</i> , 2014). .....	67
FIG. 2.30	Valor da microdureza da liga de Cu-0,5%Cr (processada pelo ECAP e laminação) após o envelhecimento de: a) 1 hora e b) 450 °C (adaptação de WEI <i>et al.</i> , 2011). .....	68

FIG. 2.31	A condutividade elétrica da liga de Cu-0,5%Cr (processada por ECAP e laminação) após o envelhecimento de: a) 1 hora e b) 450 °C (adaptação de WEI <i>et al.</i> , 2011).....	68
FIG. 2.32	Curva de tensão-deformação de engenharia da liga Cu-0,5%Cr, submetida ao ECAP e laminação a frio: a) antes e b) depois do tratamento térmico de envelhecimento (adaptação de WEI <i>et al.</i> , 2011).....	69
FIG. 2.33	Balanco entre o limite de resistência à tração e condutividade elétrica das amostras de Cu-0,5%pCr após os tratamentos termomecânicos (SS = solução sólida; P = passes de ECAP e L = laminação) (adaptação de WEI <i>et al.</i> , 2011).....	69
FIG. 2.34	Efeito do processo termomecânico na micordureza da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU <i>et al.</i> , 2014). ....	70
FIG. 2.35	Efeito do processo termomecânico a)antes e b) depois do recozimento na curva tensão-deformação em tração da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU <i>et al.</i> , 2014)....	71
FIG. 2.36	Efeito do processo termomecânico na condutividade elétrica da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU <i>et al.</i> , 2014). ....	72
FIG. 2.37	Efeito do processo termomecânico na dureza e na condutividade elétrica da liga CuCrZr (adaptação de KULCZYK <i>et al.</i> , 2018).....	73
FIG. 2.38	Efeito do processo termomecânico nas propriedade mecânicas e elétricas da liga CuCrZr (adaptação de KULCZYK <i>et al.</i> , 2018).....	73
FIG. 3.1	Fluxograma das etapas experimentais realizadas. ....	76
FIG. 3.2	Figura esquemática das dimensões das amostras. ....	80
FIG. 3.3	Ilustração esquemática da seção transversal da matriz de ECAP utilizada.....	81
FIG. 3.4	Amostras obtidas após cada passe pelo ECAP.....	83
FIG. 3.5	Figura esquemática dos cortes realizados na amostra C10X. ....	84
FIG. 3.6	Figura esquemática do sentido longitudinal das amostras. ....	88
FIG. 3.7	Ilustração do suporte confeccionado para a realização das medidas de dureza Vickers das amostras semicilíndricas.....	88
FIG. 3.8	Figura esquemática do sentido transversal das amostras. ....	89
FIG. 3.9	Figura da sonda de 4 pontas utilizada nas medidas de resistividade elétrica. ....	89
FIG. 3.10	Esquema do circuito elétrico. ....	90
FIG. 3.11	Esquema geral do detector de EBSD . ....	94
FIG. 3.12	Corpo-de-prova para o ensaio de tração.....	97
FIG. 3.13	Esquema com as dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de tração.....	97

FIG. 3.14	Ciclo térmico realizado na análise de DSC da amostra C10X.....	100
FIG. 4.1	Difratograma da amostra recebida, CR.....	101
FIG. 4.2	Difratograma da amostra solubilizada, CS.....	102
FIG. 4.3	Curva de DSC da amostra C10X.....	104
FIG. 4.4	Gráficos (a) microdureza Vickers <i>versus</i> tempo e (b) condutividade elétrica <i>versus</i> tempo.....	106
FIG. 4.5	Gráfico condutividade elétrica <i>versus</i> amostras tratadas.....	108
FIG. 4.6	Gráfico dureza Vickers <i>versus</i> amostras tratadas termomecanicamente.....	110
FIG. 4.7	Curva tensão <i>versus</i> deformação de engenharia das amostras CS, C1X, C5X e C10X.....	111
FIG. 4.8	Mapas de grão das amostras (a) CR, (b) C1X, (c) C5X, (d) C10X, (e) CP e (f) CF3,2.....	114
FIG. 4.9	Gráfico tamanho médio de grão e distribuição <i>versus</i> amostras tratadas.....	116
FIG. 4.10	Micrografia da amostras CR no plano (a) transversal e (b) longitudinal.....	117
FIG. 4.11	Micrografia da amostra CS no plano a) transversal e b) longitudinal.....	118
FIG. 4.12	Micrografia da amostra C1X no plano a) transversal b) longitudinal.....	118
FIG. 4.13	Micrografia da amostra C2X no plano a) transversal e b) longitudinal.....	119
FIG. 4.14	Micrografia da amostra C5X no plano longitudinal.....	119
FIG. 4.15	Micrografia da amostra C10X no plano longitudinal.....	119
FIG. 5.1	Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CR e CS.....	122
FIG. 5.2	Gráfico tamanho de grão e $\rho$ em função das amostras CR e CS.....	123
FIG. 5.3	Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CS, C1X, C2X e C3X....	124
FIG. 5.4	Gráfico tamanho de grão e $\rho$ em função das amostras CS, C1X, C2X e C3X....	125
FIG. 5.5	Distribuição dos tamanhos de grão nas amostras CS, C1X, C2X e C3X.....	125
FIG. 5.6	Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras C3X até C10X.....	127
FIG. 5.7	Gráfico tamanho de grão e $\rho$ em função das amostras C3X até C10X.....	128
FIG. 5.8	Distribuição dos tamanhos de grão nas amostras CS, C1X, C2X e C3X.....	129
FIG. 5.9	Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras C10X e CP.....	130
FIG. 5.10	Gráfico tamanho de grão e $\rho$ em função das amostras C10X e CP.....	130
FIG. 5.11	Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CP até CF2,9.....	131
FIG. 5.12	Gráfico tamanho de grão e $\rho$ em função das amostras CP até CF2,9.....	132
FIG. 5.13	Gráfico dos valores de condutividade elétrica e dureza da amostra CP e de alguns resultados da literatura.....	133

FIG. 9.1	Página inicial do programa CMWP.....	146
FIG. 9.2	1° parte da página do programa CMWP. ....	147
FIG. 9.3	2° parte da página do programa CMWP. ....	148
FIG. 9.4	3° parte da página do programa CMWP. ....	149
FIG. 9.5	4° parte da página do programa CMWP. ....	151
FIG. 9.6	5° parte da página do programa CMWP. ....	151
FIG. 9.7	Resultado obtido pelo programa CMWP da amostra C7X. ....	152
FIG. 9.8	Gráfico do refinamento da amostra C7X. ....	153



## LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1	Composição química da liga comercial CuCrZr em % em peso.....	77
TAB. 3.2	As siglas para as amostras geradas durante o tratamento da liga CuCrZr. ....	78
TAB. 3.3	Parâmetros do processo de ECAP da liga CuCrZr.....	82
TAB. 3.4	Parâmetros do processo de forjamento rotativo da liga CuCrZr.....	86
TAB. 3.5	Características da sonda utilizada nas medidas de resistividade elétrica. ....	90
TAB. 3.6	Equações utilizadas para cada amostra gerada.....	91
TAB. 3.7	Condições instrumentais utilizadas no DRX.....	92
TAB. 3.8	Condições instrumentais utilizadas nas análises por EBSD.....	95
TAB. 3.9	Condições utilizadas no polimento eletrolítico.....	96
TAB. 3.10	Condições instrumentais utilizadas no DSC.....	100
TAB. 4.1	Resultados de dureza e condutividade elétrica antes e depois do tratamento de solubilização.....	103
TAB. 4.2	Resultados de dureza Vickers dos testes para a precipitação.....	105
TAB. 4.3	Resultados de condutividade elétrica dos testes para a precipitação.....	105
TAB. 4.4	Resultados de condutividade e resistividade elétrica das amostras tratadas.....	107
TAB. 4.5	Resultados de dureza Vickers das amostras tratadas.....	109
TAB. 4.6	Propriedades mecânicas das amostras CS, C1X, C5X e C10X.....	112
TAB. 4.7	Resultados de densidade de discordâncias das amostras tratadas.....	113
TAB. 4.8	Resultados de tamanho de grão das amostras tratadas.....	116
TAB. 5.1	Condições dos materiais citados na FIG. 5.13.....	133

## LISTA DE EQUAÇÕES

EQ. 2.1	.....	28
EQ. 2.2	.....	29
EQ. 2.3	.....	29
EQ. 2.4	.....	29
EQ. 2.5	.....	29
EQ. 2.6	.....	29
EQ. 2.7	.....	30
EQ. 2.8	.....	30
EQ. 2.9	.....	30
EQ. 2.10	.....	31
EQ. 2.11	.....	31
EQ. 2.12	.....	31
EQ. 2.13	.....	31
EQ. 2.14	.....	32
EQ. 2.15	.....	32
EQ. 2.16	.....	32
EQ. 2.17	.....	33
EQ. 2.18	.....	33
EQ. 2.19	.....	33
EQ. 2.20	.....	33
EQ. 2.21	.....	35
EQ. 2.22	.....	35
EQ. 2.23	.....	36
EQ. 2.24	.....	43
EQ. 2.25	.....	47
EQ. 2.26	.....	54
EQ. 3.1	.....	87
EQ. 5.1	.....	134
EQ. 9.1	.....	145

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

ddp	-	diferença de potencial
TF	-	trabalho a frio
HRB	-	dureza Rockwell B
HV	-	dureza Vickers
HB	-	dureza Brinell

### SÍMBOLOS

$E_f$	-	Energia de Fermi
$I$	-	Corrente elétrica
$J$	-	Densidade de corrente
$T$	-	Tesla
$V$	-	Tensão
$x$	-	Fração molar
$Zr$	-	Zircônio
$\rho_e$	-	Resistividade elétrica
$\rho$	-	Densidade de discordâncias
$\sigma$	-	Condutividade elétrica
%p	-	Porcentagem em peso
$\tau$	-	Tempo de relaxação
$\tau_c$	-	Tensão de cisalhamento

## LISTA DE SIGLAS

ARB	<i>Acumulative Roll-Bonding</i> (laminação acumulativa)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CB	<i>Cell Blocks</i> (blocos de células)
CEFET	Centro Federal de Educação Tecnológico
CMWP	<i>Convolutional Multiple Whole Profile</i>
DDW	<i>Dense Dislocation Walls</i> (paredes de altas densidades de discordâncias)
DRX	Difração de Raios X
DPS	Deformação Plástica Severa
ECAE	<i>Equal Channel Angular Extrusion</i> (extrusão em canal angular)
ECAP	<i>Equal Channel Angular Pressing</i> (pressão em canal angular)
ECAR	<i>Equal Channel Angular Rolling</i> (laminação em canal angular)
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
EBSD	<i>Electron Backscattering Diffraction</i> (difração de elétrons retroespalhados)
GNBs	<i>Geometrically Necessary Boundaries</i> (contornos geometricamente necessários)
HPT	<i>High-Pressure Torsion</i> (torção sob alta pressão)
IACS	<i>International Annealed Copper Standard</i> (padrão internacional do cobre recozido)
IME	Instituto Militar de Engenharia
MB	Microbandas
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i> (deformação plástica severa)
UFENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
UIB	Universidade das Ilhas Baleares
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

## RESUMO

As ligas Cu-0,65%p-Cr0,08%pZr exibem uma melhor relação entre as propriedades mecânica e elétrica do que a do cobre puro. Esta qualidade é proveniente da adição do baixo teor dos elementos de liga Cr e Zr no cobre. No entanto, para o uso em algumas aplicações avançadas, como por exemplo, bobinas de magnetos de alta potência, a liga CuCrZr ainda necessita melhorar a sua resistência mecânica preservando, ao mesmo tempo, a sua alta condutividade elétrica. Portanto, a proposta deste trabalho consiste em submeter a liga CuCrZr a uma série de tratamentos termomecânicos com o objetivo de aperfeiçoar ainda mais esta relação. Este tratamento envolveu a deformação plástica severa (DPS) via extrusão em canal angular (ECAP), seguido por um envelhecimento (tratamento de solubilização antes da deformação e envelhecimento após a deformação). A última etapa consistiu em submeter o material a um forjamento rotativo. O objetivo destas etapas processuais foi em obter uma microestrutura refinada e com precipitados finamente dispersos. A influência destes procedimentos nas propriedades mecânica e elétrica da liga foi acompanhada pelas medidas de dureza Vickers e de condutividade elétrica pela técnica de 4 pontas. Já a evolução microestrutural foi acompanhada por medidas de tamanho médio de grão, através da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e de valores de densidade de discordâncias pela difração de raios X (DRX). Ao final da realização de todo o tratamento termomecânico proposto a referida liga apresentou uma aumento na dureza de 96 HV/10 para 179 HV/10 e também aumento na condutividade elétrica de 82% para 87% IACS. A microestrutura resultante foi caracterizada por um tamanho médio de grão de 0,7  $\mu\text{m}$  e por uma densidade de discordância de  $10^{14}/\text{m}^2$ .

**Palavras-chave:** CuCrZr, condutividade elétrica, resistência mecânica, ECAP, EBSD, DRX.

## ABSTRACT

The Cu-0.65% p-Cr0.08% pZr alloys exhibit a better relationship between mechanical and electrical properties than pure copper. This quality comes from the addition of the low content of the Cr and Zr alloying elements in copper. However, for use in some advanced applications, such as high power magnet coils, the CuCrZr alloy still needs to improve its mechanical strength while preserving its high electrical conductivity. Therefore, the proposal of this work consists of subjecting the CuCrZr alloy to a series of thermomechanical treatments in order to further improve this relationship. This treatment involved severe plastic deformation (DPS) through equal channel angular pressing (ECAP), followed by aging (solubilization treatment before deformation and aging after deformation). The last step consisted in subjecting the material to a rotary forging. The purpose of these procedural steps was to obtain a refined microstructure with finely dispersed precipitates. The influence of these procedures on the mechanical and electrical properties of the alloy was accompanied by the measurements of Vickers hardness and electrical conductivity by the 4-point technique. The microstructural evolution was accompanied by measurements of medium grain size, using electron backscattered diffraction (EBSD) and X-ray diffraction (XRD) values. At the end of the proposed thermomechanical treatment, the alloy showed an increase in hardness from 96 HV/10 to 179 HV/10 and also an increase in electrical conductivity from 82% to 87%. The resulting microstructure was characterized by a mean grain size of 0.7  $\mu\text{m}$  and a discordance density of  $10^{14}/\text{m}^2$ .

**Keywords:** CuCrZr, electrical conductivity, mechanical resistance, ECAP, EBSD, XRD.

# 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento mundial e juntamente com ele, o avanço da tecnologia, a sociedade e a ciência vêm exigindo cada vez mais o desenvolvimento de materiais de alto desempenho. Tais materiais podem ser compreendidos como uma classe de novos materiais ou materiais tradicionais modificados, que contribuem para a inovação, melhoria em suas propriedades mecânicas e físicas e otimizações nos processos produtivos. Os resultados adquiridos conferem uma maior eficiência de custo, confiabilidade, aumento da funcionalidade, além da questão ambiental, que nos últimos tempos têm se mostrado de grande relevância. Geralmente, estes materiais são projetados para aplicações específicas, onde o desempenho de certas propriedades exige uma elevada eficiência.

Nesse cenário, podem-se destacar as ligas de cobre de alta resistência mecânica e elevada condutividade elétrica. Esse tipo de liga é considerado de alto desempenho, pois combina simultaneamente excelentes valores dessas duas propriedades, com o menor detrimento da outra. Sabe-se da imensa dificuldade para o desenvolvimento de materiais com essas características, uma vez que na tentativa de aumento da resistência mecânica dos ótimos condutores existentes, que geralmente são macios, ocorre a rápida degradação da condutividade elétrica.

Esses tipos de materiais possuem uma variedade de aplicações, dentre elas a produção de materiais para bobinas de magnetos de alta potência. O desenvolvimento de materiais para essa aplicação é limitado pelas características físicas dos seus condutores. Inicialmente, estes condutores devem possuir alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica. A alta resistência mecânica é necessária para que as bobinas que formam o núcleo do magneto resistam às elevadas tensões tangenciais produzidas pela força de Lorentz, proveniente do campo magnético. A condutividade elétrica elevada é importante para evitar um superaquecimento provocado pelo efeito Joule, este proveniente da passagem de altas correntes elétricas pelas bobinas do magneto, que inclusive, diminui seu desempenho mecânico durante seu uso.

Vários estudos já foram desenvolvidos com este objetivo e indicaram uma série de ligas, a base de cobre, com ótima relação entre as propriedades mecânica e elétrica. Entretanto, o desenvolvimento destas pesquisas esbarrou em obstáculos tais como: alto custo do processo e

da matéria-prima, como é o caso da liga CuNb, que apesar de apresentar estas excelentes características, têm como desvantagens a dificuldade na sua preparação e conseqüentemente, o alto custo para desenvolvê-las.

Sendo assim, a busca de materiais com esse desempenho e que podem ser obtidos de maneira simples, ainda continua sendo uma necessidade da atualidade. Por este motivo, o objetivo deste trabalho foi submeter a liga comercial CuCrZr a um processo termomecânico otimizado, para que ao final deste procedimento, a liga apresente alta resistência mecânica e elevada condutividade elétrica, onde o ineditismo consistiu na sequencia de etapas proposta para este tratamento. Além disso, constituiu-se parte importante desta tese, a tarefa de correlacionar alguns parâmetros do processo proposto com características microestruturais, e a influência desta nas propriedades mecânicas e elétricas da liga. Através dos resultados alcançados espera-se que esta pesquisa contribua e viabilize o desenvolvimento de novos materiais que possuam, simultaneamente, alta resistência mecânica e condutividade elétrica.

Para tanto, foi proposto aumentar a resistência mecânica, submetendo a liga a uma combinação de dois processos de deformação, intercalado por um tratamento térmico de precipitação, obtendo-se como resultado uma microestrutura com grãos finos com precipitados finamente dispersos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Este estudo teve como objetivo principal aumentar a resistência mecânica da liga comercial CuCrZr, preservando o máximo possível a sua alta condutividade elétrica. Em virtude disso, o material foi submetido a um tratamento termomecânico que consistiu nas seguintes etapas: um tratamento térmico inicial de solubilização, seguido pelo processo de deformação plástica severa via ECAP até 10 passes, um posterior tratamento de precipitação e, por fim, ao procedimento de forjamento rotativo até obtenção de um fio de aproximadamente 3 mm. Dessa forma, pretendeu-se aumentar a resistência mecânica através



da obtenção de uma microestrutura encruada reforçada por grãos finos e precipitados finamente dispersos.

### 1.1.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

A partir da realização do tratamento termomecânico realizado na liga comercial CuCrZr, objetivou-se também:

- Acompanhar o desempenho da condutividade elétrica e resistência mecânica durante todas as etapas do processo termomecânico;
- Avaliar a correlação entre o processo e a evolução de algumas características microestruturais da liga, tais como: densidade de discordâncias, tamanho de grão e a sua distribuição;
- Estudar a influência da evolução das características microestruturais no desempenho da condutividade elétrica e da resistência mecânica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como mencionado na introdução, muitas vezes, em determinadas aplicações, é necessário utilizar materiais que tenham, simultaneamente, alta condutividade elétrica e elevada resistência mecânica. No entanto, os metais puros com alta condutividade elétrica, como a prata (Ag), cobre (Cu) e alumínio (Al), são muito macios.

Dentro da engenharia dos materiais o aumento da resistência mecânica dos metais pode ser realizado por diversos mecanismos. A maioria deles consiste basicamente em impedir o movimento das discordâncias. Outro mecanismo, menos prático, seria a remoção de todas as discordâncias e suas fontes no metal (KITTEL, 1976). Segundo KELLY e MACMILLAN (1986), a tensão para mover uma discordância, na maioria dos materiais, é significativamente menor do que a necessária para nucleá-la homoganeamente, portanto, outra maneira de aumentar o reforço dos metais, seria forçar a nucleação homogênea de novas discordâncias na rede.

Como pode ser visto, aumentar a resistência mecânica dos metais macios de alta condutividade elétrica não seria um problema, uma vez que os mecanismos para isso já são bem estabelecidos e fundamentados. Entretanto, esses métodos geralmente causam, como consequência, uma degradação significativa na condutividade elétrica.

Os mecanismos de endurecimento geram necessariamente inúmeras imperfeições (vacâncias, discordâncias e outros) na estrutura cristalina. Quando uma diferença de potencial é aplicada, o fluxo de elétrons, na direção do potencial, pode decrescer devido à presença dessas imperfeições, consideradas como centros espalhadores. Quanto maior quantidade dos centros espalhadores maior é a resistividade elétrica.

Várias pesquisas ainda são destinadas ao desenvolvimento de materiais de alto desempenho que combinem simultaneamente a maximização dessas duas propriedades. A presente tese também tem esse objetivo e para isso, irá apresentar uma revisão bibliográfica que forneça informações necessárias e atuais para a compreensão e justificativa dos procedimentos realizados.

Sendo assim, inicialmente, essa revisão dedicou-se aos conceitos e fundamentos da condutividade elétrica. Na segunda parte são apresentados os diferentes mecanismos para o aumento da resistência mecânica e como esses afetam na condutividade.

A seção subsequente é destinada a uma revisão das principais aplicações para esses materiais com alta condutividade elétrica e resistência mecânica, destacando a produção de bobinas de magnetos de alta potência, aplicação alvo deste estudo.

As últimas seções são dedicadas à abordagem dos principais materiais usados para o desenvolvimento dos magnetos, à apresentação do material de estudo, a liga CuCrZr, e ao estado da arte.

## 2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica,  $\sigma$ , é definida como a facilidade com que as cargas elétricas se movimentam de uma posição para outra. A mobilidade dessas partículas carregadas varia de um material para outro, fazendo com que a faixa de condutividade se estenda por mais de 25 ordens de grandeza dentre os diferentes tipos de materiais, conforme ilustrado na FIG. 2.1. Além disso, se for levado em consideração a condutividade dos supercondutores, esta diferença se estende até 40 ordens de grandeza (HUMMEL, 2011).

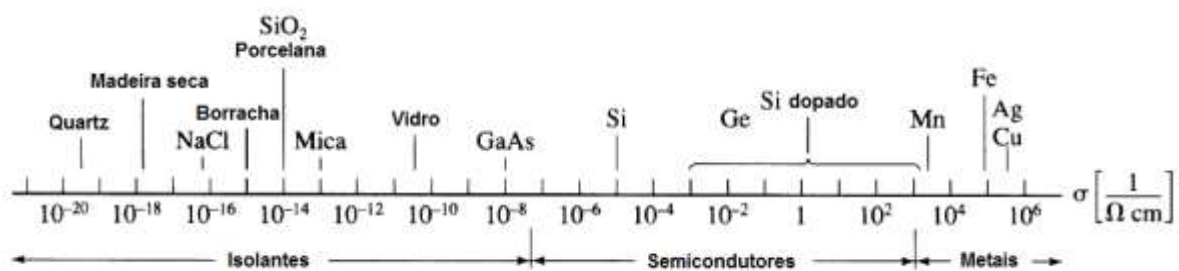


FIG. 2.1: Condutividade elétrica à temperatura ambiente de vários materiais (adaptação de HUMMEL, 2011).

Outra propriedade elétrica bem conhecida dos materiais é a resistividade elétrica,  $\rho_e$ . Ela é simplesmente o inverso da condutividade, podendo ser definida como a dificuldade do movimento das partículas carregadas responsáveis pela condução elétrica. Sendo assim, quanto menor for a resistividade elétrica, maior será a facilidade de locomoção das cargas elétricas e maior será a condutividade. Apesar da condutividade e a resistividade serem características antagônicas, elas especificam o mesmo tipo de natureza elétrica dos materiais.

Nos metais e ligas geralmente é aceitável que os responsáveis pela condutividade elétrica sejam os elétrons. Através da FIG. 2.1, é possível perceber que, dentre os materiais apresentados, os metais são os que apresentam os maiores valores de condutividade elétrica. Essa característica se deve, principalmente, a sua configuração eletrônica, que permite assim a formação de uma estrutura de bandas de orbitais moleculares favoráveis a condutividade elétrica.

Para entender melhor essa concepção de como a estrutura eletrônica favorece a condutividade elétrica, será utilizado como exemplo o cobre, uma vez que esse é o metal base utilizado para o estudo desta tese. A ideia parte do princípio que cada átomo de cobre apresenta na sua distribuição eletrônica, um único elétron no orbital 4s, sendo esse orbital capaz de acomodar até 2 elétrons. Os  $N$  orbitais atômicos 4s do sólido metálico de cobre, formam  $N$  orbitais moleculares com energias muito próximas, que por sua vez, formam uma banda contínua 4s. Como o orbital 4s possui somente 1 elétron, a banda 4s formada é semi-preenchida. Por não estar completamente ocupada, essa banda 4s é formada por níveis, vazios e preenchidos, muito próximos. A FIG. 2.2 mostra uma estrutura de banda calculada do cobre, onde é possível notar essa afirmação.

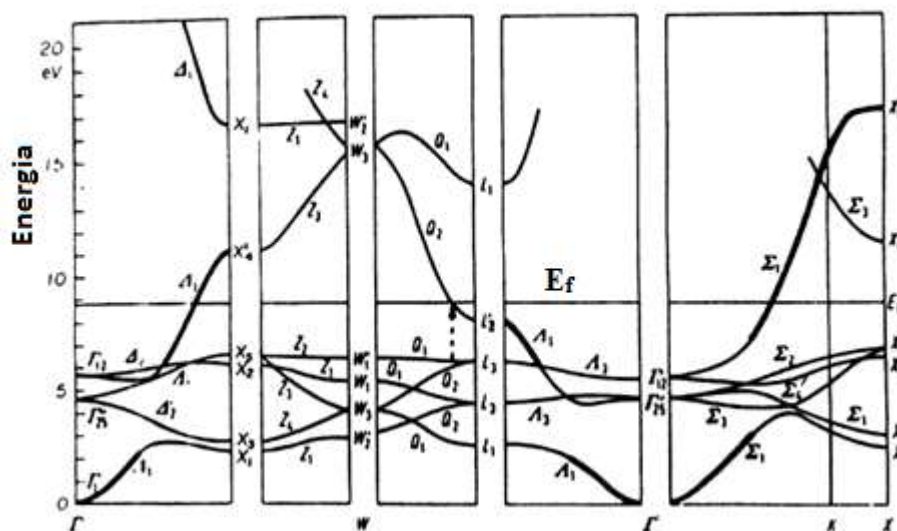


FIG. 2.2: Estrutura de bandas do cobre (adaptação de HUMMEL, 2011).

Portanto, para que um elétron de valência se torne livre e participe da condução elétrica, ele precisa ser excitado para o nível vazio, que se encontra acima da energia de Fermi,  $E_f$  (energia correspondente ao nível ocupado de maior energia). Como os níveis, o preenchido e o vazio, do cobre se encontram adjacente, pouca energia é necessária para promover os

elétrons próximos da  $E_f$  para os níveis vazios de menor energia. Essa facilidade de gerar elétrons livres resulta assim numa maior mobilidade/condução de elétrons dos metais. Geralmente no cobre metálico, pelo fato da temperatura do sistema ser sempre superior à temperatura do zero absoluto, sempre haverá alguns elétrons ocupando níveis superiores ao nível de Fermi, como pode ser observado na FIG. 2.2. Além disso, a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente pra excitar grandes números de elétrons para dentro do nível de condução.

Os valores de condutividade e a resistividade elétrica nos metais podem ser determinados teoricamente ou calculados experimentalmente por vários métodos. Deste modo, nas próximas subseções são mostradas duas maneiras de se calcular teoricamente a condutividade elétrica e posteriormente são apresentados os métodos experimentais para suas medidas.

### 2.1.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELA TEORIA DAS PARTÍCULAS

Conforme já foi relatado anteriormente, as partículas responsáveis pela condução elétrica nos metais são os elétrons. Como se sabe, os elétrons apresentam propriedades dualísticas, ele se comporta tanto como onda quanto como partícula, o que permite também descrever a condutividade elétrica por esses dois tipos de comportamentos.

Desta forma, ao utilizar o modelo dos elétrons como partículas, a condutividade/resistividade de um metal pode ser explicada por meio das colisões dos elétrons livres com os átomos da rede cristalina e com as suas imperfeições (por exemplos, vacâncias, impurezas, discordâncias, contornos e outros). Para calcular a resistividade de um metal a partir desse princípio, considera-se primeiramente o número de elétrons por volume,  $N_a$ , como mostrado na EQ. 2.1 (HUMMEL, 2011).

$$N_a = \frac{N_0 \delta}{M}, \quad \text{EQ. 2.1}$$

onde  $N_0$  é a constante de Avogrado,  $\delta$  a densidade do metal e  $M$  a massa atômica. Na presença de um campo elétrico, os elétrons livres são acelerados por uma força,  $e\mathcal{E}$ . Associando com a lei de Newton,  $F = ma$ , a força elétrica pode ser representada da seguinte forma:

$$e\mathcal{E} = m \frac{dv}{dt}, \quad \text{EQ. 2.2}$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $m$  é a sua massa. Essa definição de força seria apropriada cogitando-se um espaço vazio, entretanto, dentro de um metal deve-se considerar um “incremento” conhecido como força de arraste ou de deriva (*drift force*). Assim, a representação mais adequada da EQ. 2.2 é:

$$m \frac{dv}{dt} + \gamma v_d = e\mathcal{E}, \quad \text{EQ. 2.3}$$

onde  $\gamma$  é uma constante e  $v_d$  é a velocidade de deriva.

Através das devidas derivações, algumas considerações e rearranjos da EQ. 2.3, torna-se possível estabelecer um termo denominado como tempo de relaxação,  $\tau$ , que pode ser definido como o tempo médio entre duas colisões consecutivas. Assim, o tempo de relaxação é expresso pela EQ. 2.4:

$$\tau = \frac{mv_d}{e\mathcal{E}}. \quad \text{EQ. 2.4}$$

Pela Lei de Ohm é possível determinar a densidade de corrente,  $J$ , como:

$$J = N_f v_f e = \sigma \mathcal{E}, \quad \text{EQ. 2.5}$$

onde o subscrito  $f$  refere-se aos elétrons livres.

Combinando a EQ. 2.5 e a expressão do tempo de relaxação, EQ. 2.4, é possível encontrar a equação final da condutividade elétrica pela teoria das partículas:

$$\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}. \quad \text{EQ. 2.6}$$

Ao observar a equação da condutividade pode-se perceber que  $\sigma$  é proporcional ao número de elétrons livres e ao tempo de relaxação, que por sua vez está relacionado diretamente com o livre caminho médio. Através desse termo, é possível entender como o modelo de partículas explica também o aumento da resistência/resistividade com o aumento da temperatura. É fácil de compreender que a energia térmica aumenta as oscilações das posições de equilíbrio dos átomos da rede, e assim, aumenta a probabilidade de colisões com

os elétrons livres, diminuindo o livre caminho médio e o tempo de relaxação (HUMMEL, 2011).

### 2.1.2 CONDUTIVIDADE PELA TEORIA QUÂNTICA DAS ONDAS

O cálculo da condutividade elétrica pelo modelo de onda, parte dos princípios já estabelecidos da mecânica quântica e dos fundamentos de Schrödinger (HOLLAUER, 2008). Além disso, considerou-se, inicialmente, que os elétrons responsáveis pela condução são aqueles que têm a energia de Fermi (ou a velocidade de Fermi).

O cálculo da condutividade pela mecânica quântica, assim como o modelo clássico, inicia suas considerações a partir da Lei de Ohm, já definida na EQ. 2.5. Entretanto, será considerado a velocidade de Fermi,  $v_F$ , e o número de elétrons que participam da condução  $N'$ . A EQ. 2.7 representa a densidade de corrente modificada,

$$J = v_F e N'. \quad \text{EQ. 2.7}$$

O fator  $N'$  pode ser definido como:

$$N' = N(E_F) \Delta E \quad \text{EQ. 2.8}$$

onde  $N$  é o número de elétrons livres,  $E_F$  é a energia de Fermi e  $\Delta E$  é a energia necessária para os elétrons irem para o nível de condução.

No estado fundamental de um sistema com  $N$  elétrons livres, os orbitais ocupados podem ser representados por pontos no interior de uma esfera em um espaço qualquer, chamado especificamente aqui de espaço  $k$ . A energia na superfície da esfera é a energia de Fermi. Sendo assim, os vetores de onda na superfície da esfera ou superfície de Fermi possuem um módulo  $k_F$ , tal que a energia dos elétrons que possuem a energia de Fermi pode ser dada por (HUMMEL, 2011; KITTEL, 1976 ):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2, \quad \text{EQ. 2.9}$$

onde  $\hbar$  é a constante de Dirac e  $m$  a massa do elétron. O  $\Delta E$  da EQ. 2.8 pode ser obtido a partir da EQ. 2.9, onde se toma a sua primeira derivada e considera  $k_F = p/\hbar$  (onde  $p$  é definido como *momentum*). Substituindo o resultado dessa derivada na expressão da densidade de corrente, tem-se:

$$J = v_F^2 e N(E_F) \hbar \Delta k. \quad \text{EQ. 2.10}$$

Na presença de um campo elétrico constante, a esfera de Fermi é deslocada ( $\Delta k$ ) com uma velocidade uniforme, descrita como:

$$\Delta k = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \tau \quad \text{EQ. 2.11}$$

onde  $\tau$  representa o tempo de relaxação, já definido anteriormente. Introduzindo a expressão de  $\Delta k$  em  $J$ , obtem-se:

$$J = v_F^2 e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau \quad \text{EQ. 2.12}$$

Para a expressão final da condutividade elétrica pelo modelo quântico, uma consideração adicional deve ser feita. Até o momento considerou-se que todos os elétrons com a energia de Fermi contribuem para a condução, entretanto somente aqueles que estão na direção do campo elétrico é que estão contribuindo definitivamente para a condutividade, alguns outros elétrons encontram-se “descompensados” e não contribuem para a condução. Sendo assim, deve-se somar essa contribuição realizando a integração como segue:

$$\begin{aligned} J &= e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} (v_F \cos \theta)^2 \frac{d\theta}{\pi} \\ &= e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau \frac{v_F^2}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta d\theta \\ &= e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau \frac{v_F^2}{\pi} \left[ \frac{1}{4} \sin 2\theta + \frac{\theta}{2} \right]_{-\pi/2}^{+\pi/2}. \end{aligned} \quad \text{EQ. 2.13}$$



A partir de então, a densidade de corrente passa ser expressar como:

$$J = \frac{1}{2} e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau v_F^2. \quad \text{EQ. 2.14}$$

Desde o início do desenvolvimento desse modelo, admitiu-se um sistema representado por uma esfera, assim a sua contribuição deve ser levada em consideração. Dessa maneira reescrevendo a densidade de corrente, tem-se:

$$J = \frac{1}{3} e^2 N(E_F) \mathcal{E} \tau v_F^2. \quad \text{EQ. 2.15}$$

Admitindo-se que  $\sigma = J/\mathcal{E}$ , a condutividade finalmente é definida em:

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 v_F^2 \tau N(E_F) \quad \text{EQ. 2.16}$$

O modelo pela mecânica quântica revela que a condutividade elétrica depende da velocidade de Fermi,  $v_F$  e do tempo de relaxação,  $\tau$ . Além disso, fica claro que nem todos os elétrons livres são responsáveis pela condução.

### 2.1.3 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Até agora a condutividade/resistividade elétrica foi descrita de maneira teórica, entretanto, na prática experimental seus valores não são determinados utilizando as fórmulas apresentadas na seção anterior, embora o seu princípio seja o mesmo. Nesta subseção são citadas técnicas experimentais diretas para obtenção da condutividade elétrica dos materiais.

Atualmente, as medições de condutividade e resistividade elétrica podem ser realizadas por meio de vários métodos. Basicamente, a resistividade pode ser obtida monitorando a corrente elétrica que flui pelo material e a queda da tensão aplicada sobre amostra, em termos da FIG. 2.3.

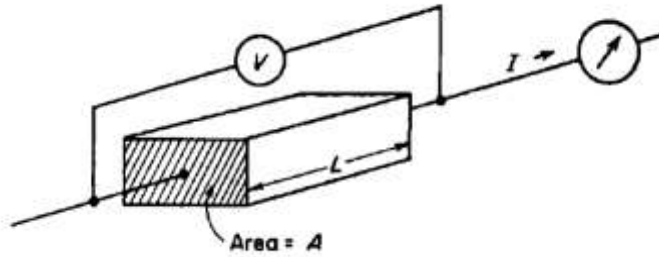


FIG. 2.3: Esquema básico para medidas de resistividade elétrica

Uma vez estabelecido esses valores, a resistividade  $\rho_e$  pode ser calculada pela EQ. 2.17:

$$\rho_e = \frac{R \times A}{l}, \quad \text{EQ. 2.17}$$

onde  $R$  é a resistência do material,  $l$  o comprimento, e  $A$  a área da seção reta perpendicular à direção da corrente. A resistência,  $R$ , é calculada a partir da Lei de Ohm, EQ. 2.18:

$$R = \frac{V}{I}, \quad \text{EQ. 2.18}$$

onde  $V$  é a diferença de potencial e  $I$  é a corrente aplicada no material. Combinando a EQ. 2.17 e a EQ. 2.18, a resistividade pode ser determinada pela seguinte fórmula:

$$\rho_e = \frac{VA}{il}. \quad \text{EQ. 2.19}$$

Como a condutividade,  $\sigma$ , é o inverso da resistividade, ela pode ser determinada pela EQ. 2.20:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_e}. \quad \text{EQ. 2.20}$$

As unidades da grandeza de resistência elétrica são  $kg \cdot m^2 / s \cdot C^2$ , que são representadas pelo símbolo  $\Omega$  (ohm). Com isso, a unidade da resistividade elétrica é  $\Omega \cdot m$  e a condutividade é o seu inverso,  $(\Omega \cdot m)^{-1}$ , ou ainda, mho/m e S/m (siemens/metro). Além disso, existe a unidade IACS (*International Annealed Copper Standard*), que representa a porcentagem relativa referente à condutividade elétrica do cobre recozido com 99% de pureza, estabelecido como padrão e 100% IACS. Este padrão de cobre possui na condutividade de  $58 \times 10^6$  S/m.

Fica implícito na definição da EQ. 2.20 que a medição da corrente e da tensão, juntamente com as dimensões precisas das amostras, é suficiente para determinar a condutividade elétrica. Isso é verdade apenas se o número de elétrons for suficientemente grande para que algumas variações do sistema sejam insignificantes, assim como considerando que a amostra seja uniforme e isotrópica. Enfim, particularidades do sistema e da amostra, abriram um vasto estudo sobre a estabilidade e uniformidade de métodos de medidas do campo de estudo de condutividade elétrica para os todos e diversos tipos de materiais sejam ele condutores, semicondutores e isolantes.

Alguns métodos são mais comuns do que outros e a escolha vai depender do valor da resistência do material em questão e da precisão desejada das medidas de condutividade. Na vasta possibilidade de métodos existentes, pode-se citar: o método de propagação de resistência, método do eletrômetro, método de pontes de impedância, método de descarga de capacitor, método de pulsos, método de alta frequência, método de corrente parasita e vários outros (GIROTTO e SANTOS, 2002).

Este trabalho irá limitar-se somente em detalhar o método de 4 pontas, método este usado nesta pesquisa para medir condutividade elétrica.

#### 2.1.3.1 MÉTODO DE 4 PONTAS

O método de quatro pontas é amplamente utilizado para determinar a resistividade elétrica dos metais. Este método é bastante antigo, datando a origem em 1915 e foi proposto inicialmente para medir a resistividade elétrica da terra por Frank Wenner (WENNER, 1915). Por esse motivo o métodos de 4 pontos também é conhecido como o método de Wenner e algumas vertentes nomeiam também como método de *Kelvin*. Todavia somente em 1954 que L. B. Valdes adaptou a técnica para medir a resistividade elétrica de semicondutores de Germânio para transistores (VALDES, 1954). Desde então, o métodos de 4 pontas é bastante consolidado e largamente utilizado para medidas de resistividades elétrica de condutores e principalmente de semi-condutores. Trata-se de um método simples, não-destrutivo e que pode ser aplicado rotineiramente, pois é possível obter resultados de maneira rápida e precisa.

A geometria utilizada nas medidas de resistividade por 4 pontas é ilustrada na FIG. 2.4. Observa-se que as 4 pontas da sonda, ou os quatros eletrodos, são disposto em linha e a

configuração usualmente adotada é utilizar os dois eletrodos externos como passagem de corrente elétrica, que por sua vez é gerada através da conexão em uma fonte ddp (diferença de potencial elétrico). Por fim, as pontas mais internas são usadas para medir a queda de tensão através da conexão em voltímetro.

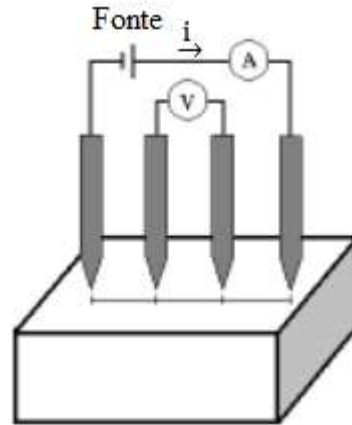


FIG. 2.4: Figura esquemática do arranjo do métodos de quatro pontas (GIROTTTO e SANTOS, 2002).

O arranjo mais simples da técnica é quando se tem a distância entre as quatro pontas iguais e a área de contato semi-infinita. Nesta configuração, a resistividade elétrica,  $\rho_e$ , será dada por (HUMMEL, 2011):

$$\rho_e = 2\pi s \frac{V}{I} \quad \text{EQ. 2.21}$$

onde  $s$  é o espaçamento entre as pontas,  $V$  é a tensão medida pelo voltímetro e  $I$  é a corrente aplicada. Caso as pontas tenham espaçamentos variados e a área de contato continue sendo semi-infinita, a equação para resistividade passará a ser (HUMMEL, 2011):

$$\rho_e = \frac{2\pi V}{I} \left( \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad \text{EQ. 2.22}$$

Entretanto, em muitos casos, a condição da geometria das amostras como semi-infinita não pode ser considerada, e sim a condição de finita. Nestes casos as equações EQ. 2.21 e EQ. 2.22 não são válidas e precisam ser corrigidas através de um fator de correção que levará em consideração o formato e as dimensões das amostras (GIROTTTO e SANTOS, 2002).

## 2.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Vários mecanismos para aumentar a resistência mecânica dos metais já estão bem fundamentados dentro da engenharia dos materiais. Grande parte das pesquisas científicas discute a melhoria da resistência mecânica dos materiais metálico através dos seguintes mecanismos: formação de solução sólida (MAKI *et al.*, 2013; CALVILLO *et al.*, 2015; DOBATEKIN *et al.*, 2015), encruamento (ZHU *et al.*, 2014; EDALATI *et al.*, 2012; HABIBI *et al.*, 2011), endurecimento por precipitação (SHANGINA *et al.*, 2014; ALTENBERGER *et al.*, 2015) e refinamento de grão (COBOS e CABRERA, 2013). Especificamente, o endurecimento por solução sólida sucede via adição de elementos de liga, o reforço devido ao encruamento e ao refinamento de grão ocorrem por processos de deformação e o endurecimento por precipitação dar-se através dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Dentro desse leque de opções, alguns são mais usuais e práticos do que outros, mas o princípio básico para o aumento da resistência da maioria destas técnicas está baseado na restrição ou impedimento no movimento das discordâncias.

Necessariamente esses mecanismos de endurecimento inserem imperfeições na rede cristalinas. Essas imperfeições constituem um fator importante no aumento da resistividade elétrica, uma vez que são consideradas como centro de espalhamento para os elétrons de condução nos metais. Cada evento de espalhamento faz com que um elétron perca energia cinética e mude a direção de seu movimento, manifestando assim como uma resistência elétrica.

De acordo com a regra empírica de Matthiesen, a resistividade elétrica surge por vários processos de dispersões independentes, que no final são aditivas como mostrada na EQ. 2.23 (HUMMEL, 2011):

$$\rho = \rho_f + \rho_{imp} + \rho_{def} = \rho_f + \rho_{res}, \quad \text{EQ. 2.23}$$

onde  $\rho_f$ , é resistividade induzida termicamente (fônons),  $\rho_{imp}$  é devida as impurezas e  $\rho_{def}$  devida aos defeitos (vacâncias, discordâncias e outros). A resistividade residual ( $\rho_{res}$ ) se resume na soma de  $\rho_{imp}$  e  $\rho_{def}$ .

Diante desse cenário, esta parte da revisão bibliográfica julgou apropriado discutir os métodos de aumento da resistência mecânica e como cada um desses mecanismos contribui

para o aumento da resistividade elétrica. Esta abordagem é apresentada nas próximas subseções.

### 2.2.1 AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR SOLUÇÃO SÓLIDA

O aumento da resistência mecânica via solução sólida é obtido quando átomos de soluto (elementos de liga) são adicionados, em solução, na rede cristalina de um metal dito como solvente. Essa adição, conseqüentemente restringe os movimentos das discordâncias durante o processo de deformação. Esse reforço resulta no aprisionamento das discordâncias pelos átomos de soluto. Há evidências que a solubilidade de um átomo de soluto será mais elevada nas vizinhanças de uma discordância do que em qualquer outra parte de uma rede cristalina (KELLY e MACMILLAN, 1986).

O resultado adquirido pelo endurecimento de solução sólida é o aumento tanto do limite de escoamento quanto do limite de resistência dos metais, entretanto, esse tipo de tratamento pode comprometer significativamente a sua ductilidade. O grau desse tipo de reforço depende largamente da diferença de tamanho atômico entre o elemento de soluto e o elemento da matriz, como também das concentrações desses solutos.

CALVILLO *et al.* (2015) estudaram o aumento da resistência mecânica de duas ligas de cobre-magnésio, CuMg, uma contendo 0,2%p e a outra 0,5%p de Mg. Apesar da pequena diferença na quantidade de Mg na matriz de cobre, os resultados dessa pesquisa mostraram um aumento da resistência mecânica bastantes significativo como pode ser visto na FIG. 2.5. Em seu artigo, CALVILLO *et al.* (2015) afirmaram que a adição de somente 1%p de Mg no Cu aumenta a resistência em 198 MPa.

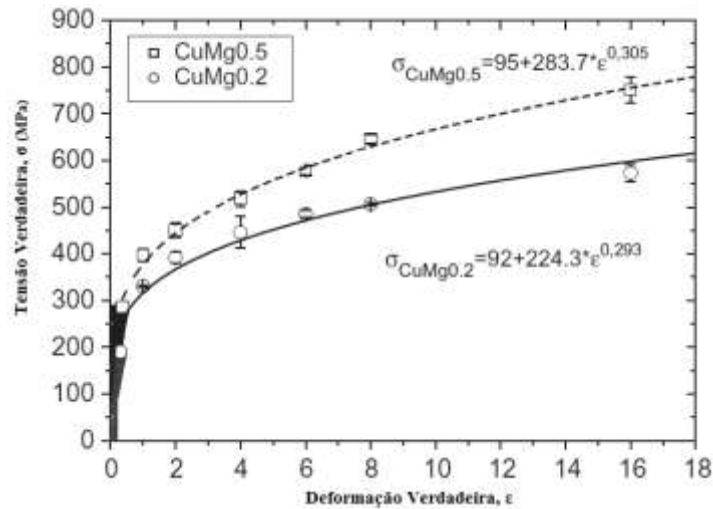


FIG. 2.5: Gráfico da resistência à tração *versus* deformação para diferentes quantidades de Mg em cobre (adaptação de CALVILLO *et al.*, 2015).

Apesar do mecanismo via solução sólida ser considerado relativamente simples, de baixo custo e apresentar resultados de endurecimento muito expressivo, é uma das, ou talvez a forma de endurecimento que mais afeta a degradação da condutividade elétrica. ZHU *et al.* (2014) trabalharam com as ligas de Cu-0,2%pMg e Cu-0,4%pMg e verificaram um decréscimo de 95% IACS para 84% IACS, respectivamente, da condutividade elétrica, mesmo apesar da pequena diferença do teor de magnésio adicionado no cobre.

Este aumento da resistividade pode ser atribuído a vários fatores. Em primeiro lugar, a diferença no tamanho atômico causa uma variação no parâmetro de rede, promovendo o espalhamento dos elétrons. O outro fator seria a diferença na valência entre os átomos de soluto e da matriz, sendo que esta introduz uma diferença de carga local que também aumenta a probabilidade de espalhamento. Em terceiro, os solutos que têm uma concentração de elétrons diferentes em comparação com o elemento da matriz, alteram a posição da energia de Fermi. Este, por sua vez, altera a densidade de elétrons livres, e assim a condutividade elétrica (HUMMEL, 2011).

## 2.2.2 AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR PRECIPITAÇÃO

Endurecimento por precipitação é um método muito versátil de aumento da resistência em várias ligas metálicas. O endurecimento por envelhecimento, como também é conhecido, consiste na formação de uma solução supersaturada obtido, através de um resfriamento de uma solução solubilizada em altas temperaturas. Em seguida essa solução resfriada é submetida a um tratamento térmico de envelhecimento, onde a solução é novamente aquecida numa temperatura suficiente para a precipitação de uma fase rica do soluto.

O reforço por precipitação está relacionado com a interação das discordâncias com os precipitados. Basicamente, o mecanismo envolvido nesse método é restringir o movimento das discordâncias pelas pequenas partículas da segunda fase e assim aumentar a resistência do metal sem afetar muito a matriz metálica. Pode-se considerar que os precipitados atuam de duas maneiras diferentes para retardar o deslocamento das discordâncias: as partículas podem ser tanto atravessadas ou então contornadas pelas discordâncias. Nos dois casos a tensão necessária para mover as discordâncias é muito mais elevada do que as necessárias para movimentar as discordâncias através da matriz livre de partículas. Em geral, a forma como as discordâncias irão interagir com os precipitados depende de vários fatores que incluem as dimensões, a forma, a resistência, a distribuição, a quantidade e a distância média das partículas de precipitados.

As ligas aumentam ainda mais sua resistência mecânica quando são produzidas pela combinação dos efeitos de endurecimento por precipitação e encruamento. Geralmente é de prática comum, que o processo de deformação plástica ocorra antes do tratamento térmico de envelhecimento. Essa sequência de etapas assegura uma precipitação mais dispersa e fina, uma vez que as partículas tendem a nuclear nas densas estruturas de discordâncias geradas na matriz previamente deformada (DIETER, 1981).

SUZUKI *et al.* (2006) investigaram o aumento da resistência da uma liga de CuNiSi pelo processo de endurecimento por precipitação. Neste trabalho, SUZUKI *et al.* (2006) submeteram as amostras inicialmente ao um tratamento de solubilização e depois ao processo de deformação via laminação a frio com redução de 50% da espessura, na segunda etapa eles acompanharam o progresso do endurecimento durante o tratamento de envelhecimento. Os resultados obtidos dessa pesquisa são demonstrados na FIG. 2.6.



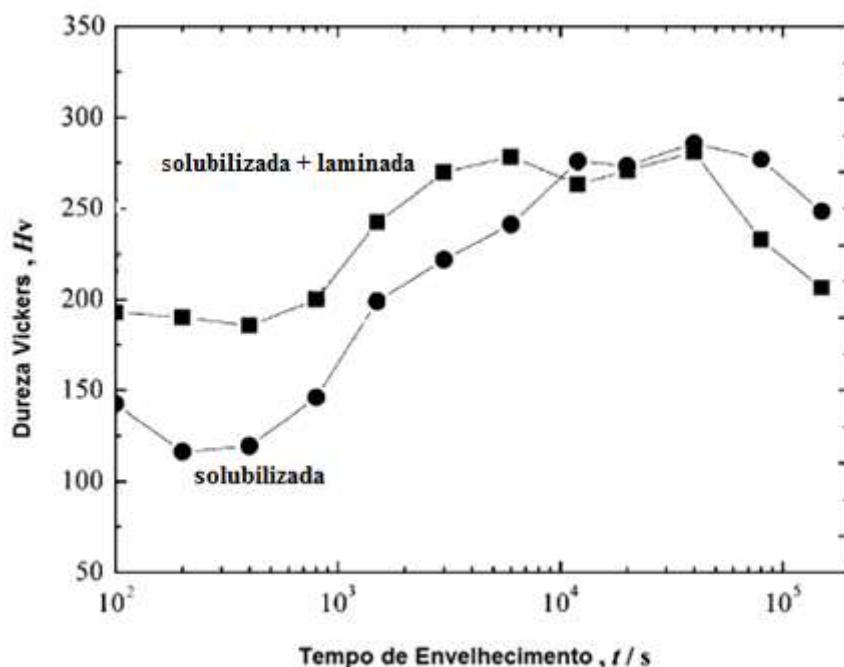


FIG. 2.6: Variação da dureza durante o tratamento de envelhecimento a 720 K da liga CuNiSi após a sua solubilização e deformação plástica (adaptação de SUZUKI *et al.*, 2006).

Os resultados levaram SUZUKI *et al.* (2006) a observarem que com passar do tempo de envelhecimento a dureza foi aumentando devido ao processo de precipitação. Além disso, perceberam que as amostras deformadas após a solubilização apresentaram uma dureza ainda maior, pois combinaram o efeito de endurecimento por encruamento.

Em relação à condutividade elétrica, os precipitados dispersos influenciam diretamente, onde esses são centros espalhadores para o fluxo de elétrons. Ao comparar a resistência elétrica de um metal puro e de um submetido ao tratamento de envelhecimento, esse último apresentará uma resistência elétrica maior. Entretanto com relação a uma solução sólida é consideravelmente menor.

Esse pequeno efeito das partículas de precipitados na resistividade elétrica dos metais pode ser mais bem entendido ao tentar comparar a distância entre as fases com o livre caminho médio de um elétron. Para a maioria dos metais na temperatura ambiente a distância entre as partículas de precipitados é muito maior que o livre caminho médio, assim seu efeito como centro espalhador é quase desprezível.

No trabalho de SUZUKI *et al.* (2006), também foi investigado o efeito da resistividade elétrica durante o tratamento térmico de envelhecimento. Conforme demonstrado na FIG. 2.7 os resultados demonstraram que a resistividade elétrica da liga CuNiSi vai decrescendo com

o aumento do tempo de envelhecimento, indicando assim uma diminuição na quantidade de elementos de liga dissolvidos na matriz, devido a precipitação. Isso demonstra que realmente o efeito da precipitação na resistividade é bem pequeno quando comparada com o efeito da solução sólida.

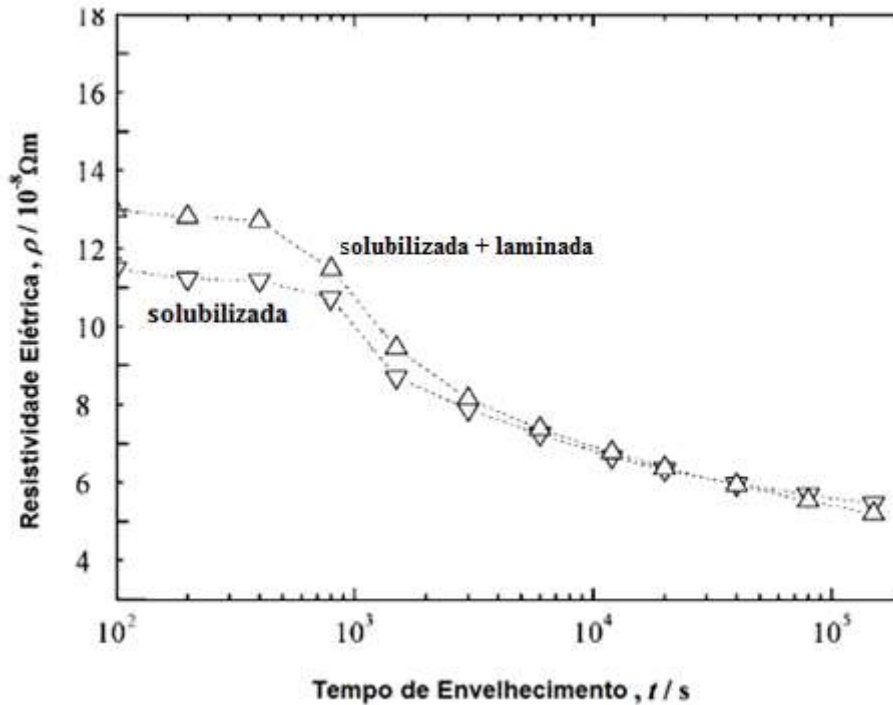


FIG. 2.7: Variação da resistividade elétrica durante o tratamento de envelhecimento a 720 K da liga CuNiSi após a sua solubilização e deformação (adaptação de SUZUKI *et al.*, 2006).

### 2.2.3 AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR ENCRUAMENTO

O encruamento é o fenômeno em que a resistência mecânica de um metal aumenta pelo progresso da deformação plástica, por esse motivo ele também é conhecido como endurecimento por deformação ou trabalho a frio. Durante esse processo, a resistência cresce devido ao mecanismo de aumento da densidade de discordâncias e suas interações durante a deformação plástica. Com esse aumento, conseqüentemente há uma grande dificuldade em movimentar uma dada discordância através de um plano de deslizamento atravessado por muitas outras discordâncias.

No estudo de HABIBI *et al.* (2011) é possível observar nitidamente como o processo de encruamento aumenta a resistência mecânica. Neste trabalho os pesquisadores submeteram o cobre comercialmente puro a um processo de deformação plástica severa através da laminação em canal angular, ECAR (*equal channel angular rolling*). Os resultados do aumento da resistência mecânica foram investigados pelos ensaios de tração e microdureza, apresentados nas figuras FIG. 2.8 e FIG. 2.9 respectivamente.

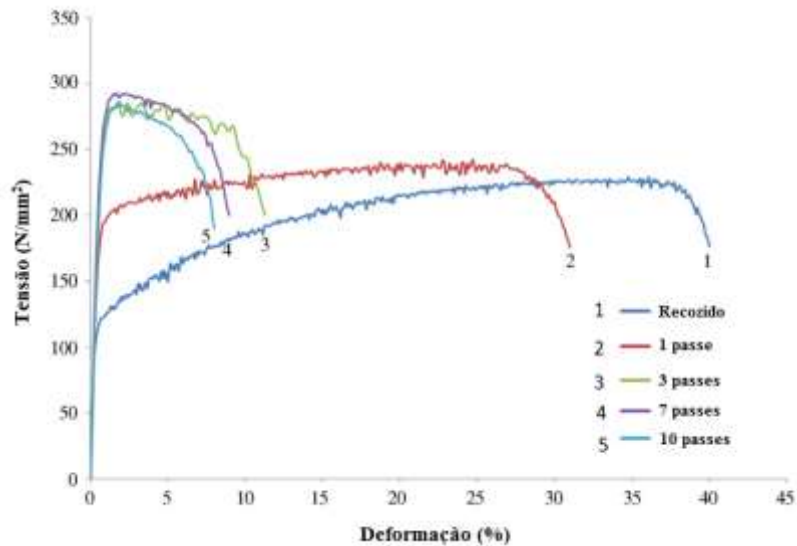


FIG. 2.8: Curva tensão-deformação obtida por ensaio de tração de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI *et al.*, 2011).

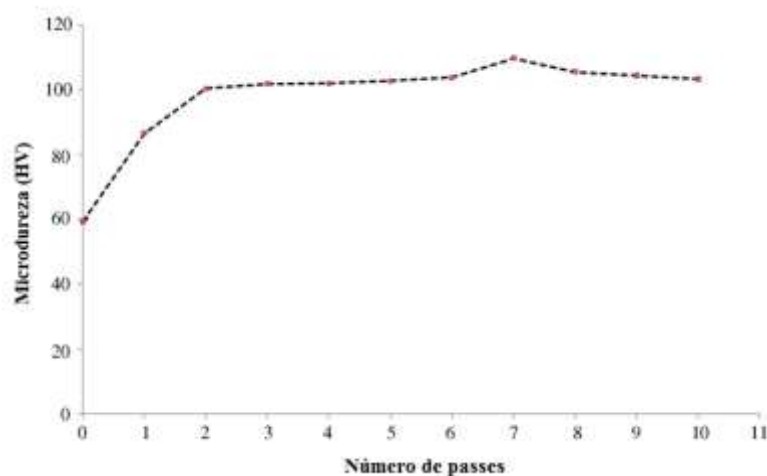


FIG. 2.9: Variação da microdureza em relação ao número de passes do ECAR de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI *et al.*, 2011).

De acordo com os resultados adquirido, HABIBI *et al.* (2011) verificaram um aumento acentuado tanto na dureza quanto no limite de escoamento nas primeiras etapas do processo de deformação, onde esse aumento foi atribuído ao acúmulo de discordâncias.

O aumento da resistência devido à concentração de discordância é tão evidente que existe uma relação direta entre a densidade de discordâncias,  $\rho$ , e a tensão cisalhante,  $\tau_c$ , que foi modelada por uma equação básica descrita através da EQ. 2.24 (MEYERS e CHAWLA, 2008):

$$\Delta\tau_c = \alpha G b \sqrt{\rho}, \quad \text{EQ. 2.24}$$

onde  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $b$  é o vetor de Burgers e  $\alpha$  é uma constante com valores entre 0,3 e 0,6.

Apesar do mecanismo de endurecimento por encruamento ser efetivo e aumentar significativamente o valor de limite de resistência do material, ele produz resultados de resistência mecânica longe do valor teórico. Dentre os motivos para isso, pode-se citar a existência do processo de recuperação dinâmica. Voltando a avaliar os resultados de HABIBI *et al.* (2011) (FIG. 2.8 e FIG. 2.9) é possível notar que em altas deformações (ou altos números de passes) o rendimento no aumento do limite resistência à tração e microdureza diminuem, sendo praticamente nulo. HABIBI *et al.* (2011) consideraram que tal fato deve ao processo de recuperação dinâmica.

Da mesma maneira que a adição dos solutos em solução sólida contribui para o aumento da resistividade elétrica, a densidade de discordâncias e os defeitos produzidos durante a deformação também colaboram para o decréscimo da condutividade elétrica. Embora os defeitos cristalinos sejam considerados centros espalhadores para os elétrons de condução, os seus efeitos são relativamente menores quando comparados com as partículas de soluto (ou impurezas) e aos fônons. BASINSKI e SAIMOTO (1967) estimaram que a resistividade elétrica por unidade de comprimento da linha de discordância pode ser da ordem de  $10^{-25}$   $\Omega.m$ . Sendo assim, para alcançar a metade da resistividade do cobre puro à temperatura ambiente ( $1,7 \times 10^{-8}$   $\Omega.m$ ) será necessária uma densidade de discordâncias de  $10^{17}$  discordâncias/ $m^2$ , quantidade muito grande, que dependendo do processo de deformação aplicado, será difícil de conseguir devido ao processo de recuperação dinâmica.

No trabalho, HABIBI *et al.* (2011), além de avaliarem as propriedade mecânicas do cobre deformado, eles também investigaram como a deformação influenciou na condutividade

elétrica. Foi verificado que os defeitos cristalinos contribuem pouco para o aumento da resistividade elétrica. Na FIG. 2.10 é possível acompanhar a evolução da condutividade elétrica em função da deformação.

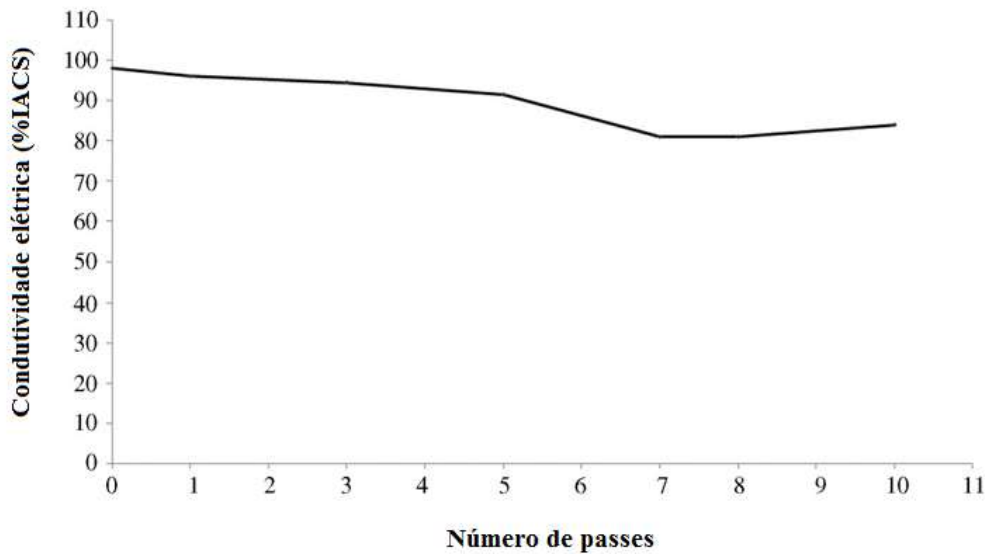


FIG. 2.10: Variação da condutividade elétrica em relação ao número de passes de ECAR de amostras de cobre comercialmente puro (adaptação de HABIBI *et al.*, 2011).

### 2.2.3.1 MICROESTRUTURA RESULTANTE DO ENCRUAMENTO

Como mencionado, o aumento da resistência mecânica pelo processo de deformação não é função somente da quantidade de discordâncias, mas também do tipo de seu arranjo. Assim como a resistência mecânica, a condutividade elétrica também vai ser afetada por essa estrutura de deformação formada durante o processo de encruamento.

A evolução microestrutural, ou seja, os arranjos e rearranjos das discordâncias durante a deformação é um efeito muito importante para o aumento da resistência mecânica. Essa importância reflete nas várias teorias existentes que explicam o processo de encruamento. Portanto, essa subseção é dedicada à descrição dessa evolução, para que assim, torne-se possível compreender melhor a contribuição da estrutura de deformação na resistência mecânica e na resistividade elétrica.

Inicialmente acredita-se que nos primeiros estágios do progresso da deformação plástica, ocorrem os processos de multiplicação de discordâncias e a formação de uma estrutura celular. A base dessas estruturas celulares é um rearranjo heterogêneo de discordâncias, onde regiões livres ou de baixa densidade de discordâncias são separadas por paredes com altas densidades de discordâncias. Estas paredes celulares são contornos classificados com IDBs (*Incidental Dislocation Boundaries*, traduzidos como contornos incidentais). Uma importante característica desses contornos que separam as células é a ausência de grandes variações em orientações. Isto ocorre porque essa estrutura inicial se forma apenas para abaixar a energia armazenada (HUGHES *et al.*, 2003).

As primeiras subestruturas a aparecerem são os blocos de células, conhecidas como CBs (*Cell Blocks*), que surgem quando o grão, devido à influência dos grãos vizinhos, se divide em regiões distintas formadas por grupos de células elementares. Em cada bloco opera um conjunto de sistemas diferentes de deslizamento. Com isso, estes blocos sofrem rotações diferentes durante a deformação. Estas diferenças na rotação geram contornos formados pelo acúmulo de discordâncias, chamados GNBs (*Geometrically Necessary Boundaries*, em português, contornos geometricamente necessários) (KESTENBACH, 2001). Estes contornos que separam os CBs possuem uma crescente diferença de orientação e arranjos de discordâncias relativamente complexos.

A partir da formação dos GNBs, começa o processo de fragmentação dos grãos com o progresso da deformação plástica. Estes GNBs, presentes entre os blocos celulares, incluem DDWs (*Dense Dislocation Walls*, em português, paredes de altas densidades de discordâncias) e/ou microbandas, (MBs), conforme mostrado na FIG. 2.11a (HUGHES e HANSEN, 1997).

Com o aumento da deformação plástica, aumenta-se também a rotação entre os blocos vizinhos, formando mais GNBs e diminuindo cada vez mais o tamanho médio dos blocos celulares (CBs). Em altas deformações, o resultado final são células de discordâncias mais achatadas, onde DDWs e microbandas (MBs) geram contornos lamelares, representados na FIG. 2.11b. Estas lamelas são geralmente orientadas em função da deformação macroscópica e os seus contornos são de alto ângulo ( $>15^\circ$ ), iguais aos contornos de grãos originais (KESTENBACH, 2001). Essa diminuição dos blocos de células (CBs) evoluem para uma série de heterogeneidades estruturais, como por exemplo, as bandas de deformação, as bandas e linhas de deslizamento, entre outros (HANSEN, 1992).

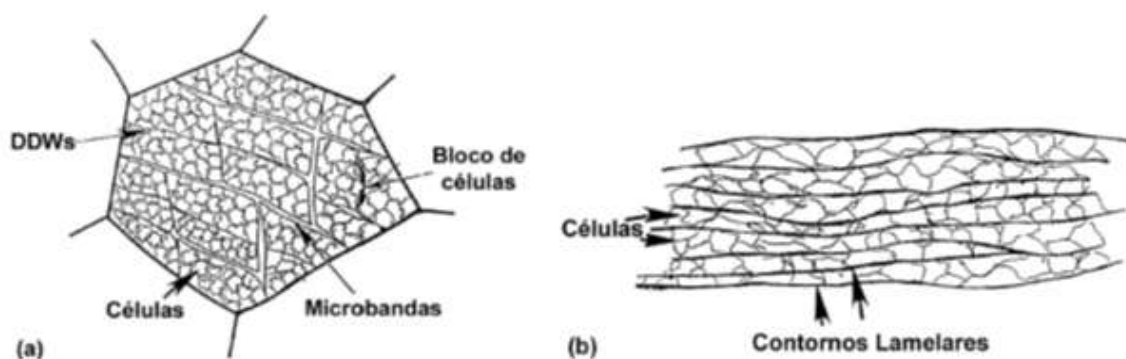


FIG. 2.11: Subestruturas de deformação: (a) células, blocos de células, microbandas e DDWs (b) lamelas (adaptação de HUGUES e HANSEN, 1997).

BAY *et al.* (1992) sugeriram que o desenvolvimento dos vários diferentes tipos de estruturas de deformação é função do número e da seleção de diferentes conjuntos de sistemas de deslizamento que operam simultaneamente em um mesmo grão para acomodar a deformação aplicada.

#### 2.2.4 AUMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA POR REFINAMENTO DE GRÃO

Desde muito tempo há um interesse considerável no tamanho de grão em um metal policristalino. Esse interesse surge principalmente pela grande influência que o tamanho de grão tem sobre a resistência mecânica do material. Sabe-se que quando uma microestrutura é composta por grãos finos, mais resistente ela é quando comparada a uma microestrutura de grãos grosseiros. Essa resistência mecânica se deve ao fato de uma maior área total de contornos de grão, que constituem em obstáculos ao movimento das discordâncias durante a deformação plástica. Sendo assim, conforme o diâmetro do grão vai sendo reduzido, mais os efeitos dos contornos vão sendo sentidos.

A explicação de como os contornos atuam como barreiras para o movimento das discordâncias concentra-se na ideia de que cada grão tem uma orientação diferente em relação aos seus vizinhos, assim a orientação cristalina muda abruptamente na passagem de um grão para o outro através do contorno de grão. Essa desorientação entre os contornos resulta numa descontinuidade dos planos de escorregamento e assim dificulta a travessia dessas discordâncias entre eles, o que ocasiona o seu empilhamento nos contornos. Dessa maneira é

fácil entender que contornos de alto ângulo são mais eficazes como barreiras das discordâncias do que os contornos de baixo ângulo.

TAKATA *et al.* (2009) estudaram a influência do tamanho de grão no limite de escoamento do cobre puro. Neste trabalho, eles modelaram uma curva experimental, conforme mostrado na FIG. 2.12, através de vários resultados obtidos de diferentes artigos. É possível notar claramente o aumento do limite de escoamento com o decréscimo do tamanho de grão.

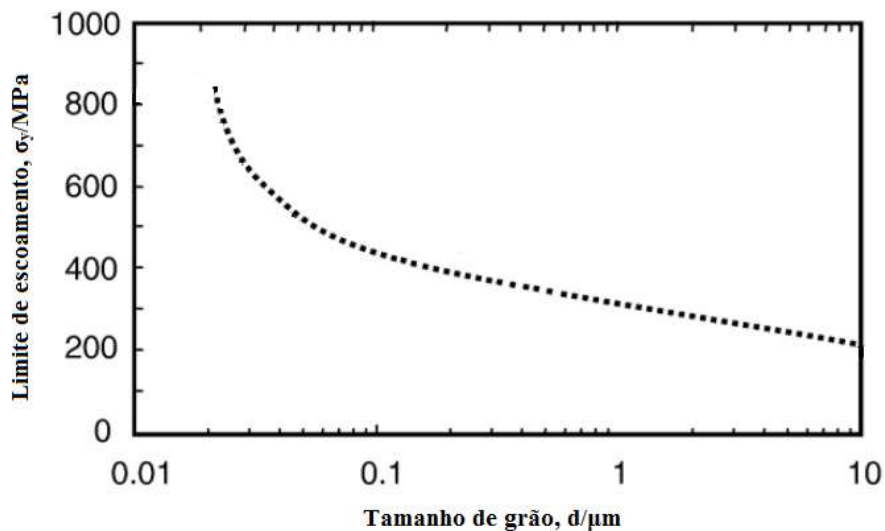


FIG. 2.12: Variação do limite de escoamento em função do tamanho de grão do cobre puro (adaptação de TAKATA *et al.*, 2009).

A influência do tamanho de grão sobre a tensão de escoamento foi quantitativamente proposta primeiramente por Hall e Petch nos anos 50 por uma bem conhecida relação empírica descrita através da na EQ. 2.25:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad \text{EQ. 2.25}$$

onde  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento,  $\sigma_0$  é a tensão de atrito necessária para mover a discordância,  $k$  é a constante e  $D$  é o tamanho de grão. Embora a equação de Hall-Petch seja um bom modelo para expressar a dependência da tensão de escoamento com tamanho de grão, ela é uma relação muito geral e deve ser usada com alguma cautela. Muito se discute a respeito da aplicação da expressão de Hall-Petch em materiais de grãos nanométricos e



ultrafinos. Alguns trabalhos, como o de HANSEN (2004), abordam mais detalhadamente sobre essa discussão.

Até agora foi visto que o efeito do tamanho de grão é bastante expressivo na resistência mecânica. Já a sua influência na condutividade elétrica não é tão significativa. Teoricamente, o tamanho de grão seria proporcional a condutividade elétrica, ou seja, a condutividade elétrica decresce com a diminuição do tamanho de grão, o que é esperado uma vez que os contornos de grão podem ser considerados centros espalhadores dos elétrons de condução. Entretanto, observa-se um efeito semelhante ao das partículas de precipitados, ou seja, a distância do livre caminho médio de um elétron é menor do que a distância entre os contornos. Dessa maneira, é de se esperar que o tamanho de grão só vá influenciar no aumento da resistência elétrica quando esse estiver em escala nanométrica. Para grãos maiores a condutividade permanece relativamente constante com pequenas e insignificativas variações de decréscimo.

Trabalhos como de TAKATA *et al.* (2009) e QIAN *et al.* (2004) demonstraram essas observações de forma bastante clara. Especificamente no estudo de TAKATA *et al.* (2009) pode ser visto que o decréscimo da condutividade elétrica só é significativo em tamanhos de grãos muito pequenos. Esse resultado pode ser visto na FIG. 2.13.

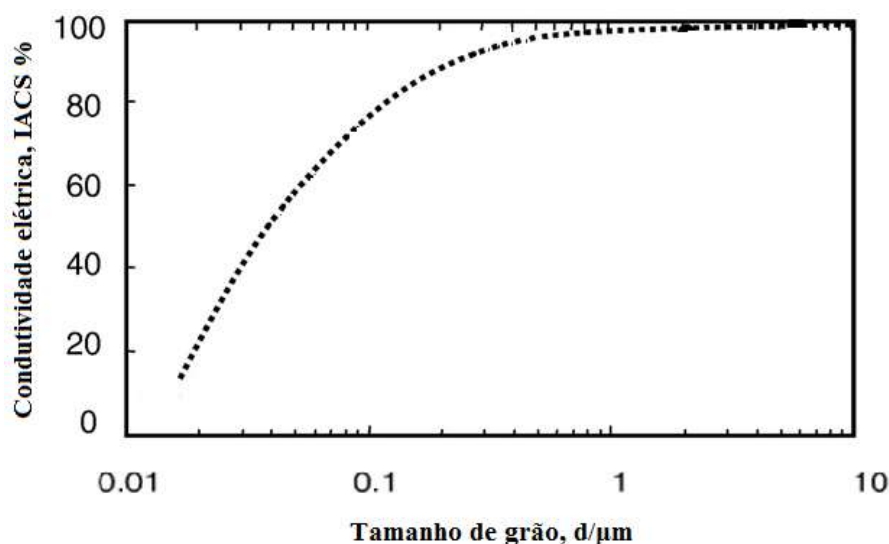


FIG. 2.13: Variação da condutividade elétrica em função do tamanho de grão do cobre puro (adaptação de TAKATA *et al.*, 2009).

#### 2.2.4.1 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA

Atualmente, a aplicação da deformação plástica severa, (SPD – *Severe Plastic Deformation*) para obtenção de uma microestrutura altamente refinada em metais, é um procedimento amplamente estudado durante as últimas décadas. Através do tratamento de metais por meio da deformação plástica severa é possível refinar grãos de forma substancial do nível micrométrico para submicrométrico ou até mesmo para a escala nanométrica. Por apresentar essas características, muitos trabalhos têm explorado a SPD em algumas ligas metálicas condutoras com o objetivo de aumentar a resistência mecânica por refinamento de grão sem comprometer a perda da sua condutividade elétrica (EL-DANAF *et al.*, 2014; VALIEV *et al.*, 2014; MA, 2014).

Sabe-se que uma laminação ou trefilação a baixas temperaturas podem resultar em um refinamento significativo da microestrutura de um metal, entretanto as estruturas formadas são geralmente subestruturas tipo celular tendo contornos de baixo ângulo. Já as técnicas de SPD geram microestruturas ultrafinas contendo principalmente contornos de grão de alto ângulo.

Existem vários métodos de SPD, como por exemplo, a torção sob alta pressão (HPT - *High-Pressure Torsion*), laminação acumulativa (ARB - *Accumulative Roll-Bonding*) e outros. Todos esses métodos partem do princípio em fornecer grandes deformações em uma temperatura, muitas vezes, ambiente sob altas pressões. Nesta tese, irá destaca-se a extrusão em canal angular (ECA), conhecido também como ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*) ou ECAE (*Equal Channel Angular Extrusion*).

A extrusão em canal angular é uma técnica simples de SPD e consiste na prensagem do material, que sofre uma deformação plástica por cisalhamento enquanto se move através de uma matriz contendo dois canais de seção transversal idênticas, formando um determinado ângulo entre si. A deformação do material ocorre numa estreita zona localizada na interseção entre os dois canais da matriz (VALIEV e LANGDON, 2006). Na FIG. 2.14 é ilustrado o princípio básico do processo ECAP.

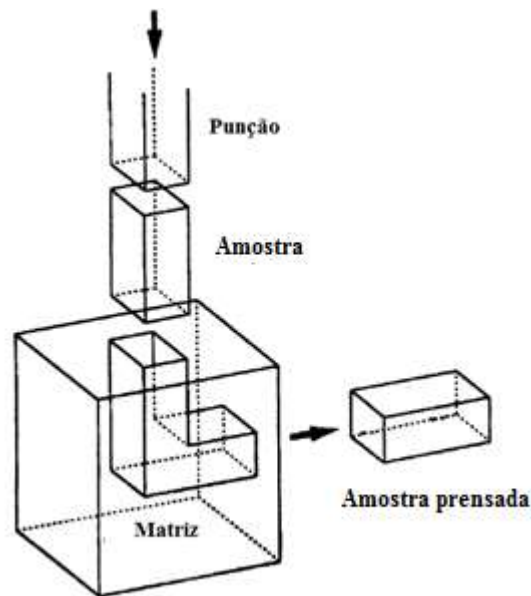


FIG. 2.14: Ilustração esquemática de um típico processo de ECAP (adaptação de FURUKAMA *et al.*, 2001).

Uma das vantagens deste processo é que o material pode ser repetidamente deformado, onde níveis cada vez maiores de deformações permanentes são impostos, sem que o material sofra alterações dimensionais na seção transversal.

A rota, a quantidade de passagens do material e o ângulo entre os canais equiangulares, constituem-se em alternativas para as variações das propriedades mecânicas e estruturais dos materiais. Os diferentes tipos de rotas de reinserção do material podem ocorrer de quatro formas, como mostradas na FIG. 2.15.

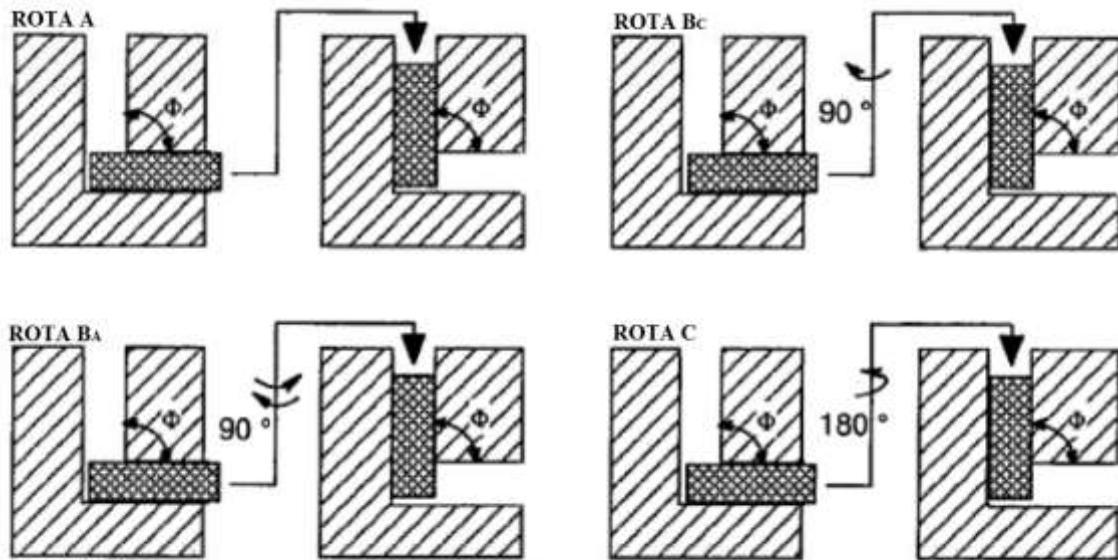


FIG. 2.15: As quatro rotas de processamento por ECAP (adaptação de FURUKAMA *et al.*, 2001).

Como pode ser observado na rota A a reinserção ocorre no mesmo sentido da primeira inserção. Já na rota B<sub>C</sub> ocorre a rotação de 90° entre os passes no sentido anti-horário. Na rota B<sub>A</sub> fazem-se rotações alternadas em 90°, ou seja, no segundo passe a amostra é girada no sentido anti-horário e no passe seguinte no sentido horário. Na rota C a rotação é de 180° entre os passes (VALIEV e LANGDON, 2006; FURUKAMA *et al.*, 2001).

O que faz com que as rotas de reinserção interfiram nas propriedades dos materiais é a ativação dos diferentes planos de cisalhamento durante cada passe de prensagem efetuado sobre o material. Na FIG. 2.16 é mostrada a representação esquemática dos planos ortogonais X, Y e Z característicos do processo e a FIG. 2.17 representa os planos de cisalhamento ativados nesses três planos nas rotas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> e C.

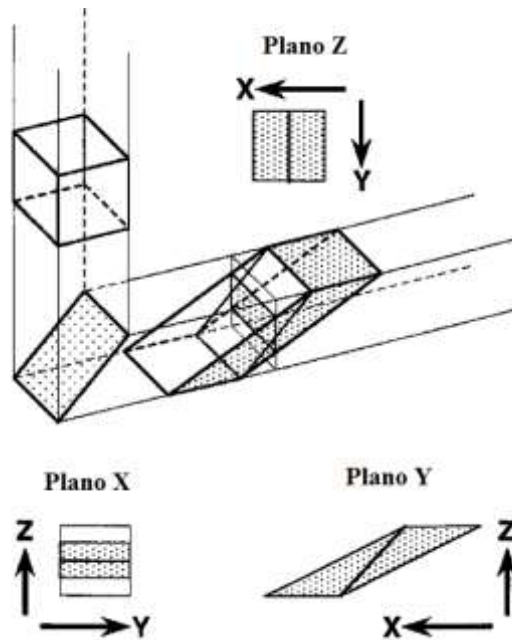


FIG. 2.16: Representação dos planos X, Y e Z (VALIEV; LANGDON, 2006).

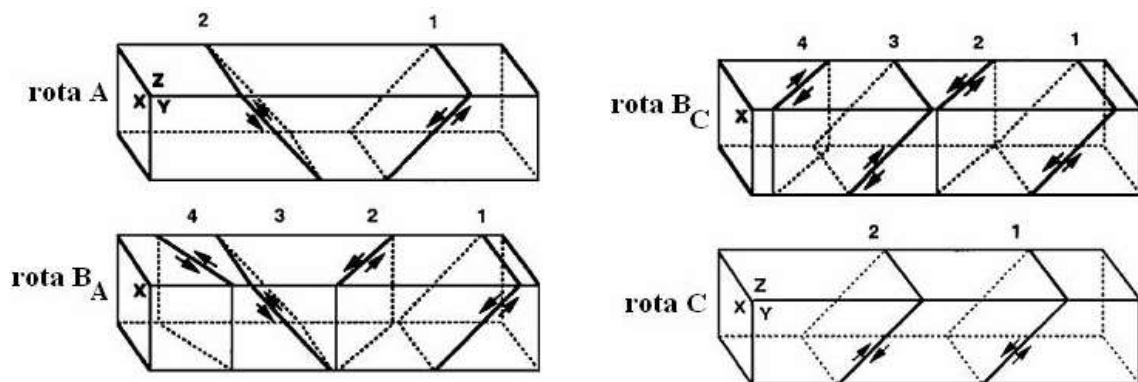


FIG. 2.17: Planos de cisalhamento ativados nos planos X, Y e Z para cada passe nas rotas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> e C (FURUKAMA *et al.*, 2001).

Na FIG. 2.18 são mostradas as distorções na rede provocadas pelas rotas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> e C sobre os planos X, Y e Z ao longo de oito passes.

Rotas	Planos	Número de passes									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
A	X										
	Y										
	Z										
B <sub>A</sub>	X										
	Y										
	Z										
B <sub>C</sub>	X										
	Y										
	Z										
C	X										
	Y										
	Z										

FIG. 2.18: Distorções observadas nos elementos cúbicos vistos nos planos X, Y e Z para rotas A, B<sub>A</sub>, B<sub>C</sub> e C. (VALIEV e LANGDON, 2006).

De todas as rotas apresentadas, a rota B<sub>C</sub> apresenta maior homogeneidade na morfologia dos grãos, os grãos são relativamente equiaxiais, além de apresentarem menor textura. Sendo assim, o material processado por esta rota se comporta de forma mais isotrópica durante os ensaios mecânicos (VALIEV e LANGDON, 2006; COMPANHONI, 2012).

Como visto até agora, o ECAP provoca uma deformação abrupta no material processado em cada passagem. A magnitude desta deformação pode ser calculada usando-se as configurações da matriz do ECAP, como mostradas na FIG. 2.19.

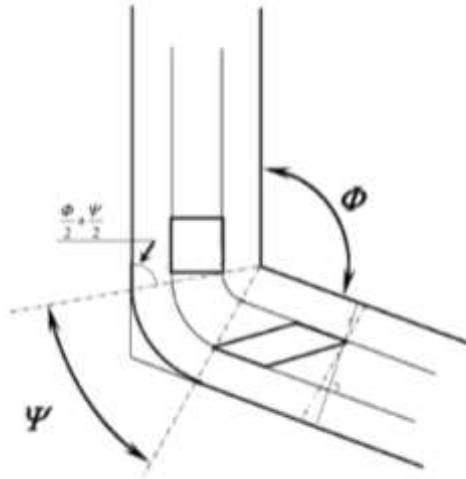


FIG. 2.19: Seção transversal da matriz do ECAP, ilustrando os ângulos entre os dois canais (COMPANHONI, 2012).

Através dos valores dos ângulos entre os canais, é possível estimar a deformação do material através da EQ. 2.26 (IWAHASHI *et al.*, 1996; VALIEV e LANGDON, 2006).

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \csc \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad \text{EQ. 2.26}$$

onde N é o número de passes, Φ o ângulo interno entre os canais e Ψ o ângulo associado com o arco de curvatura onde os dois canais interceptam (vide FIG. 2.19).

Como já mencionado, os ângulos da matriz do ECAP também podem afetar a microestrutura e as propriedades dos materiais deformados. Pequenos valores no ângulo Φ, levam a uma estrutura com maior refinamento dos grãos, pois promovem uma maior deformação. Já o ângulo ψ, o aumento do seu valor, ou seja, do raio de curvatura, diminui a homogeneidade da deformação no material (VALIEV e LANGDON, 2006; COMPANHONI, 2012).

## 2.3 LIGAS DE COBRE DE ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E RESISTÊNCIA MECÂNICA

Na seção anterior foram vistos alguns métodos de aumento de resistência mecânica e como esses influenciam no desempenho da condutividade elétrica. Foi possível notar que o desenvolvimento de materiais que apresentam uma boa relação entre alta condutividade elétrica e elevada resistência mecânica é um trabalho difícil e que muito esforço tem sido feito, ao longo dos anos, para que esse objetivo seja alcançado.

Como mencionado, o cobre e suas ligas se destacam diante desse cenário. Na FIG. 2.20 é ilustrado um gráfico da condutividade elétrica em função do limite de escoamento das principais ligas de cobre, onde é possível ter uma noção sobre qual sistema de liga apresenta o melhor balanço entre as propriedades mecânicas e elétricas.

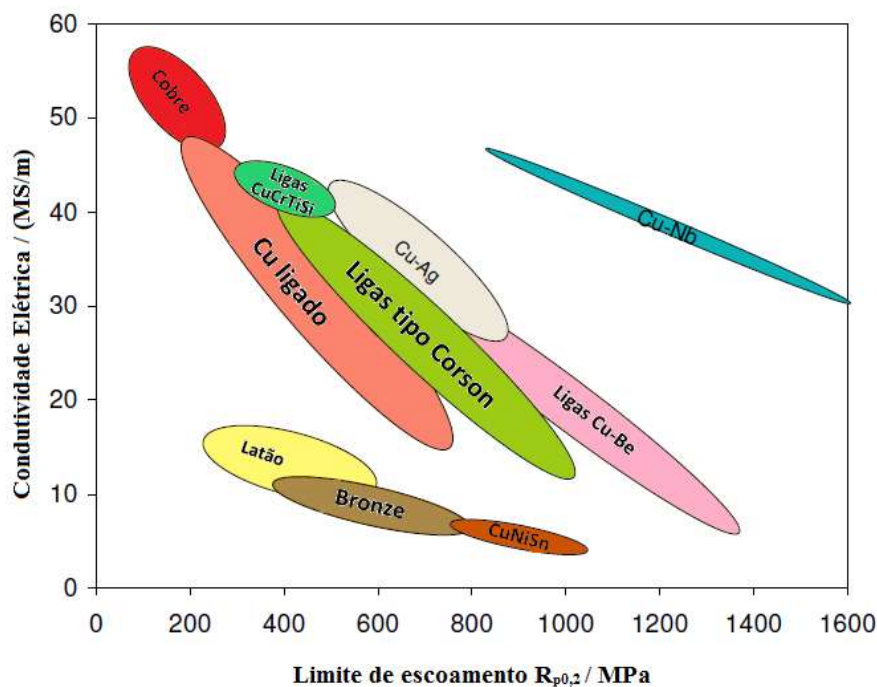


FIG. 2.20: Relação da condutividade elétrica e o limite de escoamento do cobre e suas principais ligas (adaptação de KUHN *et al.*, 2012).

A partir de então, nessa seção são apresentadas as ligas de cobre mais promissoras para o desenvolvimento de alta condutividade elétrica e resistência mecânica, onde cada uma delas é descrita de maneira sucinta.



### 2.3.1 COBRE-NIÓBIO

Cobre e nióbio (Nb) é uma liga que apresenta uma das melhores relações entre alta condutividade elétrica e resistência, tornando-se um dos candidatos mais promissores para esse tipo de desempenho. Nas duas últimas décadas esta liga tem sido amplamente estudada e vários artigos já publicaram resultados onde foi possível obter (à temperatura ambiente) uma resistência mecânica em torno de 1000 MPA com uma condutividade elétrica um pouco maior que 50% IACS (LEI *et al.*, 2013)

O elemento Nb é quase insolúvel no cobre e apresenta cerca de menos de 0,1% de solubilidade, como pode ser visto no diagrama de fase CuNb da FIG. 2.21 (CHAKRABATI, 1982). Por esta razão, a liga CuNb não é fabricada através de processos tradicionais de lingotamento, mas sim como compósitos, mais especificamente microcompósitos.

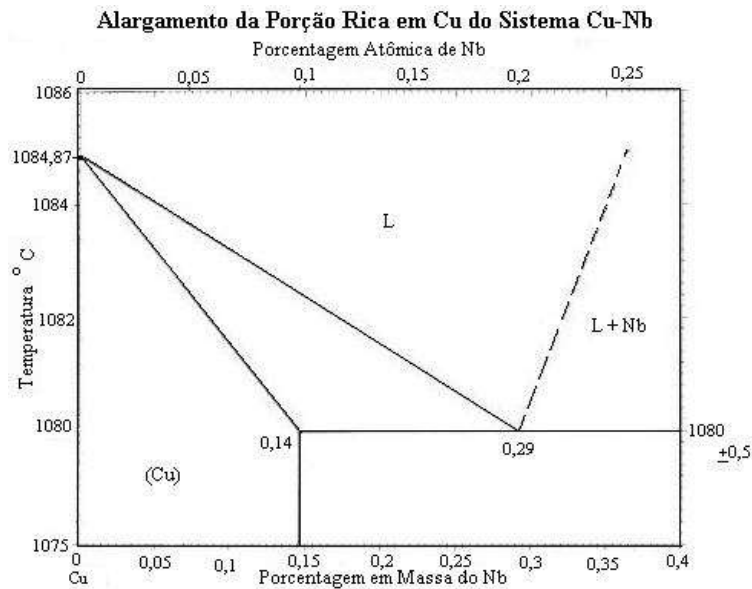


FIG. 2.21: Diagrama de fase do sistema CuNb (adaptação de CHAKRABATI e LAUGHLIN, 1982).

Em geral, existem duas técnicas para a preparação dos compósitos de CuNb, um método chamado *in situ*, onde a liga é preparadas por fusão e trefilação a frio, e outro através da técnica da metalurgia do pó, onde basicamente os pós de Cu e Nb são misturados (BOTCHAROVA *et al.*, 2006; NAYEB-HASHEMI *et al.*, 2008). Ambos os processos de

preparo não são simples, o que dificulta o uso mais amplo e até mesmo comercial dos compósitos de CuNb.

Recentes trabalhos mostram que uma boa relação entre resistência mecânica e condutividade elétrica é obtida em microcompósitos de CuNb com cerca de 10-20% de Nb (DENG *et al.*, 2014; LEI *et al.*, 2013).

### 2.3.2 COBRE-PRATA

Cobre-prata (Cu-Ag) é um sistema eutético simples como demonstrado no diagrama de fase da FIG. 2.22. Em temperatura ambiente as ligas de CuAg apresentam entre 0,025 e 0,095 %p de prata.

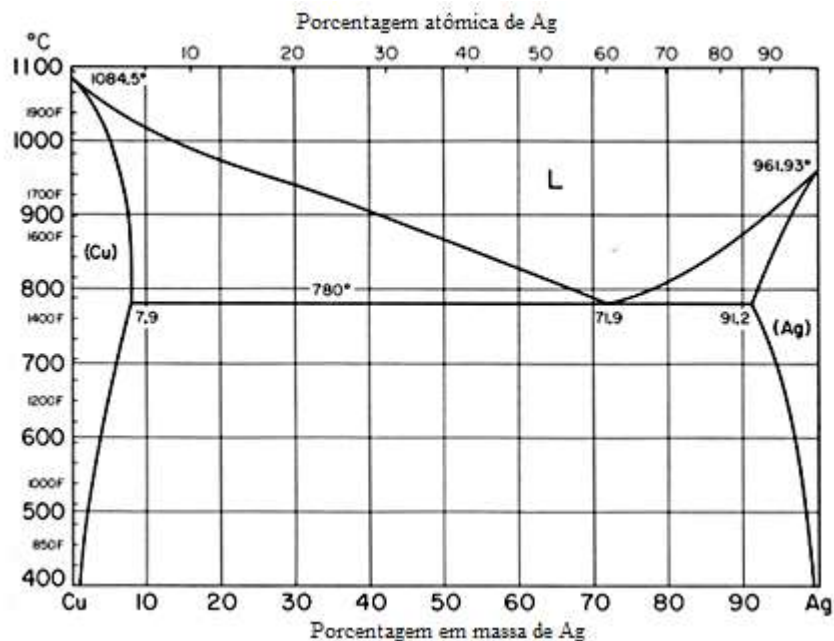


FIG. 2.22: Diagrama de fase do sistema CuAg (adaptação de PREDEL, 1991).

Devido à baixa solubilidade da Ag na matriz do cobre, a grande maioria dos compostos CuAg são formados por ligas que consistem em uma estrutura bifásica ou então de microcompósitos. A resistência mecânica destes materiais é aumentada fortemente com o aumento da deformação. Além disso, tanto a resistência mecânica como a condutividade elétrica pode ser notavelmente melhorada por tratamentos térmicos intermediários durante o

processo de deformação. Alguns trabalhos relatam resistência a tração de cerca de 1 GPa e condutividade elétrica de 80% IACS (SAKAI *et al.*, 1997).

As ligas de cobre-prata têm como vantagens o fato de serem extremamente dúcteis e possuírem elevada resistência à fluência devido à presença da prata. Entretanto para teores maiores de Ag, os processos de fabricação não são simples, além disso, o elevado preço da Ag restringe sua maior utilização comercial.

### 2.3.3 COBRE-NIQUEL-SILÍCIO

O sistema CuNiSi é relativamente complexo, mas de considerável importância industrial. Especificamente, as ligas Corson, são ligas a base de cobre que contém cerca de 1% em massa de silício (Si) e 3% em massa de níquel (Ni) e que quando submetidas ao processo de endurecimento por envelhecimento, precipitam partículas nanométricas de silicetos ( $\text{Ni}_2\text{Si}$  e  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ) em temperaturas entre 450 °C e 550 °C (KUMAR *et al.*, 2007). Essas ligas receberam esse nome, pelo fato do Corson ter sido o primeiro a explorá-las em 1927 e a descrever os precipitados de silicetos de níquel em cobre.

O grande interesse no estudo desse tipo de liga é a excelente combinação entre a resistência, condutividade elétrica e estabilidade térmica. Alguns estudos já apresentaram combinação de 800 MPa e 50% IACS ou de 950 MPa com 30% IACS. Algumas ligas do tipo Corson apresentam uma elevada resistência comparadas com as ligas CuBe.

Variações das composições químicas das ligas Corson básicas destinam-se em aumentar o volume da fração de partículas de precipitados. Outros elementos podem ser adicionados como o Co, Mg e Cr para a melhoria da resistência e estabilidade térmica. Essas ligas que contêm em sua composição mais de 5% em peso de elementos de liga são chamadas de liga Hiper Corson (KUHN *et al.*, 2012).

Em 2014, LEE *et al.* estudaram o desempenho da condutividade elétrica da liga de CuNiSi após o aumento simultâneo da resistência mecânica por refinamento de grão e precipitação. Nesse trabalho, os pesquisadores submeteram inicialmente, a liga comercial C7025, a um tratamento de solubilização e em seguida deformaram severamente utilizando a técnica de HPT. Após o processo de deformação, as amostras foram envelhecidas, variando-se a temperatura do tratamento em uma faixa de 200 a 450 °C por 2 h. Em um segundo

momento, variaram o tempo em intervalos até 100 horas numa temperatura de 300 °C. O comportamento de aumento de resistência foi analisado por meio de medidas de dureza. Nas FIG. 2.23 e FIG. 2.24 são mostrados gráficos que apresentam os resultados obtidos da evolução da dureza e da condutividade elétrica com a variação da temperatura e do tempo do tratamento de envelhecimento submetidos nas amostras.

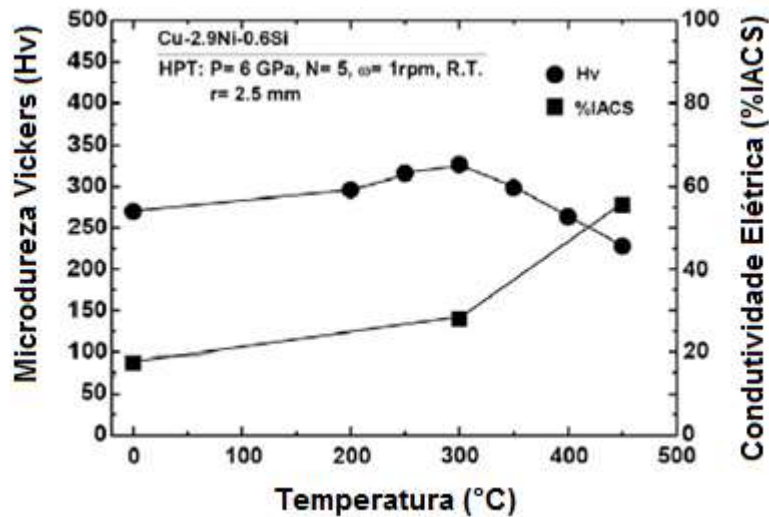


FIG. 2.23: Variação da microdureza Vickers e IACS com a temperaturas de envelhecimento da liga C7025 deformada por HPT (adaptação de LEE *et al.*, 2014).

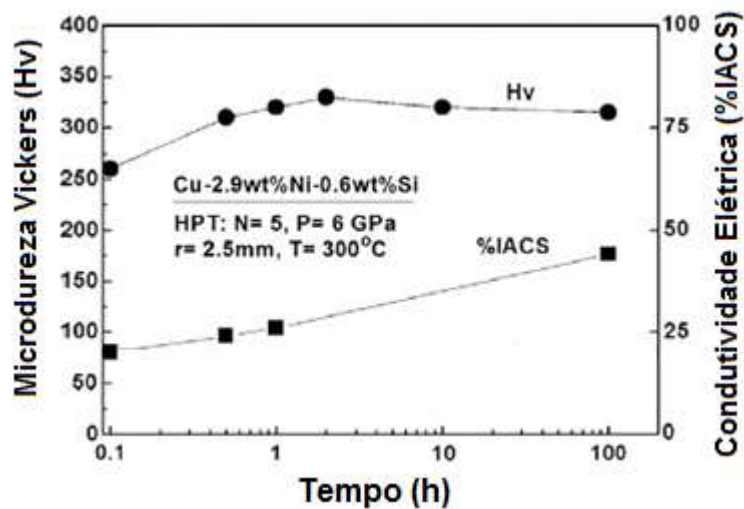


FIG. 2.24: Variação da microdureza Vickers e IACS com o tempo de envelhecimento da liga C7025 deformada por HPT (adaptação de LEE *et al.*, 2014).

LEE *et al.* (2014) também analisaram a microestrutura da amostra após a deformação por HPT e após o tratamento térmico de envelhecimento de 100 horas a 300 °C utilizando o microscópio eletrônico de transmissão. Eles observaram a obtenção de uma estrutura ultrafina, com tamanho de grão de cerca de 150 nm e que essa estrutura foi mantida mesmo depois do envelhecimento. Além disso, notaram, através dos resultados adquiridos, que o nível de dureza aumentou bem acima do nível atingido somente pela deformação via HPT. Foi observado também, que a condutividade elétrica aumentou continuamente com o envelhecimento, chegando a 40% IACS. Sendo assim, foi possível endurecer as amostras de CuNiSi, tanto por precipitação como também por refino de grão, o que contribuiu ainda mais para o desempenho da liga.

#### 2.3.4 COBRE-BERÍLIO

As ligas de cobre berílio (CuBe) estão entre as ligas de cobre que apresentam maior resistência mecânica, tornando-se uma importante liga industrial com ampla variedade de aplicação, tais como conectores de circuitos integrados e palhetas de turbinas (CRONE, 2000).

As ligas de CuBe constituem usualmente em sua composição de 0,2 a 2% de berílio. A quantidade de Be afeta proeminentemente as propriedades da liga, por exemplo, o aumento de teor de Be eleva a resistência mecânica, mas em contrapartida, diminui a condutividade elétrica e térmica. Assim essas ligas geralmente são divididas em dois tipos, uma descrita como de alta resistência contendo de 1,6 – 2,0 p% de Be e, outra, de alta condutividade elétrica, com cerca de 0,2- 0,6% de Be (ZHOU *et al.*, 2016).

Como pode ser visto no diagrama de fase, FIG. 2.25, estas ligas são sensíveis a um tratamento térmico de envelhecimento por causa da solubilidade sólida limitada da fase alfa à temperatura ambiente. Sendo assim, essas ligas são tipicamente endurecidas por precipitação (WILKINS e BUNN, 1943).

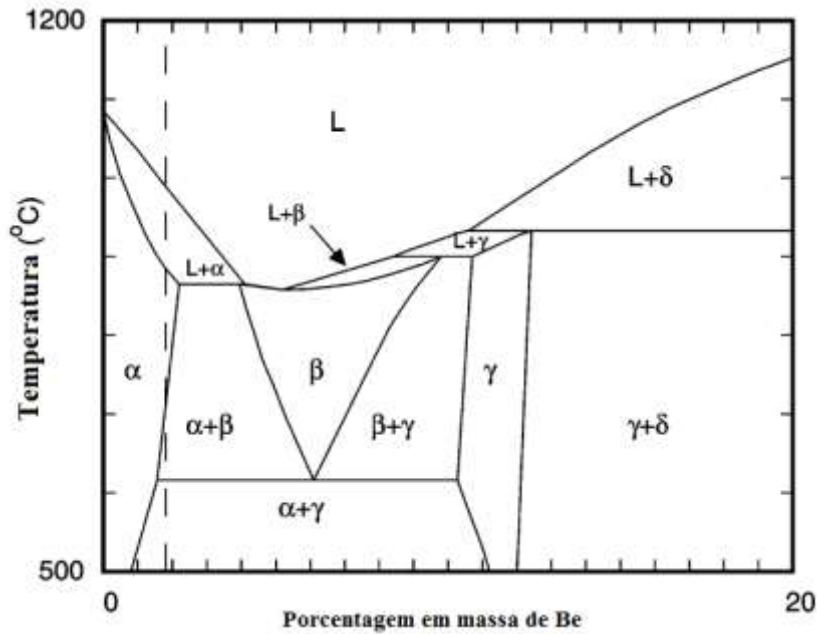


FIG. 2.25: Detalhe do diagrama de fase da porção rica em Cu do sistema CuBe (adaptação de CRONE, 2000).

Alguns trabalhos concentram-se principalmente na preparação, tratamento de envelhecimento, propriedade elétricas e microestrutural das ligas de alta resistência de CuBe. Alguns desses trabalhos relataram resistência a tração em torno de 500 a 1300 MPa e condutividade elétrica em torno de 60% IACS (PANG *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2016).

É prática comum adicionar um terceiro constituinte nas ligas CuBe. Na prática comercial o cobalto, Co, é frequentemente adicionado para obter uma elevada estabilidade térmica e o níquel, Ni, é introduzido com a finalidade de retardar o crescimento do grão (WILKINS e BUNN, 1943).

A principal desvantagem dessa liga é a presença do berílio considerado nocivo para a saúde humana, sendo que outras seriam seu alto custo e certas dificuldades na sua produção.

### 2.3.5 COBRE-CROMO-ZIRCÔNIO

Cobre ligado é a denominação que se aplica às ligas de cobre com baixo teor de elemento de liga, ou seja, aquelas nas quais os teores de todos os elementos de liga somados não ultrapassam 1%. A função desses elementos é de melhorar algumas propriedades sem comprometer as outras. A liga de cobre-cromo-zircônio é um exemplo deste tipo de material.

Uma importante característica da liga cobre-cromo-zircônio é a sua elevada resistência em altas temperaturas, devido a presença do cromo e principalmente do zircônio, mantendo a sua elevada condutividade elétrica.

A liga Cu-Cr-Zr é conhecida há muito tempo como uma liga de cobre que possui alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica. A alta condutividade elétrica é devida a baixa solubilidade do Cr e Zr no Cu, como pode ser visto nos diagramas de fase das FIG. 2.26 e FIG. 2.27.

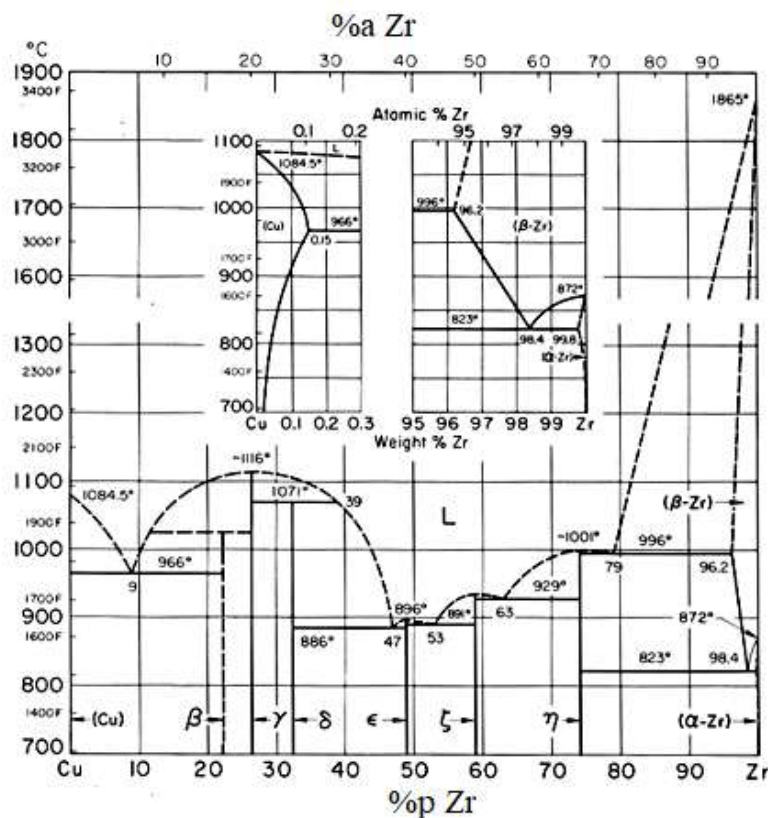


FIG. 2.26: Diagrama de fases do sistema CuZr completo (adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010).

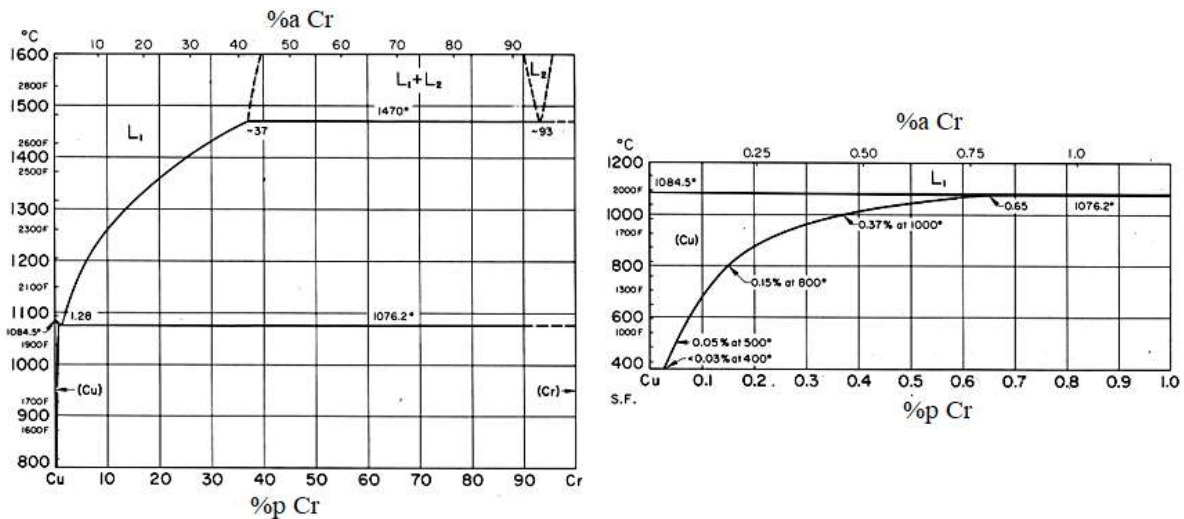


FIG. 2.27: Diagrama de fases do sistema CuCr completo e a parte rica em Cu (adaptado de ZHOU e NAPOLITANO, 2010).

Como pode ser visto nos diagrama de fases, devido à baixa solubilidade do Cr e do Zr, a excelência da resistência mecânica é alcançada principalmente através do tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. É possível também aumentar a resistência por processos de encruamento, entretanto, o ganho não tão significativo como o de precipitação.

Estas ligas são produzidas por meio de técnicas convencionais de lingotamento, são solubilizadas numa temperatura em torno de 1000 °C. Já o processo de envelhecimento geralmente ocorre numa faixa de temperatura de 400 a 500 °C com tempos de 1 a 4 horas, porém esses valores dependem da quantidade de trabalho a frio realizado.

A liga CuCrZr é disponível comercialmente e é amplamente utilizada na indústria de soldagem e engenharia elétrica. Além disso, esta liga é utilizada em peças de revestimento de plasma em dispositivos para pesquisa de energia de fusão (HANZELKA, 2010).

Para controlar a microestrutura e melhorar as propriedades da liga CuCrZr, a identificação das fases e suas composições tem sido objeto de numerosos estudos realizados durante vários anos, e até hoje, a sua investigação é alvo de atenção (KAWAKATSU *et al.*, 1967; ZENG *et al.*, 1995; FUXIANG, 2003) . Grande parte destas investigações gira em torno da parte rica em Cu, que é a mais importante no desenvolvimento de ligas de alta condutividade elétrica.

FUXIANG *et al.* (2003) relataram em seu estudo o equilíbrio de fases na parte rica em Cu do diagrama de fases no sistema ternário de Cu-Cr-Zr dentro da faixa de composição de até 3,5%p Cr e 3,5%p Zr a temperaturas entre 873 K e 1313 K. De acordo com a sua pesquisa em



1213 K, a fase Cu está em equilíbrio com as fases Cr, Cr<sub>2</sub>Zr, Cu<sub>3</sub>Zr e a fase líquida. Por outro lado, KAWAKATSU *et al.* (1967) estudaram também a parte rica em Cu, entretanto na faixa de composição de até 5% Cr e 20% Zr. Ao contrário das demais pesquisas, eles não encontraram nenhuma fase Cr<sub>2</sub>Zr. De fato, o que se sabe é que as fases Cu, Cr e um complexo de CuZr deve existir esta faixa do diagrama de fase, no entanto diferentes estequiometrias foram sugeridas por vários pesquisadores para este complexo.

## 2.4 APLICAÇÕES DAS LIGAS DE ALTA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E RESISTÊNCIA MECÂNICA

As ligas apresentadas nas subseções anteriores foram desenvolvidas com o objetivo de apresentarem como característica principal a alta resistência mecânica e elevada condutividade elétrica. Essas ligas são aplicadas em áreas onde cada vez mais é exigido um alto desempenho em relação a essas suas propriedades e por isso até hoje se tem a necessidade de seu contínuo desenvolvimento.

As áreas de aplicação dessas ligas são bastante amplas e vão desde as indústrias eletroeletrônicas até aplicações em automóveis e produtos aeronáuticos (GORSSE *et al.*, 2015). Essa vasta gama de emprego é devido à dependência do nível específico exigido de resistência mecânica e condutividade elétrica de cada aplicação.

Neste trabalho, a aplicação alvo é restrita a materiais utilizados na produção de bobinas de magnetos de alta potência. Os eletromagnetos, ou conhecidos simplesmente como magnetos, são bobinas, geralmente a base de cobre, que quando alimentadas por uma alta densidade de corrente elétrica, induz a geração de um campo magnético. Durante a operação de altos campos magnéticos, forças mecânicas são exercidas no magneto, e parte da energia elétrica é convertida em calor. Essas forças mecânicas excedentes, além dos limites do material e do projeto do magneto podem levá-lo à falha (EMBURY e HAN, 1998).

Sendo assim, a alta condutividade elétrica é necessária para permitir o elevado fluxo de corrente elétrica aplicada nas bobinas, o que faz aumentar a sua eficiência e eficácia, além de evitar o superaquecimento devido ao efeito Joule. Já a alta resistência mecânica é desejada para suportar as altas tensões tangenciais causadas pelas forças de Lorentz, provenientes do campo magnético criado.

A construção de magnetos com campos superiores a 100 T (campos utilizados em alguns magnetos pulsados) é atualmente limitada pelas características físicas dos materiais condutores. Os materiais dos fios condutores destes magnetos devem possuir simultaneamente resistência mecânica superior a 1GPa e condutividade elétrica, no mínimo de 70% IACS (HAN *et al.*, 2000).

A construção de eletromagnetos de alto campo magnético é explorada em diferentes campos da ciência, dentre os quais se podem destacar: biologia, química, engenharia, geoquímica, ciência dos materiais, medicina e física da matéria condensada. Além das aplicações citadas, outras futuras aplicações seriam: aplicação nos sistemas de propulsão de lançadores de foguetes espaciais e para fabricação de bobinas cujos campos magnéticos confinarão o plasma dos reatores de fusão nuclear (EMBURY e HAN, 1998).

## 2.5 ESTADO DA ARTE

Nos últimos anos, vários estudos têm sido elaborados com o objetivo de aumentar resistência mecânica de algumas ligas de cobre sem degradar a sua condutividade elétrica (GORSSE, 2015; DOBATKIN, 2015; KULCZYK, 2018). Isso demonstra que até hoje ainda se tem necessidade de desenvolver materiais de alto desempenho com essas características. Foi observado, com os resultados desses estudos, que as ligas de cobre realmente são as mais promissoras e as que mais despertam atenção para o desenvolvimento destes tipos de materiais.

Os artigos publicados nos últimos anos indicam que os microcompósitos de Nb e Ag são os mais promissores na utilização de bobinas de magnetos, entretanto as dificuldades e o custo para a preparação desses materiais incentivam a busca de alternativas mais simples como, por exemplo, a obtenção de ligas de cobre pelo tradicional processo de lingotamento. Dentro dessa ideia, várias ligas de cobre e cobres ligados já foram investigadas, onde vários artigos já apresentaram resultados interessantes (MA, 2014; MISHNEV, 2015; DOBATKIN *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas a deformação plástica severa tem sido altamente usada como uma das técnicas para aumentar a resistência mecânica das ligas de cobre através do refinamento de grão. Trabalhos como SANGINA *et al.* (2014) e ALTENBERGER *et al.* (2015) mostram

resultados promissores na relação entre aumento das propriedades mecânicas e elétricas. Além disso, verificou-se que nos últimos anos, muitos trabalhos estão apresentando a tendência de combinar deformação plástica severa com outros métodos de endurecimento (WEI, 2011; ZHU, 2014; KO, 2010).

Seguindo essa mesma linha de pesquisa, DOBATKIN *et al.* (2014) analisaram a dureza, o tamanho de grão e a resistividade elétrica da liga Cu<sub>0,18</sub>pZr após o processo de deformação severa por HPT. A escolha desse processo de deformação teve como objetivo aumentar a resistência pelo refinamento de grão. Na FIG. 2.28 são ilustrados três gráficos que mostram os resultados obtidos na evolução dessas propriedades com o processo de deformação pelo HPT.

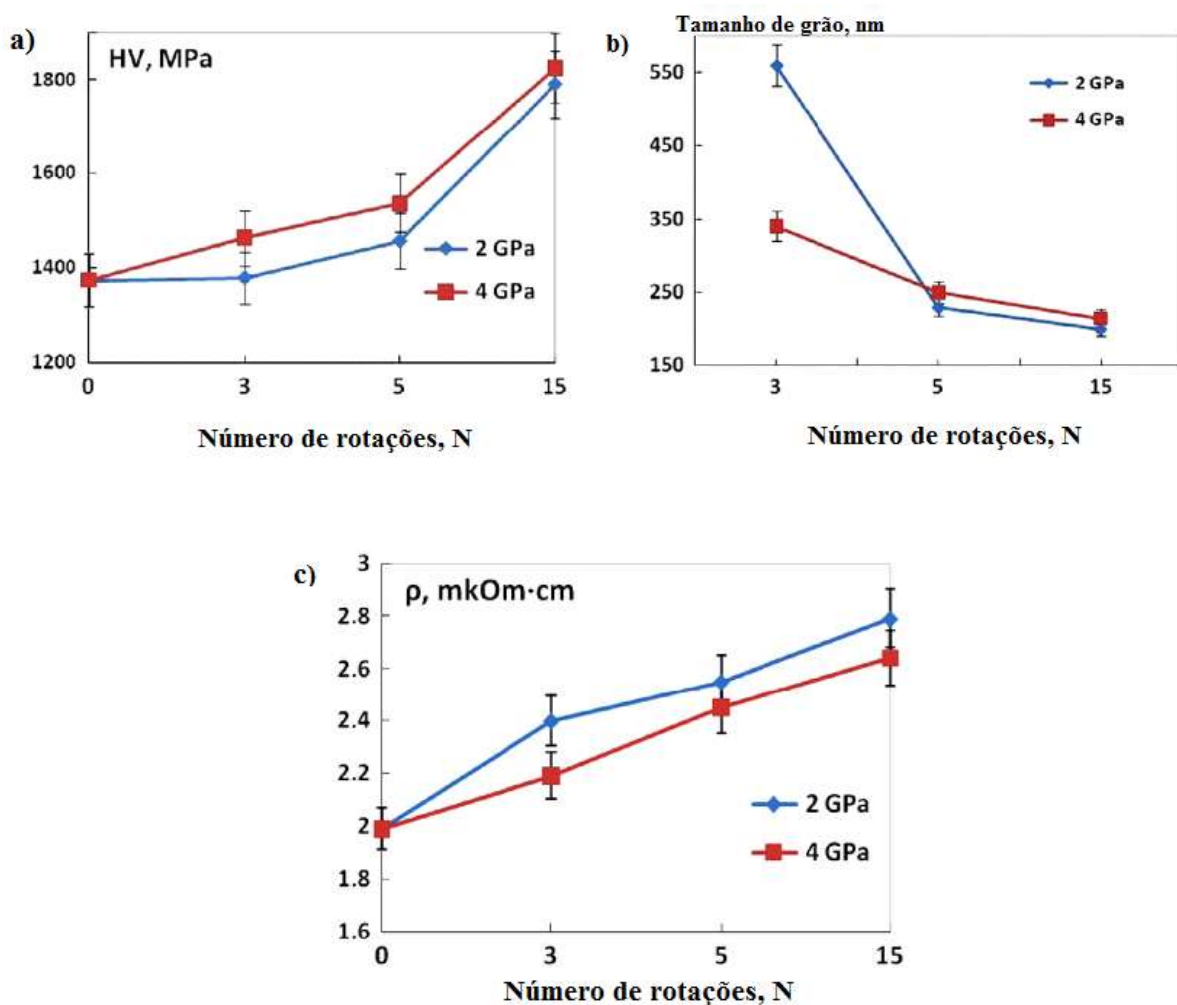


FIG. 2.28: Evolução da a) dureza, b) tamanho de grão e c) resistividade elétrica da liga CuZr durante o processo de deformação por HPT (adaptação de DOBATKIN *et al.*, 2014).

DOBATKIN *et al.* (2014) observaram que a deformação plástica severa por HPT, conduziu à formação de uma estrutura com tamanho de grão na faixa de 200-250 nm. Verificaram também que a dureza, assim como a resistividade elétrica aumentaram com as adições do número de rotações de HPT. Esses autores notaram ainda que a resistividade elétrica das amostras diminuiu somente após o tratamento térmico de envelhecimento. Esse tratamento consistiu em submeter as amostras em diferentes temperatura entre 50-500 °C por 1 h. Na FIG. 2.29 são mostrados os resultados obtidos após esse tratamento térmico.

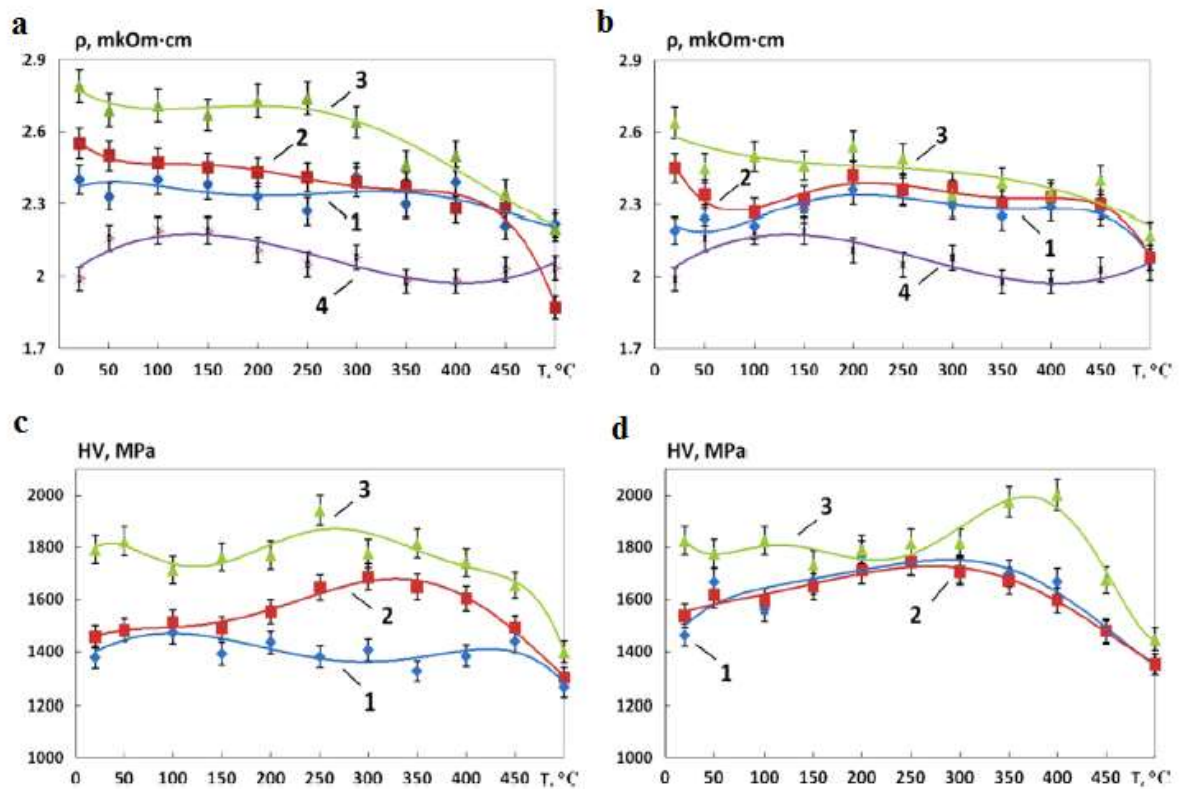


FIG. 2.29: A variação da resistividade elétrica a) em 2 GPa e b) 4 GPa e da microdureza c) 2 GPa e d) 4 GPa da liga CuZr durante o tratamento de envelhecimento para diferentes números de rotação de HPT (1: N=3, 2: N=5, 3: N=15, 4: amostra não deformada) (adaptação de DOBATKIN *et al.*, 2014).

Nesse tratamento térmico DOBATKIN *et al.* (2014) conseguiram diminuir a resistividade elétrica da liga e manter, e até melhorar, a dureza elevada durante o processo de deformação plástica severa. Esse resultado é justificado pela precipitação das partículas de  $\text{Cu}_5\text{Zr}$  na matriz do cobre.

Em 2011, WEI *et al.*, estudaram o aumento da resistência mecânica e da condutividade elétrica do cobre ligado Cu-0,5%Cr. Para aumentar a resistência, os pesquisadores submeteram a liga a uma deformação plástica severa via ECAP até 8 passes, seguido de uma laminação a frio com redução de 90% da espessura. Além desse tratamento mecânico, posteriormente as amostras foram sujeitas a um tratamento térmico de envelhecimento. A temperatura e o tempo de envelhecimento foram acompanhados por medidas de microdureza e resistividade elétrica. Nas FIG. 2.30 e FIG. 2.31 são mostrados os resultados obtidos nessas análises após variação da temperatura e do tempo de envelhecimento.

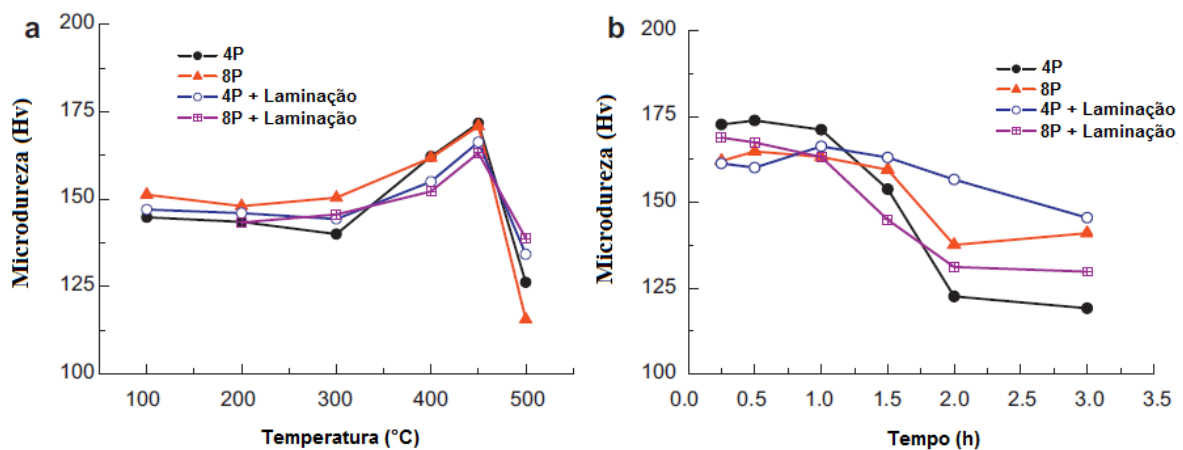


FIG. 2.30: Valor da microdureza da liga de Cu-0,5%Cr (processada pelo ECAP e laminação) após o envelhecimento de: a) 1 hora e b) 450 °C (adaptação de WEI *et al.*, 2011).

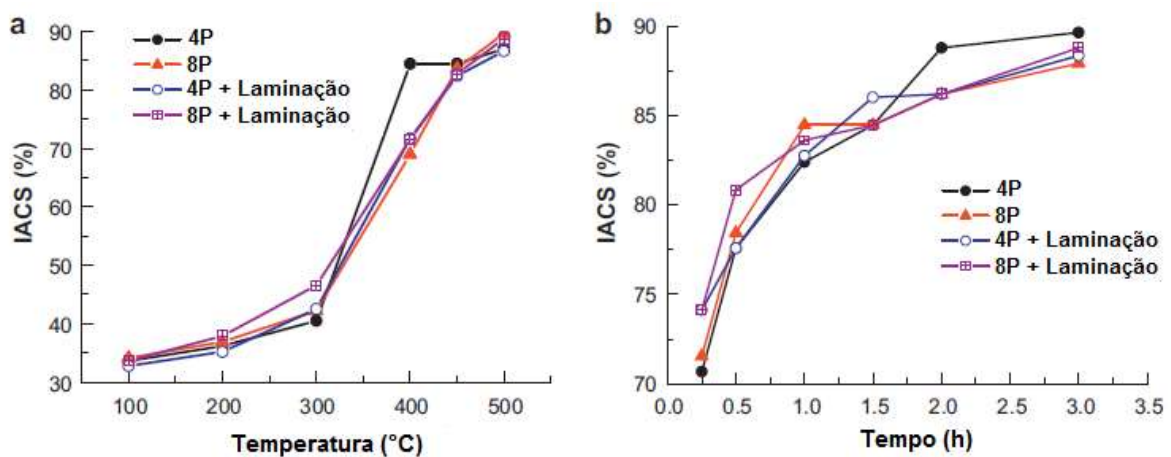


FIG. 2.31: A condutividade elétrica da liga de Cu-0,5%Cr (processada por ECAP e laminação) após o envelhecimento de: a) 1 hora e b) 450 °C (adaptação de WEI *et al.*, 2011).

Já na FIG. 2.32 são mostradas as curvas de tensão-deformação da liga Cu-0,5%Cr processada por ECAP e laminada a frio antes e depois do tratamento térmico de 450 °C por 1h.

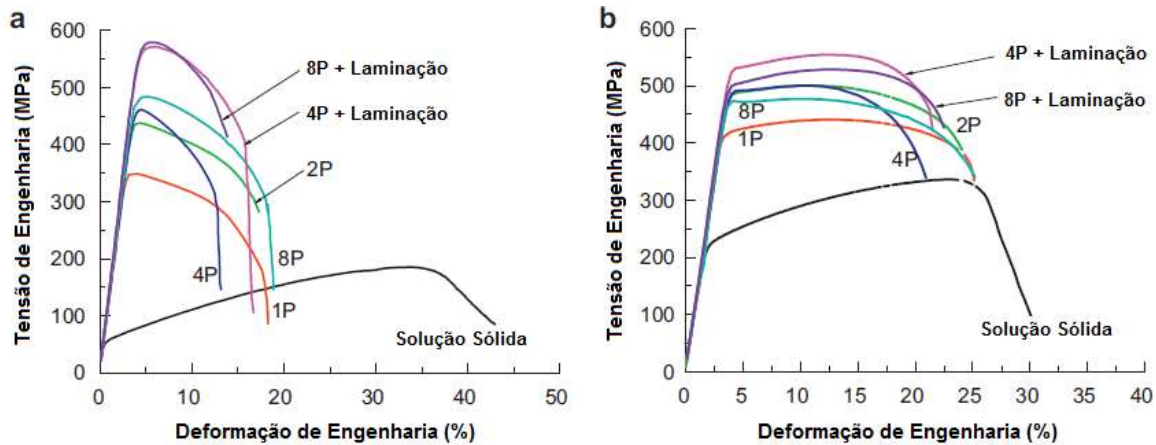


FIG. 2.32: Curva de tensão-deformação de engenharia da liga Cu-0,5%Cr, submetida ao ECAP e laminação a frio: a) antes e b) depois do tratamento térmico de envelhecimento (adaptação de WEI *et al.*, 2011).

O resultado final obtido por WEI *et al.* do balanço entre o limite de resistência à tração e a condutividade elétrica pode ser verificado através da FIG. 2.33.

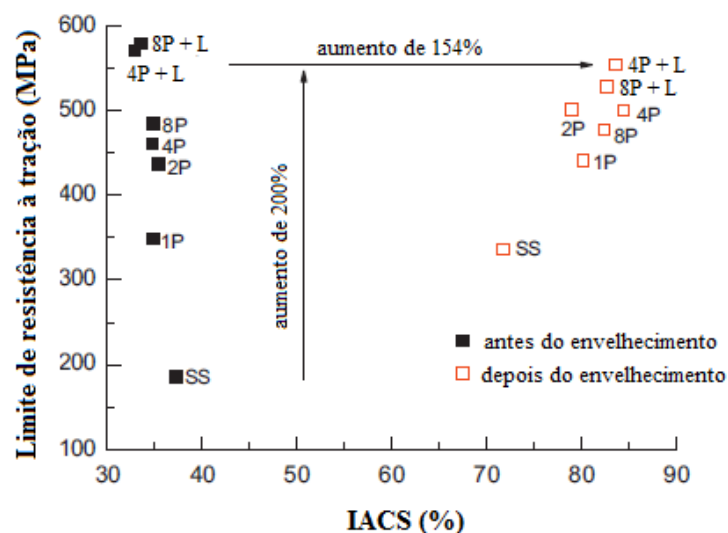


FIG. 2.33: Balanço entre o limite de resistência à tração e condutividade elétrica das amostras de Cu-0,5%pCr após os tratamentos termomecânicos (SS = solução sólida; P = passes de ECAP e L = laminação) (adaptação de WEI *et al.*, 2011).

WEI *et al.* (2011) verificaram que ocorreu um aumento significativo das propriedades mecânicas com a deformação por ECAP juntamente com a laminação. Esse aumento foi atribuído ao processo de fragmentação de grão obtido pelo ECAP e acúmulo de discordâncias adquiridas pela laminação. Entretanto, somente com o tratamento de envelhecimento foi possível equilibrar a alta resistência mecânica com a propriedade elétrica, onde foi possível aumentar cerca de 150% a condutividade elétrica após o processo de precipitação.

Já no trabalho de ZHU *et al.* (2014), foram investigadas as ligas Cu-0,2p%Mg e Cu-0,4p%Mg deformadas por ECAP e subsequente trabalho a frio, que consistia de laminação mais trefilação. Após o processo de deformação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento. Os pesquisadores estudaram a resposta das propriedades mecânicas e elétricas do processo termomecânico aplicado. Nas FIG. 2.34, FIG. 2.35 e FIG. 2.36 são mostrados os resultados da microdureza, curva tensão-deformação em tração e condutividade elétrica, respectivamente, das duas ligas de CuMg.

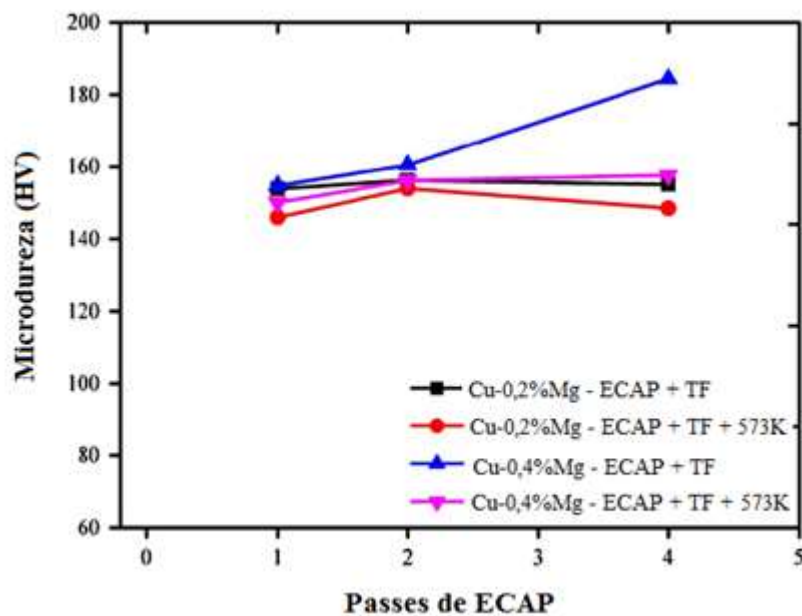


FIG. 2.34: Efeito do processo termomecânico na microdureza da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU *et al.*, 2014).

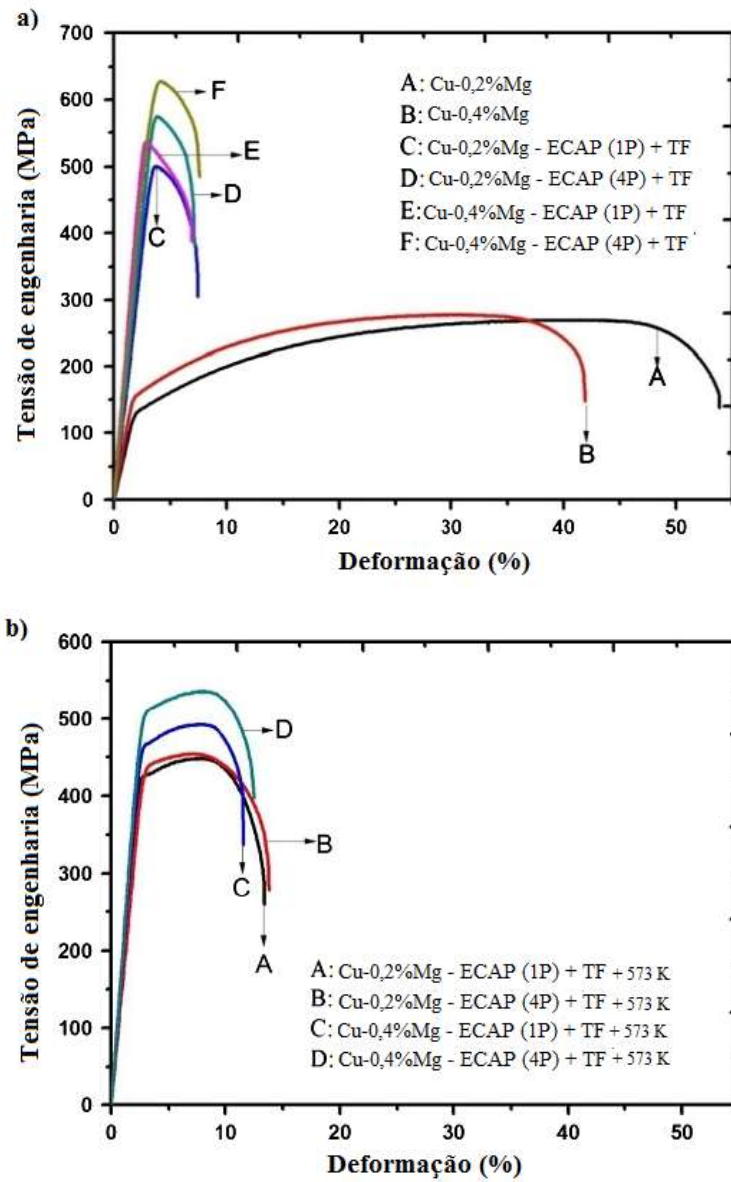


FIG. 2.35: Efeito do processo termomecânico a) antes e b) depois do recozimento na curva tensão-deformação em tração da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU *et al.*, 2014).



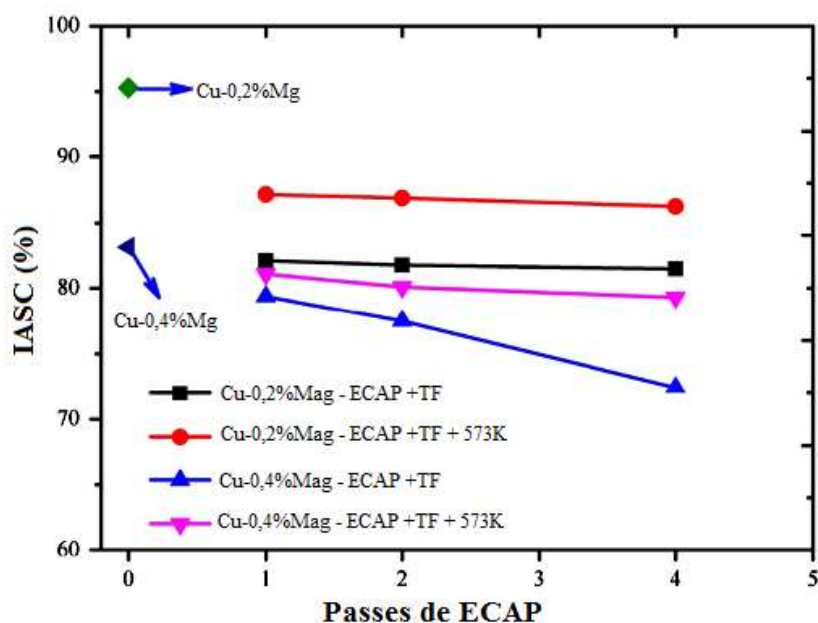


FIG. 2.36: Efeito do processo termomecânico na condutividade elétrica da liga Cu-Mg (adaptação de ZHU *et al.*, 2014).

ZHU *et al.* (2014) perceberam que as ligas com maior porcentagem de Mg apresentaram maior dureza, resistência mecânica e resistividade elétrica. Concluíram também, que o processo de trabalho a frio após o ECAP induziu um aumento na resistência devido à combinação de dois mecanismos de endurecimento: o refinamento de grão e o aumento da densidade de discordâncias. O tratamento térmico de recozimento contribuiu para um decréscimo da tensão de engenharia devido à redução da densidade de discordâncias provocada pela recuperação e recristalização. Esse efeito também colaborou para o aumento da condutividade elétrica.

Já no estudo de KULCZYK *et al.* (2018), foi investigada a liga CuCrZr submetida a um tratamento termomecânico constituído de: solubilização, deformação plástica severa com a combinação da deformação por ECAP e extrusão hidrostática (EH) e subsequente tratamento de precipitação. Os pesquisadores estudaram a resposta das propriedades mecânicas e elétricas do processo termomecânico aplicado. Nas FIG. 2.37 são mostrados os resultados da dureza e condutividade elétrica após a solubilização e a deformação. Já na FIG. 2.38 são apresentados os valores das propriedade mecânica e elétrica obtidas, comparando os resultados entre a amostra envelhecida e a amostra recebida.

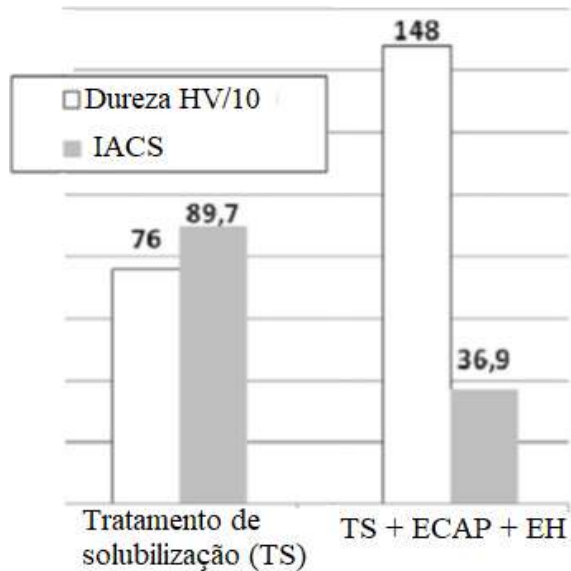


FIG. 2.37: Efeito do processo termomecânico na dureza e na condutividade elétrica da liga CuCrZr (adaptação de KULCZYK *et al.*, 2018).

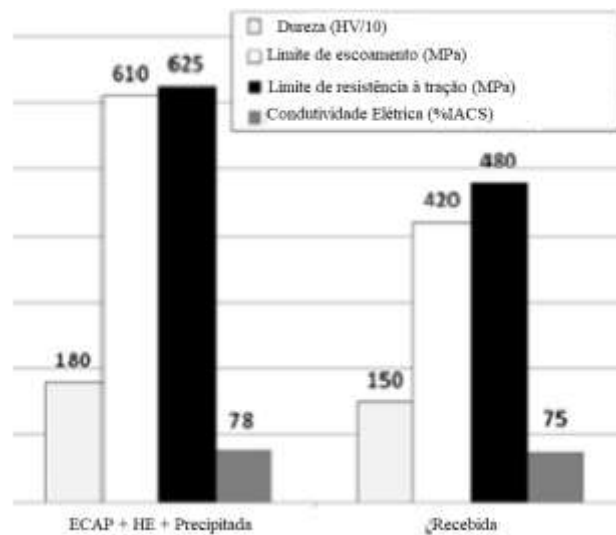


FIG. 2.38: Efeito do processo termomecânico nas propriedades mecânicas e elétricas da liga CuCrZr (adaptação de KULCZYK *et al.*, 2018).

KULCZYK *et al.* (2018) perceberam, através dos resultados obtidos, que após a deformação plástica severa, a condutividade elétrica diminuiu significativamente para cerca de 35% IACS, e aumento após o processo de precipitação, assim como as propriedades mecânicas. Verificou-se que a melhor relação obtida entre a dureza e a condutividade elétrica foi após o envelhecimento e que esta melhorou em relação a amostra como recebida.

Sendo assim, pode-se observar que os cobsres ligados são uma boa alternativa para se desenvolver materiais com alta resistência mecânica e condutividade elétrica. Além disso, a deformação plástica severa é um processo que cada vez mais vem se consolidando como uma excelente opção para o aumento das propriedades mecânicas, mais ainda combinando-a com outros processos de endurecimento. Verificou-se que ao trabalhar com ligas, o processo de precipitação é uma opção para conciliar o compromisso entre o aumento da dureza e a conservação da condutividade elétrica. Diante desse quadro, o presente trabalho propôs um tratamento termomecânico em um cobre ligado, CuCrZr, onde combinou-se a SPD, tratamento de envelhecimento e encruamento.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foi proposto aumentar a resistência mecânica sem comprometer a alta condutividade elétrica da liga comercial CuCrZr (C18150). Este aumento foi alcançado empregando três mecanismos básicos de endurecimento: refinamento de grão, precipitação e encruamento. A escolha destes mecanismos se deve ao fato deles contribuírem de maneira menos efetiva na degradação da condutividade elétrica, como explicado na revisão bibliográfica (seção 2.2, pág. 366).

Partindo desta ideia, a liga recebida foi submetida, inicialmente, a um tratamento térmico de solubilização e em seguida ao processo de deformação com o objetivo de obter uma microestrutura refinada. Esta microestrutura foi alcançada, após o material ser deformado plasticamente de maneira severa por meio da técnica de extrusão em canal angular, o ECAP. O material foi deformado até 10 passes de ECAP e posteriormente submetido a um segundo tratamento térmico, com o intuito de promover a precipitação dos compostos de Cr e Zr. A justificativa para realizar esse procedimento neste momento, é assegurar a precipitação de partículas finas e dispersas, uma vez que a microestrutura encontra-se refinada. Além disso, as partículas finas são fundamentais para minimizar a resistividade elétrica.

Após estas etapas, desejava-se que a resistência mecânica fosse ainda mais incrementada através do mecanismo de encruamento, e para isso o material foi submetido ao forjamento rotativo. Esta técnica de deformação foi escolhida pelos seguintes motivos: a seção transversal da amostra ser redonda, por causa do pequeno comprimento da amostra resultante do processo de ECAP, além de possibilitar a conformação final de um fio.

Para uma melhor compreensão da sequência dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho, na figura FIG. 3.1 é ilustrada de maneira esquemática e resumida, um fluxograma com todas estas etapas.

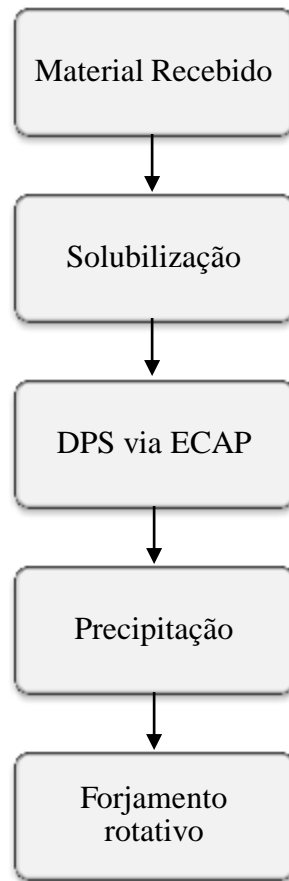


FIG. 3.1: Fluxograma das etapas experimentais realizadas.

Além de todo o procedimento termomecânico realizado, o material também foi caracterizado em todas as etapas do processo. A principal caracterização consistiu na obtenção das medidas de dureza e resistividade elétrica, que teve como objetivo acompanhar o desempenho da resistência mecânica e da condutividade elétrica.

Alguns parâmetros microestruturais também foram determinados a fim de relacionar o seu desenvolvimento, durante o tratamento termomecânico empregado, com o comportamento das propriedades elétricas e mecânicas do material. Como mencionado na revisão bibliográfica, alguns parâmetros microestruturais podem atuar como centros espalhadores para a condução elétrica, como também, bloqueios para o movimento das discordâncias na deformação. Por esse motivo, valores de tamanho de grão e sua distribuição, e valores de densidade de discordâncias, também fizeram parte da caracterização.

## 3.2 MATERIAL

Para a realização deste trabalho foi utilizado como material de pesquisa a liga comercial cobre-cromo-zircônio, CuCrZr (C18150). Este material foi escolhido por se tratar de uma liga a base de cobre, e por possuir baixo teor dos elementos de liga. Além disso, é uma liga de baixo custo, sendo uma boa alternativa para o desenvolvimento de um material de alto desempenho. Como esse estudo não teve a intenção de desenvolver uma nova liga, a escolha da liga CuCrZr se mostrou bastante propícia para alcançar o objetivo dessa tese, uma vez que ela já possui uma alta condutividade elétrica, sendo somente necessário otimizar processos termomecânicos para aumentar a resistência mecânica sem elevar muito a sua resistividade elétrica.

A liga foi adquirida da empresa/distribuidora Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda e produzida pela Solgim Solda e Metais EIRELI, que forneceu a análise química do material com o certificado de qualidade conformada pela ISO 9001. Na TAB. 3.1 é mostrada a composição química da liga, que posteriormente teve a presença dos elementos químicos confirmada pela técnica de fluorescência de raios X.

TAB. 3.1: Composição química da liga comercial CuCrZr em % em peso.

Cu	Cr	Zr	Al	Si	Fe	Pb
balanço	0,65	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

A liga CuCrZr foi adquirida na forma de barra redonda, sem tratamento térmico e somente usinada do diâmetro inicial de 12,7 mm para o diâmetro final de 9,8 mm. Segundo informações da empresa, a barra redonda foi produzida por laminação a quente após a elaboração da liga metálica.

## 3.3 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A nomenclatura adotada para descrever as amostras obtidas durante o processo termomecânico e sua condição, ficou representada por uma sigla composta por letras e

números. A primeira letra C faz referência ao material base que é o cobre. As letras e os números seguintes indicam a situação termomecânica do material. Com esta lógica, na TAB. 3.2 é apresentada a sigla de cada tipo de amostra e a descrição correspondente a sua condição tratada.

TAB. 3.2: As siglas para as amostras geradas durante o tratamento da liga CuCrZr.

SIGLA	CONDIÇÃO
CR	liga CuCrZr como recebida
CS	liga CuCrZr solubilizada
C1X	liga CuCrZr solubilizada processada por 1 passe no ECAP
C2X	liga CuCrZr solubilizada processada por 2 passes no ECAP
C3X	liga CuCrZr solubilizada processada por 3 passes no ECAP
C4X	liga CuCrZr solubilizada processada por 4 passes no ECAP
C5X	liga CuCrZr solubilizada processada por 5 passes no ECAP
C6X	liga CuCrZr solubilizada processada por 6 passes no ECAP
C7X	liga CuCrZr solubilizada processada por 7 passes no ECAP
C8X	liga CuCrZr solubilizada processada por 8 passes no ECAP
C9X	liga CuCrZr solubilizada processada por 9 passes no ECAP
C10X	liga CuCrZr solubilizada processada por 10 passes no ECAP
CP	liga CuCrZr processada por 10 passes no ECAP e precipitada
CF3,5	liga CuCrZr processada por 10 passes no ECAP, precipitada e forjada até o diâmetro de 3,5 mm
CF3,2	liga CuCrZr processada por 10 passes no ECAP, precipitada e forjada até o diâmetro de 3,2 mm
CF2,9	liga CuCrZr processada por 10 passes no ECAP, precipitada e forjada até o diâmetro de 2,9 mm

## 3.4 MÉTODOS

Visando a melhor assimilação de toda a metodologia utilizada neste trabalho, esta seção foi dividida em duas subseções: tratamento termomecânico e caracterização. Na primeira subseção são relatados os procedimentos realizados no tratamento térmico de solubilização e precipitação, além do tratamento mecânico de deformação plástica severa (DPS) via ECAP e forjamento rotativo. Já na segunda subseção são descritas todas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras.

### 3.4.1 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

#### 3.4.1.1 SOLUBILIZAÇÃO

A primeira etapa, na parte prática desse estudo, consistiu-se no tratamento térmico de solubilização do material recebido. Este tratamento térmico inicial teve como finalidade a obtenção de uma microestrutura totalmente solubilizada e passiva de se obter precipitados finos na etapa de envelhecimento, a qual é chamada neste trabalho de etapa de precipitação. Dessa maneira, as amostras foram submetidas a um aquecimento, para dissolver todos os átomos de solutos e precipitados presentes na microestrutura, levando a formação de uma solução sólida monofásica. Após esse processo de dissolução, realizou-se um resfriamento rápido, prevenindo qualquer processo de difusão, e assim obtendo uma solução supersaturada.

Foi realizado em um forno tubular, previamente calibrado, da marca NOBODY modelo NBD-O1200-50IC, instalado no laboratório de Ensaio Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia, IME. Ao longo de todo o aquecimento, utilizou-se uma atmosfera controlada com gás argônio positiva.

A temperatura de encharque usada no tratamento foi de 1000 °C, onde as amostras foram inseridas quando o forno atingiu esta temperatura e permaneceram neste patamar de aquecimento durante 1h. A temperatura e o tempo foram estabelecidos com base nos estudos de BARABASH *et al.* (2011), HANZELKA *et al.* (2010), ABIB *et al.* (2015) e



VINOGRADOV *et al.* (2002), além de algumas isotermas presentes nos artigos de ZENG *et al.* (1995).

Após a finalização do tempo de aquecimento, realizou-se uma têmpera, que consistiu em uma rápida imersão das amostras em água.

a) Preparação da amostra para a solubilização

As barras redondas recebidas foram cortadas em cilindros menores de 70 mm de comprimento como mostrado na figura FIG. 3.2. Esse tamanho foi determinado visando atender as dimensões necessárias para o processo de ECAP.

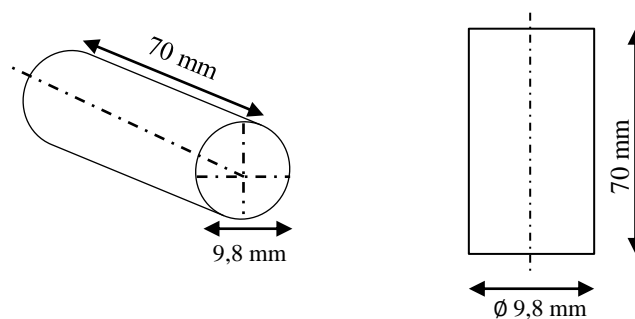


FIG. 3.2: Figura esquemática das dimensões das amostras.

Os cortes foram realizados por uma cortadora de disco (carbeto de silício) metalográfica com refrigeração, da marca TECLAGO modelo CM40 presente no laboratório de Metalografia do IME. Após os cortes, os cilindros foram lixados na face superior e inferior a fim de que fosse retirado resquício de deformação provocada pelo corte.

O material recebido foi obtido com bom acabamento superficial, não sendo necessária nenhuma preparação adicional. O único preparo realizado foi uma rápida decapagem com uma solução de 10% de  $H_2SO_4$  por alguns segundos, objetivando somente a retirada de uma fina camada de oxidação procedente do meio.

### 3.4.1.2 EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR (ECAP)

A deformação plástica severa, DPS, foi aplicada neste trabalho com o principal objetivo de aumentar a resistência mecânica da liga CuCrZr através do refinamento de grão. Para isso, as amostras foram submetidas à técnica de extrusão em canal angular, ECAP, descrita em detalhes na revisão bibliográfica (seção 2.2.4.1, pág. 49).

Antes do processo de deformação por ECAP, realizou-se um ensaio de compressão nas amostras solubilizadas, CS, com o intuito somente de avaliar o comportamento mecânico destas amostras diante de uma força uniaxial. Através destes testes foi possível estimar aproximadamente as cargas necessárias para o processo de extrusão e assim verificar se estas cargas não iriam comprometer a integridade da matriz de ECAP.

O processo de deformação via ECAP foi realizado no Laboratório de Deformação Plástica Severa da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. A matriz utilizada tinha uma seção reta dos canais circulares de 10 mm de diâmetro, um ângulo de interseção entre os canais,  $\Phi$ , de  $120^\circ$  e o ângulo de curvatura,  $\Psi$ , de  $22^\circ$ . Esta matriz utilizada ainda tinha como característica um “abaulamento” do canto externo onde as duas partes do canal se cruzam, esse raio externo de adoçamento era de 4 mm, enquanto que do interno era igual a 0. Estas configurações da matriz estão ilustradas esquematicamente na

FIG. 3.3.

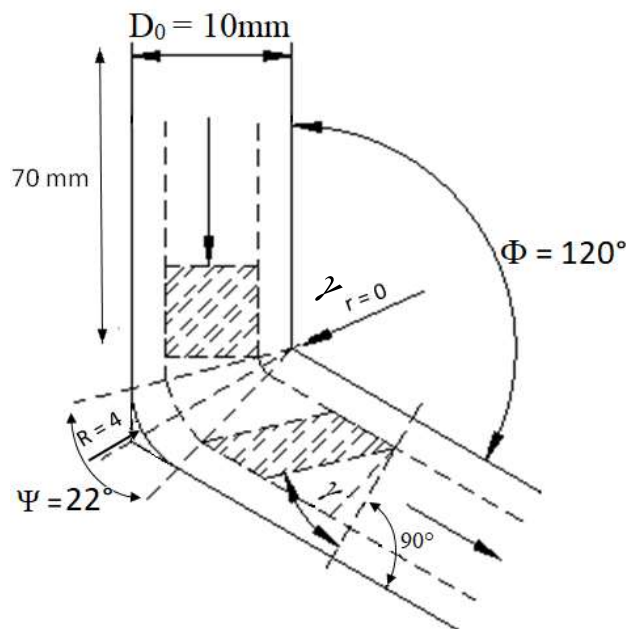


FIG. 3.3: Ilustração esquemática da seção transversal da matriz de ECAP utilizada.

A deformação ocorreu com o acoplamento da matriz a um equipamento de ensaios universal da marca INSTRON modelo 5500R, onde as amostras foram extrudadas através de um punção. À medida que uma amostra era inserida na matriz e empurrada até atingir o segundo canal, uma segunda amostra era introduzida e prensada, acarretando na extrusão completa da primeira amostra. O processo se repetiu até 10 passes, sendo que no intervalo de cada passe as amostras foram usinadas e lubrificadas com uma graxa à base de bissulfeto de molibdênio e desengripante.

A rota empregada no processo foi a  $B_c$ , elucidada na FIG. 2.15 (subseção 2.2.4.1, pág. 51). Tal rota foi escolhida porque é a mais rápida para se alcançar uma estrutura homogênea de grãos finos separados por contornos de alto ângulo (WANG, 2014).

Na TAB. 3.3 são mostrados os números de passes aplicados nas barras durante o processo de ECAP, com seus respectivos valores de deformação equivalente estimadas pelas EQ. 2.26 (IWAHASHI *et al.*, 1996) apresentadas na revisão bibliográfica.

TAB. 3.3: Parâmetros do processo de ECAP da liga CuCrZr.

PASSES	Amostra	Carga aplicada (Kgf)	$\epsilon_{equivalente}$
1°	C1X	1500	0.64
2°	C2X	1500	1.28
3°	C3X	2000	1.92
4°	C4X	2000 ( $\pm$ 100)	2.56
5°	C5X	2000 ( $\pm$ 100)	3.20
6°	C6X	2000 ( $\pm$ 100)	3.84
7°	C7X	2000 ( $\pm$ 100)	4.48
8°	C8X	2100 ( $\pm$ 100)	5.12
9°	C9X	2000 ( $\pm$ 100)	5.76
10°	C10X	2000 ( $\pm$ 100)	6.40

O aspecto das amostras obtidas após cada passe do processo de ECAP pode ser observado na FIG. 3.4, onde a ordem das amostras do primeiro até o décimo passe é da direita para a esquerda.



FIG. 3.4: Amostras obtidas após cada passe pelo ECAP.

a) Preparação da amostra para o ECAP

Após o tratamento de solubilização as amostras foram lixadas, em toda a superfície, com lixas de caberto de silício em uma sequência granulométrica de lixas de 400, 600, 1200 e 2500. Este procedimento foi necessário, pois a deformação por ECAP exige uma boa preparação superficial para evitar qualquer tipo de atrito entre as amostras e a matriz, o que pode causar dificuldades durante a extrusão.

Além disso, em cada intervalo entre os passes, as amostras foram usinadas através de torno mecânico e lixadas até a lixa de 2500 mesh.

### 3.4.1.3 PRECIPITAÇÃO

Através deste tratamento térmico buscou-se precipitar compostos de Cr e Zr presentes na solução supersaturada de cobre. Este procedimento objetivou aumentar a resistência mecânica da liga pelo método de precipitação, e também, aumentar a condutividade elétrica com a remoção dos elementos de ligas contidos na rede cristalina do Cu.

O tratamento de precipitação foi realizado somente na amostra deformada após 10 passes de ECAP (C10X). Este procedimento foi executado nesta etapa a fim de promover uma

precipitação de partículas finas e dispersas, assegurada pela microestrutura refinada. Esta dispersão e os pequenos precipitados contribuem ainda mais para minimizar a resistividade elétrica da liga.

O forno utilizado foi o mesmo do tratamento de solubilização, ou seja, um forno tubular da marca NOBODY modelo NBD-O1200-50IC com atmosfera controlada de Argônio positiva. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, enquanto que a do resfriamento foi pela inércia do forno.

A temperatura e o tempo usados no tratamento de precipitação foram de 400 °C por 1,5 h. Estes parâmetros de tratamentos foram estabelecidos após uma série de testes variando-se a temperatura em uma faixa entre 400-500 °C e o tempo numa faixa de 0,5-2 h. Estes testes foram acompanhados por medidas de dureza e resistividade elétrica, onde a condição ideal foi determinada a partir da combinação, temperatura-tempo, que apresentou maior valor destas medidas.

Estas faixas de temperatura e tempo testadas foram determinadas após os resultados obtidos através da técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria de Varredura Diferencial), como também apoiado nos resultados dos artigos de FUXIANG *et al.* (2003), VINOGRADOV *et al.* (2002), ABIB *et al.* (2015).

#### a) Preparação da amostra para a precipitação

Para este tratamento térmico, as amostras foram simplesmente limpas para retirada de toda graxa residual deixada após o processo de ECAP.

Além disso, os testes realizados para a escolha dos parâmetros mais adequados para o tratamento de precipitação exigiram o total de 12 amostras. Como o número de amostras C10X era menor, fez-se necessário seccionar estas amostras em partes menores na forma de disco, como mostrado na FIG. 3.5.

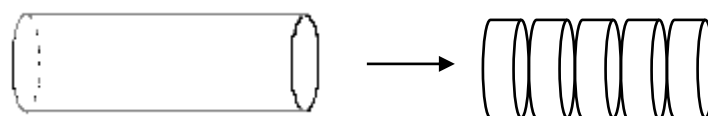


FIG. 3.5: Figura esquemática dos cortes realizados na amostra C10X.

Os cortes foram realizados em uma cortadora de disco (diamantado) metalográfica de precisão da marca STRUERS modelo MINITOM DK\_2750 com refrigeração constante. Utilizou-se esse tipo de cortadora com o intuito de diminuir ao máximo o efeito do corte nas amostras. Após os cortes, os discos foram lixados nas faces a fim de retirar resquício de deformação proveniente do corte.

#### 3.4.1.4 FORJAMENTO ROTATIVO

O forjamento rotativo, conhecido também pelo termo inglês *swaging*, foi realizado após o tratamento térmico de precipitação com o objetivo de encruar as amostras e assim aumentar ainda mais a sua resistência mecânica. Escolheu-se especificamente o forjamento pelo fato de se desejar obter como produto final arames. Uma segunda motivação para a escolha do forjamento rotativo foi o comprimento da amostra nesta etapa do processo era pequeno para ser aplicado em outra técnica disponível, como por exemplo, a trefilação.

Todo o procedimento foi realizado na temperatura ambiente e em várias etapas. Os detalhes de cada passe realizado durante o forjamento rotativo estão apresentados na TAB. 3.4.

TAB. 3.4: Parâmetros do processo de forjamento rotativo da liga CuCrZr.

Passes	Diâmetro da matriz (mm)	Diâmetro após conformação (mm)	% redução do diâmetro	Redução do diâmetro (mm)	% redução em área	Retirada de amostras
início		10,08				
1°	9,525	10,02	0,60	0,06	1,187	
2°	8,712	9,12	8,98	0,90	17,157	
3°	7,925	8,30	8,99	0,82	17,174	
4°	7,112	7,63	8,07	0,67	15,493	
5°	6,350	7,00	8,26	0,63	15,832	
6°	5,842	6,34	9,43	0,66	17,968	
7°	5,334	5,89	7,10	0,45	13,692	
8°	4,826	5,18	12,05	0,71	22,656	
9°	4,369	5,10	1,54	0,08	3,065	
10°	4,140	4,40	13,73	0,70	25,567	
11°	3,937	4,32	1,82	0,08	3,603	
12°	3,556	4,00	7,41	0,32	14,266	
13°	3,175	3,50	12,50	0,50	23,438	CF3,5
14°	2,845	3,18	9,14	0,32	17,450	CF3,2
15°	2,540	2,90	8,81	0,28	16,835	CF2,9

### 3.4.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização foi feita em todas as amostras geradas após cada etapa do processo termomecânico realizado. Como mencionado anteriormente, esta caracterização consistiu em determinar medidas de dureza através da dureza Vickers, resistividade elétrica pela técnica de quatro pontas, densidade de discordâncias por difração de raios X (DRX) e tamanho de grão por difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *electron backscatter diffraction*).

Ademais, outras técnicas foram utilizadas somente para complementar a caracterização de algumas amostras. Para isso realizou-se em algumas etapas, ensaio de tração, análise por

calorimetria diferencial de varredura (DSC – *differential scanning calorimetry*) e análise metalográfica.

Nesta subseção serão expostos, em detalhes, todos os procedimentos e parâmetros utilizados em cada uma destas técnicas.

### 3.4.2.1 ENSAIO DE DUREZA

A evolução da resistência mecânica durante todo o tratamento termomecânico foi acompanhado através das medidas de dureza das amostras obtidas em cada etapa do processo.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais, LaMat, do CEFET (Centro Federal de Educação Tecnológico *campus* Maracanã). Foram obtidas medidas de dureza Vickers (HV), utilizando-se um durômetro da marca Instron Wolpert modelo TESTOR 7551 sob uma carga de 10 kgf durante o tempo de 20 s.

Por terem as dimensões menores, as amostras-testes para o tratamento de precipitação e as amostras forjadas foram submetidas ao ensaio de microdureza Vickers. Neste caso usou-se o microdurômetro da marca Wolpert Wilson Instruments modelo 422MVD sob uma carga de 100 gf durante o tempo de 10 s.

As medidas foram feitas no centro das amostras, as quais receberam 10 indentações, sendo respeitado o espaçamento de três indentações entre uma indentação e outra. O procedimento para a realização das medidas de dureza seguiu a norma ASTM, para dureza Vickers utilizou a ASTM E92-16 e para microdureza Vickers utilizou-se a ASTM E384-16.

Além disso, com o objetivo de comparar as medidas de dureza de todas as amostras, realizou-se a conversão dos valores de microdureza para dureza Vickers. Esta conversão foi baseada na norma ASTM E140-07, na qual foi utilizada a EQ. 3.1 descrita como a equação de conversão de dureza para o metal cobre, detalhada na conversão da dureza Vickers com carga de 100 gf para 1 kgf.

$$HV\ 1 = -1,94066 \times 10^{+01} + 1,17624(HV_{100}) \quad \text{EQ. 3.1}$$

Apesar de nos ensaios de dureza Vickers ter-se utilizado uma carga de 10 kgf ao invés de 1 kgf, considerou-se esta conversão satisfatória, partindo do princípio que pequenas



diferenças no ajuste de cargas resultam praticamente no mesmo valor de dureza, conforme mostrado na norma ASTM E384-16.

a) Preparação da amostra para dureza Vickers

A preparação das amostras para o ensaio de dureza também seguiu as normas ASTM E92-16 e E384-16. Assim, as superfícies das amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício em sequência granulométrica de 400, 600, 1200, 2500 e 5000 e finalizadas com um polimento mecânico com pano em pasta de diamante de 1 $\mu$ m.

Todas as amostras foram analisadas no plano longitudinal ao meio diâmetro, como mostrada na FIG. 3.6.

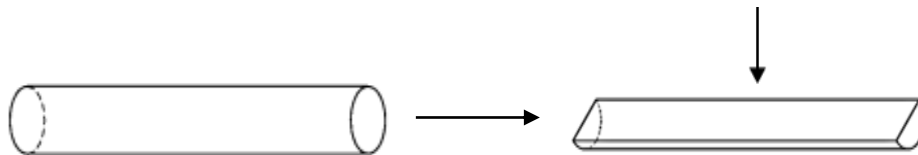


FIG. 3.6: Figura esquemática do sentido longitudinal das amostras.

Os cortes foram realizados por eletroerosão fio, através da prestação de serviço da empresa EROCORTE.

Devido a geometria da amostra, necessitou-se confeccionar um suporte para realizar as medidas de dureza Vickers, conforme mostrado na FIG. 3.7.

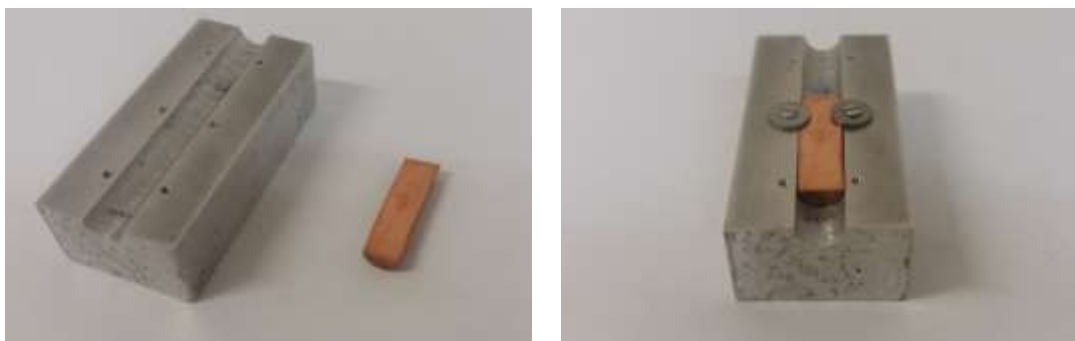


FIG. 3.7: Ilustração do suporte confeccionado para a realização das medidas de dureza Vickers das amostras semicilíndricas.

As análises das amostras-testes para o tratamento térmico de precipitação foram feitas no plano transversal, conforme ilustrada na FIG. 3.8 abaixo.

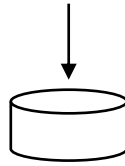


FIG. 3.8: Figura esquemática do sentido transversal das amostras.

### 3.4.2.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os testes de resistividade elétrica foram feitos com o objetivo de investigar a evolução da condutividade durante todo o processo termomecânico e assim avaliar seu desempenho.

Os ensaios de resistividade elétrica foram realizados no Laboratório de Materiais Avançado, LAMAV, da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). As medidas foram obtidas pela técnica de 4 pontas, descrita detalhadamente na seção 2.1.3.1 (pág. 32) da revisão bibliográfica. Para estas medidas, foram usada uma fonte de tensão DC da marca TEKTRONIX modelo PS2520G e um multímetro de 8 ½ dígitos da marca AGILENT modelo 3458A. Além disso, foi utilizado uma sonda de 4 pontas da marca CASCADE MICROTTECH modelo C4S-44/5, representada na FIG. 3.9. Já na TAB. 3.5 são apresentadas as especificações desta sonda.

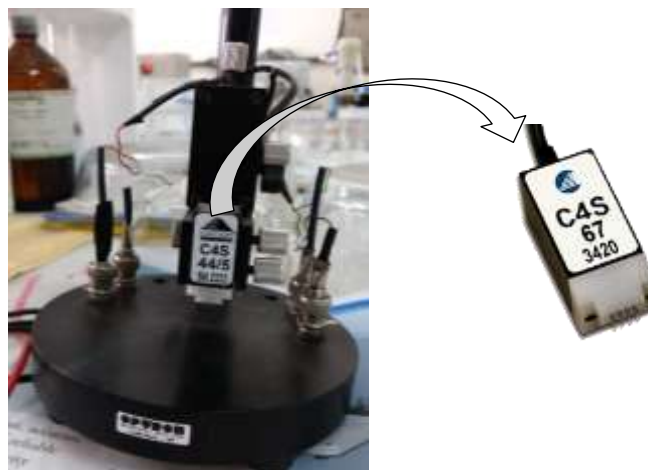


FIG. 3.9: Figura da sonda de 4 pontas utilizada nas medidas de resistividade elétrica.

TAB. 3.5: Características da sonda utilizada nas medidas de resistividade elétrica.

Características	Valores
espaço entre pontas	1,25 mm
carga	40-70 g
raio das pontas	125 $\mu\text{m}$
material das pontas	Ósmio

A montagem para as medidas de resistividade consistiu em conectar o multímetro nas duas pontas mais internas da sonda para medir a queda da tensão, enquanto que a fonte foi conectada nas pontas mais externas por onde ocorreu a passagem da corrente elétrica. Na FIG. 3.10 é mostrado de maneira esquemática o circuito elétrico montado.

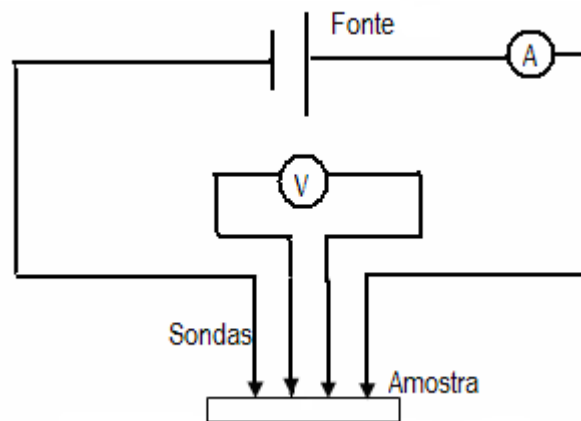


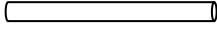


FIG. 3.10: Esquema do circuito elétrico.

Como mencionado na revisão bibliográfica, para os cálculos das medidas de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas é necessário equações específicas que variam conforme o formato e o arranjo de cada amostra. Na tabela TAB. 3.6 são mostradas as equações utilizadas para se obter os valores da resistividade de cada amostra gerada no tratamento termomecânico. Os fatores de correção utilizados nos cálculos encontram-se no artigo de GIROTTO, 2002.

TAB. 3.6: Equações utilizadas para cada amostra gerada.

Amostras	Formato	Equação
recebida solubilizada, processada por ECAP		$\rho = \frac{V}{i} w F_1$
amostras-teste para o tratamento térmico de precipitação		$\rho = \frac{V}{i} w F_2 F_3$
forjada		$\rho = \frac{\pi^2 r V}{2 F_4 i}$

### 3.4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada com o objetivo de obter valores de densidade de discordâncias das amostras obtidas em cada etapa do tratamento termomecânico e assim correlacionar com a resistência mecânica e condutividade elétrica. Além disso, esta técnica foi utilizada na tentativa de verificar o efeito do tratamento térmico de solubilização e precipitação através da ausência e presença dos picos característicos dos precipitados de Cr e Zr.

As medidas de difração de raios X foram realizadas através de um difratômetro com radiação de Co K $\alpha$  (1,789 Å) da marca PANalytical modelo X'PERT PRO MRD localizado no laboratório de Difração de Raios X do IME. Os ensaios foram realizados no modo  $\theta$ -2 $\theta$  acoplado e na configuração foco linha, utilizando-se o *software* X'PERT DATA COLLECTOR versão 2,2j de 2010 para inserção dos parâmetros de operação do equipamento. Na TAB. 3.7 são descritos as condições instrumentais aplicadas para a geração dos difratogramas de cada amostra.

TAB. 3.7: Condições instrumentais utilizadas no DRX.

Parâmetros	Valores
radiação	Co ( $\lambda_1 = 1,789 \text{ \AA}$ )
filtro	Fe
voltagem do tubo	40 kV
corrente do tubo	45 mA
mask	10 mm
incidente anti-scatter slit	2°
divergente slit	1°
diffracted anti-scatter slit	9,1 mm
step size	0,03°
time per step	100s
scan range	45° - 120°

A indexação dos picos foi realizada através do *software* X'Pert HighScore Plus. Uma vez gerados os difratogramas, também foi realizado o cálculo dos valores de densidade de discordâncias pelo *software Convolutional Multiple Whole Profile*, CMWP, disponível gratuitamente no site <http://www.renyi.hu/cmwp>.

O CMWP é um programa computacional desenvolvido para a determinação de parâmetros microestruturais a partir dos perfis de difração de raios X. O programa foi desenvolvido por Gábor Ribárik e Tamás Ungar, ambos vinculados ao Instituto de Física da Universidade Eötvös Loránd localizada na Hungria. O objetivo do método CMWP é descrever a forma e a largura dos perfis de difração por equações que estão em função de características microestruturais. De maneira simplória, a base dos cálculos realizados pelo programa, consiste em obter um padrão de difração teórico representado por funções analíticas e ajustá-lo ao padrão medido. Este ajuste utiliza o método dos mínimos quadrados não linear de Levenberg-Marquardt, que resulta na obtenção dos valores dos parâmetros microestruturais desejados.

O procedimento realizado na utilização do programa CMWP está descrito detalhadamente no apêndice 1.

#### a) Preparação da amostra para a DRX

A superfície das amostras para a análise de DRX foi lixada com lixas de carvão de silício em sequência granulométrica de 400, 600, 1200 e 2500 mesh. Posteriormente foi polida mecanicamente com pano em suspensão de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Por fim, as amostras foram submetidas ao polimento químico com o objetivo de aliviar as tensões superficiais introduzidas pelos processos mecânicos de lixamento e polimento. As condições para o polimento químico foram em solução aquecida numa faixa de temperatura de 55-80 °C com agitação magnética. As amostras foram submergidas na solução por cerca de 40-60 segundos. Os reagentes utilizados na solução polidora foram (VANDER VOORT, 1984):

- Reagentes: - 1 partes de ácido nítrico PA ( $\text{HNO}_3$ );  
- 1  $\frac{1}{4}$  partes de ácido acético PA ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ );  
- 2  $\frac{3}{4}$  parte de ácido fosfórico PA ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ).

#### 3.4.2.4 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS - EBSD

A fim de avaliar e correlacionar à influência do tamanho médio de grão e a sua distribuição na resistência mecânica e na condutividade elétrica, utilizou-se o EBSD como a ferramenta para obter os valores destes parâmetros microestruturais de grande importância para esta pesquisa.

As análises de EBSD foram realizadas no laboratório de Microscopia do IME, onde se utilizou um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI modelo Quanta FEG 250 acoplado com um detector de EBSD da marca Bruker e programa para a análise de dados *ESPRIT CrystAlign*.

Compensa neste momento descrever sucintamente sobre a técnica de EBSD, para que assim, se tenha melhor entendimento sobre os parâmetros utilizados durante a análise e o processamento de dados. Na técnica de EBSD, um feixe de elétrons incide na amostra e interage de modo que elétrons retroespalhados difratam. Esta difração ocorre nos planos da rede cristalina da amostra de acordo com a lei de Bragg e formam um tipo de padrão de difração chamado de padrão de Kikuchi. Peculiarmente, no EBSD a amostra fica posicionada

em torno de  $70^\circ$  em relação ao feixe incidente de elétrons, esta posição estratégica é para garantir a maximização dos elétrons retroespalhados que escapam da superfície da amostra, isto faz encurtar o percurso destes elétrons e a diminuição da sua absorção pela própria amostra (RANDLE, 2009; PINTO, 2003). Na FIG. 3.11 é mostrado o esquema básico de um detector de EBSD.

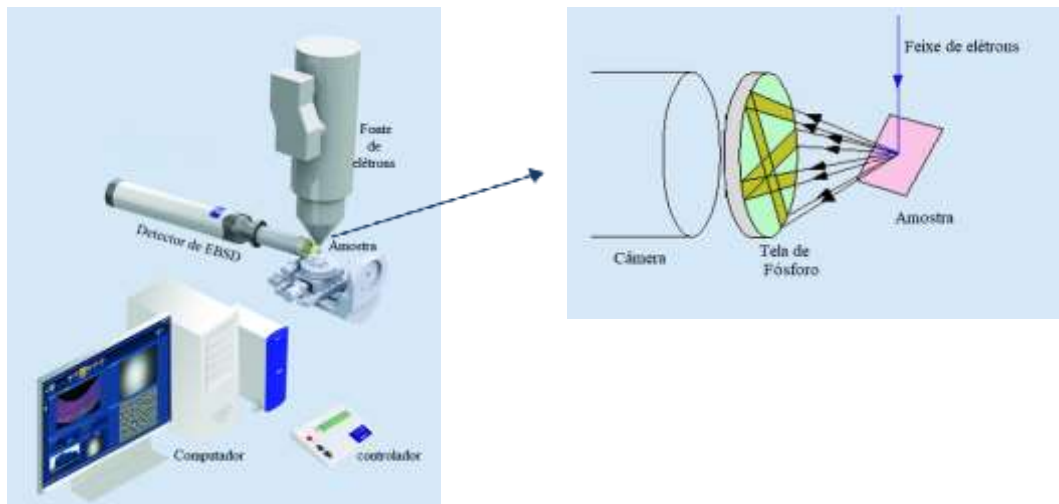


FIG. 3.11: Esquema geral do detector de EBSD .

O padrão de Kikuchi formado é detectado por uma tela de fósforo, que fica conectada a uma câmera sensível, capaz de visualizar e processar este padrão. Este conjunto, tela + câmera, compõe o detector de EBSD, que geralmente é acoplado a um sistema mecânico de inserção capaz de controlar com precisão a sua distância em relação a amostra. A qualidade do sinal detectado pode ser otimizado através de um pré-processamento, onde se variam parâmetros de captura, como por exemplo tempo de exposição, ganho, *frame* (número de coleta de quadro) e tamanho do passe de varredura.

Após a otimização do padrão de Kikuchi, é necessário realizar sua indexação através da anexação de uma ficha cristalográfica correspondente a amostra. O nível de confiabilidade de uma boa indexação é avaliada por um indicador nomeado como índice de confiança (IC), medida esta baseada num método particular de cada sistema, no do sistema *ESPRIT CrystAlign* utiliza-se um método conhecido como “*iterative pattern fitting*”. Esta etapa de calibração da indexação dos padrões é extremamente importante para a aquisição de dados de boa qualidade.

Após a realização destes procedimentos, delimita-se a área a ser varrida pelo feixe. Em cada ponto percorrido, o padrão de Kikuchi é detectado e identificado em relação a rede

cristalina e a orientação da amostra. O resultado final da análise são mapas que possuem informações, como por exemplo, tamanho de grão, orientação, fases e outras.

Diante desta explicação, os parâmetros utilizados nesta pesquisa para realizar as análises por EBSD são mostrados na TAB. 3.8.

TAB. 3.8: Condições instrumentais utilizadas nas análises por EBSD.

Parâmetros		Valores
MEV	tensão	25 KV
	spot size	5
	aumento	1000 X
	distancia de trabalho	20 mm
	inclinação da amostra	70°
Detector de EBSD	distância do detecto de EBSD	16 mm
	inclinação do detecto de EBSD	10,4°
Software (otimização do sinal)	tempo de exposição	25 ms
	ganho	95
	contraste	0,1%
	step size	0,5 µm (só p/CR e CS) 0,2 µm
	IC	> 95%

a) Preparação da amostra para a EBSD

Para a análise de EBSD, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício em sequência granulométrica de 400, 600, 1200, 2500 e 5000 mesh. Posteriormente foram polidas mecanicamente com pano em suspensão de diamante de 1 µm e por fim, foram submetidas ao polimento eletrolítico.

O polimento eletrolítico foi realizado através de uma fonte da marca Politerm\_DC Power Supply modelo HY3003 e com a seguinte solução eletrolítica (VANDER VOORT, 1984):



Reagentes: - 1 parte de metanol (CH<sub>3</sub>OH);  
- ½ parte de ácido nítrico PA (HNO<sub>3</sub>).

As condições para a realização deste polimento são mostradas de maneira resumida na TAB. 3.9.

TAB. 3.9: Condições utilizadas no polimento eletrolítico.

Parâmetros	Condição
voltagem	8 KV
temperatura	ambiente
tempo de imersão	5 s
catodo	Aço inoxidável 304L

#### 3.4.2.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

Como já mencionado, o ensaio de tração não foi realizado em todas as amostras devido ao grande número de amostras que foram geradas durante todo o processo termomecânico. Somente as amostras solubilizadas (CS) e deformadas por 1, 5 e 10 passes de ECAP (C1X, C5X, C10X, respectivamente) foram submetidas ao ensaio de tração com o objetivo de avaliar suas propriedades mecânicas e conseqüentemente o ganho da resistência.

O ensaio de tração uniaxial foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos da UFSCar, utilizando uma máquina da marca INSTRON modelo 5500R com o sistema de controle e aquisição de dados Instron Bluehill, extensômetro óptico InstronNave e célula de carga de 500 Kgf. Todos os testes foram à temperatura ambiente, usando uma taxa de  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Na curva tensão-deformação foram analisados o limite de escoamento a 0,2%, o limite de resistência à tração e a ductilidade pela redução percentual da área dos corpos de prova .

Os corpos de prova foram do tipo “sub-size”, conforme mostrado na FIG. 3.12.



FIG. 3.12: Corpo-de-prova para o ensaio de tração.

Através da FIG. 3.13, pode-se observar, de maneira esquemática, as dimensões específicas utilizadas para a confecção destes corpos-de-prova de tração.

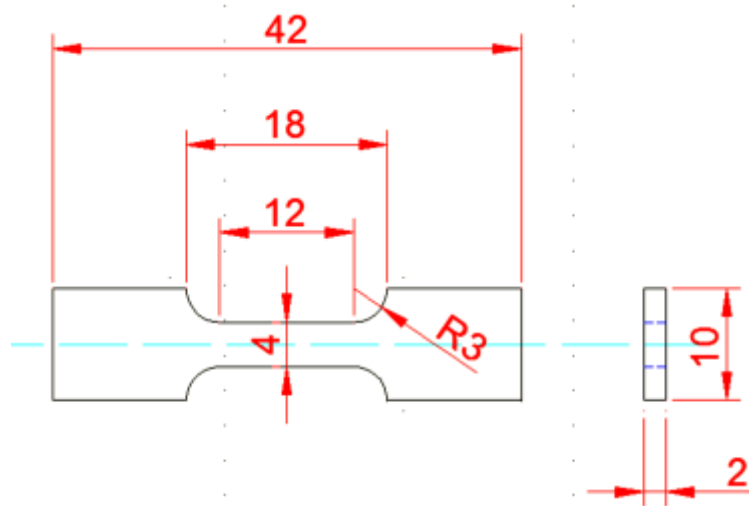


FIG. 3.13: Esquema com as dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de tração.

De acordo com a FIG. 3.13, tem-se:

- 42 mm – comprimento total
- 18 mm – comprimento da seção reduzida
- 12 mm – comprimento útil
- 4 mm – largura
- R3 – raio 3 mm
- 10 mm – largura da seção de fixação
- 2 mm – espessura

### 3.4.2.6 ANALISE MICROESTRUTURAL

As análises metalográfica foram realizadas somente em algumas amostras com o objetivo de se observar o desenvolvimento da microestrutura do material durante o tratamento realizado. Tal análise não foi possível de ser realizada em todas as amostras, pois já nas primeiras etapas observou-se uma microestrutura bastante refinada, fator este limitante na utilização do microscópio ótico.

A microestrutura foi analisada através das imagens captadas pelo microscópio ótico marca Olympus modelo BX53M.

#### a) Preparação da amostra para análise metalográfica

Nesta análise as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício em sequência granulométrica de 400, 600, 1200, 2500 e 5000 mesh. Posteriormente foram polidas mecanicamente com pano em suspensão de diamante de 1 $\mu$ m. Por último e com o objetivo de revelar a microestrutura, as amostras foram atacadas quimicamente.

As amostras foram analisadas no sentido longitudinal e transversal das barras, conforme mostrado na FIG. 3.6 (pág. 88) e FIG. 3.8 (pág. 89). As condições de ataque variaram de acordo com o nível de deformação das amostras, onde o tempo de ataque variou entre 10 a 30 segundos. A solução reativa utilizada foi (VANDER VOORT, 1984):

- Reagentes: - 1 partes (g) de nitrato de ferro III ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ );  
- 5 partes (mL) de ácido clorídrico PA (HCl);  
- 14 parte (mL) de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.4.2.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA - DSC

A análise por calorimetria diferencial de varredura, DSC, foi utilizada com o objetivo de se verificar a faixa de temperatura na qual ocorre a precipitação das amostras deformadas por 10 passes de ECAP. Este resultado, juntamente com os testes de dureza e condutividade elétrica, possibilitou a determinação da melhor condição, temperatura-tempo, para o tratamento térmico de precipitação.

Os ensaios de DSC foram feitos no Laboratório de Propriedade Físicas do Instituto Serviços Técnicos Científicos da Universidade das Ilhas Baleares (UIB) na Espanha. O equipamento utilizado foi da marca METTLER TOLEDO modelo DSC 3<sup>+</sup> e o *software* de análises de dados STARE.

Cabe aqui uma breve descrição da técnica de DSC, a fim de deixar mais compreensivo os parâmetros utilizados durante o ensaio. A calorimetria diferencial de varredura é conhecida também como calorimetria exploratória diferencial ou simplesmente pela sua sigla DSC, oriunda da nomenclatura em inglês *differential scanning calorimetry*. Esta técnica mede a diferença de energia fornecida a uma amostra e a um material de referência em função da temperatura. De maneira simplória, a técnica basicamente submete tanto a amostra quanto o material de referência a uma mesma programação controlada de temperatura, no momento em que a amostra passa por alguma alteração, o sistema se ajusta de forma a manter a temperatura da amostra igual à temperatura do material de referência. Essa compensação de temperatura é registrada e analisada. Através da técnica, podem-se acompanhar o comportamento do calor, seja ele exotérmico ou endotérmico, e associa-lo com as alterações físicas e químicas da amostra, tais como transformações de fase, precipitação, decomposição, reação de óxido-redução, transições vítreas, etc (IONASHIRO, 2004; PAULA, 2006).

Desse modo, as análises foram feitas utilizando-se um cadinho de alumínio com tampa para armazenar a amostra, sendo o material de referência o cadinho vazio. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na TAB. 3.10.

TAB. 3.10: Condições instrumentais utilizadas no DSC.

Parâmetros	Condição
atmosfera	N <sub>2</sub> gasoso
aquecimento	10 °C/min
resfriamento	Inércia do forno
peso das amostras	90 mg

Realizou-se um ciclo térmico compreendido por um aquecimento linear da temperatura ambiente até 500 °C. Este ciclo está representado na FIG. 3.14

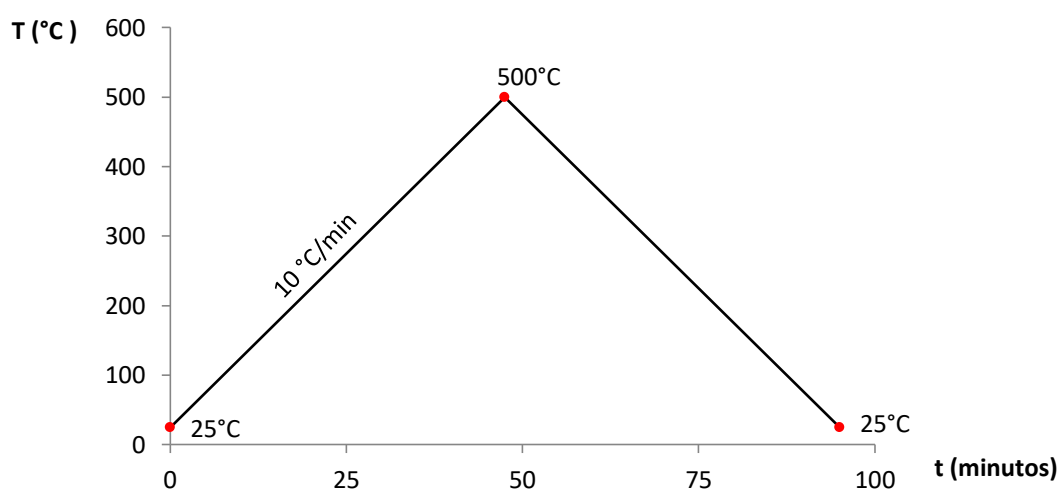


FIG. 3.14: Ciclo térmico realizado na análise de DSC da amostra C10X.

a) Preparação da amostra para o DSC

Para a análise de DSC, as amostras foram cortadas por eletroerosão a fio em tamanhos equivalentes a aproximadamente 100 mg, e em seguida, foram lixadas e posteriormente decapadas numa solução de 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

A difração de raios X foi um dos métodos utilizados para avaliar o efeito do tratamento térmico de solubilização na amostra recebida. Como já descrito, este tratamento foi realizado na temperatura de 1000 °C por 1 h. Na FIG. 4.1 é apresentado o difratograma da amostra como recebida, ou seja, condição antes do tratamento térmico. Já na FIG. 4.2 é mostrado o difratograma da amostra após o tratamento, isto é, no estado solubilizado. Como se pode observar, ambos os difratogramas apresentaram um perfil característico de um padrão de difração típico do cobre (matriz), com reflexão dos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222).

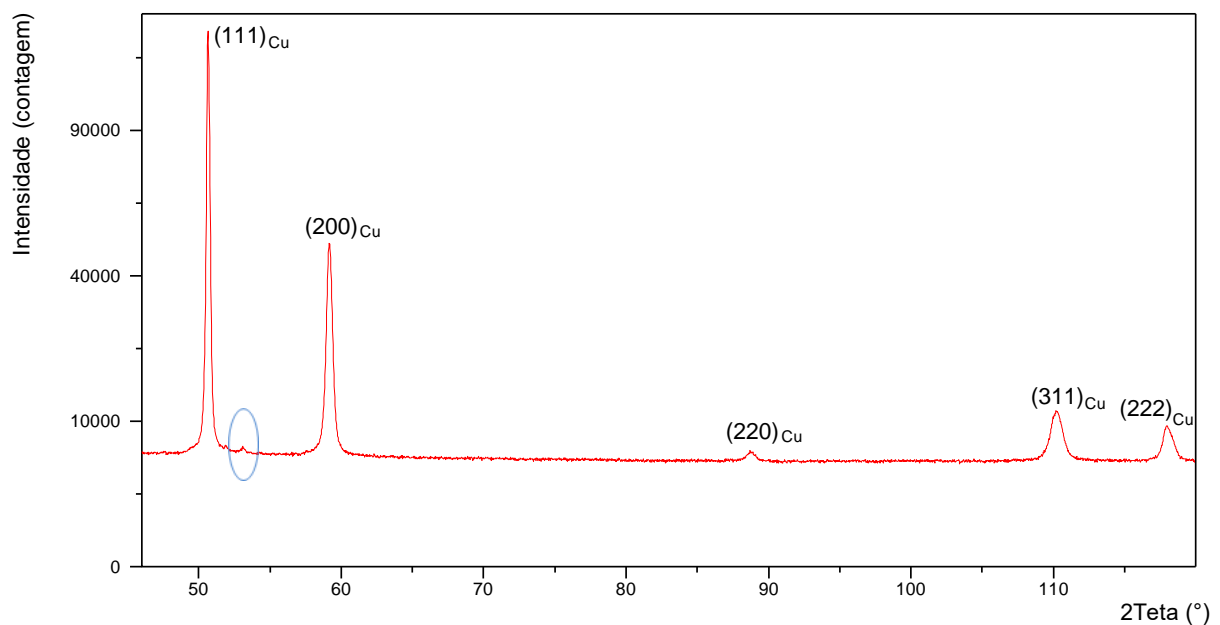


FIG. 4.1: Difratograma da amostra recebida, CR.

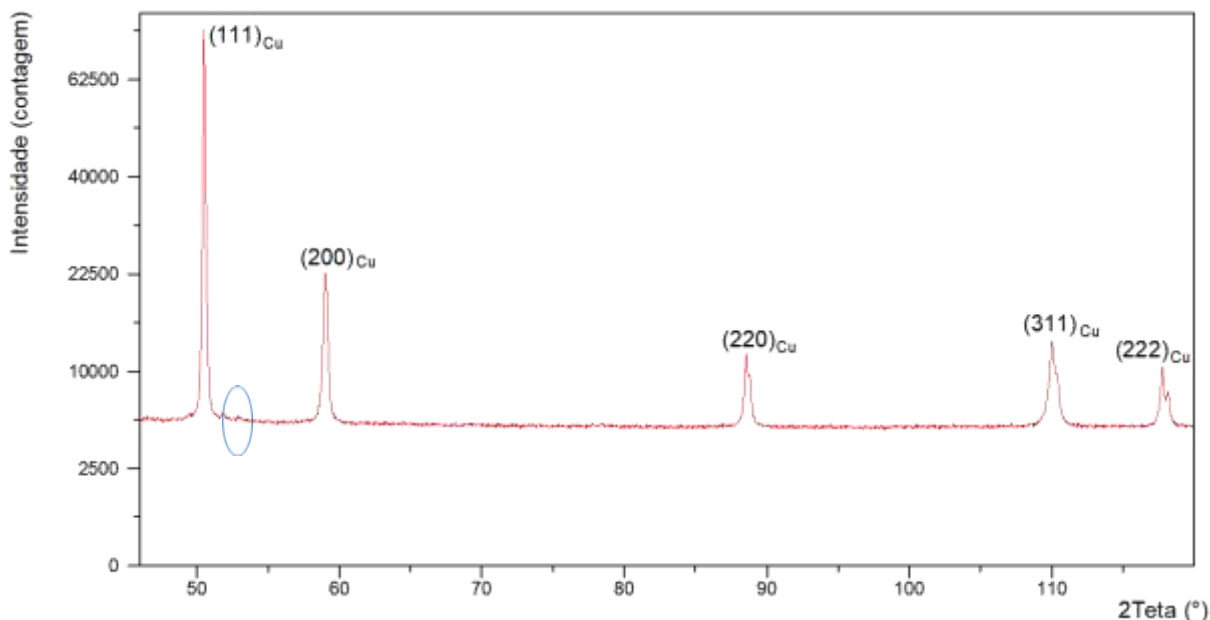


FIG. 4.2: Difratoograma da amostra solubilizada, CS.

Com relação aos precipitados da liga CuCrZr, já foi mencionado anteriormente que ainda existem incertezas e divergências de quais os tipos de fases poderiam coexistir com a matriz de cobre nessa composição (FUXIANG, 2003). Em suas pesquisas, VALDÉS LEÓN *et al.* (2012), ABIB *et al.* (2015) e EDWARDS *et al.* (2007), demonstraram que Cr e complexos de Cu-Zr são as fases possíveis de precipitarem, onde a fase Cu-Zr complexo poderia ser do tipo  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ ,  $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$  e  $\text{Cu}_4\text{Zr}$ .

Na tentativa de identificar os picos característicos dos precipitados, verificou-se a ausência de qualquer pico associado a estas possíveis fases. No entanto notou-se no difratograma da amostra recebida, FIG. 4.1, um traço de pico em torno de  $2\theta$  igual  $53^\circ$ , e que após a solubilização o mesmo desapareceu. Esse pico pode está ligado ao precipitado  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ , que tem um pico característicos neste mesmo valor de  $2\theta$ , porém como foi observado somente esse pico, não se pode indexar como pertencendo ao  $\text{Cu}_5\text{Zr}$ .

A falta destes picos pode ser justificada pelo baixo teor do Cr e do Zr na liga, sendo inferior ao limite de resolução do difratômetro utilizado. Este fato resulta em picos característicos dos precipitados totalmente mascarados pelo ruído de fundo.

Diante desse resultado não foi possível identificar a presença/ausência dos precipitados no tratamento de solubilização pela técnica de difração de raios X. Entretanto, a solubilização também foi avaliada através dos ensaios de dureza e condutividade elétrica. Os resultados obtidos por esses procedimentos são apresentados na TAB. 4.1

TAB. 4.1: Resultados de dureza e condutividade elétrica antes e depois do tratamento de solubilização.

Amostras	Valores de Dureza HV/10	Condutividade elétrica (%IACS)
CR	96,33 ± 7,17	82,38
CS	67,40 ± 2,78	80,34

Através dos resultados obtidos, percebe-se que a solubilização promoveu uma queda significativa na dureza. Este comportamento foi um bom indicativo que o tratamento térmico foi eficaz, significando a dissolução dos precipitados.

A solubilização também foi confirmada pela redução dos valores de condutividade elétrica, resultado este esperado uma vez que ocorreu a migração dos solutos para a rede do Cu, que são considerados centros espalhadores para a corrente elétrica.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE PRECIPITAÇÃO

A técnica de DSC foi uma das ferramentas utilizadas para se determinar a temperatura ideal para o tratamento de precipitação da amostra deformada após o último passe de ECAP, C10X. A curva resultante da análise de DSC é mostrada da FIG. 4.3.



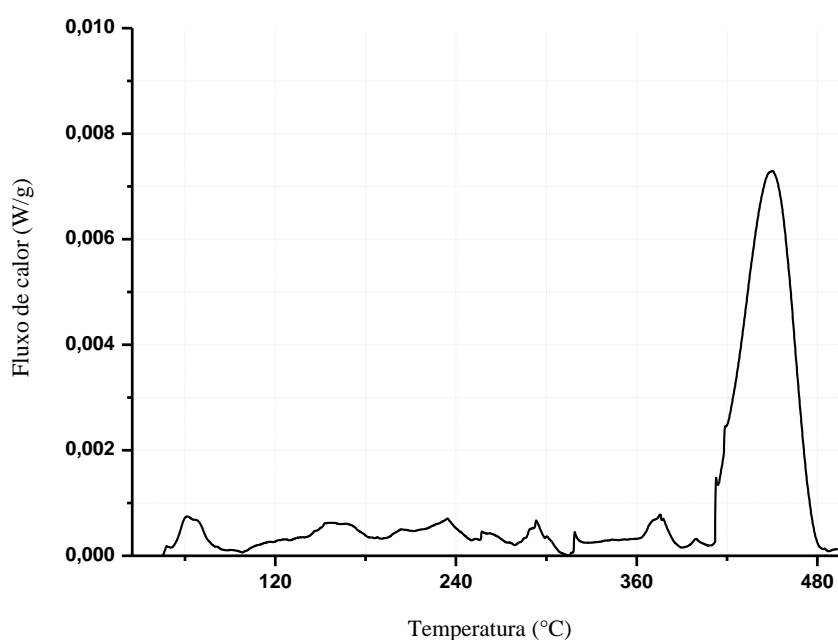


FIG. 4.3: Curva de DSC da amostra C10X.

Através da curva de DSC, nota-se um pico visível de uma reação exotérmica numa faixa de temperatura que inicia em torno de 400 °C e se estende até próximo de 480 °C. Este pico pode está associado ao processo de precipitação. Esta conclusão está em consonância com os autores VINOGRADOV *et al.*(2002) e ABIB *et al.*(2015), que em suas investigações mostraram que a precipitação do Cr e diferentes complexos de Cu-Zr ocorrem nesta mesma faixa de temperatura encontrada e que a recristalização ocorre somente em torno de 600 °C.

Com base neste resultado de DSC e suportado pelos artigos FUXIANG *et al.* (2003), VINOGRADOV *et al.* (2002), BATRA *et al.* (2001), ABIB *et al.* (2015), as temperaturas de 400 °C, 450 °C e 500 °C e os tempos de 0,5 h, 1 h, 1,5 h e 2 h foram escolhidos para se estimar a condição ideal para o tratamento térmico de precipitação, onde a definição desta condição ideal foi avaliada através dos ensaios de dureza e condutividade elétrica.

Na TAB. 4.2 são apresentados os resultados de microdureza Vickers desta série de testes, enquanto que na TAB. 4.3 são expostos os resultados de condutividade elétrica obtidos pela técnica de 4 pontas.

TAB. 4.2: Resultados de dureza Vickers dos testes para a precipitação.

Temperatura	Valores de Dureza HV/0,1			
	0,5 h	1 h	1,5 h	2 h
400 °C	182,97 ± 7,33	186 ± 2,24	192,77 ± 1,12	177,97 ± 2,76
450 °C	189,67 ± 1,55	184,67 ± 2,18	172,88 ± 4,49	X
500 °C	169,2 ± 5,89	168,03 ± 1,82	159,33 ± 2,35	X

TAB. 4.3: Resultados de condutividade elétrica dos testes para a precipitação.

Temperatura	Condutividade elétrica (%IACS)			
	0,5 h	1 h	1,5 h	2 h
400 °C	81,86	85,69	91,97	92,34
450 °C	82,81	88,93	91,90	X
500 °C	90,01	91,11	91,45	X

Observa-se nas TAB. 4.2 e TAB. 4.3, que nas temperaturas de 450 °C e 500 °C não se testou o tempo de 2h, pois logo notou-se que a dureza foi decrescendo à medida em que o tempo foi aumentando.

Na tentativa de visualizar melhor os resultados e selecionar a melhor condição para o tratamento de precipitação, foram construídos dois gráficos que mostram a evolução da dureza e da condutividade elétrica em função do tempo. Estes gráficos podem ser visto na FIG. 4.4.

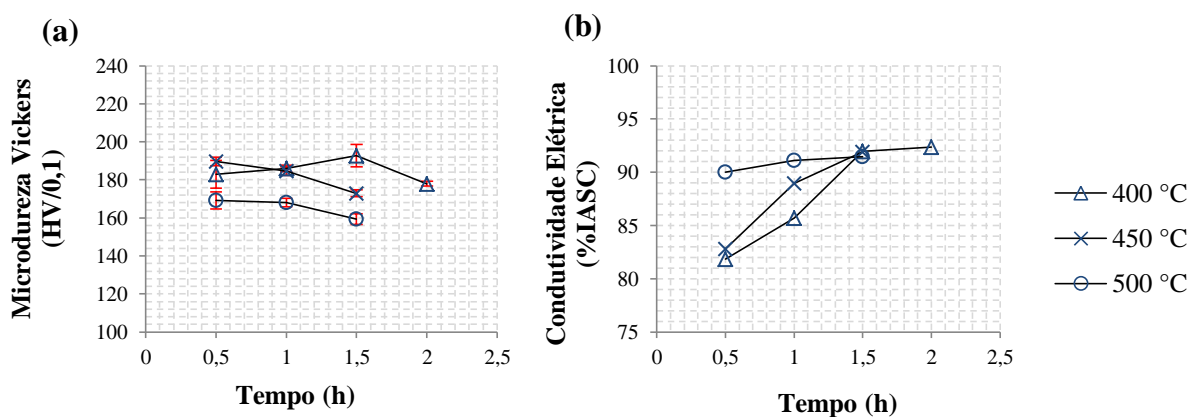


FIG. 4.4: Gráficos (a) microdureza Vickers *versus* tempo e (b) condutividade elétrica *versus* tempo.

Percebe-se que em todas as temperaturas, no modo geral, conforme o tempo de tratamento aumenta a dureza diminui, fato este explicado pelo crescimento do precipitado e/ou por uma possível recuperação. Esta mesma justificativa também explica a situação de maiores temperaturas terem menores valores de dureza. Já na temperatura de 400 °C ocorre um pequeno aumento da dureza e somente no tempo de 2h observa-se um decréscimo da dureza, este comportamento pode ser justificado pelo fato de que em pequenos tempos ocorreu uma sub-precipitação, como sugerido por VINOGRADOV *et al.* (2002).

Nos valores de condutividade elétrica constata-se que seus valores crescem gradativamente à medida que o tempo e a temperatura aumentam. Esperava-se este resultado, com base novamente na explicação da possível recuperação. Cabe destacar o comportamento na temperatura de 500 °C ao longo do tempo, onde se verifica quase que uma constância dos valores de condutividade elétrica, fato atribuído possivelmente pela saturação do processo precipitação com a coexistência da recuperação e crescimento de precipitados.

Sendo assim observa-se, através dos resultados apresentados, que a condição que apresentou maiores valores de dureza e condutividade elétrica foi conferida a temperatura de 400 °C e o tempo de 1,5 h, sendo esta atribuída como a condição ideal e na qual foi realizado o tratamento térmico de precipitação.

### 4.3 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica foi medida em todas as etapas do tratamento térmico e mecânico. Na TAB. 4.4 pode ser visto os resultados da tensão medida pela técnica de 4 pontas, como também os valores de resistividade e condutividade elétrica calculados a partir das fórmulas citadas na TAB. 3.6 (pág. 91) da subseção 3.4.2.2 do capítulo sobre material e métodos. Já na FIG. 4.5 os resultados de condutividade elétrica são plotados em um gráfico em função de todas as amostras obtidas, onde se fica explicitamente mais clara a evolução desta propriedade elétrica durante o decorrer do processo realizado.

TAB. 4.4: Resultados de condutividade e resistividade elétrica das amostras tratadas.

Amostras	Tensão (microvolts)	Resistividade elétrica (ohm/m)	Condutividade elétrica (%IACS)
CR	$0,7 \pm 0,076$	$2,09 \times 10^{-08}$	82,38
CS	$0,53 \pm 0,080$	$2,15 \times 10^{-08}$	80,34
C1X	$0,76 \pm 0,029$	$2,27 \times 10^{-08}$	75,87
C2X	$0,61 \pm 0,026$	$2,47 \times 10^{-08}$	69,81
C3X	$0,73 \pm 0,045$	$2,96 \times 10^{-08}$	59,33
C4X	$0,84 \pm 0,108$	$3,40 \times 10^{-08}$	58,69
C5X	$0,91 \pm 0,065$	$3,68 \times 10^{-08}$	56,79
C6X	$0,91 \pm 0,039$	$3,68 \times 10^{-08}$	56,79
C7X	$0,90 \pm 0,036$	$3,64 \times 10^{-08}$	57,31
C8X	$0,91 \pm 0,062$	$3,73 \times 10^{-08}$	56,79
C9X	$0,98 \pm 0,035$	$3,81 \times 10^{-08}$	57,45
C10X	$0,94 \pm 0,036$	$3,97 \times 10^{-08}$	57,30
CP	$0,90 \pm 0,040$	$1,87 \times 10^{-08}$	91,97
CF3,5	$0,66 \pm 0,106$	$1,93 \times 10^{-08}$	89,39
CF3,2	$0,95 \pm 0,060$	$1,95 \times 10^{-08}$	88,48
CF2,9	$0,79 \pm 0,059$	$1,98 \times 10^{-08}$	87,05

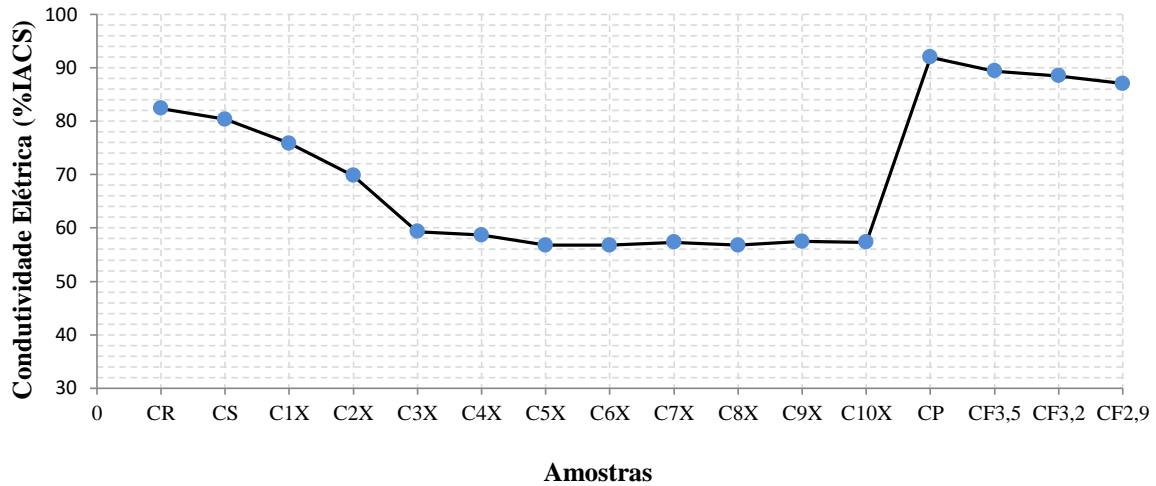


FIG. 4.5: Gráfico condutividade elétrica *versus* amostras tratadas.

Através do gráfico da FIG. 4.5 e da TAB. 4.4, observa-se que os valores de condutividade elétrica diminuem significativamente desde amostra recebida até o último passe do processo de deformação por ECAP. Nesta larga faixa de decaimento da condutividade, pode-se destacar a primeira redução em consequência do processo de solubilização, e a sequencia da redução gradativa durante a deformação por ECAP. Também se deve mencionar que nos primeiros passes do ECAP, nota-se um decrescimento bastante acentuado da condutividade, enquanto que nos últimos passes é visto uma saturação da redução desta propriedade elétrica, observando assim um patamar com insignificantes variações.

A única etapa do processo onde se verifica o valor máximo da condutividade é no momento do tratamento térmico de precipitação. Já nas partes finais do tratamento, referente ao processo de forjamento rotativo, verifica-se pequenas variações na redução dos valores de condutividade elétrica.

#### 4.4 DUREZA

As medidas de dureza obtidas das amostras retiradas em todas as etapas do tratamento termomecânico são apresentadas na TAB. 4.5.

TAB. 4.5: Resultados de dureza Vickers das amostras tratadas.

Amostras	Valores de Dureza HV/10
CR	96,33 ± 7,17
CS	67,40 ± 2,78
C1X	128,50 ± 3,08
C2X	134,70 ± 2,90
C3X	139,60 ± 1,36
C4X	145,73 ± 2,02
C5X	147,80 ± 1,90
C6X	154,50 ± 1,59
C7X	159,50 ± 3,22
C8X	161,6 ± 2,03
C9X	163,31 ± 2,10
C10X	162,88 ± 3,27
CP	192,77 ± 5,86
CF3,5	184,90 ± 2,30
CF3,2	182,79 ± 1,38
CF2,9	179,14 ± 2,67

Para acompanhar e verificar melhor a evolução da dureza durante o tratamento realizado traçou-se um gráfico com os valores de dureza Vickers em função as amostras tratadas. A FIG. 4.6 mostra este gráfico, onde constata-se um aumento significativo da dureza nas etapas finais do processo em relação a amostra recebida.

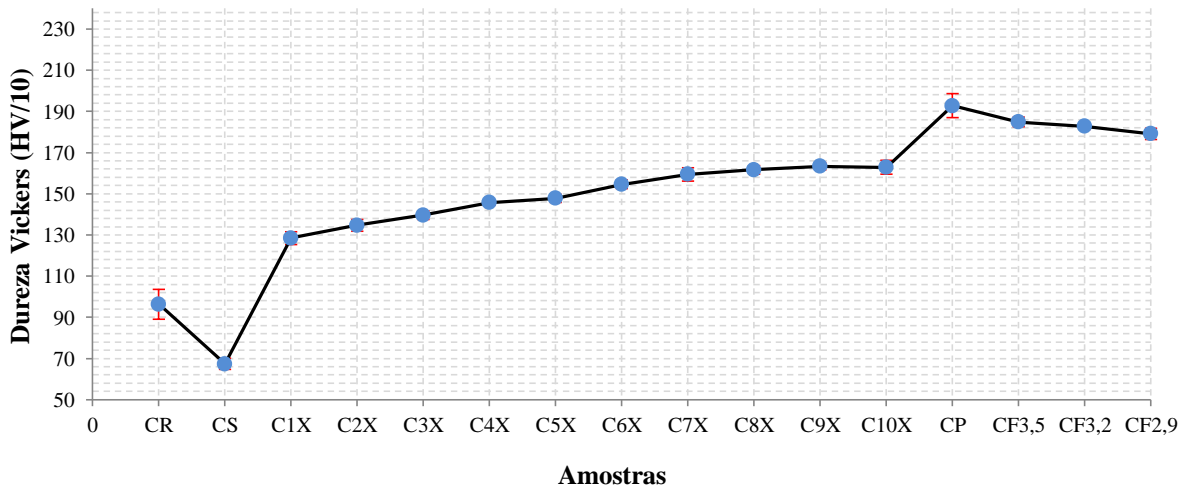


FIG. 4.6: Gráfico dureza Vickers *versus* amostras tratadas termomecanicamente.

Como pode ser visto claramente, o primeiro passe de ECAP provocou um aumento acentuado da dureza em relação à amostra solubilizada. Até o sexto passe, observa-se que a dureza continua crescendo, mas com um declínio do aumento, e que, a partir desse ponto verificar-se a sua saturação.

Já na etapa do tratamento térmico de precipitação, nota-se um novo aumento significativo da dureza, este fato pode ser atribuído à precipitação de partículas das fases Cr e dos complexos de Cu-Zr, conforme já mencionado da seção 2.3.5 (pág. 62). Segundo Abib *et al.* (2015), os complexos de Cu-Zr contribuem pouco para o endurecimento geral da liga, assim pode-se presumir que este aumento teve maior influência dos precipitados de Cr.

Ainda por meio do gráfico, nota-se que o ápice da dureza foi justamente na etapa de precipitação e que o processo de forjamento rotativo não contribuiu para o aumento da dureza. Percebe-se que nas etapas finais do tratamento termomecânico, os valores de dureza tiveram pequenos declínios.

## 4.5 ENSAIO DE TRAÇÃO

Como já mencionado, o levantamento das propriedades mecânicas, foi realizado através do ensaio de tração. Este ensaio foi feito somente em amostras obtidas em algumas etapas do tratamento termomecânico, conforme já mencionado anteriormente. As amostras ensaiadas foram nas condições de solubilizada (CS), deformada por 1, 5 e 10 passes de ECAP, ou seja, C1X, C5X e C10X, respectivamente. As curvas tensão *versus* deformação de engenharia, obtidas a partir das amostras ensaiadas, são mostradas na FIG. 4.7.

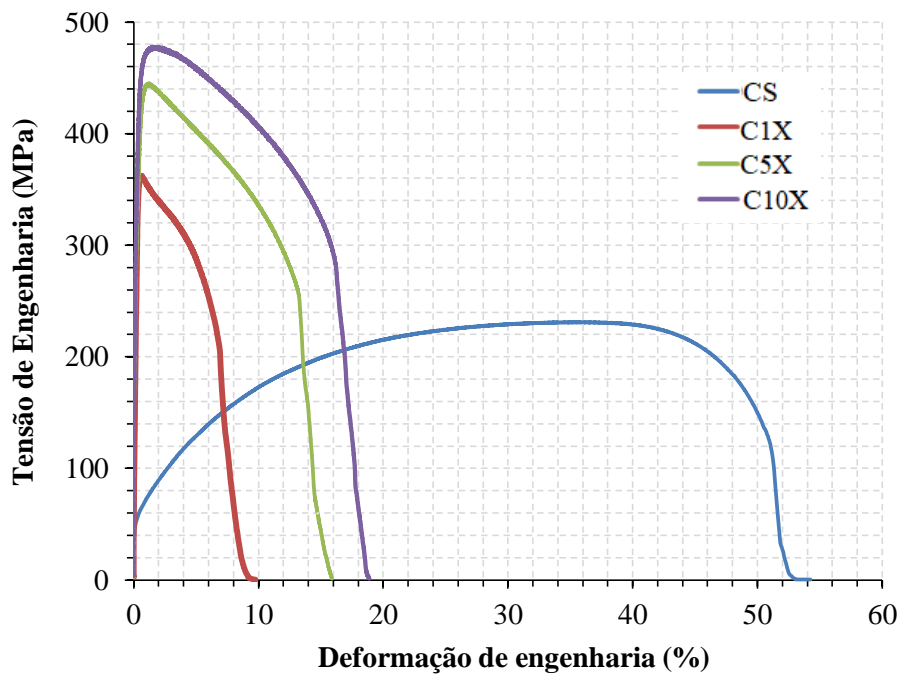


FIG. 4.7: Curva tensão *versus* deformação de engenharia das amostras CS, C1X, C5X e C10X.

Através destas curvas foi possível determinar algumas propriedades mecânicas importantes para acompanhar a evolução da resistência mecânica durante o processo realizado. Essas propriedades estão listadas na TAB. 4.6.



TAB. 4.6: Propriedades mecânicas das amostras CS, C1X, C5X e C10X.

Amostras	Limite de escoamento, $\sigma_e$ (MPa)	Limite de resistência à tração, $\sigma_R$ (MPa)	Redução percentual da área, RA (%)
CS	53	231	28
C1X	358	362	19
C5X	385	445	23
C10X	440	478	32

Na investigação das propriedades mecânicas, percebe-se que a amostra solubilizada exibe um limite de escoamento de 53 MPa enquanto que a amostra C1X apresenta um  $\sigma_e$  igual a 358 MPa. Estes resultados demonstram que apenas 1 passe de ECAP foi capaz de promover um aumento de um pouco mais de 80% da resistência. Entretanto, em consequência disso à redução na fratura sofreu um decréscimo significativo, onde observa-se que o valor de redução de área cai de 28% para 19%.

Em passes maiores de ECAP, verifica-se que o limite de escoamento continua aumentar, porém não tão pronunciadamente, atingindo um valor máximo de 440 MPa. Neste momento percebe-se que a ductilidade também começa a aumentar e de maneira mais expressiva e o valor da redução da área cresce de 19% para 32%.

#### 4.6 DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS

Os valores de densidade de discordâncias obtidos pela técnica de difração de raios X são mostrados da TAB. 4.7, onde são listados esses valores de todas as amostras processadas.

TAB. 4.7: Resultados de densidade de discordâncias das amostras tratadas.

Amostras	$\rho$ (discordância x $10^{14}/\text{m}^2$ )
CR	0,389
CS	0,166
C1X	2,374
C2X	8,947
C3X	25,190
C4X	28,856
C5X	25,408
C6X	26,987
C7X	27,086
C8X	25,206
C9X	24,375
C10X	27,920
CP	1,022
CF3,5	1,306
CF3,2	1,714
CF2,9	1,219

Como pode ser visto através da TAB. 4.7, entre a amostra recebida e a solubilizada não houve variações significativas da quantidade de discordâncias. Entretanto a densidade de discordâncias imediatamente aumenta de  $10^{13} \text{m}^{-2}$  para  $10^{14} \text{m}^{-2}$  após o primeiro passe de ECAP e atinge um valor máximo, ao longo dos passes, na ordem de  $10^{15} \text{m}^{-2}$ . Após o tratamento térmico de precipitação, verifica-se um decréscimo na densidade de discordância para um valor de  $10^{14} \text{m}^{-2}$  e que se estabiliza nesta mesma ordem de grandeza nas últimas etapas do forjamento rotativo.

## 4.7 TAMANHO DE GRÃO

As amostras obtidas durante o processo termomecânico também foram caracterizadas em relação ao seu tamanho médio de grão. Essas medidas foram realizadas pela a técnica de EBSD, onde considerou-se grão como região circundada por contornos com uma desorientação maior de  $15^\circ$ . Vale ressaltar que as análises foram feitas no plano longitudinal e na direção de extrusão. Na FIG. 4.8 são mostrados os mapas de grão de algumas amostras, resumindo assim a transformação microestrutural sofrida pela liga durante a realização do tratamento.

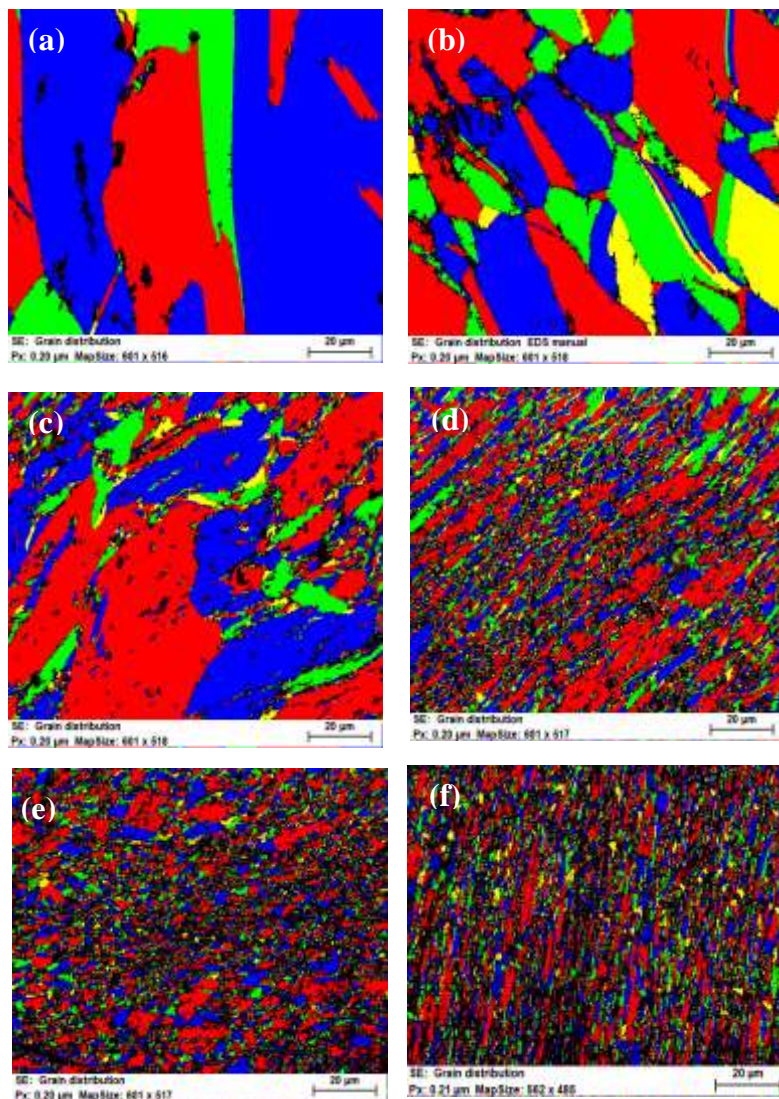


FIG. 4.8: Mapas de grão das amostras (a) CR, (b) C1X, (c) C5X, (d) C10X, (e) CP e (f) CF3,2.

Na FIG. 4.8, observa-se nitidamente a influência do processo de laminação a quente, pela qual o material foi produzido, onde notou-se uma microestrutura de grãos grandes. Após o primeiro passe de ECAP constatou-se grandes alterações nos grãos, verificou-se um alongamento dos grãos na direção do cisalhamento, a diminuição das distâncias entre os contornos, além do seu tamanho. Em passes maiores, observa-se a fragmentação mais acentuada do grão e a homogeneização da microestrutura com grãos quase totalmente finos.

Após o tratamento térmico de precipitação observou-se que os grãos não aumentaram. Na amostra CF2,9, a microestrutura encontra-se refinada entretanto a direção do grão muda agora para o sentido do forjamento e não mais para o sentido de cisalhamento.

Na TAB. 4.8 são apresentados os valores do tamanho médio de grão das amostras obtidas durante todo tratamento termomecânico. Estatisticamente a média do tamanho do grão foi calculada em função da área ponderada ao invés do número de grãos, julgando assim mais apropriado uma vez que a microestrutura se encontrava heterogênea. Além da TAB. 4.8, a FIG. 4.9 ilustra um gráfico que expõem os resultados do tamanho médio de grão em função das amostras. Como inicialmente a microestrutura é bastante heterogênea, neste mesmo gráfico, também é apresentada a porcentagem de grãos grandes ( $d > 10 \mu\text{m}$ ) e pequenos ( $d < 1 \mu\text{m}$ ).

TAB. 4.8: Resultados de tamanho de grão das amostras tratadas.

Amostras	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )
CR	16,00
CS	17,2
C1X	6,36
C2X	5,41
C3X	5,49
C4X	4,75
C5X	4,62
C6X	3,23
C7X	0,74
C8X	0,73
C9X	0,73
C10X	0,72
CP	0,74
CF3.5	0,76
CF3.5	0,76
CF3.5	0,73

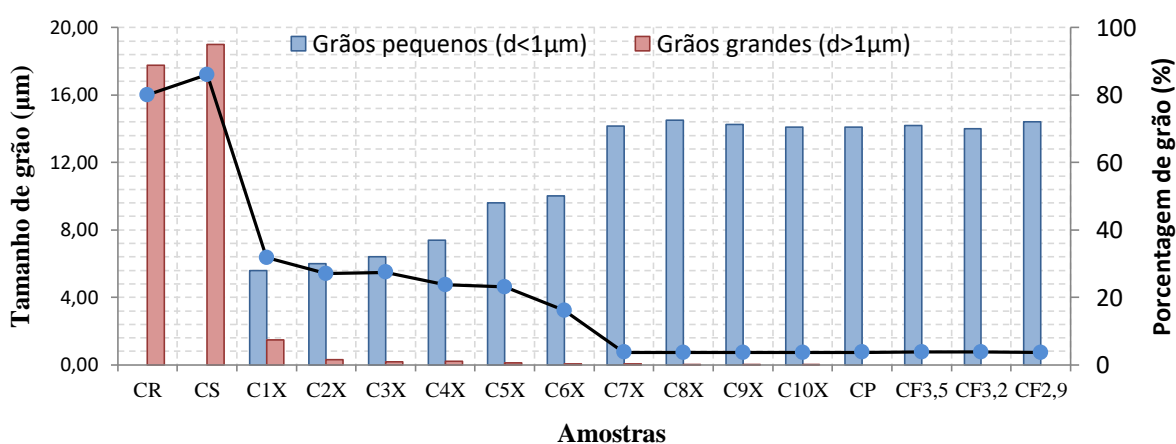


FIG. 4.9: Gráfico tamanho médio de grão e distribuição *versus* amostras tratadas.

Observou-se que o tratamento de solubilização não promoveu o aumento do tamanho de grão. Após os dois primeiros passes de ECAP, as amostras exibiram um tamanho médio de

grão em torno de 6  $\mu\text{m}$ , onde notou-se uma microestrutura heterogênea, formada com grãos grandes coexistindo com grãos finos.

Nota-se que até o 6° passe os grãos diminuíram em algumas unidades de micrão, onde observou-se que o número de grãos finos aumentou em detrimento dos grãos grandes e que estes foram consumidos a quase zero.

A partir do 7° passe de ECAP verifica-se que o tamanho médio de grão atinge um valor mínimo de cerca de 0,7  $\mu\text{m}$ . Através da distribuição do tamanho de grão, notou-se ainda que a microestrutura tornou-se mais homogênea, caracterizada por uma quantidade quase total de grãos finos, nenhum grão grande e poucos grãos médios.

Mesmo após o tratamento térmico de precipitação e o processo de forjamento rotativo, constatou-se a ausência da variação do tamanho médio de grão e também a conservação da sua distribuição.

#### 4.8 ANÁLISE METALOGRAFICA

A análise metalográfica foi realizada através das imagens geradas pelo microscópio óptico das amostras obtidas somente de algumas etapas do tratamento termomecânico. As primeiras imagens captadas foram das amostras antes e depois do tratamento térmico de solubilização, ou seja, nas amostras como recebida, CR, e solubilizada, CS. Nesta etapa da análise foram fotografadas imagens das amostras no plano longitudinal e transversal. As FIG. 4.10 e FIG. 4.11 mostram as amostras CR e CS respectivamente.

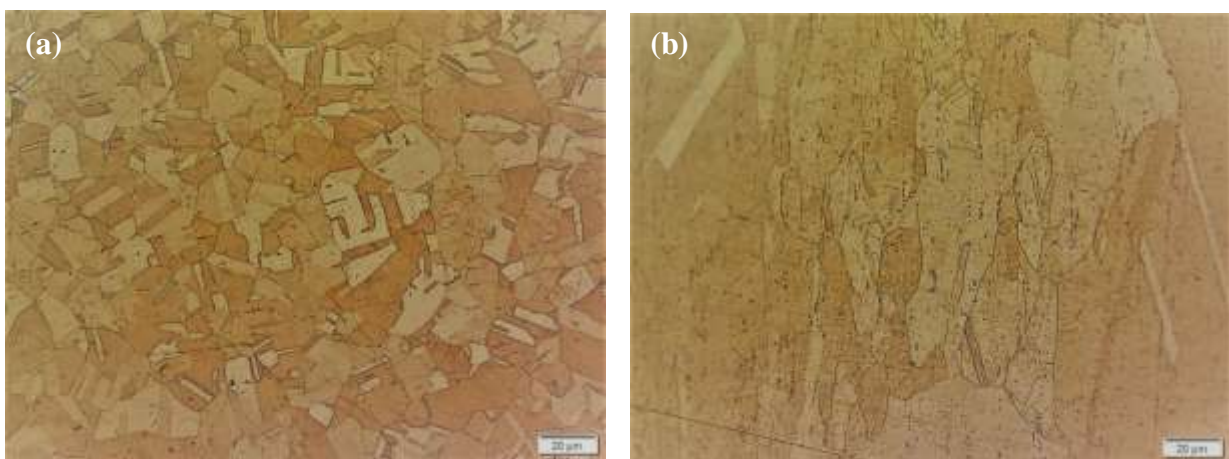


FIG. 4.10: Micrografia da amostra CR no plano (a) transversal e (b) longitudinal.

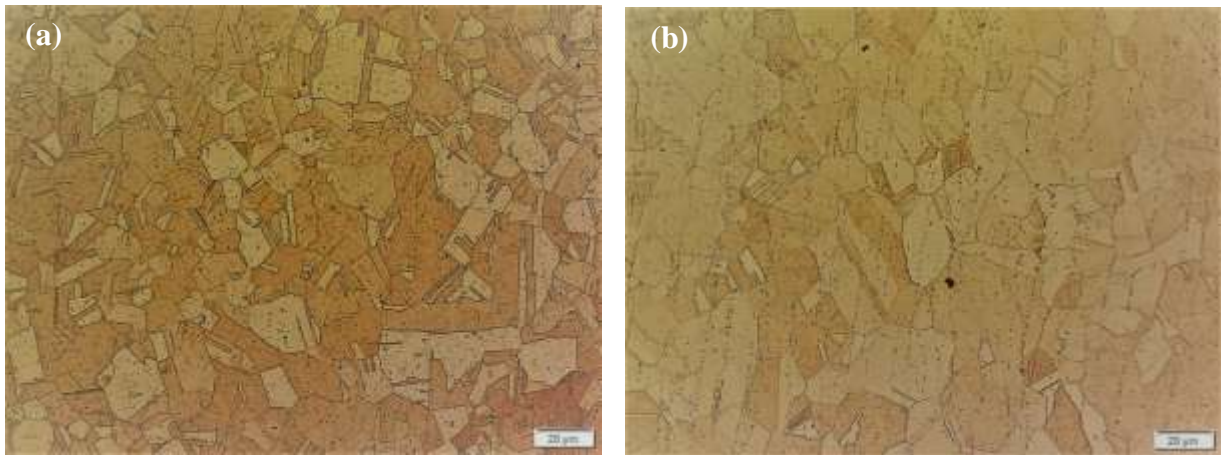


FIG. 4.11: Micrografia da amostra CS no plano a) transversal e b) longitudinal.

Através da FIG. 4.10 observou-se que a microestrutura da amostra recebida correspondia a uma microestrutura típica de laminação a quente, ou seja, recristalizada, onde os grãos são equiaxiais e alongados na direção de laminação. Notou-se pela FIG. 4.11, que o tratamento de solubilização não promoveu nenhum crescimento de grão, esta observação é evidenciada principalmente nas imagens do plano transversal, onde não se verifica nenhuma mudança acentuada na microestrutura.

A evolução da microestrutura ao longo do processo de ECAP é mostrada na sequência de imagens das FIG. 4.12, FIG. 4.13, FIG. 4.14 e FIG. 4.15.

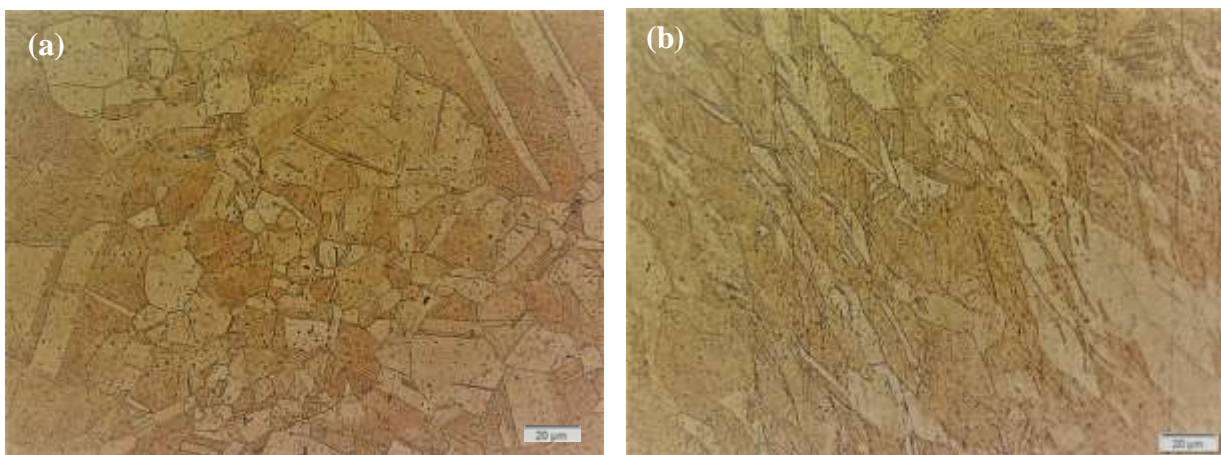


FIG. 4.12: Micrografia da amostra C1X no plano a) transversal b) longitudinal.

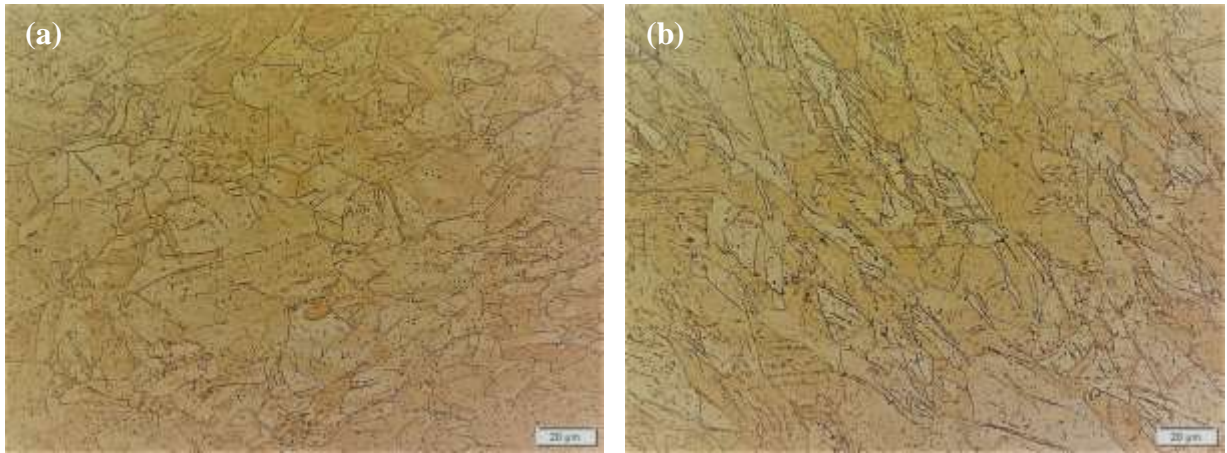


FIG. 4.13: Micrografia da amostra C2X no plano a) transversal e b) longitudinal.



FIG. 4.14: Micrografia da amostra C5X no plano longitudinal.



FIG. 4.15: Micrografia da amostra C10X no plano longitudinal.



Através da FIG. 4.12 observou-se que já no primeiro passe de ECAP ocorreu a formação de uma microestrutura altamente deformada, caracterizada pela heterogeneidade do tamanho de grão, refinamento de grão e o aparecimento de regiões lamelares com seus contornos quase paralelos na direção de cisalhamento. Nas amostras C2X, observa-se as mesmas características, entretanto de maneira mais marcante. Já nas demais amostras, constata-se o aumento do efeito da deformação, onde as imagens revelam uma microestrutura sem nenhuma coerência.

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As propriedades mecânicas e elétricas da liga CuCrZr submetida ao tratamento termomecânico proposto foram estudadas e investigadas através, principalmente, das medidas de dureza e condutividade elétrica. Os resultados obtidos revelaram que o tratamento realizado permitiu obter propriedades significativamente melhores em relação ao material como recebido, onde constatou-se que a dureza aumentou de 96 HV/10 para 179 HV/10, ou seja, um crescimento de um pouco mais de 85%.

Apesar do intuito do tratamento inicial ser o de tentar preservar a alta condutividade elétrica da liga, percebeu-se que, o tratamento proposto proporcionou uma pequena elevação desta propriedade. Inicialmente a liga CuCrZr foi caracterizada com uma condutividade em torno de 82% IACS, após o tratamento este valor passou a ser de aproximadamente 87% IACS, que corresponde a um aumento de 6%.

Através desta avaliação, verificou-se que o objetivo principal desta pesquisa foi alcançado, e que o tratamento termomecânico proposto com a combinação do uso da deformação plástica severa, precipitação e forjamento, permitiu melhorar as propriedades mecânicas e elétricas da liga e conseqüentemente a relação entre elas.

Esta pesquisa também teve como um dos objetivos secundários, acompanhar o desempenho da condutividade elétrica e da resistência mecânica durante o tratamento termomecânico. Este objetivo foi realizado no momento em que foram apresentados os resultados destas propriedades nas diversas etapas do processo. Além disso, pretendeu-se também investigar a evolução de algumas características microestruturais da liga durante o procedimento proposto, e mais uma vez isto foi concluído ao expor os valores densidade de discordâncias, tamanho médio de grão e a sua distribuição.

Cabe agora nesta seção completar mais um objetivo deste trabalho, que é correlacionar às etapas do tratamento termomecânico realizado com a evolução da microestrutura, e a sua influência no comportamento da condutividade elétrica e da resistência mecânica.

Como se pôde observar, o tratamento termomecânico proposto foi extenso e envolveu várias etapas processuais. Com o intuito de explicitar e apresentar da melhor maneira a discussão dos resultados, esta será dividida em parte constituída de um conjunto de etapas do tratamento.

## 5.1 ETAPA DAS AMOSTRAS CR-CS

A primeira parte do processo que mereceu o destaque foi a etapa de solubilização. A FIG. 5.1 apresenta o comportamento da condutividade elétrica em função da dureza das amostras obtidas nesta etapa.

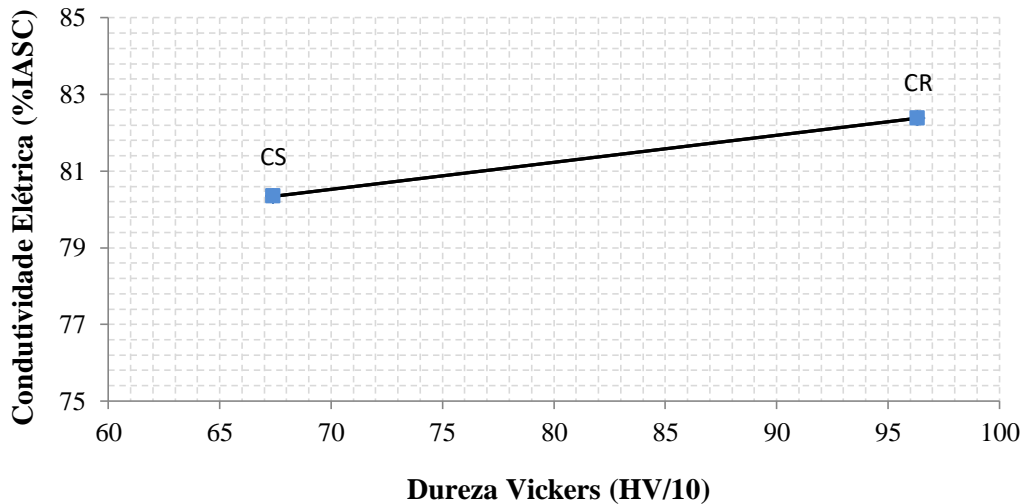


FIG. 5.1: Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CR e CS.

Como pode-se observar, o tratamento térmico de solubilização promoveu um decaimento tanto da dureza como da condutividade elétrica. Este resultado era esperado devido à dissolução dos precipitados. Com intuito de avaliar melhor esta etapa e correlaciona-la com a microestrutura, investigou-se os valores de densidade de discordâncias e o tamanho médio de grão. A FIG. 5.2 mostra o desempenho destas características diante deste tratamento térmico.

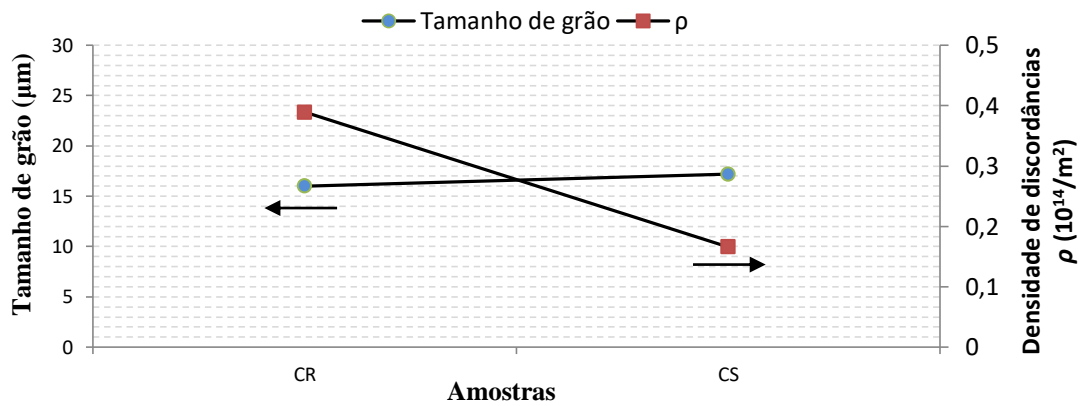


FIG. 5.2: Gráfico tamanho de grão e  $\rho$  em função das amostras CR e CS.

Nota-se que não houve significativo crescimento de grão e nem diminuição acentuada da quantidade de discordâncias, onde o tamanho médio de grão permaneceu em torno dos  $16 \mu\text{m}$  e a densidade de discordância na ordem de  $10^{13} \text{ m}^{-2}$ . Tal fato confirma que não houve recristalização no processo de solubilização, processo este já proveniente da laminação a quente. As micrografias e os mapas de grão obtido pelo EBSD também confirmam esta microestrutura típica de recristalização na amostra recebida.

Além disso, deve se levar em consideração que possivelmente este processo de laminação a quente também promoveu a solubilização de alguma parcela dos precipitados.

Diante deste resultado, julgou-se que a diminuição tanto da dureza quanto da condutividade elétrica, foi atribuída à dissolução dos precipitados.

## 5.2 ETAPA DAS AMOSTRAS CS-C3X

A FIG. 5.3 mostra a resposta da dureza e da condutividade elétrica diante desta parte do processo realizado.

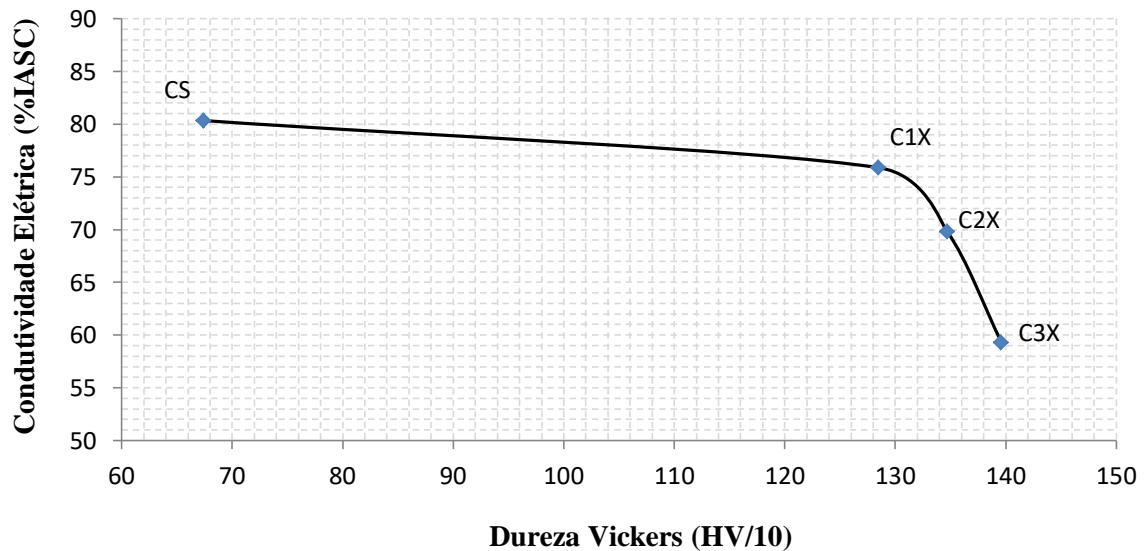


FIG. 5.3: Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CS, C1X, C2X e C3X.

Verifica-se que a condutividade elétrica decresce abruptamente da amostra CS (solubilizada) até a amostra C3X, caindo de 80% IACS para 58% IACS. KULCZYK *et al.* (2018) estudaram a condutividade elétrica de uma liga CuCrZr após o processamento de ECAP pela rota C em uma matriz de 90°, eles também notaram uma diminuição drástica da condutividade com uma variação de 89% IACS (material solubilizado) para 40% IACS.

No caso da dureza, percebe-se que ela também sofreu uma acentuada variação nos seus valores, entretanto de maneira oposta, ou seja, um grande aumento que vai 68 HV até 140 HV.

Mesmo só tendo sido feito nas amostras CS e C1X, o ensaio de tração também revela uma mudança bastante significativa nas propriedades mecânicas, onde constatou-se que o limite de escoamento e a resistência à tração aumentaram de 53 para 358 MPa e de 231 para 362 MPa, respectivamente.

A explicação para este comportamento está novamente associada com as características microestruturais investigadas, onde na FIG. 5.4 são apresentados os resultados adquiridos da densidade de discordâncias e do tamanho médio de grão.

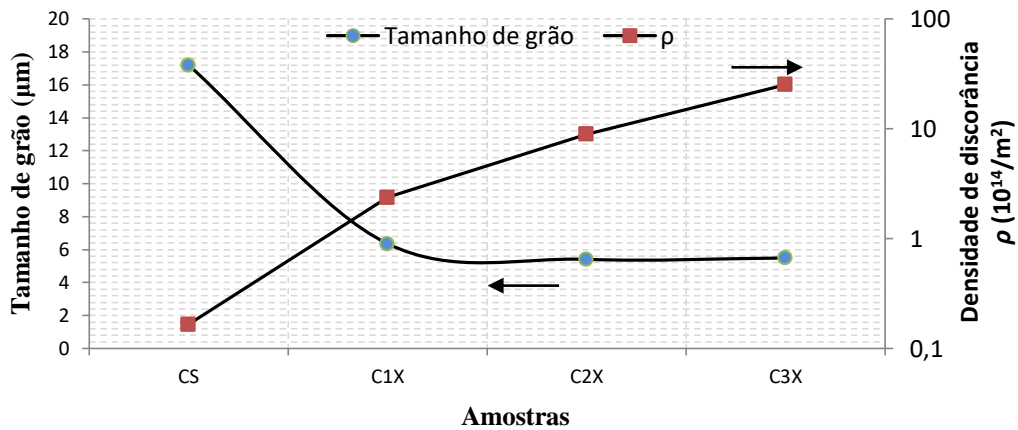


FIG. 5.4: Gráfico tamanho de grão e  $\rho$  em função das amostras CS, C1X, C2X e C3X.

Observa-se que a densidade de discordâncias aumenta significativamente nos primeiros passes de ECAP, elevando o seu valor da ordem de  $10^{13} \text{ m}^{-2}$  para  $10^{15} \text{ m}^{-2}$ . Já o tamanho médio de grão decresce de  $17,2 \text{ μm}$  para  $5,5 \text{ μm}$ , onde se percebe que a quantidade de grão grande decaía para quase zero nestes primeiros passes, como mostrado na FIG. 5.5, através do processo de fragmentação.

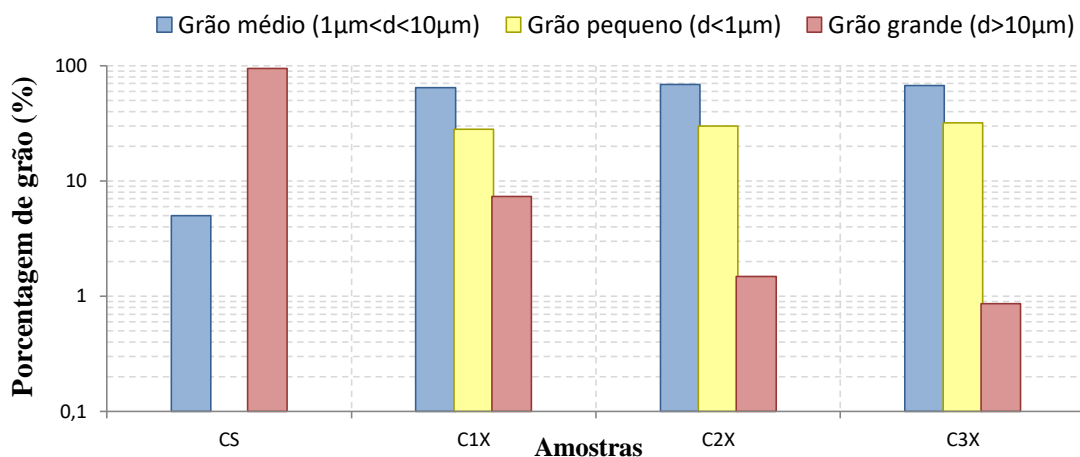


FIG. 5.5: Distribuição dos tamanhos de grão nas amostras CS, C1X, C2X e C3X.

De acordo com a distribuição de grãos, constatou-se ainda que depois do 1º passe de ECAP já ocorreu a formação de alguns grãos finos ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) e que estes coexistiam com grãos médios, caracterizando uma microestrutura bastante heterogênea.

Segundo HANSEN e MEHL (2001), a evolução microestrutural dos metais deformados plasticamente é caracterizada pela introdução de discordâncias nos grãos grandes ( $d < 10 \mu\text{m}$ ), em seguida estas discordâncias começam a formar estruturas de células em alguns pontos. Com a introdução de mais discordâncias pela deformação, as células de discordâncias que inicialmente possuem contornos de baixo ângulo passam a ter, através principalmente de rotações associadas as deformações, contornos de alto ângulo. Entretanto, na deformação por ECAP, a ideia principal é baseada na transformação da estrutura celular em granular de maneira acelerada por meio da geração da alta densidade de discordâncias imposta pela elevada deformação (VALIEV, 2000).

Sendo assim, a partir do 1º passe já se verificou a fragmentação de grão observado na diminuição acentuada do tamanho médio de grão, como também na alta densidade de discordâncias.

Em resposta a estas transformações microestruturais, percebeu-se o aumento da dureza, atribuído pelo acúmulo de discordâncias e pelo começo da fragmentação de grão. A condutividade elétrica também sente o reflexo destas mudanças, entretanto acredita-se que a sua degradação seja somente influenciada pelo aumento das discordâncias. Este fato pode ser sustentado teoricamente, onde o tamanho de grão só pode ser considerado um centro espalhador da corrente elétrica, se a distância entre os contornos for menor que o livre caminho médio de um elétron (HUMMEL, 2011). Dessa maneira, é de se esperar que o tamanho de grão só interfira no aumento da resistência elétrica, quando esse estiver em escala nanométrica. Além disso, TAKATA *et al.* (2009) relatou em seus estudos sobre condutividade elétrica em cobre ultrafino, que esta propriedade só reduziu o seu valor quando o grão se torna menor que 100 nm.

### 5.3 ETAPA DAS AMOSTRAS C3X-C10X

A partir deste momento, a discussão abrangerá as amostras deformadas desde o 3° até o 10° passe de ECAP. Na FIG. 5.6 é apresentado o comportamento da condutividade elétrica em função da dureza destas amostras.

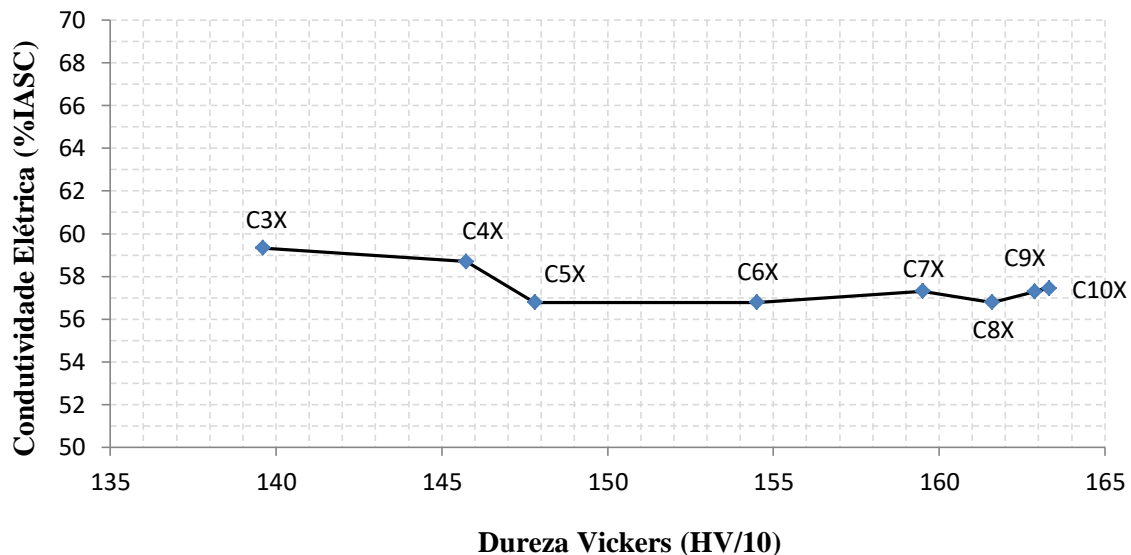


FIG. 5.6: Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras C3X até C10X.

Observou-se que a partir da amostra C3X, ocorreu pequenas variações na condutividade elétrica, quase que atingindo uma constância em torno de 58% IACS. Já os valores de dureza continuaram a aumentar gradativamente e de maneira bastante expressiva, onde nota-se que na amostra C3X a dureza alcança um valor igual a 140 HV enquanto que em a C7X já atingiu 160 HV. Entretanto, a partir da amostra C7X, observou-se que a dureza já não aumenta tão significativamente com o número de passes.

Através deste comportamento pode-se presumir que alguma característica microestrutural fortalece as amostras, e ao mesmo tempo não prejudica a condutividade elétrica. Diante disso, recorreu-se aos valores de densidade de discordâncias e tamanho de grão para explicar este comportamento, que pode ser visto na FIG. 5.7.



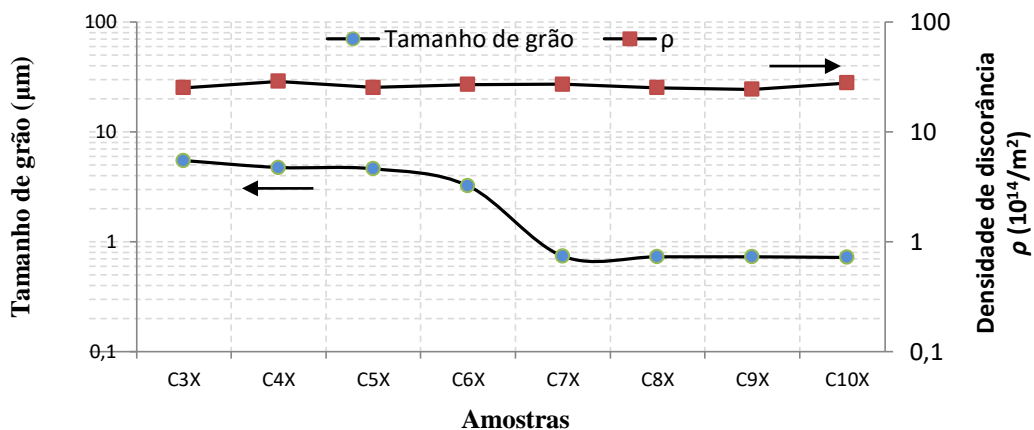


FIG. 5.7: Gráfico tamanho de grão e  $\rho$  em função das amostras C3X até C10X.

Verificou-se que a partir da amostra C3X, a densidade de discordâncias atingiu um valor máximo de cerca de  $10^{15} m^{-2}$ , ao contrário do tamanho médio de grão que continuou diminuindo até o 7º passe do ECAP. Neste caso observou-se que nas amostras C3X até C6X o tamanho médio de grão variou em torno de algumas unidades de micron, e que a partir da amostra C7X até C10X este valor decresceu para  $0,7 \mu m$  e atingiu uma constância.

A saturação da densidade de discordâncias já era esperada uma vez que o progresso da geração de discordâncias começa a concorrer com o processo de recuperação dinâmica. Esta tendência também pode ser observada em trabalhos como de SOUSA *et al.* (2017), MURATA *et al.* (2008) e MUYAJIMA *et al.* (2015). Em resposta a essa saturação da densidade de discordâncias, constatou-se a estabilidade da condutividade elétrica, que não varia nesta etapa do processo. Donde se deduz que a condutividade varia, somente em função da densidade de discordâncias e não com o tamanho de grão.

A questão do aumento da dureza muda a partir dessa etapa do processo. Anteriormente o aumento da dureza foi atribuído às discordâncias e também ao tamanho médio de grão. Agora, devido à saturação das discordâncias, o aumento da dureza passa a ser associado com a crescente diminuição do tamanho médio de grão.

Embora o processo da fragmentação de grão esteja conectado a geração de discordâncias, MUYAJIMA *et al.* (2015) demonstrou em seus estudos que mesmo com a quantidade de discordâncias constante, o processo de rotação dentro dos grãos, assim como o aumento da desorientação e conseqüentemente a diminuição do tamanho médio de grão, continuam por meio da deformação efetiva imposta pela continuidade do processo de ECAP.

Esta explicação corrobora os resultados da distribuição de grãos verificados através do gráfico na FIG. 5.8, onde se observa que mesmo com a densidade de discordâncias constante, o número de grãos pequenos continua aumentando.

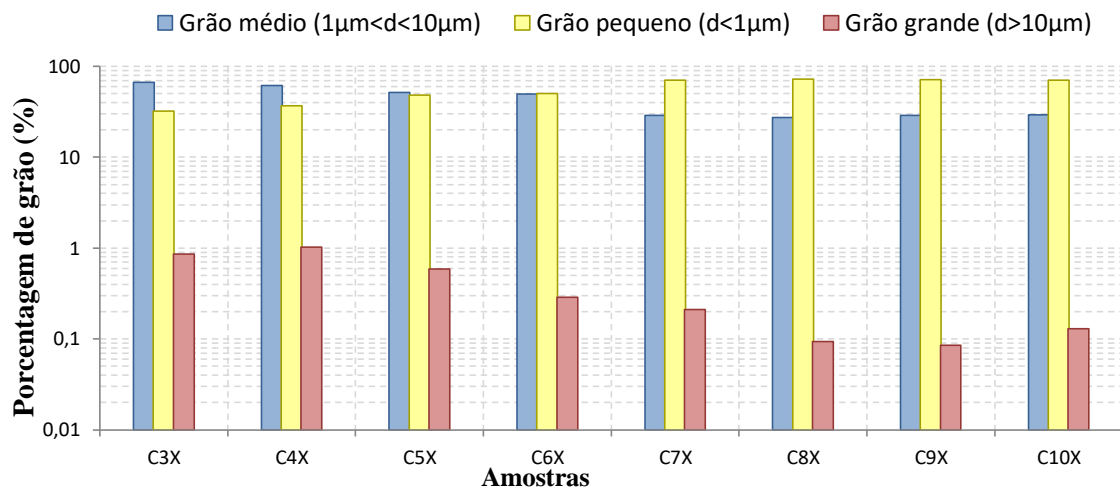


FIG. 5.8: Distribuição dos tamanhos de grão nas amostras CS, C1X, C2X e C3X.

Constatou-se que a formação de grãos pequenos é contínua até o 8º passe de ECAP, e que partir deste passe verifica-se a estabilidade do tamanho médio de grão em torno de 0,7 µm. Observou-se que a quantidade de grãos grandes quase zero e que ainda existe a presença de alguns grãos médios. Observações semelhantes foram relatadas por HIGUERA-COBOS e CABRERA (2013) em seu estudo sobre cobre puro deformado por ECAP, onde este tipo de microestrutura foi denominado por eles como duplex, ou seja, coexistência de uma matriz de grãos finos com alguns poucos grãos médios.

## 5.4 ETAPA DAS AMOSTRAS C10X-CP

Outra parte do tratamento termomecânico de suma importância foi o processo térmico de precipitação, onde o comportamento da dureza e da condutividade elétrica é exposto na FIG. 5.9 e os valores de densidade de discordâncias e tamanho de grão na FIG. 5.10.

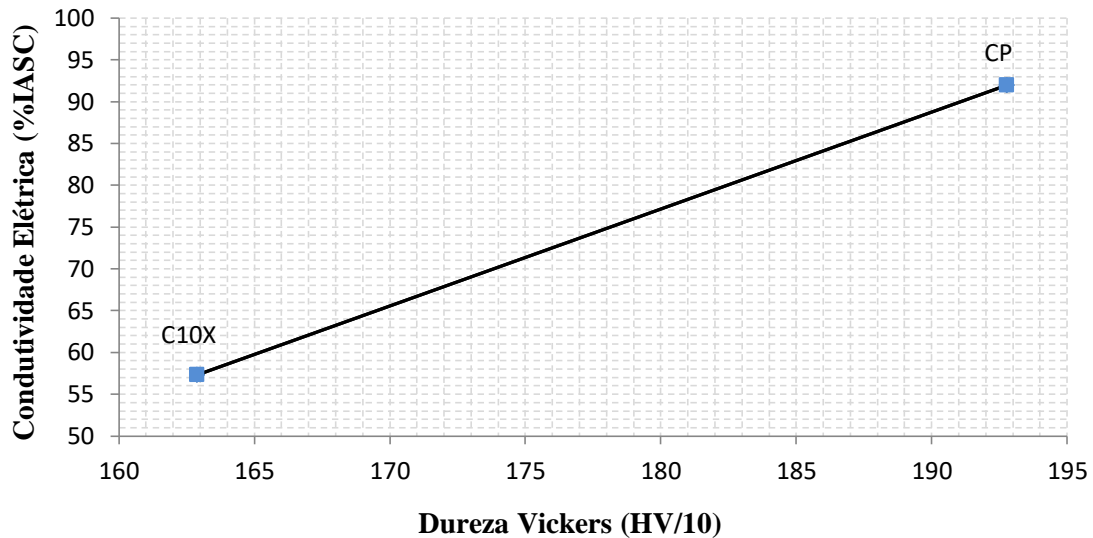


FIG. 5.9: Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras C10X e CP.

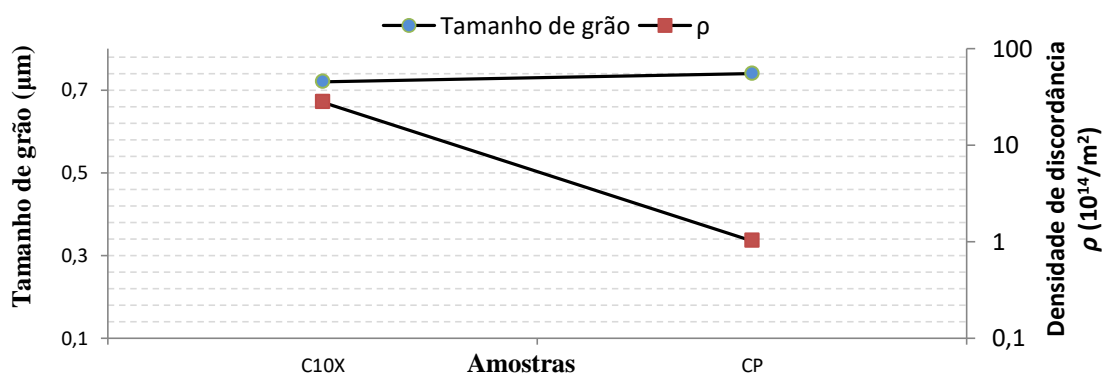


FIG. 5.10: Gráfico tamanho de grão e  $\rho$  em função das amostras C10X e CP.

Através dos gráficos observa-se que a condutividade elétrica aumentou acentuadamente de 57% IACS para próximo de 92%, enquanto que a dureza cresce apenas de 163 HV para 192 HV. Analisando também as características microestruturas percebeu-se que

o tamanho médio de grão pouco mudou e que a densidade de discordâncias diminuiu uma ordem de grandeza, ou seja, variou de  $10^{15} \text{ m}^{-2}$  para  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ .

Este tipo de tratamento térmico é marcado pela precipitação de particulados, ou seja, os elementos de ligas contidos na rede cristalina na forma de solução sólida, a partir deste momento são retirados. Acredita-se ainda, de que, como a microestrutura se encontrava refinada, estas partículas precipitaram de maneira dispersa e em pequenos tamanhos.

Em resposta a este processo de precipitação, observou-se a elevação tanto da dureza como da condutividade elétrica. Além disso, a diminuição da densidade de discordâncias foi associada a uma recuperação.

Sendo assim o aumento da condutividade elétrica foi favorecido tanto pela precipitação como também pelo processo de recuperação. Já para a variação da dureza, estes dois processos, precipitação e recuperação, são concorrentes, e por este fato talvez o aumento da dureza não tenha sido tão pronunciada.

## 5.5 ETAPA DAS AMOSTRAS CP-CF2,9

A última parte do processo realizado correspondeu ao tratamento mecânico de forjamento rotativo. O intuito desta última etapa foi aumentar a resistência mecânica do material pelo encruamento, entretanto o resultado adquirido foi totalmente ao contrário, como se pode ver na FIG. 5.11.

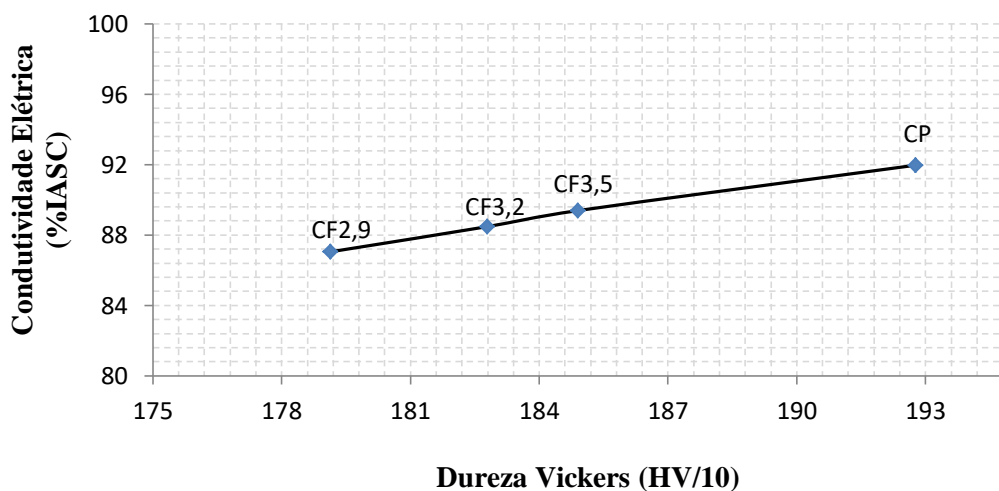


FIG. 5.11: Gráfico condutividade elétrica X dureza das amostras CP até CF2,9.

Nota-se que as últimas etapas do forjamento promoveram um pequeno decréscimo da dureza, enquanto que a condutividade elétrica se manteve quase constante em torno de 90% IACS.

Já o comportamento da densidade de discordâncias e do tamanho médio de grãos é exposto na FIG. 5.12.

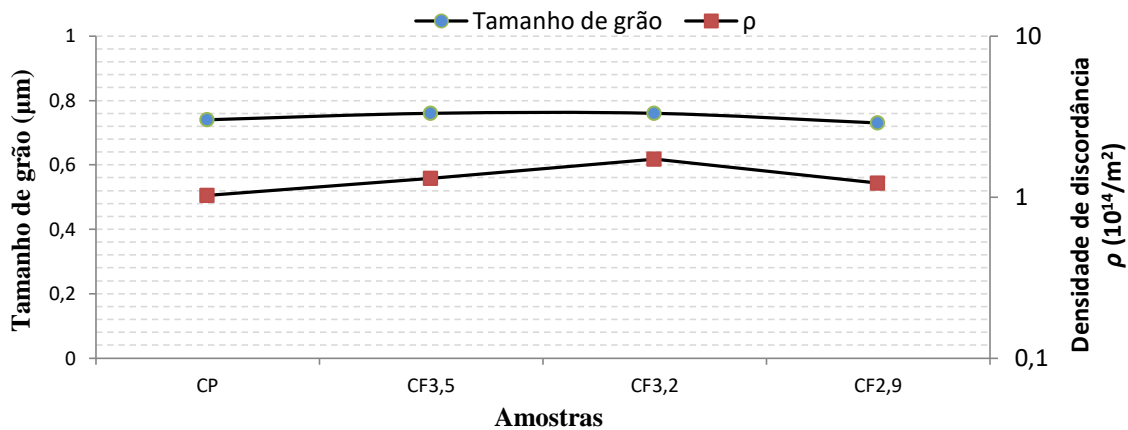


FIG. 5.12: Gráfico tamanho de grão e  $\rho$  em função das amostras CP até CF2,9.

Verificou-se que ambas as características microestruturais não variaram. Esta constância nos valores da densidade de discordâncias significa que, provavelmente ocorreu um possível processo de recuperação dinâmica nas últimas etapas do forjamento rotativo (SOUSA *et al.*, 2017). Além disso, percebeu-se que nestas últimas etapas a microestrutura atingiu uma estabilidade comprovada pela constância nos valores de quantidade de discordância, no tamanho médio de grão e da sua distribuição.

Apesar do forjamento rotativo não conseguir promover o aumento da dureza como desejado, devido possivelmente ao processo de recuperação dinâmica, este resultado foi por outro lado satisfatório. Isto se deve ao fato de que foi possível diminuir o diâmetro do material, sem comprometer sua condutividade elétrica. Dessa maneira, o material alcançou-se a conformação de um fio com uma boa relação entre as propriedades mecânicas e elétricas.

Diante destes resultados, constatou-se que a etapa que promoveu o maior valor da dureza e da condutividade elétrica, foi a etapa de precipitação. Nesta parte do tratamento termomecânico, conseguiu-se obter uma condutividade de 91,9% IACS e uma dureza de 192,77 HV/10. A FIG. 5.13 mostra uma comparação dos resultados de dureza e condutividade elétrica obtida desta amostra com alguns resultados da literatura.

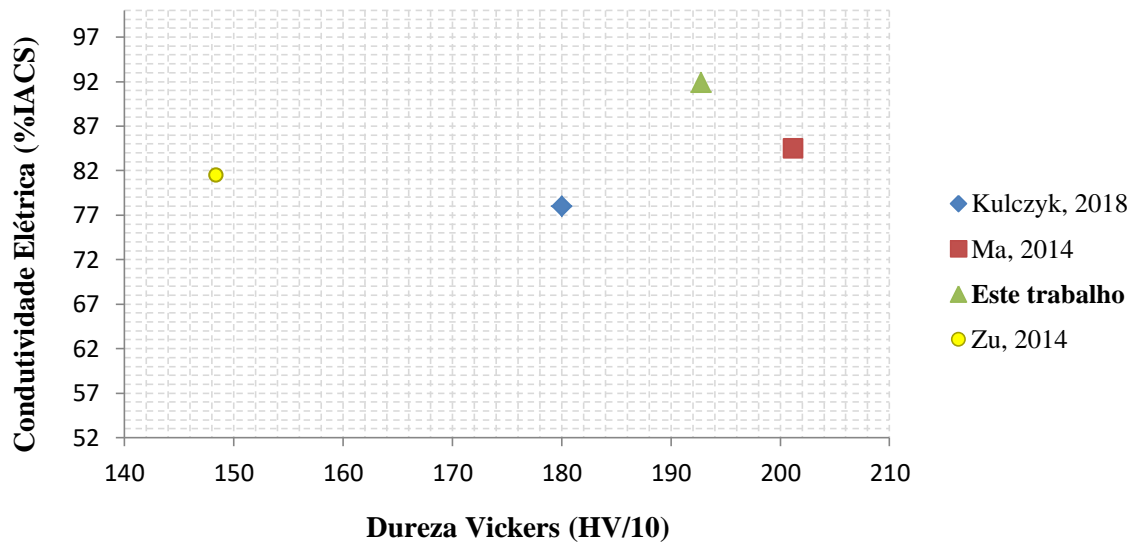


FIG. 5.13: Gráfico dos valores de condutividade elétrica e dureza da amostra CP e de alguns resultados da literatura.

A TAB. 5.1 mostra as condições das amostras referidas na FIG. 5.13

TAB. 5.1: Condições dos materiais citados na FIG. 5.13.

Artigo	Material	Tratamento termomecânico
Kulczyk, 2018	CuCrZr	ECAP + EH + Precipitação
Ma, 2014	Cu0,2%pMg	ECAP a quente
Zhu, 2014	Cu0,2%pMg	ECAP+ laminação + Precipitação

Como pode ser visto, os resultados obtidos em outras pesquisas mostraram valores de dureza e condutividade elétrica comparáveis com os obtidos neste trabalho, indicando que o tratamento proposto é promissor. Percebe-se ainda que a liga trabalhada nesta pesquisa apresentou uma relação entre as propriedades até melhor que os estudos aqui expostos.

Mesmo não sendo o objetivo deste trabalho, almejava-se a possibilidade de elevar a dureza do fio obtido a um patamar que fosse compatível com sua utilização em bobinas de magnetos de alta potência. Como mencionado na introdução, os fios condutores destes

magnetos devem possuir uma relação igual de uma resistência mecânica superior a 1GPa e condutividade elétrica, no mínimo de 70% IACS (HAN *et al.*, 2000).

Através dos resultados, verificou-se que o fio obtido conseguiu alcançar um valor de condutividade elétrica superior a 70% IACS. Entretanto, como não se tem o valor da resistência deste fio, e na tentativa de prever se a dureza da liga estaria dentro dessa relação pré-estabelecida, tentou-se converter as medidas de dureza HV para limite de resistência à tração. É bem conhecida, dentro da engenharia dos materiais, uma correlação entre a dureza Brinell e o limite de resistência à tração representada na EQ. 5.1

$$\sigma = \alpha HB , \quad \text{EQ. 5.1}$$

onde  $\sigma$  é o limite de resistência a tração,  $\alpha$  é o fator de proporcionalidade e HB é o valor de dureza Brinell. Através da norma ASTM E140-07, foi possível converter os valores de dureza Vickers para Brinell. Além disso, por meio dos resultados de tração, realizou-se uma regressão linear e obteve-se o valor de  $\alpha$  igual a 3,48.

Diante disso, conseguiu-se determinar que o fio obtido neste trabalho apresentou um valor aproximado de limite de resistência a tração igual a 623,4 MPa (179,14 HV/10). Como se pode observar esta resistência é menor do que a sugerida para fios de magnetos, entretanto a condutividade elétrica adquirida do material final desta pesquisa foi bem maior. Acredita-se assim que a relação resultante seja promissora para uma possível aplicação do fio obtido em bobinas de magneto de alta potência.

Nota-se nestas últimas observações que o compromisso entre as propriedades mecânica e elétrica não é muito intuitivo, e por isso se faz necessário, no meio científico, um coeficiente para parametrizar esta relação. Na tentativa de sanar essa dificuldade, atualmente tem se desenvolvido, paralelamente a esta pesquisa, a elaboração de uma correlação entre estas propriedades, onde os primeiros resultados já geraram a submissão de um artigo. Entretanto esta correlação encontrada ainda está restrita a um conjunto de resultados, o que a tornou-se inaplicável neste trabalho. Deseja-se, em trabalhos futuros, generalizar esta correlação e torna-la aplicável em diversos casos.

## 6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ através do tratamento termomecânico proposto conseguiu-se aumentar a dureza da liga comercial CuCrZr mais de 85%, atingindo um valor final de 179 HV/10. Concomitantemente a sua condutividade elétrica também foi elevada em cerca de 6%;
- ✓ a combinação do uso da solubilização, deformação plástica severa via ECAP e precipitação, permitiu melhorar simultaneamente as propriedades mecânicas e elétricas da liga através da obtenção de uma microestrutura final muito refinada com precipitados possivelmente dispersos;
- ✓ o forjamento rotativo nesta etapa do tratamento não contribuiu para o aumento da dureza, mas tal processo foi interessante no sentido de se obter uma conformação de fio sem comprometer a condutividade elétrica da liga;
- ✓ a melhor relação entre propriedades mecânica e elétrica obtida neste trabalho, foi a amostra na condição deformada severamente via ECAP com posterior tratamento de precipitação.
- ✓ os resultados encontrados foram comparáveis com os encontrados na literatura, obtendo-se até valores de dureza e condutividade elétrica mais expressivos



## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realização de ensaios de tração em amostras retiradas em outras etapas do tratamento termomecânico e assim avaliar melhor as propriedades mecânicas;
- ✓ Análise por microscopia eletrônica de transmissão com o objetivo de investigar os micromecanismos de deformação das amostras refinadas;
- ✓ Análise por EBSD de alta resolução a classificação dos contornos de grão;
- ✓ Otimização do tratamento termomecânico realizado a fim de se aumentar ainda mais a resistência da liga CuCrZr
- ✓ Realizar teste em alta potência elétrica em bobinas formadas a partir dos fios obtidos.

## 8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ALTENBERGER, I.; KUHN, H-A; GHOLAMI, M.; *et al.*. Ultrafine-grained precipitation hardened copper alloys by swaging or accumulative roll bonding. **Metals**, v. 5, p. 763-776, 2015.
- ABIB, K; LARBI, F. H.; RABAHI, L.; *et al.*. dsc ANALYSIS OF COMMERCIAL Cu-Cr-Zr alloy processed by equal channel angular pressing. **Trnas. Nonferrous met. Soc. China**, v.25, p. 838-843, 2015
- BARABASH, V.R.; KALININ, G. M.; FABRITSIEV, S. A.; *et al.*. Specification of CuCrZr alloy properties after various thermo-mechanical treatments and design allowables including neutron irradiation effects. **Journal of nuclear materials**. V. 417; p. 904-907, 2011.
- BASINSKI, Z. S.; SAIMOTO, S.. Resistivity of deformed crystals. **Canadian journal of physics**, v. 45, p. 1167-1176, 1967.
- BAY, B.; HANSEN, N.; HUGUES, D. A.; *et al.*. Evolution of F.C.C. deformation structures in polyslip. **Acta metallurgica materialia**, v. 40, p. 205-219, 1992.
- BOTCHAROVA, E.; FREUDENBERGER, J.; GAGANOV, A.; *et al.*. Novel Cu-Nb-wires: processing and characterization. **Materials science and engineering A**, v. 416, p. 261-268, 2006.
- CALVILLO, P. R.; FERRER, N.; CABRERA, J. M.. Analysis of microstructure and strengthening in CuMg alloys deformed by equal channel angular pressing. **Journal of alloys and compounds**, v. 626, p. 340-348, 2015.
- CHAKRABATI, D. J.; LAUGHLIN, D. E. The Cu-Nb (copper-Niobium) system. **Bulletin of alloy phase diagrams**, v. 2, p. 455-460, 1982.
- COMPANHONI, Mychelle Vianna Pereira. **Produção e caracterização de zircônio nanocristalino e suas ligas processados por deformação plástica severa e aplicação como biomaterial**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Ciência dos Materiais, 2012.
- CRONE, W. C.. Compositional variation and precipitate structures of copper-beryllium single crystals grown by the Bridgman technique. **Journal of crystal growth**, v. 218, p. 381-389, 2000.
- DENG, L.; HAN, K.; HARTWING, K. T.; *et al.*. Hardness, electrical resistivity, and modeling of *in situ* Cu-Nb microcomposites. **Journal of alloys and compounds**, v. 602, p. 331-338, 2014.

- DIETER, G. E.. **Metalurgia mecânica**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1981.
- DOBATKIN, S. V.; GUBICZA, J.; SHANGINA, D. V.; *et al.*. High strength and good electrical conductivity in Cu-Cr alloys processed by severe plastic deformation. **Materials letters**, v. 153, p. 5-9, 2015.
- DOBATKIN, S. V.; SHANGINA, D. V., BOCHVAR, N. R., *et al.*. Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of Cu-0.18%Zr alloy after high-pressure torsion and heating. **Materials science and engineering A**, v. 598, p. 288-292, 2014.
- EDALATI, K.; IMAMURA, K.; KISS, T.; *et al.*. Equal-channel angular pressing and high-pressure torsion of pure copper: evolution of electrical conductivity and hardness with strain. **Materials transactions**, v. 53, p. 123-127, 2012.
- EDWARDS, D. J., SINGH, B. N., TÄHTINEM, S.. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy. **Journal of nuclear materials**, v. 367-370, p. 904-909, 2007.
- EL-DANAF, E.; KAWASAKI, M.; EL-RAYES, M.; *et al.*. Mechanical properties and microstructure evolution in an aluminum 6082 alloy processed by high-pressure torsion. **Journal of materials science**, v. 49, p. 6597-6607, 2014.
- EMBURY, J. D.; HAN, K.. Conductor materials for high field magnets. **Current opinion in solid state e materials science**, v. 3, p. 304-308, 1998.
- FURUKAMA, M.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; *et al.*. Review: Processing of metals by equal-channel angular pressing. **Journal of materials science**, v. 36, p. 2835-2843, 2001.
- FUXIANG, H.; JUSHENG, M.; HOGLONG, N.. Analysis of phase in a Cu-Cr-Zr alloy. **Scripta materialia**, v.48, p.97-102, 2003.
- GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A.. Medidas de resistividade DC em sólidos: como efetuarla corretamente. **Química nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.
- GORSSE, S.; OUVRARD, B.; GOUNÉ, M.; *et al.*. Microstructural design of new high conductivity – high strength Cu-based alloy. **Journal of alloys and compounds**, v. 633, p. 42-47, 2015.
- HABIBI, A.; KETABCHI, M.; ESKANDARZADEH, M.. Nano-grained pure copper with high-strength and high-conductivity produced by equal channel angular rolling process. **Journal of materials processing technology**, v. 211, p. 1085-1090, 2011.
- HAN, K.; BACA, A.; COE, H.; *et al.*. Material issues en the 100 T non-destructive magnet. **IEEE Transactions on applied superconductivity**, v. 10, p. 1277-1280, 2000.
- HANSEN, N. Deformation microstructures. **Scripta metallurgica et materialia**, v. 27, p. 1447-1452, 1992

- HANSEN, N.. Hall-Petch relation and boundary strengthening. **Scripta materialia**, v. 51, p. 801-806, 2004.
- HANSEN, N., MEHRL, R. F.. New discoveries in deformed metals. **Metallurgical and materials transactions A: physical metallurgy and materials science**, v.32, p. 2917-2935, 2001
- HANZELKA, P.; MUSILOVA, V.; KRALIK, T.; VONKA, J.. Termal conductivity of a CuCrZr alloy from 5 k to room temperatures. **Cryogenics**, v. 50, p. 737-742, 2010.
- HIGUERA-COBOS, O. F. H.; CABRERA, J. M.. Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal angular extrusion. **Materials Science and engineering A**, v.571, p. 108-114, 2013.
- HOLLAUER, E.. **Química quântica**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- HUGHES, D. A., HANSEN, N., BAMMANN, D. J.. Geometrically Necessary Boundaries, Incidental Dislocation Boundaries and Geometrically Necessary Dislocations. **Scripta materialia**, v. 48, p. 147-153, 2003.
- HUGHES, D. A.; HANSEN, N.. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. **Acta materialia**. v. 45, p. 3871-3886, 1997.
- HUMMEL, R. E.. **Electronic properties of materials**. 4ª ed. New York: Springer, 2011.
- IANASHIRO, M. G.. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- IWAHASHI, Y., WANG, J. T., HORITA, Z., *et al.* Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta materialia**, v. 35, p. 143-146, julho 1996.
- KAWAKATSU, I.; SUZUKI, H.; KITANO, H.. Properties of high Zr, Cu-Zr-Cr alloys and the phase diagram at the Cu-rich corner. **J.Jpn.Inst. Met.**, v. 31, p.1253-1257, 1967.
- KELLY, A.; MACMILLAN, N. H.. **Strong solids**. 3<sup>rd</sup> ed. Reino Unido: Clarendon Press, 1986.
- KESTENBACH, H.J.. Estudos de textura no microscópio eletrônico de transmissão. In: WORKSHOP SOBRE TEXTURA E RELAÇÃO DE ORIENTAÇÃO: DEFORMAÇÃO PLÁSTICA, RECRISTALIZAÇÃO, CRESCIMENTO DE GRÃO, TRANSFORMAÇÃO DE FASES, 1., 2001, São Paulo. Anais. São Paulo: EPUSP, 2001. p. 273-295.
- KITTEL, C.. **Introdução à física do estado sólido**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1976.

- KO, Y. G.; NAMGUNG, S.; LEE, B. U.; *et al.*. Mechanical and electrical responses of nanostructure Cu-3wt%Ag alloy fabricated by ECAP and cold rolling. **Journal of alloys and compounds**, v. 504S, p. S448-S451, 2010.
- KUHN, H. A.; ALTENBERGER, I.; KÄUFLER, A.; *et al.*. Properties of high performance alloys for electromechanical connectors. In: COLLINI, L. **Copper alloys – early applications and current performance – enhancing processes**. 1<sup>a</sup> ed. Croácia: Editora InTech, 2012.
- KULCZYK, M.; PACHLA, W.; GODEK, J.; *et al.*. Improved compromise between the electrical conductivity and hardness of the thermo-mechanically treated CuCrZr alloy. **Materials science e engineering A**, v. 724, p. 42-52, 2018.
- KUMAR, K. C. H.; KUSSMAUL, A.; LUKAS, H. L., *et al.*. Copper – Nickel – Silicon. **Landolt-Börnstein- Group IV physical chemistry**, v. 11C2, p. 374-381, 2007.
- LEE, S.; MATSUNAGA, H.; SAUVAGE, X.; *et al.*. Strengthening of Cu-Ni-Si alloy using high-pressure torsion and aging. **Materials characterization**, v. 90, p. 62-70, 2014.
- LEI, R.; XU, S.; WANG, M.; *et al.*. Microstructure and properties of a nanocrystalline copper-niobium alloy with high strength and high conductivity. **Materials science and engineering A**, v. 586, p. 367-373, 2013.
- LU, L.; SHEN, Y.; CHEN, X.; *et al.*. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. **Science**, v. 304, p. 422-426, 2004
- MA, A.; ZHU, C.; CHEN, J.; *et al.*. Grain refinement and high-performance of equal-channel angular pressed Cu-Mg alloy for electrical contact wire. **Metals**, v. 4, p. 586-596, 2014.
- MAKI, K.; ITO, Y.; MATSUNAGA, H.; *et al.*. Solid-solution copper alloys with high strength and high electrical conductivity. **Scripta materialia**, v. 68, p. 777-780, 2013.
- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K.. **Mechanical behavior of materials**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Cambridge University Press, 2008.
- MISHNEV, R.; SHAKHOVA, I.; BELYAKOV, A.; *et al.*. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu-Cr-Zr alloy. **Materials science and engineering A**, v. 629, p. 29-40, 2015.
- MURATA, Yoshinori, NAKAYA, Ippei, MORINAGA, Masahiko. Assessment of strain energy by measuring dislocation density in copper and aluminium prepared by ECAP and ARB. **Materials transactions**, v. 49, p. 20-23, janeiro 2008.
- NAYEB-HASHEMI, H.; VAZIRI, A.; ZIEMER, K.. Wear resistance of Cu-18 vol.% Nb (P/M) composites. **Materials science and engineering A**, v. 478, p. 390-396, 2008.

- PAULA, Andersan dos Santos. **Tratamentos termecânicos de ligas do sistema Ni-Ti: caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de ciência e tecnologia, 2006.
- PANG, J. C.; DUAN, Q. Q.; WU, S. D.; *et al.*. Fatigue strengths of Cu-Be alloy with high tensile strengths. **Scripta materialia**, v. 63, p. 1085-1088, 2010.
- PINTO, A. L.; LOPES, A. M.. A utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura. In: *Textura e Relações de Orientação – Deformação Plástica, Recristalização, Crescimento de Grão*. Ed. Tschiptschin, A. P., Padilha, A. F., Schön, C. G., Landgraf, F. J. G., Goldstein, H., Falleiros, I. G. S. e Lima, N. B., São Paulo, 2ª Ed., 2003, p. 297-311.
- PREDEL, B.. Ag-Cu (silver-copper). **Landolt-Börnstein- Group IV physical chemistry**, v. 5A, p. 1-5, 1991.
- QIAN, L.H. LU, Q. H.; KONG, W. J.; *et al.*. Electrical resistivity of fully-relaxed grain boundaries in nanocrystalline Cu. **Scripta materialia**, v. 50, p. 1407-1411, 2004.
- RANDLE, V.. Electron backscatter diffraction: strategies for reliable data acquisition and processing. **Materials characterization**, v. 60, p. 913-922, 2009
- SAITO, Y.; UTSUNOMIYA, H.; SAKAI, T.; *et al.*. Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. **Scripta materialia**, v. 39, p. 1221-1227, 1998.
- SAKAI, Y.; SCHNEIDER-MUNTAU, H. J.. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires. **Acta metallurgica et materialia**, v. 45, p. 1017-1023, 1997.
- SANGINA, D. V.; GUBICZA, J.; DODONY, E.; *et al.*. Improvement of strength and conductivity in Cu-alloys with the applications of high pressure torsion and subsequent heat-treatments. **Journal of materials science**, v. 49, p. 6674-6681, 2014.
- SOUSA, T. G.; SORDI, V. L.; BRANDAO, L. P.. Dislocation density and texture in copper deformed by cold rolling and ECAP. **Materials research**, v. 21, 2017.
- SUZUKI, S.; SHIBUTANI, N.; MINURA, K.; *et al.*. Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys by aging and cold rolling. **Journal of alloys and compounds**, v. 417, p. 116-120, 2006.
- TAKATA, N.; LEE, S.H.; TSUJI, N.. Ultrafine grained copper alloy sheets having both high strength and high electric conductivity. **Materials letters**, v. 63, p. 1757-1760, 2009.
- VALDÉS LEÓN, K.; MORRIS, M. A. M.. Optimisation of strength and ductility of Cu-Cr-Zr by combining severe plastic deformation and precipitation. **Materials science and engineering A**, v. 536, p. 181-189, 2012.

- VALDES, L. B.. Resistivity Measurements on Germanium for transistors. **Proceedings of the IRE**, v. 42, p. 420-427, 1954.
- VALIEV, R. Z.; ISLAMGALIEV, R. K.; ALEXANDROV, I. V.. bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in materials science**, v.45, p. 103-189, 2000.
- 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.
- VALIEV, R. Z.; MURASHKIN, M. Y.; SABIROV, I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity. **Scripta materialia**, v. 76, p. 13-16, 2014.
- VANDER VOORT, G. F.. **Metallography: principles and practice**. 2° ed.. New York: McGraw-Hill, 1984.
- VINOGRADOV, A.; PATLAN, V.; SUZUKI, Y. Structure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloy produced by equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v.50, p. 1639-1651, 2002.
- WANG, L.; WANG, Y.; ZHILYAEV, A. P.; *et al.*. Dynamic compressive behavior of ultrafine-grained pure Ti at elevated temperature after processing by ECAP. **Journal of materials science**, v. 49, p. 6640-6647, 2014.
- WEI, K. X; WEI, W.; WANG, F.. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu-0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation. **Materials science and engineering A**, v. 528, p. 1478-1484, 2011.
- WENNER, F.. A method for measuring Earth resistivity. **Journal of the Washington Academy of Sciences**, v. 5, p.561-563, 1915.
- WILKINS, R. A.; BUNN, E. S.. **Copper and copper base alloys**. 1° ed. New York: Editora MacGraw-Hill Book Company, 1943.
- ZENG, K. J.; HÄMÄLÄINEN, A.. Atheoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system. **Journal of alloys and compounds**, v. 220, p. 53-61, 1995
- ZENG, K. J.; HÄMÄLÄINEN, A.; LUKAS, H. L.. New thermodynamic description of the Cu-Zr system. **Journal of phase equilibria**, v. 15, p. 577-586, 1994.
- ZHOU, S. H.; NAPOLITANO, R. E.. Phase stability for the Cu-Zr system: first-principles, experiments and solution-based modeling. **Acta materialia**, v. 58, p. 2186-2196, 2010.
- ZHOU, Y. J.; SONG, K. X.; XING, J. D.; *et al.*. Precipitation behavior and properties of age Cu-0.23Be-0.84Co alloy. **Journal of alloy and compounds**, v. 658, p. 920-930, 2016.

ZHU, C.; MA, A.; JIANG, J.; *et al.*. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu-Mg alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 582, p. 135-140, 2014.



## **9 ANEXOS**

## 9.1 ANEXO 1 – PROCEDIMENTO PARA A UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA CMWP

Uma vez gerados os difratogramas, os valores de densidade de discordâncias foram obtidos utilizando-se o software CMWP. Como visto anteriormente, a utilização deste programa permite avaliar alguns parâmetros microestruturais, dentre esses, os valores de densidade de discordâncias, objeto de estudo deste trabalho.

Para a execução do método de avaliação CMWP, foram necessárias algumas informações sobre o material a ser analisado. Estas informações foram previamente preparadas e anexadas como dados de entradas do método. Os procedimentos realizados para a operação do programa CMWP estão descritos no passo-a-passo, a seguir:

1° Passo:

O primeiro dado anexado e solicitado pelo programa foi o *upload* dos arquivos, na extensão *txt* (por exemplo, arquivos do bloco de notas), do perfil instrumental. Esse perfil instrumental tem por objetivo refinar a contribuição do efeito instrumental no perfil do pico das amostras analisadas.

A amostra utilizada para gerar o difratograma do perfil instrumental foi o pó de hexaboreto de lantânio (LaB6). Esta amostra possui características ideais para obtenção do perfil, pois apresenta um grande número de reflexões bem separado em toda a faixa angular, livre de deformação e com um tamanho de grão suficientemente grande.

Através do difratograma obtido foi possível a retirada das informações necessárias para a construção do perfil instrumental. O programa CMWP solicita vários arquivos, sendo cada um referente à um pico do difratograma do perfil instrumental. Esses arquivos são formados por duas colunas, onde a primeira possui os valores de  $K - K_0$  referentes a alguns  $2\theta$  (em graus) ao redor do pico, sendo:

$$K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{EQ. 9.1}$$

onde  $K_0$  é igual ao valor de  $K$  no centro do pico. A segunda coluna deve conter as intensidades correspondentes de cada  $2\theta$  subtraindo-se o background.

## 2º Passo:

Em seguida, foi necessário fazer o *upload* do perfil da linha de difração de raios X referente à amostra analisada. Para o perfil da linha foi preciso indexar 3 arquivos também na extensão *txt*. O primeiro, denominado *powder pattern file*, é um arquivo com duas colunas, sendo a primeira coluna com os valores de  $2\theta$  (em graus) de todos os pontos presentes no difratograma e a segunda coluna com os valores das intensidades correspondentes. O segundo arquivo, o *indexing file*, é um arquivo com 3 colunas, sendo a primeira coluna com os valores de  $2\theta$  (em graus) dos picos, a segunda coluna com os valores das intensidades correspondentes e a terceira coluna com os índices de Miller correspondente a cada um dos picos. O terceiro e último arquivo *txt*, o *spline base points file*, é um arquivo com 2 colunas, sendo a primeira coluna com os valores de  $2\theta$  (em graus) dos picos e a segunda coluna com os valores das intensidades do background correspondentes aos picos.

Uma vez obtidos estes arquivos, iniciou-se o processo para o cálculo da densidade de discordâncias acessando o site <http://www.renyi.hu/cmwp>, que tem a página inicial mostrada na FIG. 9.1.



FIG. 9.1: Página inicial do programa CMWP.

Em seguida, clicou-se no link *start the evaluation program*, para começar a executar o programa CMWP propriamente dito. A página do programa será vista numa sequência de figuras, onde a primeira 1º parte é mostrada na FIG. 9.2.

The screenshot shows a web browser window with the URL `metal.efe.br/cmwp/program/cmwp-run.html`. The page title is "Evaluation of diffraction patterns using the method of Convolutional Multiple Whole Profile fitting". The interface is divided into three main sections:

- Files:** A text input field with the placeholder "Please enter the name of the sample:" and the value "C30" entered.
- Selection of the crystal system:** A dropdown menu showing "cubic (default)" selected, with "hexagonal" as an alternative option.
- Input parameters:** Five input fields with the following values:
  - Please enter the value of the lattice constant "a" (in nm): 0.3577
  - Please enter the value of the lattice constant "c" (in nm):
  - Please enter the value of the absolute value of the Burgers vector (in nm): 0.2556
  - Please enter the average contrast factor of the hkl (or hk0) reflections: 0.3045
  - Please enter the wavelength (in nm): 0.1789

A note at the bottom states: "Please note that setting of the lattice parameter "c" has effect only if the crystal system is hexagonal."

FIG. 9.2: 1º parte da página do programa CMWP.

Como pode ser observado, nesta primeira parte especificou-se o nome da amostra, que também é o nome do diretório onde foi feito o *upload* dos arquivos do perfil de linha da amostra.

3º Passo:

Definiu-se o sistema cristalino da amostra. O método disponibiliza três escolhas de tipos diferentes de sistema cristalino, que são: cúbico, hexagonal, e ortorrômbico.

4º Passo:

Informou-se o valor da constante da rede, o valor do vetor de Burgers e o valor do comprimento de onda utilizado na medição.

5° Passo:

Neste passo, foi necessário calcular o valor do fator de contraste das discordâncias,  $C$ . Para a realização desse cálculo utilizou-se o programa ANIZC, que permite o cálculo dos fatores de contraste das discordâncias em cristais cúbicos e hexagonais.

O programa ANIZC foi utilizado através do acesso ao site <http://metal.elte.hu/anizc>. Os dados necessários para progresso do programa são: seleção do sistema cristalino, valores das constantes elásticas do material investigado que podem ser valores de compliância,  $C_{ij}$ , ou de rigidez,  $S_{ij}$ , além dos índices  $hkl$  do vetor difração,  $g$ . Após introduzir esses parâmetros, o programa ANIZC calcula o valor do fator de contraste das discordâncias da amostra.

Uma vez obtido o valor de  $C$  das amostras através do programa ANIZC, foi possível adicioná-lo no programa CMWP, conforme solicitado.

A continuação do programa CMWP pode ser visto na FIG. 9.3.



The screenshot shows the CMWP program interface with three main sections:

- Instrumental profiles**: A section with a heading and a text input field for the instrumental profile directory name. The text above the field says: "Set this if you have instrumental profiles: \* If you have instrumental profiles, please enter the name of the of the instrumental profile directory:
- The interval used for fitting and plotting**: A section with a heading and two input fields for the fitting interval. The text above the fields says: "The interval used for fitting and plotting is (min,max) Please specify the value of min (in degrees):  Please specify the value of max (in degrees):  Please note that if you don't fill these fields, all the data in the measured powder pattern file will be used."
- Selection of the size function**: A section with a heading and three radio button options: "The program will use the spheric size function (default) \*", "The program will use the ellipsoidal size function \*", and "The program will disable the size effect \*".

FIG. 9.3: 2° parte da página do programa CMWP.

Nesta seção especificou-se o nome do diretório do perfil instrumental, o mesmo nome do diretório onde foi feito o *upload* do perfil.

6° Passo:

Especificou-se os valores do  $2\theta$  (em graus) inferior e superior utilizado no intervalo do plote dos difratogramas das amostras analisadas.

7º Passo:

Selecionou-se a função perfil teórica do tamanho de cristalito. O programa permite escolher três opções, que são: nenhum efeito de tamanho, função de tamanho esférico ou função de tamanho elipsoidal. Deve-se escolher a função de tamanho mais apropriada para a amostra analisada.

Ainda no programa CMWP, continuou-se introduzindo os dados de entrada, como mostrado na FIG. 9.4.

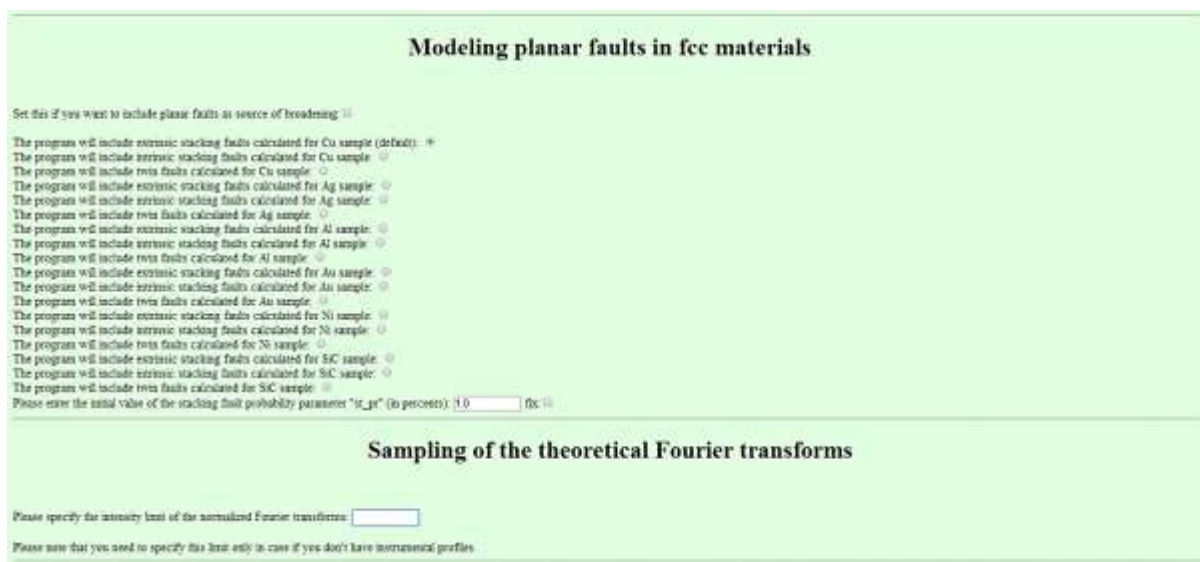


FIG. 9.4: 3º parte da página do programa CMWP.

8º Passo:

Nesta etapa analisou-se brevemente a inclusão ou não do efeito dos defeitos planares no processo de refinamento. Com a seleção desse efeito no ajuste, o programa admite três tipos de escolhas de defeitos: falha de empilhamento intrínseco, extrínseco e maclas.

9º Passo:

Especificou-se o limite da intensidade normalizada da transformada de Fourier teórica. Neste passo, o valor do limite só é determinado quando não houver nenhum perfil instrumental disponível.

10° Passo:

Determinou-se os valores para  $N_1$ ,  $N_2$  e o parâmetro de corte. O parâmetro de corte é o número de  $2\theta$  (em graus) de um intervalo entre as distâncias dos valores mínimos ao redor do pico. O valor adequado do parâmetro de corte deve ser suficiente para incluir a ampliação do pico e as suas “caudas”.  $N_1$  é o número de amostragem dentro da faixa determinada pelo parâmetro de corte e o  $N_2$  é o número adicional de amostragem entre os intervalos dos pontos que caracterizam a amostragem de  $N_1$ .

11° Passo:

Definiu-se valores iniciais para alguns parâmetros. Esses valores precisam ser inicialmente estimados para que a partir deles o programa inicie, em interações sucessivas, o processo de refinamento. Os parâmetros, no qual os valores iniciais devem ser determinados, são:

a ou a1 = parâmetro relacionado aos fatores de contraste das discordâncias em cristais cúbicos;

a2 = parâmetro relacionado aos fatores de contraste das discordâncias em cristais hexagonais;

b = parâmetro relacionado à média da função de distribuição de tamanho log-normal;

c = parâmetro relacionado à variância da função da distribuição de tamanho de log-normal;

d = parâmetro relacionado à densidade de discordâncias;

e = parâmetro relacionado as variáveis  $R_e^*$  e  $M^*$  vistas na seção 2.6.2.2;

epsilon = parâmetro relacionado à função de tamanho elipsoidal.

Ao determinar os valores iniciais desse parâmetro existe ainda uma opção de fixá-los, o que significa que eles não serão ajustados durante o processo de refinamento.

Nesta etapa é mostrado na seguinte FIG. 9.5.

**Sampling of the simulated powder pattern data**

Please specify N1:

Please specify N2:

Please specify the profile cutting parameter (in TWV then degrees):

---

**Initial values of the parameters**

Please enter the initial value of the parameter "a" (in "a1"):  fit

Please enter the initial value of the parameter "a1":  fit

Please enter the initial value of the parameter "b":  fit

Please enter the initial value of the parameter "c":  fit

Please enter the initial value of the parameter "d":  fit

Please enter the initial value of the parameter "e":  fit

Please enter the initial value of the parameter "epsion":  fit

fit d":

Please note that setting of the parameter "a2" has effect only if the crystal system is hexagonal and setting of the parameter "epsion" has effect only if the size fraction is ellipsoidal.

FIG. 9.5: 4º parte da página do programa CMWP.

A parte final do programa é mostrada na FIG. 9.6.

**Peak parameter refinement and weighting**

Set this if you want to fit the peak positions and peak intensities:

Set this if you want to use weights in the fitting algorithm:

---

**Fit control**

Please specify the limit for stopping:

Please specify the maximal number of iterations:

After filling in the relevant fields in this form, please press click this button:  to begin the evaluation procedure. Click the button  to reset the values.

FIG. 9.6: 5º parte da página do programa CMWP.

12º Passo:

Analisou-se a necessidade de selecionar ou não a opção de ajuste das posições e das intensidades dos picos, como também da ponderação dos picos, sendo essa última, selecionada somente se as intensidades entre os picos medidos possuírem diferenças nos valores de várias ordem de magnitude.

13º Passo:

Determinou-se os valores para o controle do ajuste. Esses valores do ajuste correspondem aos números máximos de interações e o limite mínimo de resíduo. O programa refina os parâmetros desejados a cada interação, onde um novo valor é obtido e usado em uma nova interação subsequente. O processo vai ser repetido por um número de vezes que deve ser determinado. Ou ainda pode ser repetido até que haja um mínimo de resíduo, ou seja, uma



pequena diferença entre o ajuste dos perfis teórico e experimental. Quando um dos critérios é atingido, o programa finaliza o refinamento e mostra os resultados obtidos pelo processo, bem como os números de interações que foram necessários.

Após essa sequência de procedimentos, iniciou-se o processo de refinamento clicando em *start fitting*.

Concluído o refinamento, após várias interações, o resultado obtido para o valor da densidade de discordâncias é apresentado como mostrado na FIG. 9.7.

```

a_scaled=1.59802
b_scaled=1.28971
c_scaled=1.62678
d_scaled=59.9802
e_scaled=0.0482872
epsilon=0.965514

And now listing the physical (microstructural) parameters:

The size parameters:
m=exp(b_scaled)=3.63173nm
sigma=c_scaled/sqrt(2)=1.15031
d=279.57nm
L0=66.1723nm
epsilon=0.965514

The strain parameters:
q=a_scaled=1.59802
rho=2/(Pi*(0.2556nm*d_scaled)**2)=0.00270859(1/nm)^2 ←
Re^*=exp(-1/4)/(2*e_scaled)=8.06426nm
M^*=(Re^*)*sqrt(rho)=0.419697

After 79 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 37707.7
rel. change during last iteration : -1.6764e-10
Final set of parameters          Asymptotic Standard Error
=====
a          = 1.59802          +/- 0.06471          (4.05%)
b          = 1.28971          +/- 2.43             (188.4%)
c          = 1.62678          +/- 0.555            (34.12%)
d          = 59.9802         +/- 6.321            (10.54%)
e          = 0.0482872        +/- 0.01549          (32.07%)
epsilon    = 0.965514         +/- 0.008231         (0.8525%)

For more information about correlation matrix and confidence intervals,
please read the file talita/C7X/C7X.int.sol.

WSSR=37707.7
N=3750, P=6
Rwp=0.0826673
Rexp=0.0260487
Goff=3.17357

*** END OF FITTING ***

```

FIG. 9.7: Resultado obtido pelo programa CMWP da amostra C7X.

O programa ainda fornece como resultado o gráfico do refinamento da amostra analisada, permitindo a avaliação da qualidade do ajuste. A FIG. 9.12 mostra o gráfico do refinamento da amostra C7X

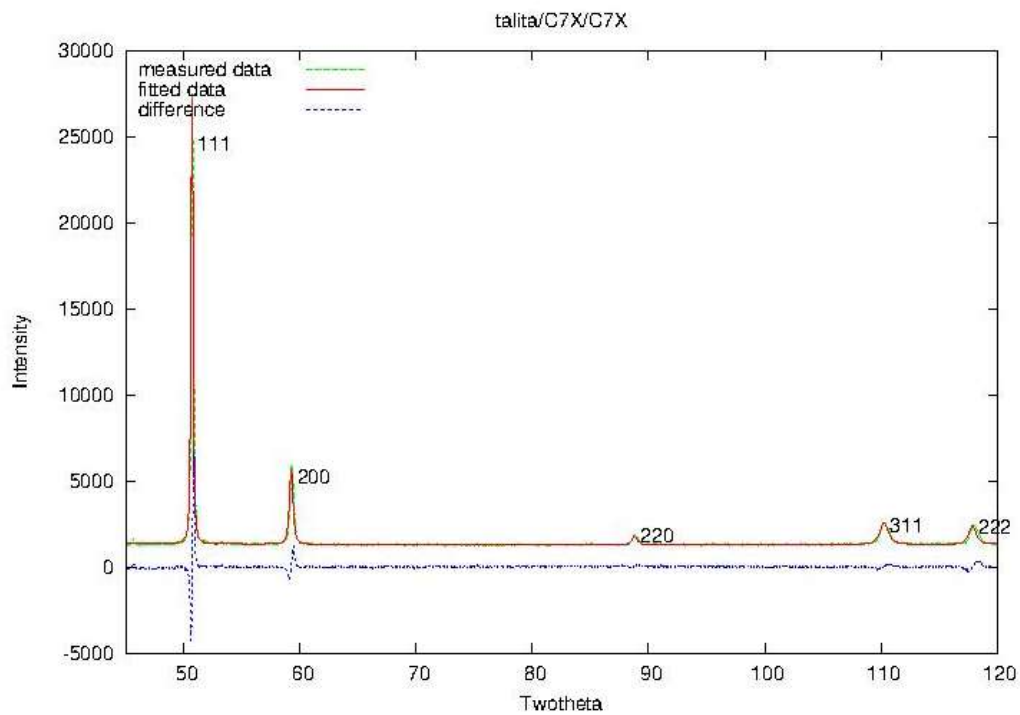


FIG. 9.8: Gráfico do refinamento da amostra C7X.

O procedimento apresentado para a obtenção do valor de densidade de discordâncias da amostra C30 foi realizado para todas as amostras.