

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

MILLENA MUNIZ POSSO

**LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA TERMOMECHANICAMENTE PARA
APLICAÇÃO EM MAGNETOS DE ALTA POTÊNCIA**

**RIO DE JANEIRO
2022**

©2022

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).

Posso, Millena Muniz.

LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA TERMOMECHANICAMENTE
PARA APLICAÇÃO EM MAGNETOS DE ALTA POTÊNCIA / Millena Muniz

Posso. – Rio de Janeiro, 2022.

67 f.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Talita Gama de Sousa.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais,
2022.

1. CuCrZr. 2. ECAP. 3. condutividade elétrica. 4. microdureza. i. Brandão,
Luiz Paulo Mendonça (orient.) ii. de Sousa, Talita Gama (orient.) iii. Título

MILLENA MUNIZ POSSO

LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA TERMOMECHANICAMENTE
PARA APLICAÇÃO EM MAGNETOS DE ALTA POTÊNCIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.
Talita Gama de Sousa, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

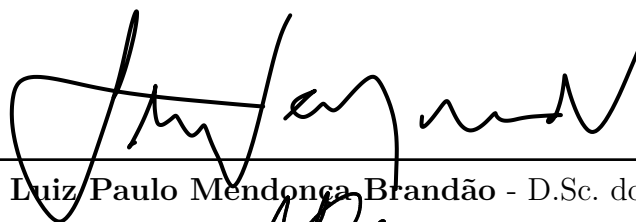
MILLENA MUNIZ POSSO

**LIGA COMERCIAL CuCrZr PROCESSADA
TERMOMECHANICAMENTE PARA APLICAÇÃO EM
MAGNETOS DE ALTA POTÊNCIA**

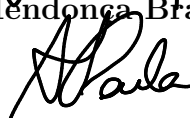
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Luiz Paulo Mendonça Brandão e Talita Gama de Sousa.

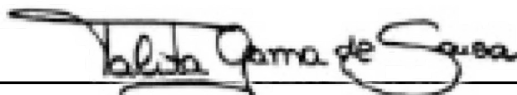
Aprovado em Rio de Janeiro, 30 de março de 2022, pela seguinte banca examinadora:



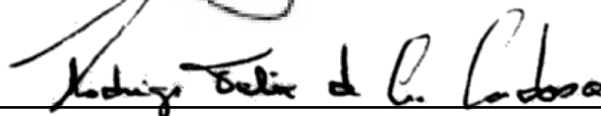
Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão - D.Sc. do IME - Presidente



Prof.^a Andersan dos Santos Paula - D.Sc. do IME



Pesq.^a Talita Gama de Sousa - D.Sc. do IME



Prof. Rodrigo Felix de Araújo Cardoso - D.Sc. da UERJ

Rio de Janeiro

2022

AGRADECIMENTOS

À Deus, Nossa Senhora Aparecida, aos Orixás e toda a minha espiritualidade, que me sustentaram e me permitiram chegar até aqui. Ao meu grande amigo Charles por toda a ajuda desde a fase de disciplinas até este trabalho. À minha grande amiga Pâmela, que foi minha parceira desde o primeiro dia. À minha grande amiga Naira, que foi minha parceira desde a fase das disciplinas até este trabalho. À minha grande amiga Thaissa, que está na minha vida pessoal e acadêmica desde o primeiro dia de aula da minha graduação. Aos meus avós, que tornaram isso tudo possível com ajuda financeira. À minha mãe, que sempre esteve ao meu lado nos sorrisos e nas lágrimas. Ao professor Wagner, que me apoiou e me incentivou muito na disciplina de Ciência dos Materiais. Ao meu amigo Guilherme Azizi, que é o amigo que mais acredita no meu potencial acadêmico. Aos meus orientadores por todo o suporte. À CAPES pelo apoio financeiro. A todos que de alguma forma fizeram parte do meu Mestrado.

RESUMO

Com o avanço da tecnologia a necessidade de materiais avançados com alto desempenho se tornou necessária. Um exemplo da aplicação desses materiais são as bobinas de magnetos de alta potência. Essas bobinas exigem materiais com alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica. A liga cobre-cromo-zircônio é promissora para essa aplicação porque sua conformação é fácil e seus elementos de liga possuem baixa solubilidade na matriz de cobre. Uma liga de Cu-0,65Cr-0,08Zr foi submetida a sequência de processamento termomecânico que envolveu uma solubilização que antecedeu a deformação através de 5 passes via prensagem em canal equiangular (ECAP) seguido de forjamento rotativo e trefilação para que o produto final fosse em forma de fio de 2 mm de diâmetro. Após a sequência completa de deformação, se deu pela liga envelhecida a 250 °C durante 0,5 h. Ao final do processamento as propriedades do material foram caracterizadas em todas as etapas através de microdureza Vickers e condutividade elétrica e a microestrutura através da difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Através desse processamento foi possível aumentar a resistência mecânica da liga de 88HV0.05 para 143HV0,05, o que foi mais fortemente influenciado pelo aumento da densidade de discordâncias, evidenciado pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) do que do decréscimo do tamanho de grão. Por outro lado, a condutividade elétrica aumentou de 79%IACS para 95%IACS, provavelmente devido ao envelhecimento ocorrida na estrutura concomitante ao processo de recuperação estática evidenciado nos resultados de EBSD. O aumento da dureza foi mais dependente da densidade de discordâncias do que do tamanho de grão. O envelhecimento ocorreu concomitantemente com o processo de recuperação estática, resultando no aumento da condutividade elétrica. O resultado do equilíbrio das propriedades mecânicas e elétrica foi satisfatório.

Palavras-chave: CuCrZr. ECAP. condutividade elétrica. microdureza.

ABSTRACT

As the technology advanced, the need for advanced materials with high performance has increased. An example of the application of these materials is the coils of high power magnets. The coils require materials with high mechanical strength and high electrical conductivity. The CuCrZr alloy is a promising material for this application because of its easier forming and its less soluble alloying elements in a copper matrix. So in the present work, a Cu-0.65Cr-0.08Zr alloy was subjected to a thermomechanical processing sequence that involved a solubilization, that preceded the deformation, through 5 passes via ECAP followed by rotary forging and drawing, so the final product could form wires with 2 mm in diameter. After the complete deformation sequence, the alloy was aged at 250 °C for 0.5 h. At the end of the process, the material properties were characterized at all stages through Vickers microhardness and electrical conductivity and the microstructure through EBSD. Through this processing, it was possible to increase the mechanical strength of the alloy from 88 HV0.05 to 143 HV0.05, strongly influenced by the increase in dislocation density, as evidenced by X-Ray Diffraction (XRD), than by the decrease in size of grain. On the other hand, the electrical conductivity increased from 79%IACS to 95%IACS, probably due to the aging that occurred in the structure along with the static recovery process evidenced in the EBSD results. Also, the increase in hardness is more related to dislocation density than to grain size. The aging process occurred with the static recovery process, resulting in an increase in electrical conductivity. The result of the balance of mechanical and electrical properties was satisfactory.

Keywords: CuCrZr. ECAP. electrical conductivity. microhardness.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema CuZr.	17
Figura 2.2 – Ilustração esquemática da estrutura arquiteada multimesclada que compõe a microestrutura da liga Cu-0,45Cr-0,12Zr após processamento.	18
Figura 2.3 – Materiais condutores, semicondutores e isolantes e suas respectivas faixas de condutividade elétrica a temperatura ambiente.	19
Figura 2.4 – Esquema de banda de energia típica do cobre.	20
Figura 2.5 – Esquema do medidor de quatro pontas.	22
Figura 2.6 – Gráfico ilustrando (a) aumento no limite de escoamento para o aço 1040, latão e cobre; (b) aumento no limite de resistência à tração para o aço 1040, latão e cobre.	25
Figura 2.7 – Ilustração de uma matriz genérica do ECAP.	27
Figura 2.8 – O princípio do ECAP mostrando o plano de cisalhamento dentro da matriz: os elementos numerados 1 e 2 são transpostos por cisalhamento conforme indicado na parte inferior da ilustração.	27
Figura 2.9 – Diferentes ângulos de deformação na matriz do ECAP.	28
Figura 2.10 – Diferentes rotas de deformação através do ECAP.	29
Figura 2.11 – Princípio do ECAP onde Φ é o ângulo de intersecção dos dois canais e Ψ é o ângulo subtendido pelo arco de curvatura no ponto de intersecção: (a) $\Psi = 0$; (b) $\Psi = \pi - \Phi$; (c) valor arbitrário de Ψ situado entre $\Psi = 0$ e $\Psi = \pi - \Phi$	29
Figura 2.12 – Evolução dos parâmetros de dureza Vickers e condutividade elétrica em todas as etapas de processamento.	30
Figura 2.13 – Variação de dureza das amostras Cu-0,80Cr-0,080Zr em função da temperatura de envelhecimento durante 1 h.	31
Figura 2.14 – Variação da dureza da amostra de Cu-0,80Cr-0,080Zr deformada em 8 passes em função do tempo de envelhecimento.	32
Figura 2.15 – Variação de dureza e condutividade elétrica da liga Cu-0,45Cr-0,12Zr em função do tempo de envelhecimento a 460 °C.	33
Figura 2.16 – Curvas das propriedades obtidas das amostras Cu-0,40Cr-0,10Zr-0,05Y envelhecidas a 400 °C após diferentes passes de ECAP.	33
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas.	36
Figura 3.2 – Gráfico do ciclo térmico realizado no DSC.	41
Figura 3.3 – Esquema do corte feito nas amostras.	42
Figura 4.1 – Pico da curva resultante da técnica de DSC.	46
Figura 4.2 – Resultado dos valores de microdureza em função das condições de tratamento térmico.	47

Figura 4.3 – Resultado dos valores de condutividade elétrica em função das condições de tratamento térmico	47
Figura 4.4 – Resultado dos valores de condutividade elétrica em função das condições de tratamento térmico.	49
Figura 4.5 – Gráfico da evolução da dureza durante o processamento termomecânico.	50
Figura 4.6 – Valores dos tamanhos médios de grãos por classe da amostra forjada obtidos através do EBSD.	52
Figura 5.1 – Evolução microestrutural das amostras (a) como recebida, (b) 1 passe e (c) 5 passes.	54
Figura 5.2 – Mapa dos contornos de grão das amostras (a) forjada e (b) trefilada. .	55
Figura 5.3 – Mapa de grão da amostra precipitada.	57
Figura 5.4 – Comportamento da dureza em relação a densidade de discordâncias. . .	58
Figura 5.5 – Comportamento da condutividade em relação a densidade de discordâncias.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química da liga comercial Cu-0,65Cr-0,08Zr em % em peso.	37
Tabela 3.2 – Número de passes aplicados nas barras durante o processo de	38
Tabela 3.3 – Detalhes de cada passe realizado durante o forjamento rotativo.	39
Tabela 3.4 – Temperaturas em função dos tempos usados no tratamento de precipitação.	40
Tabela 3.5 – Parâmetros e as condições utilizados no processamento do DSC.	42
Tabela 3.6 – Equação gerada para a geometria das amostras.	43
Tabela 3.7 – Condições utilizadas no processo de DRX.	43
Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no polimento químico.	44
Tabela 3.9 – Parâmetros utilizados para análise de EBSD.	45
Tabela 4.1 – Resultados de tensão, resistividade e condutividade elétrica obtidos durante o processamento termomecânico.	49
Tabela 4.2 – Resultado de Microdureza Vickers durante o processamento termome- cânico.	50
Tabela 4.3 – Valores obtidos para densidade de discordâncias.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARB	<i>Accumulative Roll-Bonding</i>
CEF	<i>Continuous extrusion forming – extrusão contínua</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
ddp	Diferença de Potencial
DPS	Deformação Plástica Severa
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
EBSD	<i>Electron Backscattering Diffraction</i> (difração de elétrons retoespalhados)
ECAP	<i>Equal Channel Angular Pressing</i> (prensagem em canal equiangular)
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
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
MAC	<i>Multi-axial Compression</i> (compressão multiaxial)
SPD	<i>Severe Plastic Deformation</i> (deformação plástica severa)
TF	Trabalho a frio
UFG	Grão Ultra Fino
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

LISTA DE SÍMBOLOS

Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Tamanho dos Grãos
E_f	Energia de Fermi
HV	Dureza Vickers
I	Corrente elétrica
K	Constante do Material
V	Voltagem
R	Resistência
Zr	Zircônio
σ	Condutividade Elétrica
σ_y	Tensão de Escoamento
σ_0	Tensão para a Movimentação de Discordâncias
Φ	Ângulo do Canal da Matriz
Ψ	Ângulo Externo da Matriz

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	15
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	LIGA COMERCIAL COBRE-CROMO-ZIRCÔNIO	16
2.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	18
2.2.1	AVALIAÇÃO DA RESISTIVIDADE / CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO 4 PONTAS	21
2.3	MECANISMOS DE AUMENTO DE RESISTÊNCIA	22
2.3.1	AUMENTO DA RESISTÊNCIA POR REFINO DE GRÃO	22
2.3.2	AUMENTO DA RESISTÊNCIA POR PRECIPITAÇÃO	23
2.3.3	ENCRUAMENTO	24
2.4	DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA	25
2.4.1	EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING (ECAP)	26
2.5	ESTADO DA ARTE	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAL DE PARTIDA	36
3.1.1	MATERIAL	37
3.1.2	SOLUBILIZAÇÃO	37
3.1.3	EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR (CAP)	37
3.2	MÉTODOS	38
3.2.1	FORJAMENTO ROTATIVO	38
3.2.2	TREFILAÇÃO	39
3.2.3	ENVELHECIMENTO	39
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO	40
3.2.4.1	DSC	40
3.2.4.2	MICRODUREZA VICKERS	42
3.2.4.3	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	42
3.2.4.4	DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	43
3.2.4.5	TAMANHO DE GRÃO	44
4	RESULTADOS	46
4.1	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO TRATAMENTO DE ENVELHECIMENTO	46

4.2	EVOLUÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DURANTE PROCESSAMENTO	48
4.3	EVOLUÇÃO DA DUREZA DURANTE PROCESSAMENTO	50
4.4	DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS	51
4.5	AVALIAÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO POR EBSD	51
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	54
5.1	EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA	54
5.2	EVOLUÇÃO DA DUREZA	58
5.3	EVOLUÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	59
6	CONCLUSÕES	61
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da sociedade e da tecnologia a necessidade de materiais avançados e com alto desempenho se tornou essencial. Esses materiais são de extrema importância para indústrias como de transporte, aeroespacial, eletrônica, entre outras (SOUSA et al., 2020; ZHAO et al., 2016). Por causa disso, muitas áreas de pesquisa estão voltadas para confecção desses materiais, que podem ser totalmente novos ou materiais tradicionais modificados para tais exigências.

Dentre as opções para a utilização dos materiais de alto desempenho pode-se citar os materiais usados nas bobinas de magnetos de alta potência. Materiais para esse uso são de difícil obtenção por causa da limitação das propriedades físicas dos materiais condutores. Uma bobina magnética exige alta resistência mecânica porque o núcleo do magneto precisa resistir as tensões tangenciais formadas pela força de Lorentz, providas do campo magnético. Também é necessário alta condutividade elétrica para prevenir um superaquecimento devido ao efeito Joule (FREUDENBERGER et al., 2008; ZHAO et al., 2016).

As ligas de cobre, de um modo geral, são ótimas opções para aplicações que exigem alta condutividade elétrica, pois são de fácil obtenção, são bons condutores, são de fácil processamento, entre outros. Entretanto, para aplicações que exigem alta resistência mecânica elas precisam ser modificadas através de mecanismos de aumento de resistência, pois o cobre é um material macio. Torna-se mais viável modificar materiais já existentes do que criar materiais novos uma vez que isto exigiria mais tempo e investimento financeiro (SUN; TAO; LU, 2015; CHBIHI; SAUVAGE; BLAVETTE, 2012).

Há vários estudos na literatura (PURCEK et al., 2016; LIANG et al., 2018; WANG et al., 2018) a fim de obter o equilíbrio entre essas propriedades. A maioria indica ligas a base de cobre de alto desempenho, porém o alto custo e obtenção dos materiais é o maior obstáculo. Assim, uma maneira de obter essas ligas é modificar ligas mais comuns através de processamentos termomecânicos, como por exemplo, o refino do grão através de deformação plástica severa (DPS) e processo de tratamento térmico após a deformação.

Uma das linhas de pesquisas do grupo de materiais metálicos do IME é o desenvolvimento de ligas que reúnam simultaneamente alta resistência mecânica e elevada condutividade elétrica para aplicação em magnetos de alta potência (SOUSA et al., 2020). Um dos projetos realizados teve como objetivo aumentar a resistência mecânica da liga comercial CuCrZr através de DPS via ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*). Nessa tese a deformação plástica severa foi realizada em 10 ciclos e foi seguido de tratamento térmico de precipitação. A fim de obter o material em forma de fios, o material sofreu

em seguida uma conformação mecânica via forjamento rotativo. Foi obtida uma microestrutura com grãos refinados e precipitados finamente dispersos e aumento na dureza de 96 HV/10 para 192 HV/10 e aumento na condutividade elétrica de 82% para 92% IACS (SOUSA et al., 2020). Apesar do bom balanço de propriedades obtido observou-se que existe possibilidade de otimização do processamento realizado tanto no que se refere ao procedimento experimental como na possibilidade de melhorar ainda mais as propriedades obtidas com vistas para aplicação em magnetos de alta potência.

Por apresentar resultados promissores, o trabalho citado anteriormente foi contemplado com o projeto do CNPq do Edital Universal 431510/2018-0. Como parte desse projeto, esta dissertação se propôs a dar continuidade ao trabalho através da otimização do tratamento termomecânico. Essa otimização consistiu em solubilizar o material, deformá-lo através de 5 passes do ECAP e conformá-lo via forjamento rotativo e trefilação para chegar na geometria de fios. A partir disto, este trabalho propõe-se a realizar o processo de envelhecimento, para obter precipitados finos dispersos na matriz, além de caracterizar todas as etapas do processo termomecânico que foram realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa. Dessa forma, espera-se que com esse processamento o material tenha um bom balanço de propriedades para aplicação em bobinas de alta potência.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em aumentar a resistência mecânica da liga CuCrZr preservando ao máximo a sua condutividade elétrica através da solubilização prévia, deformação plástica severa via ECAP, conformação via forjamento rotativo e trefilação seguido de tratamento térmico de envelhecimento.

1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram tidos como foco:

1. Analisar o desempenho da condutividade elétrica e de dureza em todas as etapas do processo;
2. Analisar a evolução de características microestruturais como: tamanho de grão e densidade de discordâncias;
3. Estudar e correlacionar a influência das características microestruturais no desempenho da dureza e condutividade elétrica da liga.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Liga Comercial Cobre-Cromo-Zircônio

A liga CuCrZr tem sido material de estudo de algumas pesquisas nos últimos anos (PURCEK et al., 2016; LIANG et al., 2018; SOUSA et al., 2020; SHEN et al., 2022; XIAO et al., 2022) devido a possibilidade de se realizar tratamentos termomecânicos onde é possível obter uma boa combinação das suas propriedades mecânicas e elétricas. A combinação do cromo e zircônio na matriz de cobre proporcionam esta liga ser uma opção em aplicações de engenharia como na indústria microeletrônica (ZHANG; SUN; TAO, 2020), fios de contato em ferrovias (LIANG et al., 2018; ZHANG; SUN; TAO, 2020), entre outros.

Aplicações como as bobinas magnéticas exigem o equilíbrio entre as propriedades mecânicas e elétricas da liga de cobre (SOUSA et al., 2020). Existem diversos mecanismos de modificar um material, e cada um deles interfere nos parâmetros de uma forma. Por isso, entender como o processamento do material afeta as propriedades em questão é de grande interesse neste trabalho.

Os elementos de liga têm papel fundamental para as modificações exigidas para a aplicação desejada nessa dissertação. Os mecanismos usuais de aumento de resistência aumentam os defeitos na matriz, o que leva a degradação da condutividade elétrica. Os precipitados de Cr e Zr são poucos solúveis na matriz de cobre (CFC – Cúbica de Face Centrada), e isso faz com que os elementos nessa liga sejam precipitados facilmente. Dessa forma, com a presença dos precipitados a liga adquire uma resistência mecânica maior quando comparada ao cobre puro, além de ser o mecanismo que menos degrada a condutividade (WANG et al., 2006; CHBIHI; SAUVAGE; BLAVETTE, 2012). Na Figura 2.1 é mostrado o diagrama de fases do sistema CuZr onde é visto a solubilidade do zircônio de acordo com sua concentração e temperaturas que delimitam os campos de fases em função das reações que se fazem presentes na transformação de estado sólido para líquido e transformações no estado sólido para composições específicas (WANG et al., 2006).

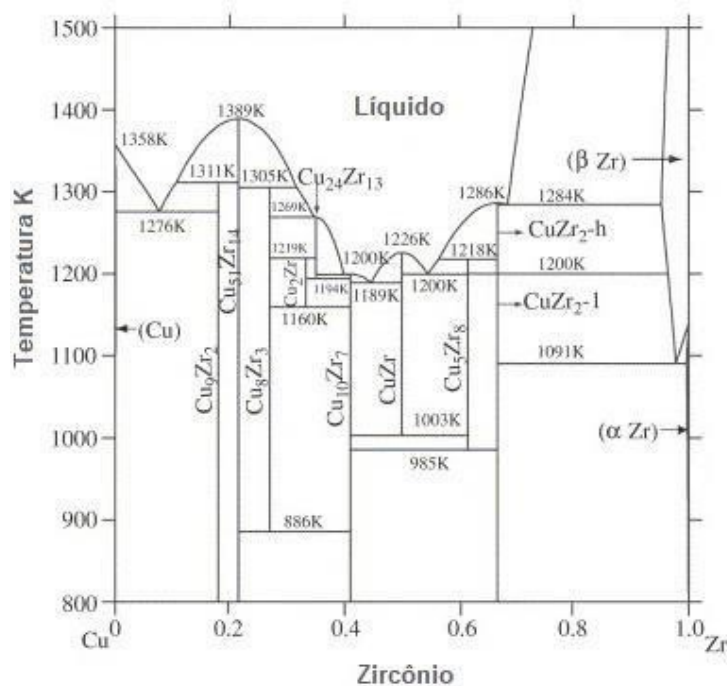


Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema CuZr.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2006).

Através da Figura 2.1 é possível ver as fases de CuZr que são formadas de acordo com a concentração de cada elemento e as temperaturas associadas a cada reação, podendo assim ter pontos de orientação para determinados tratamentos térmicos. Normalmente, para formar precipitados no material, a liga é submetida a temperatura de encharque na solubilização de aproximadamente 1273 K (1000 °C), depois submetida a um processo de deformação a frio e, por fim, passa pelo processo de envelhecimento, geralmente entre 673 K (400 °C) e 773 K (500 °C) (PURCEK et al., 2016; ZHANG; SUN; TAO, 2020; SUN; TAO; LU, 2015).

Em trabalhos em que a liga é submetida ao processo de deformação via ECAP, a etapa de precipitação na matriz de cobre ocorre após a DPS. Os elementos de liga que se encontravam em solução sólida são precipitados, reduzindo a quantidade de defeitos na rede cristalina (HOLZSWARTH; STAMM, 2000; VINOGRADOV et al., 2002; BOUREZG et al., 2020). Em estudos com a liga Cu- 0,71%Cr ficou constatado a transformação de fase da precipitação nas etapas: Solução sólida supersaturada → Zonas Guinier-Preston (fase rica em Cr (CFC – cúbica de fase centrada) → Cr (CFC) durante o envelhecimento → Cr (CCC – cúbica de corpo centrado) (PENG et al., 2017; WAN et al., 2021). Vale ressaltar que o precipitado a base de Cr exibe as estruturas cristalinas CCC e CFC nas ligas Cu-Cr.

Outro fator que afeta diretamente nas propriedades da liga cobre-cromo-zircônio é o tamanho de grão do material. Nos últimos anos, essa liga com a estrutura refinada vem sendo bastante estudada. Com a introdução da nanoestrutura através de nanomaclas, nanocontornos, entre outros, propriedades opostas foram alcançadas com sucesso (MISHNEV

et al., 2015; LU, 2016; LIANG et al., 2018). Entretanto, muitos estudos ainda são voltados para a microestrutura dessa liga, pois estes estudos ainda não são bem consolidados.

Liang et al. (2018) estudou a microestrutura da liga Cu-0,45Cr-0,12Zr. Seu resultado mostrou a eficiência da nanoestrutura para o alcance de alta resistência com boa condutividade elétrica. Neste trabalho, os nanomacelas foram formadas durante a deformação plástica. Os precipitados a base de Cr foram obtidos através de tratamento de envelhecimento de 460 °C durante 4 h. Os precipitados foram encontrados nos contornos do grão e no interior dos grãos onde nanomacelas não foram formadas. Um esquema da microestrutura encontrada na liga processada é mostrado na Figura 2.2 (LIANG et al., 2018).

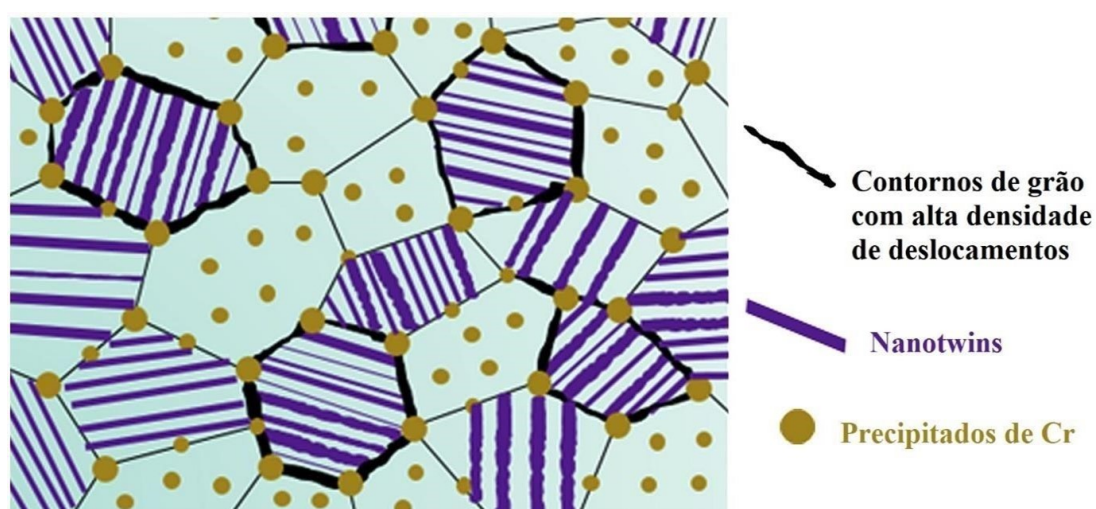


Figura 2.2 – Ilustração esquemática da estrutura arquitetada multimesclada que compõe a microestrutura da liga Cu-0,45Cr-0,12Zr após processamento.

Fonte: Adaptado de Liang et al. (2018).

2.2 Condutividade Elétrica

O principal motivo da escolha da liga CuCrZr para este trabalho foi a possibilidade de combinar alta resistência mecânica degradando o mínimo possível da sua condutividade elétrica (PURCEK et al., 2016; LIANG et al., 2018; SOUSA et al., 2020; SHEN et al., 2022; XIAO et al., 2022). Dessa forma, nessa seção será apresentado os conceitos de condutividade elétrica nos metais, tendo em vista que é um parâmetro primordial para a realização dessa pesquisa. A condutividade elétrica (σ) é definida como a capacidade de um material em conduzir corrente elétrica através do movimento de cargas elétricas de um ponto para o outro. A resistividade elétrica é definida como a capacidade de um material resistir ao fluxo de corrente elétrica. Assim, a condutividade elétrica é o inverso da resistividade elétrica. A Lei de Ohm é uma das equações fundamentais da física pertencentes aos estudos sobre a condução elétrica. Essa equação relaciona a taxa de passagem das cargas (corrente I), a

voltagem V aplicada ao longo do tempo, e a resistência R , que é a resistência do sistema por onde a corrente está passando.

$$V = I \cdot R \quad (2.1)$$

A relação entre a resistividade e condutividade elétrica é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.2)$$

Os materiais sólidos possuem uma ampla faixa de condutividade elétrica, cerca de 25 ordens, e há uma classificação para essa propriedade nos materiais, onde são divididos em condutores, semicondutores e não condutores (isolantes elétricos). Os metais estão inseridos no primeiro grupo e possuem ordem de grandeza de 10^7 $(\omega \cdot m)^{-1}$. Os materiais semicondutores estão na ordem de grandeza intermediária de 10^{-6} e 10^4 $(\omega \cdot m)^{-1}$. O último grupo, os isolantes elétricos, pertence aos materiais cerâmicos e poliméricos e variam nas faixas entre 10^{-10} e 10^{-20} $(\omega \cdot m)^{-1}$. Na Figura 2.3 é mostrado um gráfico dos materiais de acordo com suas respectivas faixas de condutividade elétrica a temperatura ambiente.

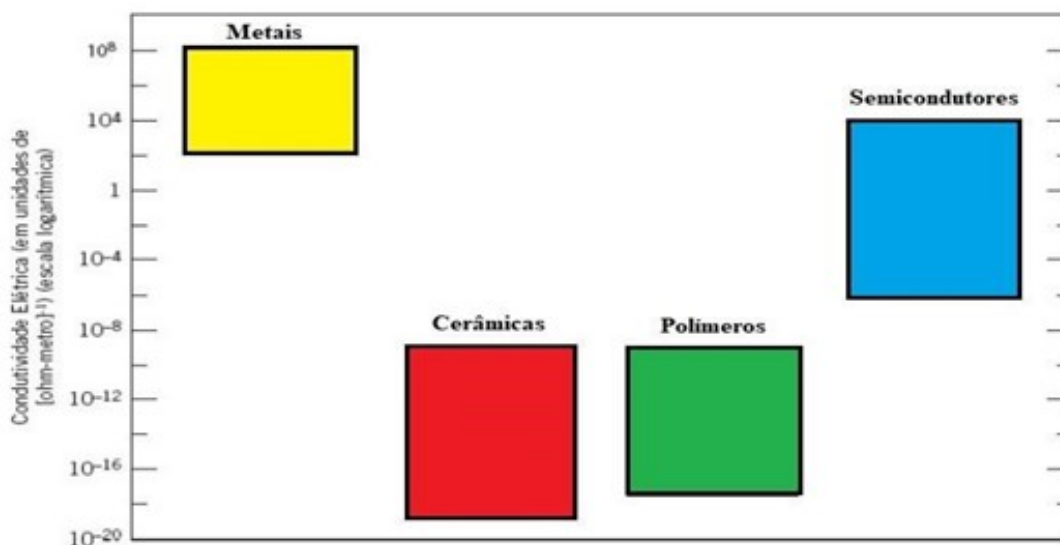


Figura 2.3 – Materiais condutores, semicondutores e isolantes e suas respectivas faixas de condutividade elétrica a temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Para entender o porquê do cobre e suas ligas serem ótimos condutores, precisa-se compreender conceitos fundamentais sobre atomística. Para cada átomo existem níveis de energia onde os elétrons são arranjados através de camadas e subcamadas. Há quatro camadas principais K, L M e N e as subcamadas s, p, d e f, que possuem um, três, cinco e sete estados diferente, onde cada estado comporta até dois elétrons com spins opostos. Na rede cristalina de um material há seu respectivo arranjo atômico, dessa forma, os átomos

ficam próximos uns aos outros e seus elétrons sofrem perturbações dos elétrons dos átomos adjacentes. A influência dessas perturbações chama-se bandas de energia eletrônica.

A banda de energia eletrônica é definida como “uma série de estados eletrônicos com espaçamentos próximos uns aos outros em termos de energia”. A estrutura da banda de energia interfere diretamente no número de elétrons livre no material, uma vez que essa estrutura define o arranjo das bandas mais externas e como essas serão preenchidas com os elétrons em relação umas as outras. Quando um elétron é excitado ele torna-se livre e tende a ocupar um espaço vazio em um nível de energia mais elevado ao qual ele pertencia. Portanto, a estrutura da banda de energia eletrônica do material definirá duas propriedades elétricas.

No caso do cobre, material escolhido para esse trabalho, cada átomo possui um elétron na camada 4s. Para um sólido composto por X átomos, a banda 4s é capaz de acomodar 2X elétrons com spins opostos. Portanto, no caso do cobre, apenas metade da capacidade dessa banda estará preenchida. Existem quatro tipos de estruturas de bandas a 0 K e a energia que corresponde ao estado preenchido mais elevado é denominado de energia de Fermi, E_f . Dessa forma, como é visto na Figura 2.4, na mesma banda existirá níveis preenchidos e níveis vazios muito próximos uns aos outros.

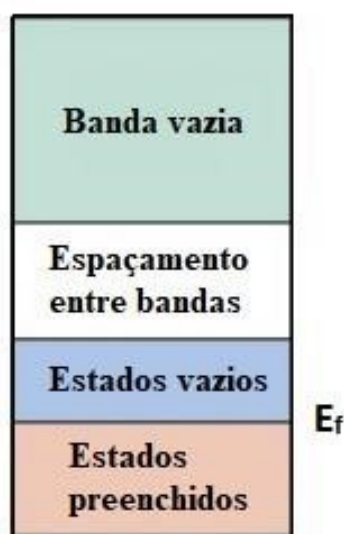


Figura 2.4 – Esquema de banda de energia típica do cobre.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Assim, como citado anteriormente, um elétron precisa ser excitado para um nível vazio para que ele se torne um elétron livre e assim participe da condução elétrica. Como no cobre os níveis de vazio e preenchido são adjacentes, o sistema requer pouca energia para a mudança de posição desse elétron, tornando o cobre um bom condutor.

Para entender melhor o comportamento da condutividade elétrica nos materiais, é de grande importância entender a microestrutura formada. A condutividade em metais

deformados está relacionada com a sua microestrutura e defeitos impostos na rede cristalina. Isso ocorre porque os vazios, os contornos e as discordâncias dentro da matriz agem como centros espalhadores de elétrons. Ou seja, eles espalham os elétrons na rede cristalina, o que pode contribuir com a degradação da condutividade.

De acordo com o estudo de Lei et al. (2017), a condutividade elétrica de uma liga de cobre depende da quantidade dos elementos solubilizados na matriz. A liga Cu-6,0Ni-1,0Si-0,5Al-0,15Mg-0,1Cr foi processada por laminação a frio reduzido a 80% e teve como resultado de condutividade 17,1% de IACS, ou seja, abaixo do exigido. Quando as amostras deformadas a frio foram combinadas com processo de envelhecimento, a condutividade elétrica foi aprimorada devido aos altos níveis de energia armazenada. Esse resultado pôde ser atribuído pela precipitação de compostos a base de elementos que estavam em solução sólida (LEI et al., 2017).

Fu et al. (2017) estudaram a modificação da microestrutura e propriedades na liga Cu-0,98%Cr-0,057%Zr através de laminação a frio seguido de processo de envelhecimento. Os resultados mostraram que o aumento da resistência mecânica e da condutividade estão diretamente ligados a precipitação de uma grande quantidade de partículas de compostos contendo cromo na matriz de cobre (FU et al., 2017).

Shen, Zhou e Tong (2019) desenvolveram um novo processo termomecânico envolvendo laminação a quente com recozimento intermediário em uma liga de Cu-1Cr-0,1Zr. Como resultado, foi obtida uma matriz de grãos finos e uma rápida precipitação de fases secundárias. Essa microestrutura está diretamente relacionada a alta condutividade elétrica combinada com a alta resistência mecânica obtidas com esse processamento (SHEN; ZHOU; TONG, 2019).

2.2.1 Avaliação da Resistividade / Condutividade Elétrica pelo Método 4 Pontas

O método de quatro pontas é uma técnica muito utilizada para a determinação da resistividade elétrica dos materiais, e teve origem em 1915 por Frank Wenner. Em 1954, Valdes adaptou essa técnica, consolidando o método para a medida de resistividade elétrica em semicondutores e condutores. A adaptação foi satisfatória para as dificuldades do processo de avaliação da resistividade elétrica, e gerou vantagens como a possibilidade de medir a resistividade em amostras de vários formatos e tamanhos (VALDES, 1954; NGUYEN et al., 2017).

Nessa técnica, quatro eletrodos são colocados na superfície do material a ser medido, com o mesmo espaçamento entre elas. O esquema desse ensaio é visto na Figura 2.5. Através de dois eletrodos externos (C1 e C2) a corrente passa para que a diferença de potencial (ddp) possa ser medida pelos outros dois eletrodos do sistema (P1 e P2) (LEÓN;

MUNOZ-MORRIS; MORRIS, 2012; NGUYEN et al., 2017).

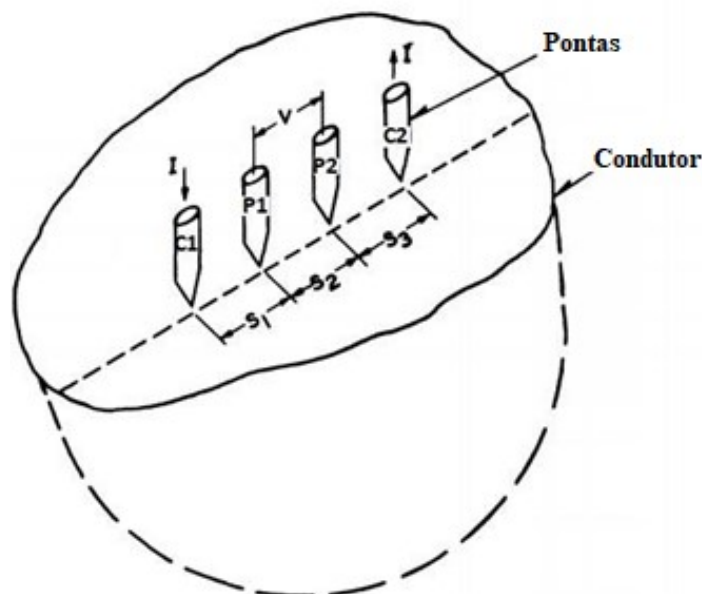


Figura 2.5 – Esquema do medidor de quatro pontas.

Fonte: Adaptado de León, Munoz-Morris e Morris (2012).

A resistividade elétrica ρ é dada pela equação 2.3 quando a distância entre as quatro pontas é igual e a área de contato é semi-infinita, onde I é a corrente aplicada e V é a tensão medida (HUMMEL, 2011).

$$\rho = 2\pi \cdot \frac{V}{I} \quad (2.3)$$

2.3 Mecanismos de Aumento de Resistência

Como é de conhecimento, na literatura existem vários mecanismos de endurecimento dos materiais metálicos, como solução sólida, precipitação, tamanho de grão, encruamento e transformação de fase. Nessa seção serão apresentados somente os mecanismos que possuem menores efeitos na degradação da condutividade elétrica, tendo em vista que conservar os parâmetros elétricos da liga estudada é primordial para este trabalho.

2.3.1 Aumento da Resistência por Refino de Grão

O princípio do incremento da resistência mecânica de qualquer material metálico é dificultar o movimento das discordâncias. Os contornos de grão agem como barreiras ao movimento das discordâncias, ou seja, quanto menor o tamanho do grão mais contornos existirão para dificultar essa movimentação. Esse mecanismo possibilita o aumento da resistência sem comprometer muito a ductilidade do material.

Dentro dos materiais metálicos, cada grão tem sua própria orientação. Quanto maior for a diferença dessas orientações entre os grãos adjacentes maior será a energia interfacial entre eles. Por causa dessa alta energia, os contornos de grão são locais preferenciais para reações como a difusão, precipitação e transformação de fases.

Li et al. (2021) reduziram o grão da liga cobre-cromo-zircônio através do método de laminação criogênica seguido de envelhecimento, e obteve grãos de aproximadamente $23,4 \mu\text{m}$ e precipitados de tamanho médio de $6,42 \text{ nm}$ devido ao tratamento térmico pós deformação. Com esses valores de tamanho de grão, os autores obtiveram uma resistência a tração de 712 MPa e condutividade elétrica de $70,2\% \text{ IACS}$.

Kulczyk et al. (2018) combinaram dois processos de deformação plástica severa, a extrusão hidrostática (HE) e ECAP, seguido de processo de envelhecimento para alcançar melhores parâmetros entre a dureza e a condutividade elétrica da liga Cu-1,2Cr-0,3Zr . Dessa forma, os autores obtiveram uma estrutura refinada com aproximadamente 200 nm de tamanho de grão. A dureza aumentou de $76\text{HV}/10$ para $148\text{HV}/10$ e a condutividade elétrica diminuiu de $89,7 \text{ \%IACS}$ para $78\% \text{ IACS}$ (KULCZYK et al., 2018). Apesar da redução, o valor de IACS é satisfatório.

2.3.2 Aumento da Resistência por Precipitação

O endurecimento por precipitação é um resultado da modificação microestrutural produzida por um conjunto de tratamentos térmicos onde em um primeiro tratamento denominado solubilização é obtido uma solução sólida supersaturada e em um segundo tratamento estes elementos em excesso na solução sólida se combinam formando compostos no formato de precipitado em função da exposição em um tempo e uma temperatura pré determinados. A eficiência deste mecanismo de endurecimento depende do nível de concordância da estrutura dos precipitados com a estrutura cristalina da matriz, como também do tamanho e distribuição destes na matriz, onde ambos são dependentes da difusão.

Assim como nos outros mecanismos, a finalidade é restringir o movimento das discordâncias, e nesse caso, quem faz esse papel são os precipitados. Há três formas de interação estrutural com a matriz: coerente, semi-coerente e incoerente. No coerente, há interação com uma concordância elevada a nível de plano do reticulado do precipitado com o reticulado da matriz. No semi-coerente há uma interação parcial de planos do retículo, com isso as discordâncias se formam em posições em que não há essa interação. Já no incoerente não há nenhuma interação entre os retículos dos precipitados e da matriz. As discordâncias atuam de duas formas nos precipitados: eles podem ser cortados ou contornados (precipitados tipo Orowan). Dessa forma, as discordâncias vão se acumulando no entorno dos precipitados, o que leva a um aumento da densidade de discordâncias.

Cheng, Yu e Shen (2014) estudaram o efeito dos precipitados na liga Cu-Cr-Zr-Mg nas propriedades de dureza e condutividade elétrica durante o envelhecimento. O trabalho obteve como resultado o aumento da dureza de 85HV para 97HV, assim como a condutividade elétrica, que passou de 51,3% IACS para 65,6% IACS (CHENG; YU; SHEN, 2014).

Jha et al. (2021), em seu artigo, conseguiu o aumento do limite de escoamento de 113,2MPa para 309,6MPa através do tratamento de solução sólida e envelhecimento da liga Cu-0,8Cr-0,11Zr. Também foi verificado que a interação da discordância com os precipitados na forma de corte não contribuiu tanto com o aumento das propriedades, entretanto, os precipitados de Orowan foram eficientes para dificultar as discordâncias, aglomerando-as em seus entornos, dificultando ainda os movimentos subsequentes (JHA et al., 2021).

2.3.3 Encruamento

Encruamento é o mecanismo do metal se tornar mais resistente quando submetido à deformação plástica. Isso ocorre porque as discordâncias, interagem com as imperfeições presentes na rede cristalina e também interagem com os campos de tensões existentes no material. Por causa dessas interações, para que as discordâncias possam se movimentar é necessária uma tensão mais elevada.

As técnicas usadas para encruar o material podem ser trabalhadas a frio ou a morno. O grau de deformação plástica pode ser expresso pela porcentagem de trabalho a frio, ao invés de ser explicitada pela deformação. Para esse cálculo, é utilizada a equação de trabalho a frio (%TF) que é definida na expressão 2.4 (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

$$\%TF = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (2.4)$$

Os gráficos na Figura 2.6 mostram o aumento do limite de escoamento e limite de resistência à tração de três materiais metálicos diferentes: aço carbono comum, latão e cobre. Conforme a porcentagem de trabalho a frio aumenta, é possível obter um ganho considerável nas propriedades mecânicas, limite de escoamento e limite de resistência mecânica desses materiais. Como já foi dito, isso ocorre devido as tensões impostas na rede cristalina por causa da deformação. Assim, a densidade das discordâncias aumenta porque elas se multiplicam e formam novas discordâncias, o que dificulta seu movimento, consequentemente aumentando a resistência mecânica do material deformado.

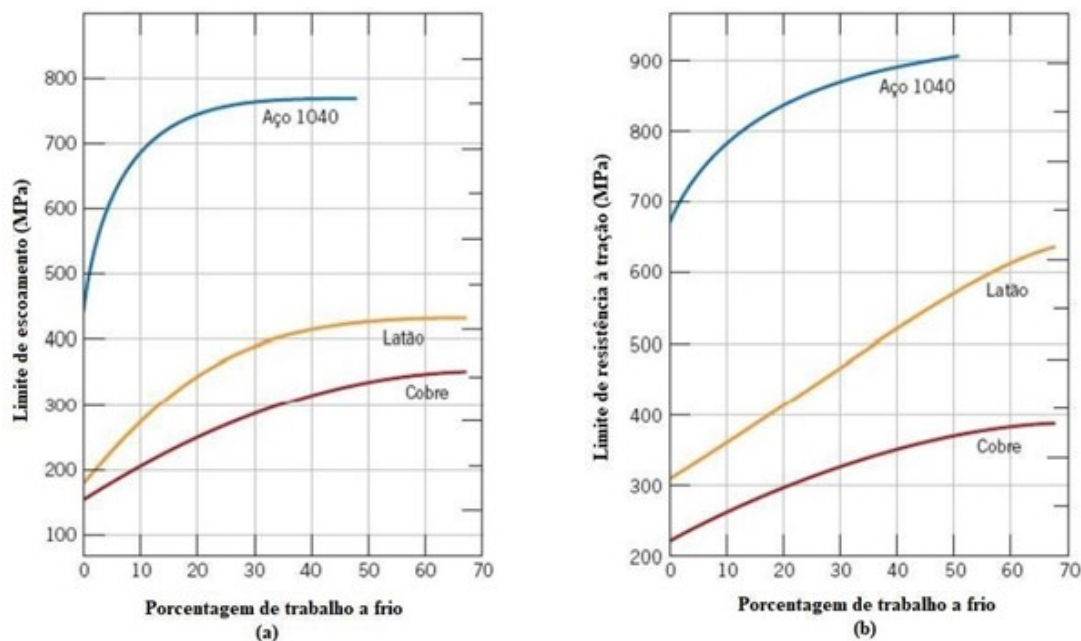


Figura 2.6 – Gráfico ilustrando (a) aumento no limite de escoamento para o aço 1040, latão e cobre; (b) aumento no limite de resistência à tração para o aço 1040, latão e cobre.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018)

2.4 Deformação Plástica Severa

A deformação plástica severa (SPD) foi desenvolvida na década de 1930 por P. W. Brigrman na Universidade de Harvard (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021) e tem sido amplamente estudada nos últimos anos devido seu potencial de formação de materiais de granulação ultrafina (UFG), sendo considerada uma das melhores técnicas para esta finalidade (HUSSAIN; RAO; JAYAGANTHAN, 2015).

Os metais de ultra grão fino (UFG) criados pelos processos de SPD possuem resistência elevada, e esse aumento nesta propriedade está diretamente relacionado ao tamanho do grão “d”. O aumento da resistência ao refinar o grão do material é comprovado pela equação de Hall-Petch (Eq 2.5), onde σ_Y é a tensão de escoamento, σ_0 é a tensão para a movimentação de discordâncias, K é a constante do material e d é o tamanho dos grãos (AZUSHIMA et al., 2008; ABIB et al., 2015; VINOGRADOV; ESTRIN, 2018).

$$\sigma_Y = \sigma_0 \cdot A_d^{-\frac{1}{2}}$$

Ou seja, fica mostrado que a tensão de escoamento aumenta com a diminuição da raiz quadrada do tamanho de grão. Essa equação funciona para grãos micrométricos. Para grãos nanométricos pode haver mudança na equação, e com o processamento via ECAP são obtidos grãos em escala nano.

Através do SPD é possível obter um nível de deformação muito maior que em métodos convencionais, como extrusão e laminação. Na deformação há vários mecanismos de deformação envolvidos em tal, como aumento de densidade de discordâncias, maclagem, transformação de fases, rotação dos grãos e outros (CAO et al., 2018; VINOGRADOV; ESTRIN, 2018). A ativação desses mecanismos e a evolução microestrutural é diferente em cada material devido seu processamento e propriedades como energia de falha de empilhamento (EFE). O comportamento mecânico do material também pode ser descrito pela teoria da plasticidade (CAO et al., 2018; VINOGRADOV; ESTRIN, 2018).

O processo de SPD consiste em diversas técnicas onde um material é submetido a uma deformação com alto estado de tensão, ocorrendo o refinamento de seus grãos, deslocamento e empilhamento de contornos de grão, formação de orientação preferencial, entre outros (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021; SADASIVAN; BALASUBRAMANIAN; RAMESHBAPU, 2020).

Existem vários métodos SPD, como torção sob alta pressão (HPT – *High-Pressure Torsion*), compressão multi-axial (MAC – *Multi-axial Compression*), laminação acumulativa (ARB – *Accumulative Roll-Bonding*), entre outros (ZHU 2020). Dentre as técnicas mais conhecidas da SPD, a mais utilizada é a extrusão de canal angular (ECAP – *Equal Channel Angular Pressing*), que será utilizada neste trabalho, pois possui amplas aplicações para diversas ligas metálicas, sendo muito atrativa principalmente para a indústria de aços estruturais, além da indústria em geral (AFIFI et al., 2018; KAZEMI; SEIFI, 2018).

2.4.1 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)

A Pressão em Canal Angular (*Equal Channel Angular Pressing* - ECAP) é um dos processos de SPD mais utilizados para a formação de materiais de granulação ultrafina (UFG) e nanocristais. Nesse processo, os parâmetros de deformação são bem definidos, onde obtém-se uma alta taxa no refinamento dos grãos do material sem qualquer alteração na seção transversal da amostra durante a operação, podendo repetir o processo em diversos passes para chegar ao tamanho de grão desejado (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021; SADASIVAN; BALASUBRAMANIAN; RAMESHBAPU, 2020). Dentre os parâmetros possíveis de serem controlados do ECAP e que afetam a microestrutura, podem-se citar o ângulo do canal da matriz (Φ), ângulo externo (Ψ), rotas de extrusão, temperatura do processo, velocidade de prensagem, número de passagens da amostra no canal, entre outras (DAMAVANDI et al., 2021; KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021). O esquema de uma matriz de ECAP com as principais características é mostrado na Figura 2.7.

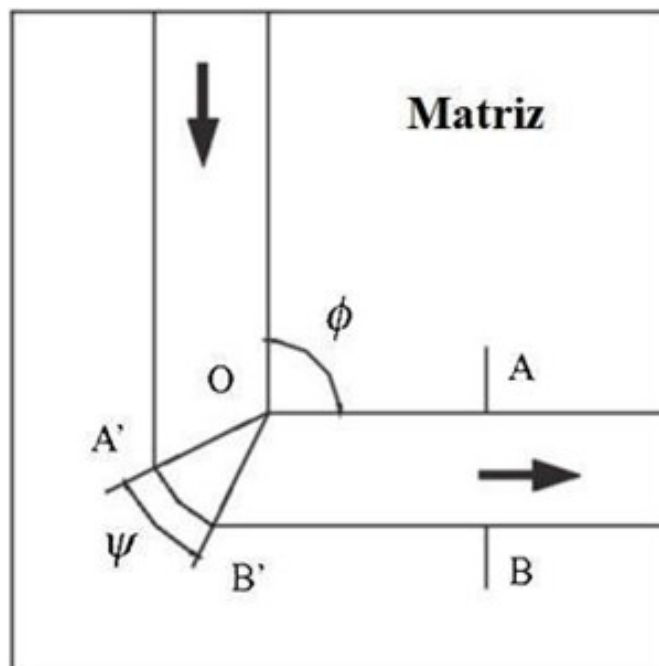


Figura 2.7 – Ilustração de uma matriz genérica do ECAP.

Fonte: Adaptado de Sadasivan, Balasubramanian e Rameshbapu (2020)

O mecanismo imposto na deformação via ECAP é o cisalhamento, que ocorre quando a amostra é extrudada na matriz, conforme esquematizada na Figura 2.7. Na Figura 2.8 é ilustrado o plano de cisalhamento teórico de uma amostra durante a deformação, onde 1 é o plano original e 2 é o plano final após o cisalhamento. Dessa forma, a amostra é deformada intensamente sem qualquer alteração de diâmetro (VALIEV; LANGDON, 2006).

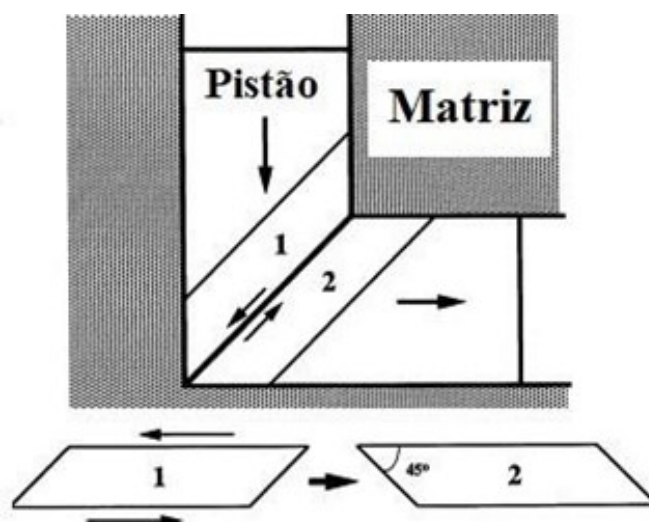


Figura 2.8 – O princípio do ECAP mostrando o plano de cisalhamento dentro da matriz: os elementos numerados 1 e 2 são transpostos por cisalhamento conforme indicado na parte inferior da ilustração.

Fonte: Adaptado de Sadasivan, Balasubramanian e Rameshbapu (2020)

Um dos principais parâmetros que influencia diretamente o processo de ECAP é o ângulo do canal. Isso ocorre porque o ângulo age diretamente na deformação imposta em cada passe, logo também age na resistência do tarugo. Os ângulos mais usados variam de 90° e 120° . Conforme o ângulo do canal diminui, é necessário maior pressão do pistão para empurrar a amostra através do canal da matriz. Para o ângulo de 90° , por exemplo, a deformação por cisalhamento é alta, por isso, a temperatura ambiente a amostra pode fraturar, então, uma alternativa é elevar a temperatura. Já para um ângulo de 120° a deformação por cisalhamento é menor, ou seja, precisa de menor esforço, então a temperatura ambiente tem menos chance de fraturar (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021; SADASIVAN; BALASUBRAMANIAN; RAMESHBAPU, 2020; SHAN et al., 2021). Na Figura 2.9 apresenta uma comparação entre uma matriz com canal de diferentes valores para o ângulo.

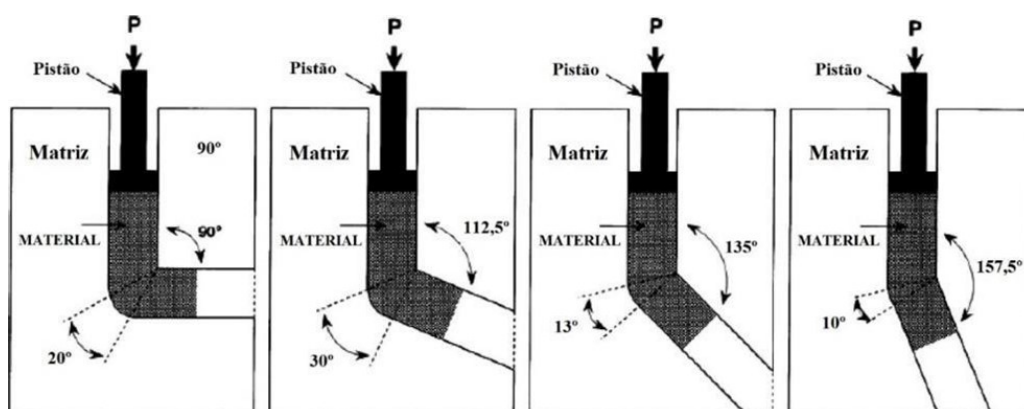


Figura 2.9 – Diferentes ângulos de deformação na matriz do ECAP.

Fonte: Adaptado de Sadasivan, Balasubramanian e Rameshbapu (2020).

Durante o ECAP, há quatro rotas que podem ser empregadas, são elas: rota A, rota BA, rota BC e rota C. Essas rotas consistem em rotacionar a peça deformada em torno de seu eixo antes de ser recolocada no canal novamente para a próxima passagem (KOUJALAGI; SIDDESHA, 2021; LEI; ZHANG, 2020; SADASIVAN; BALASUBRAMANIAN; RAMESHBAPU, 2020).

Na rota A não há rotação da amostra na inserção do próximo passe. Na rota BA há duas rotações alternadas de 90° , ou seja, após o primeiro passe gira-se a amostra no sentido antihorário e após o segundo passa gira-se a amostra no sentido horário. Ao contrário da anterior, a rota BC possui apenas uma rotação de 90° a cada passe somente no sentido antihorário, sendo a mais utilizada nos estudos e a mais eficiente para obter microestruturas mais refinadas. Por fim, na rota C há uma rotação de 180° entre os passes. As rotas A e C são boas para formar grãos mais alongados. Essa variação na geometria afeta diretamente o resultado do grão refinado. As rotas citadas são mostradas na Figura 2.10 (GAO et al., 2020; LEI; ZHANG, 2020).

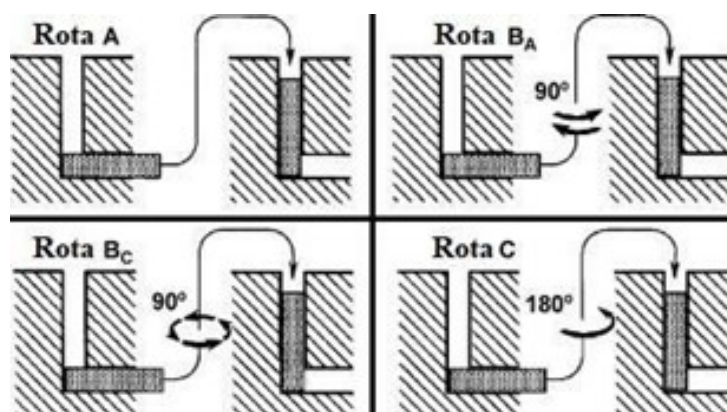


Figura 2.10 – Diferentes rotas de deformação através do ECAP.

Fonte: Adaptado de Hoseini et al. (2008).

A magnitude da deformação imposta a cada passagem na matriz pode ser estimada usando a equação de deformação equivalente, que foi baseada nas diferentes matrizes ilustradas na Figura 2.11, em que Φ corresponde ao ângulo do canal e Ψ o ângulo de curvatura (VALIEV; LANGDON, 2006).

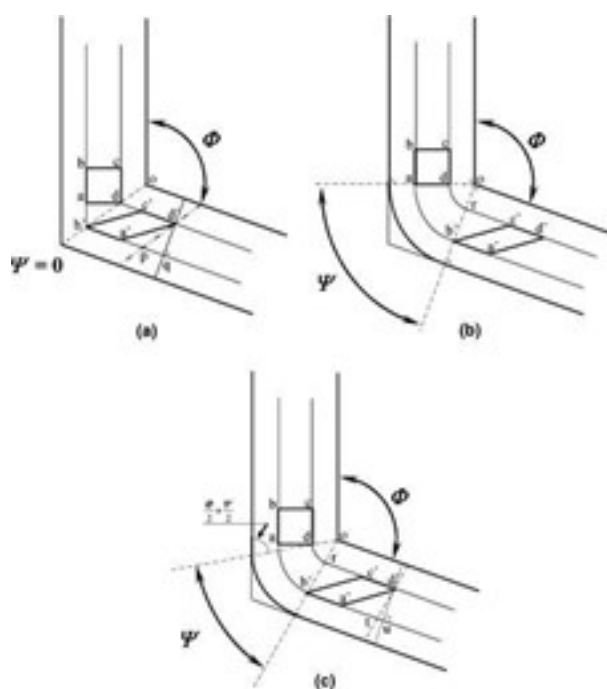


Figura 2.11 – Princípio do ECAP onde Φ é o ângulo de intersecção dos dois canais e Ψ é o ângulo subtendido pelo arco de curvatura no ponto de intersecção: (a) $\Psi = 0$; (b) $\Psi = \pi - \Phi$; (c) valor arbitrário de Ψ situado entre $\Psi = 0$ e $\Psi = \pi - \Phi$.

Fonte: Adaptado de Valiev e Langdon (2006).

Assim, a deformação equivalente após N passes (ϵN) é expressa como:

$$\epsilon N = \frac{N}{\sqrt{3}} \cdot \left(2 \cdot \cotg \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \cdot \operatorname{cosec} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right)$$

2.5 Estado da Arte

Com a necessidade de materiais de alto desempenho para aplicação diversas aplicações, como em bobinas magnéticas, muitos estudos são focados na modificação de materiais tradicionais como uma liga cobre-cromo-zircônio para tais aplicações. Por isso, muitos trabalhos tem a finalidade de modificar as ligas de cobre para obtenção de um material com alta resistência mecânica e sem degradar a condutividade elétrica. Nessa seção serão abordados trabalhos que tiveram como objetivo aumentar a resistência mecânica através de tratamentos termomecânicos envolvendo DPS nas ligas de cobre-cromo-zircônio procurando afetar o mínimo possível da condutividade elétrica.

Um dos trabalhos realizados dentro do mesmo projeto desta dissertação foi o de Sousa et al. (2020). Nesse estudo foi realizado tratamento inicial de solubilização de uma liga Cu-0,65Cr-0,08Zr por 1 h a 1000 °C. O ECAP foi feito em 10 passagens em um canal com ângulo de 120°, seguido de tratamento térmico de envelhecimento na temperatura de 450 °C durante 1,5 h em função de um aquecimento prévio com taxa de 10 °C/mm (SOUSA et al., 2020).

Na figura 2.12 é mostrado o gráfico do resultado das propriedades de dureza e condutividade elétrica em cada etapa dos 10 passes de processamento do material. Como é visto, conforme o grão foi refinado ambas propriedades obtivera uma modificação. Comparando no gráfico a amostra recebida (CR) e a amostra solubilizada (CS), houve a comprovação da eficiência do tratamento de solubilização através da redução nos valores da dureza em relação uma à outra. Na dureza Vickers verifica-se um aumento em todos os passes da deformação, entretanto após o 5º passe o aumento não teve tanta significância. Os valores da condutividade diminuiram, o que pode ser explicado pelos defeitos que foram impostos na rede cristalina durante a deformação (SOUSA et al., 2020).

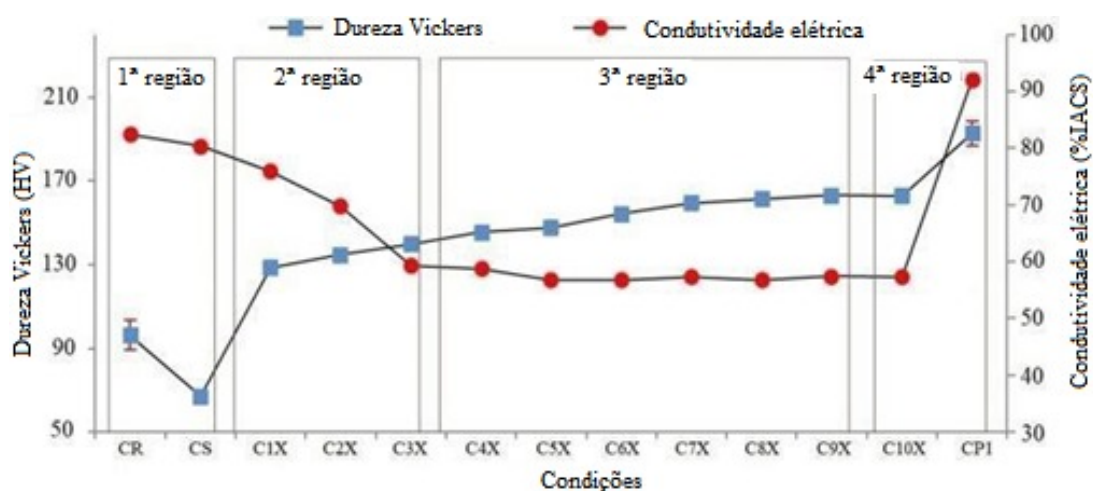


Figura 2.12 – Evolução dos parâmetros de dureza Vickers e condutividade elétrica em todas as etapas de processamento.

Fonte: Adaptado de Sousa et al. (2020).

Como resultado, no trabalho obteve-se uma microestrutura refinada com precipitados finamente dispersos. O valor do aumento na resistência foi de 96 HV/10 para 192 HV/10 e o valor do aumento na condutividade elétrica de 82% para 92% IACS. Portanto, a deformação via ECAP seguida de tratamento de envelhecimento se mostrou satisfatória para a liga Cu-0,65Cr-0,08Zr (SOUSA et al., 2020).

Purcek et al. (2016) estudaram em seu artigo a melhora das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e estruturais da liga Cu-Cr-Zr através de multi-passagem de diferentes rotas do ECAP. As amostras foram divididas em dois grupos, o primeiro passou por tratamento de solubilização e depois foi processado por ECAP, enquanto o segundo passou pelo mesmo processo com processo de envelhecimento pós deformação. Esses grupos foram subdivididos em três sub-grupos, onde foram utilizadas a rota-A, rota-BC e rota-E, que é a combinação da rota-B e rota-C, através de um canal com ângulo de 90° em 8 passes (PURCEK et al., 2016).

Como resultado, os valores de dureza aumentaram em todas as amostras deformadas, sendo a rota-Bc a mais eficiente para o aumento da dureza. O pico máximo do valor da dureza ocorreu nas amostras deformadas via ECAP com tratamento de envelhecimento de aproximadamente 425 °C por 240 minutos, como pode ser visto na figura 2.13. A rota-Bc também foi a mais eficiente para o refinamento do grão das ligas, que ficou em torno de 200-300 nm. O resultado da variação da dureza da liga Cu-0,80Cr-0,080Zr deformada em 8 passes na rota Bc em função dos diferentes tempos de envelhecimento é visto na figura 2.14 (PURCEK et al., 2016).

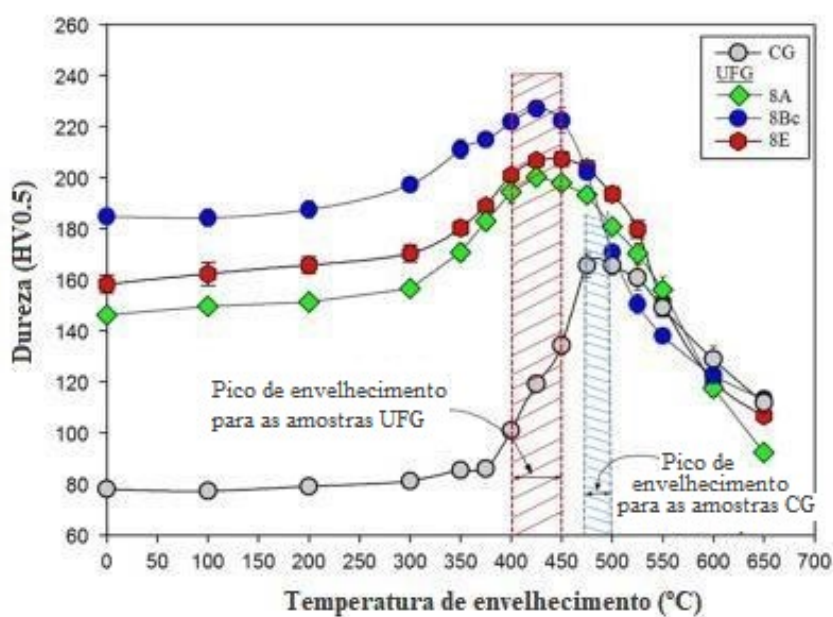


Figura 2.13 – Variação de dureza das amostras Cu-0,80Cr-0,080Zr em função da temperatura de envelhecimento durante 1 h.

Fonte: Adaptado de Purcek et al. (2016)

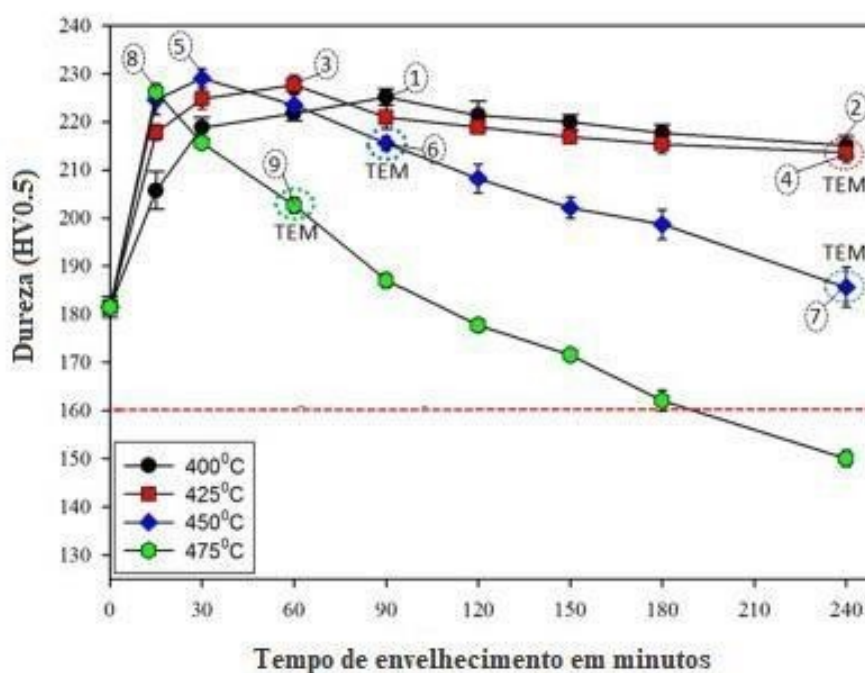


Figura 2.14 – Variação da dureza da amostra de Cu–0,80Cr–0,080Zr deformada em 8 passes em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Adaptado de Purcek et al. (2016)

Em relação a condutividade elétrica, o valor da amostra apenas deformada foi de 33%IACS, entretanto, a amostra com envelhecimento pós-ECAP na faixa de 425 °C por 240 min obteve uma condutividade satisfatória de 71% IACS sem perda considerável de dureza. Portanto, ficou evidente em seu estudo que foi possível alcançar o aumento da dureza, condutividade elétrica através do refino severo do grão através de 8 passes pela rota-Bc e tratamento de envelhecimento de 425 °C por 240 min (PURCEK et al., 2016).

Liang et al. (2018) focaram no estudo do tempo de envelhecimento após DPS na liga de cobre. Foi realizado o processo do ECAP em um canal de ângulo 90° e rota-Bc na liga Cu-0,45Cr-0,12Zr em 8 passes e temperatura ambiente e tratamento de envelhecimento a 460 °C pós deformação. Na figura 2.15 é possível observar que a condutividade elétrica aumentou com o maior tempo de envelhecimento e a dureza atingiu o valor máximo de 219 HV antes de começar a diminuir. Como esperado, foi obtido boa combinação de dureza elevada e alta condutividade elétrica (LIANG et al., 2018).

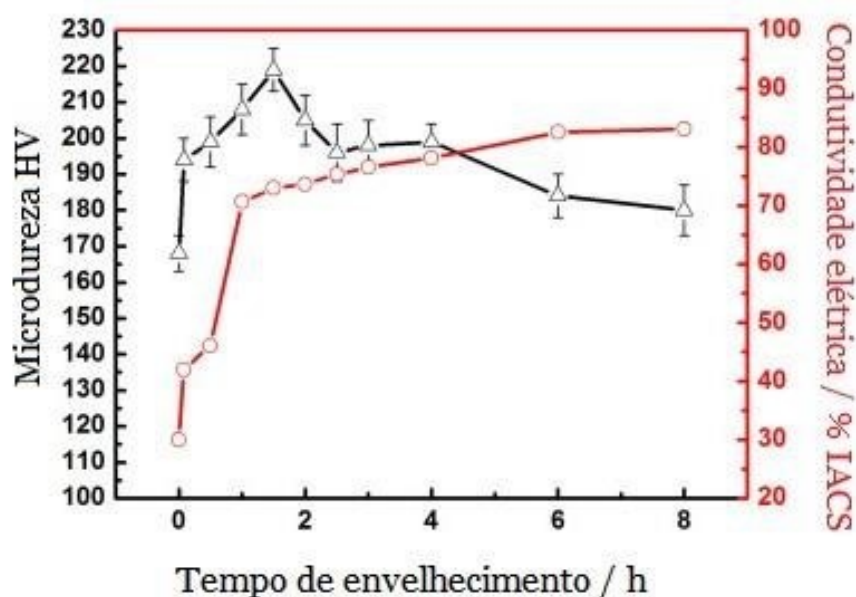


Figura 2.15 – Variação de dureza e condutividade elétrica da liga Cu-0,45Cr-0,12Zr em função do tempo de envelhecimento a 460 °C.

Fonte: Adaptado de Liang et al. (2018)

Xiao et al. (2022) estudaram os efeitos do ECAP em uma liga de Cu-0,40Cr-0,10Zr-0,05Y processada em uma matriz com ângulo de canal interno (Φ) de 110° e ângulo externo (Ψ) de 27° via rota Bc. O material foi deformado em 2, 4, 6 e 8 passes em temperatura ambiente e envelhecido a 400°C em até 7 horas após cada passe citado. Os resultados de dureza Vickers e condutividade elétrica obtidos através desse processamento são apresentados na Figura 2.16 (XIAO et al., 2022).

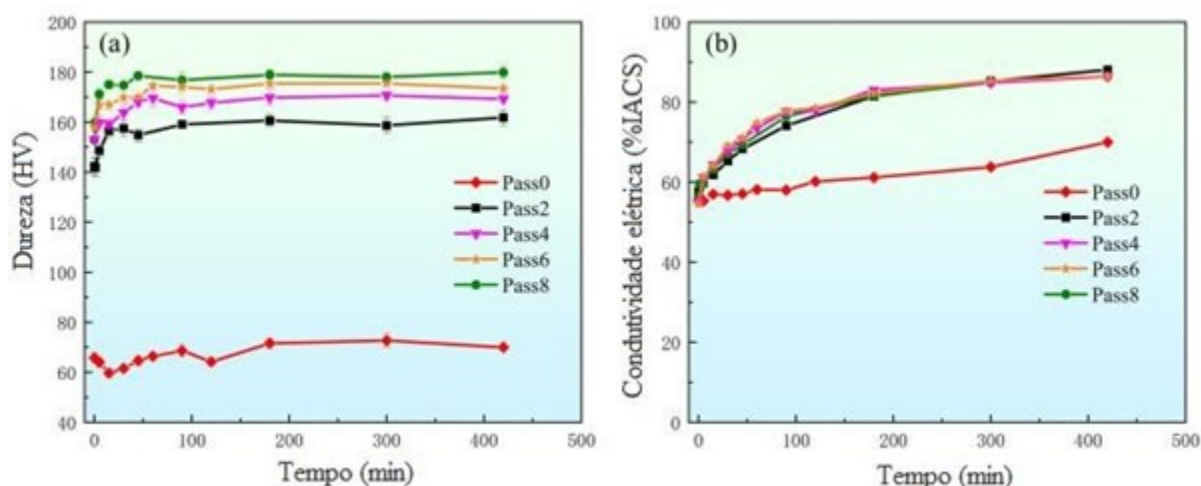


Figura 2.16 – Curvas das propriedades obtidas das amostras Cu-0,40Cr-0,10Zr-0,05Y envelhecidas a 400°C após diferentes passes de ECAP.

Fonte: Adaptado de Xiao et al. (2022)

A dureza da amostra inicial não aumentou significativamente com o aumento do tempo de envelhecimento, ao contrário da sua condutividade elétrica, que aumentou lentamente. Após os dois primeiros passes de ECAP a dureza aumentou de 65HV para 142HV. Quanto mais passes foram realizados mais a dureza aumentou. Em todas as condições, quanto maior foi o tempo de envelhecimento maior foi a contribuição para o aumento da dureza. O tempo de envelhecimento também refletiu diretamente na condutividade elétrica. Quanto maior foi o tempo do tratamento, maior foi o valor de %IACS obtido. Após as 8 passagens do ECAP, e envelhecimento por 7 horas a liga cobre-cromo-zircônio apresentou 86,4% IACS (XIAO et al., 2022).

Shen et al. (2022) estudaram a melhora das propriedades elétricas e mecânicas da liga Cu-1Cr-0,1Zr através de outro processo de SPD. Pela técnica do CEF (*continuous extrusion forming* – conformação por extrusão contínua), seguido de envelhecimento, o autor conseguiu obter um resultado satisfatório. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 450 °C durante 3 horas (SHEN et al., 2022).

Combinando o tratamento mecânico e precipitação pós-deformação, foi possível aumentar de 85,6 HV_{0,2} para 195,7 HV_{0,2}, o que representa um aumento de 128%. Já a condutividade elétrica da amostra aumentou de 43,79% IACS para 82,82% IACS, representando um aumento de aproximadamente 89%. Dessa forma, ficou comprovado mais uma possibilidade de melhora das propriedades da liga Cu-1Cr-0,1Zr (SHEN et al., 2022).

Como visto, há vários trabalhos na literatura com a liga comercial cobre-cromo-zircônio com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dessa liga comercial de cobre. Esses trabalhos mostram que esta é uma liga muito promissora para o objetivo deste trabalho, que é melhorar a liga escolhida para aplicação em magnetos de alta potência. Através da combinação de diferentes processos, junto com a combinação de tratamentos térmicos, já ficou claro que obter ganhos nas propriedades mecânicas e elétricas é possível. Portanto, através de todos os trabalhos apresentados, fica evidente que o trabalho desta dissertação é atual, bastante estudada e irá contribuir para o meio científico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi proposto dar continuidade ao projeto do CNPq do Edital Universal 431510/2018-0 cujo objetivo é aumentar a resistência mecânica da liga Cu-0,65Cr-0,08Zr sem comprometer sua alta condutividade elétrica.

O desenvolvimento do projeto foi realizado em várias etapas e iniciado com a tese de doutorado da pesquisadora Sousa (2018) seguida pelo trabalho de pesquisa de pós-doutorado do pesquisador Renato Batista da Cruz. A partir da liga como recebida, detalhada a seguir, o material sofreu um tratamento de solubilização, seguido de deformação por ECAP. Na tese da pesquisadora Talita, a deformação severa por ECAP foi até o décimo passe e, posteriormente, foram realizados outros tratamentos termomecânicos. Para a dissertação em pauta o material de partida contempla uma condição estrutural resultante de uma solubilização prévia seguida de deformação em 5 passes de ECAP a frio. A partir disto, este material foi novamente deformado por forjamento rotativo seguido de trefilação e, por último, sofreu um tratamento de envelhecimento. Todas as caracterizações das amostras extraídas das diversas etapas dos procedimentos experimentais também constituem contribuições originais deste trabalho.

A fim de contextualizar todo o procedimento experimental realizado a partir da amostra como recebida, as etapas de solubilização e deformação por ECAP, realizadas nas pesquisas anteriores, serão reportadas aqui no procedimento experimental com a notificação dos créditos para os pesquisadores responsáveis.

Sintetizando, esta dissertação é parte de um projeto maior, no qual alguns desenvolvimentos já haviam sido realizados inclusive com publicações de tese e artigos (SOUSA, 2018; SOUSA et al., 2020). O material de partida deste trabalho, já havia passado por algumas etapas de processamento como solubilização e deformação por ECAP até 5 passes, reportadas nas publicações acima. Consequentemente, os processamentos e caracterizações posteriores foram as partes principais desta pesquisa. Os processamentos anteriores foram incluídos nos procedimentos experimentais para contextualizar o material de partida e facilitar a visão geral do projeto por parte dos leitores.

Então, para o aumento de resistência mecânica foram usados três mecanismos de endurecimento: encruamento, refino de grão e precipitação. Essas técnicas foram escolhidas por terem menor efeito na degradação da condutividade elétrica. O material passou por três processamentos mecânicos para que sua microestrutura fosse refinada. Esses processamentos foram: ECAP através de 5 passes, forjamento rotativo e trefilação.

A caracterização principal dessa pesquisa foi a obtenção das medidas de resistividade elétrica e dureza. Essas medidas foram realizadas para acompanhar todo o desempenho

dessas propriedades em todo o processamento termomecânico realizado. Alguns parâmetros microestruturais, como a densidade de discordâncias e tamanho de grão também foram avaliados. Entender a microestrutura obtida em cada etapa é importante porque alguns fatores agem como centros espalhadores de elétrons, como já explicado.

Portanto, após toda a caracterização que será apresentada nas próximas seções foi possível obter os resultados desejados para o processamento da liga comercial de cobre. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma que resume todas as etapas experimentais que foram realizadas.

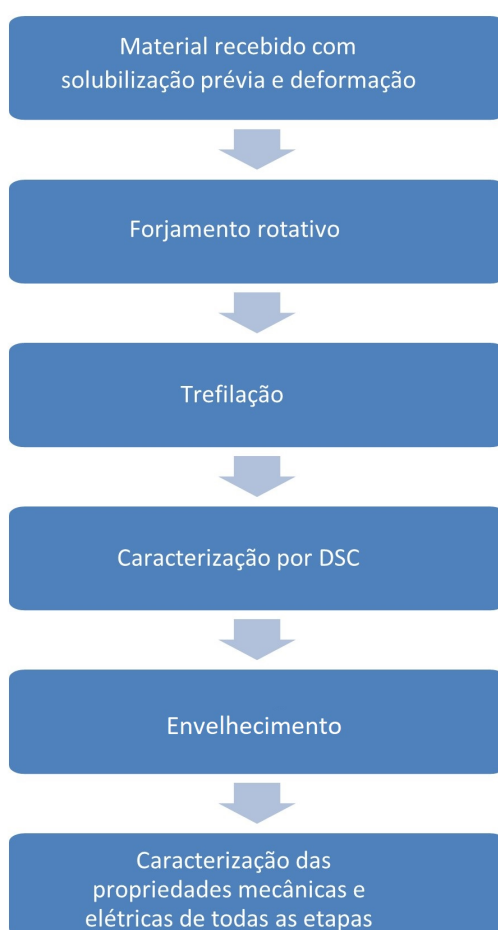


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas.

Fonte: Próprio Autor.

3.1 Material de Partida

O material de partida desta pesquisa foi, como reportado, a liga comercial Cu-CrZr (C18150), solubilizada e deformada em 5 passes por ECAP por Sousa (2018). O procedimento prévio será aqui reportado para que o leitor tenha a visão completa do projeto.

3.1.1 Material

A liga comercial CuCrZr (C18150) foi fornecida pela empresa/distribuidora Multialloy Metais e Ligas Especiais Ltda e produzida pela Solgim Solda e Metais EIRELI, no formato de barra redonda com diâmetro de 12,7 mm, usinada para 9,8 mm, e sem tratamento térmico inicial. A análise química foi fornecida pela empresa fornecedora com o certificado de qualidade conforme a ISO 9001. Na Tabela 3.1 pode ser vista a composição química da liga.

Tabela 3.1 – Composição química da liga comercial Cu-0,65Cr-0,08Zr em % em peso.

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

Como o material fornecido para este trabalho já estava processado, a seção 3.1 foi dividida em subseções para melhor entendimento do processamento do material como recebido. A primeira subseção apresenta a primeira etapa de processamento, que foi a solubilização. A segunda, traz informações sobre a etapa de deformação plástica severa via ECAP. Após o material deformado via ECAP deu-se início a metodologia deste trabalho.

3.1.2 Solubilização

Conforme descrito por Sousa (2018), que processou o material de partida desta dissertação, a primeira etapa consistiu no tratamento térmico de solubilização do material original para condicionar a microestrutura do material fornecida pela empresa, e teve a finalidade de obter uma microestrutura totalmente solubilizada para receber precipitados finos nas etapas de precipitação.

O equipamento usado foi um forno tubular da marca NOBODY de modelo informado NBDO1200501C, localizado no laboratório de ensaios mecânicos do IME. Durante todo o processo foi usada atmosfera controlada positiva com gás argônio. O processo foi feito na temperatura de 1000 °C com duração de 1 hora.

As amostras foram submetidas a esta temperatura de encharque no tempo descrito de modo a promover a dissolução dos precipitados que poderiam estar presentes na microestrutura, como também ter-se a homogeneização. Após isso, foi realizado resfriamento rápido em água para que pudesse impedir a formação de qualquer processo de difusão, o que levou a obtenção de solução supersaturada.

3.1.3 Extrusão em Canal Angular (CAP)

Conforme descrito por Sousa (2018), que processou o material de partida desta dissertação, a deformação plástica severa teve como objetivo principal refinar severamente

os grãos gerando o aumento da resistência mecânica do material. O processo via ECAP foi realizado no laboratório de deformação plástica severa da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

As amostras foram refinadas em um canal de ângulo (Φ) de 120° e ângulo de curvatura (Ψ) de 22° , e seção reta dos canais circulares de 10 mm de diâmetro, na rota Bc. Essa rota foi escolhida porque é a mais rápida para alcançar uma estrutura homogênea e grãos finos de contorno de alto ângulo.

A matriz foi acoplada a um equipamento de ensaios universal da marca INSTRON modelo 5500R, ocorrendo a extrusão das amostras através de um punção. Conforme a amostra era inserida no canal da matriz, era empurrada até atingir o segundo canal. Uma segunda amostra era inserida e prensada, levando a extrusão completa da amostra anterior. Esse processo se repetiu até 5 passes. A cada passe, pela rota Bc, a amostra era usinada e lubrificada com uma graxa à base de bissulfeto de molibdênio.

Na tabela 3.2 são mostradas as nomenclaturas das amostras e os números de passes aplicados durante o processo de ECAP, com seus respectivos valores de deformação equivalente.

Tabela 3.2 – Número de passes aplicados nas barras durante o processo de.

PASSES	Amostra	Carga aplicada (Kgf)	ϵ 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

Fonte: Sousa (2018).

3.2 Métodos

3.2.1 Forjamento Rotativo

A partir desta etapa começou o processamento realizado neste trabalho. O forjamento rotativo teve como finalidade transformar o produto em arames. Foi escolhida essa técnica por causa do comprimento da amostra nesta etapa do processo. Essa técnica também contribuiu para um maior aumento na resistência mecânica porque provoca encruamento no material. O forjamento foi realizado após a deformação via ECAP, em temperatura ambiente e em vários passes. Os detalhes de cada passe realizado durante o forjamento rotativo estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Detalhes de cada passe realizado durante o forjamento rotativo.

Passes	Diâmetro da matriz (mm)	Diâmetro após conformação (mm)	% redução do diâmetro	Redução do diâmetro (mm)	% redução em área
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
14°	2,845	3,18	9,14	0,32	17,450
15°	2,540	2,9	8,81	0,28	16,835

3.2.2 Trefilação

A trefilação foi realizada após o processo de forjamento rotativo com o objetivo de aumentar a resistência mecânica e reduzir ainda mais o diâmetro dos arames. Escolheu-se a trefilação para a conformação final do material pelo fato de conseguir atingir diâmetro de 2 mm, o que não era possível pelo processo de forjamento rotativo.

O processo foi realizado na unidade Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP). Todo o procedimento foi realizado na temperatura ambiente e com o uso de óleo lubrificante. Utilizou-se um equipamento homemade por banco reto, acionamento elétrico da marca Varimot e motor da Weg. Os diâmetros internos da sequência de feiras utilizadas foram: 2,9 - 2,7 - 2,5 - 2,3 - 2,2 - 2,1 - 2,00 mm. Após esse processo, a amostra da última etapa foi entregue para a realização da caracterização contida nessa pesquisa.

3.2.3 Envelhecimento

O tratamento de envelhecimento foi realizado apenas nas amostras após todo o processo de conformação mecânica, com finalidade de precipitar partículas finas e dispersas. Esses precipitados contribuem para minimizar os efeitos negativos sobre a condutividade elétrica. O forno utilizado foi o mesmo do tratamento de solubilização. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. Os parâmetros das faixas de temperatura foram determinados através de técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria de Varredura Diferencial).

A faixa encontrada para realizar o tratamento térmico de envelhecimento foi de 250-350 °C. O resultado será explicado na seção 4.1. Com isso, foi escolhido realizar o tratamento em três faixas de temperatura distintas: 250, 300 e 350 °C. Os tempos utilizados para cada temperatura foram 0,5, 1, 1,5 e 2 h. Esses tempos foram escolhidos porque são

os mais utilizados e com os melhores resultados de acordo com a literatura (PURCEK et al., 2016; LIANG et al., 2018; SOUSA et al., 2020; SHEN et al., 2022; XIAO et al., 2022). As 12 amostras foram cortadas em um comprimento de aproximadamente 15 mm. Na tabela 3.4 são mostradas a temperatura em função do tempo em que cada amostra foi tratada.

Tabela 3.4 – Temperaturas em função dos tempos usados no tratamento de precipitação.

Temperatura (°C)	Tempo (h)			
250	0,5	1	1,5	2
300	0,5	1	1,5	2
350	0,5	1	1,5	2

3.2.4 Caracterização

A caracterização foi realizada em todas as etapas do processo termomecânico. A primeira caracterização realizada foi o DSC para que a faixa de temperatura ideal para a precipitação fosse encontrada. A caracterização das propriedades teve como finalidade determinar as medidas de microdureza Vickers, condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, densidade de discordâncias através de difração de raios-X e tamanho de grão através de difração de elétrons retroespalhados (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*). Nas subseções a seguir, os parâmetros para cada ensaio foram detalhados.

3.2.4.1 DSC

A utilização da Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) teve como objetivo verificar a faixa de temperatura na qual ocorre a precipitação do material de estudo. O DSC foi realizado em uma amostra deformada após todo tratamento mecânico realizado. Com isso, pode ser determinadas faixas de temperatura para o tratamento de envelhecimento. Combinada com os testes de dureza e condutividade elétrica, foi possível determinar a melhor condição de tratamento para a liga deformada.

O ensaio de DSC foi realizado no laboratório de biomateriais no Instituto Militar de Engenharia. O equipamento utilizado foi da marca SHIMADZU modelo DSC-60 e o software utilizado para a análise de dados foi o Origin. O material foi aquecido até 500°C com taxa de 5°C/min. Para melhor compreensão da técnica, ela será melhor explicada a seguir.

A técnica chamada de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), consiste em medir a diferença da energia fornecida a uma amostra e da energia fornecida a um material de referência em função da temperatura. Dessa forma, tanto a amostra quanto a referência são submetidas à mesma faixa de temperatura, que é programada no equipamento. Ao sofrer alguma alteração, o sistema se ajusta a fim de manter a temperatura igual nos dois

materiais. Quando isso ocorre, essa compensação é registrada através de picos em uma curva (IANASHIRO, 2004; PAULA, 2006).

Portanto, através do DSC o comportamento do calor fornecido aos materiais é observado. Assim, é possível associar o comportamento exotérmico ou endotérmico que ocorre na amostra com alterações químicas e físicas, como exemplo transformações de fase, reações de óxido-redução, decomposições entre outras (IANASHIRO, 2004; PAULA, 2006). No caso deste trabalho, o interesse era associar os picos que fossem encontrados com as precipitações.

A preparação das amostras foi realizada no laboratório de metalografia do IME. Duas amostras foram cortadas na cortadora de disco (diamantado) metalográfica de precisão da marca STRUERS modelo MINITOM DK2750 em tamanhos com massa de aproximadamente 3 mg. Após o corte, as amostras foram levemente lixadas até atingirem a massa de aproximadamente 2 mg. Em seguida, foram decapadas numa solução de Nital 4% em água destilada. Ao final da preparação, as amostras tinham a massa de aproximadamente 2mg.

A análise foi realizada utilizando dois cadinhos de alumínio com tampa para que a amostra fosse armazenada em seu interior. Em um cadinho continha a amostra trefilada e o outro permaneceu vazio para ser usado como referência. Para o ensaio, foi realizado um ciclo térmico linear com faixa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de 500 °C. Ao atingir essa temperatura, o equipamento foi resfriado. Na Figura 3.2 é mostrado um gráfico do ciclo térmico que foi realizado no ensaio de DSC desta pesquisa, enquanto na Tabela 3.5 são mostrados os parâmetros e as condições utilizados no processamento.

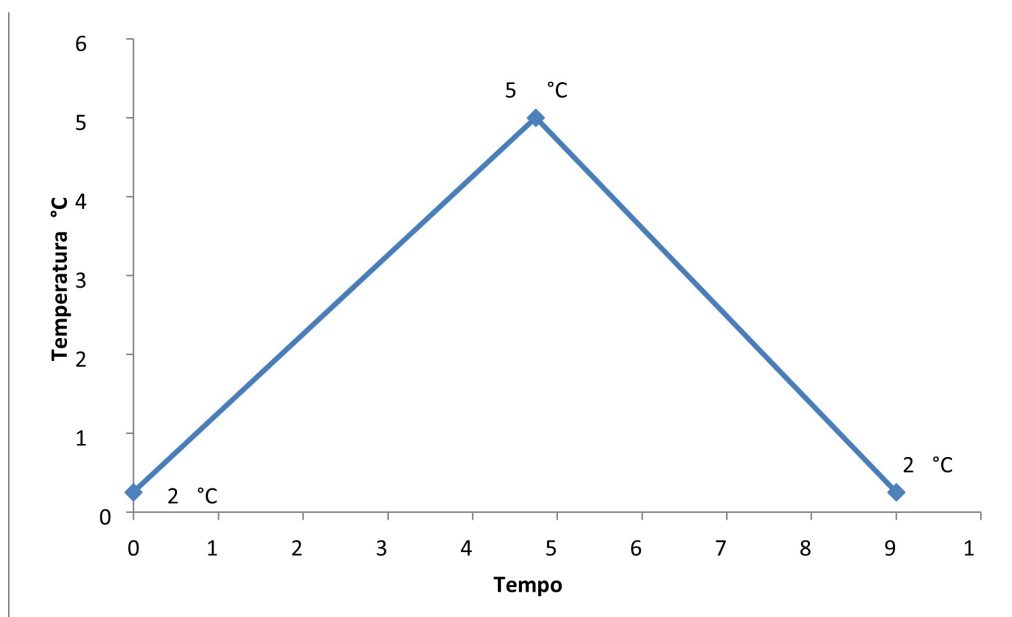


Figura 3.2 – Gráfico do ciclo térmico realizado no DSC.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3.5 – Parâmetros e as condições utilizados no processamento do DSC.

Parâmetros	Condição
Atmosfera	Nitrogênio gasoso
Taxa de aquecimento	5 °C/min
Resfriamento	Inércia no forno
Peso das amostras	2 mg

3.2.4.2 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza teve como objetivo investigar os valores de resistência mecânica da amostra processada. As amostras foram cortadas nas seções longitudinais para encontrar os valores de microdureza do material. As amostras foram preparadas no laboratório de metalografia no IME, utilizando a cortadora de disco (diamantado) metalográfica de precisão da marca STRUERS modelo MINITOM DK 2750 com refrigeração durante todo o processo. As amostras foram lixadas nas lixas de granulometria de 400, 600, 1200, 2000, 2500 e 4000. Em seguida, foi realizado o polimento mecânico em pasta de diamante de 1 μm . Todas as análises foram realizadas no plano longitudinal ao meio diâmetro como mostra o esquema de corte das mesmas na figura 3.3.

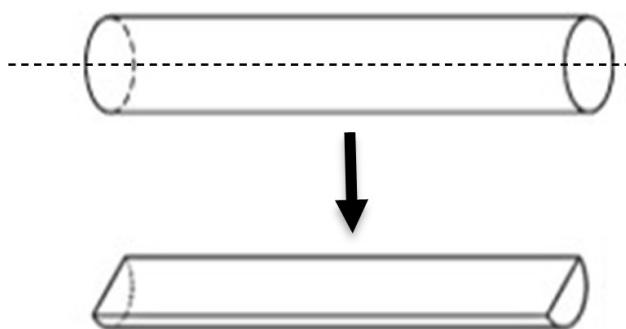


Figura 3.3 – Esquema do corte feito nas amostras.

Fonte: Adaptado de (SOUSA, 2018).

O ensaio foi realizado utilizando a norma ASTM E384-16 para microdureza Vickers sob uma carga de 0,05kgf durante 20 segundos. As medidas foram realizadas no centro das amostras recebendo aproximadamente 5 indentações em cada amostra. O espaçamento de três indentações entre uma e outra foi respeitado em todas as amostras. O equipamento utilizado foi o OLYMPUS, modelo BX53M.

3.2.4.3 Condutividade Elétrica

Os testes de resistividade elétrica têm por objetivo investigar o desempenho da condutividade elétrica durante todas as etapas do processo termomecânico. As medidas

foram realizadas pelo método de 4 pontas, descrito na seção 2.1.1 da revisão bibliográfica. O ensaio foi realizado no laboratório de difração de raios X do IME.

A condutividade foi analisada na seção longitudinal das amostras. Para o ensaio, as amostras foram embutidas em resina polimérica não condutora. Após isso, foram lixadas nas lixas de granulometria de 400, 600, 1200, 2000, 2500 e 4000. Em seguida, foi realizado o polimento mecânico em pasta de diamante de 1 μm .

Os parâmetros utilizados na análise foram de corrente de 100 mA, tensão de 300 mV e uma sonda com espaçamento de 1 mm entre os 4 eletrodos. Toda a medição foi realizada no centro da amostra para que o efeito de borda fosse desconsiderado. Como os cálculos das medidas e resistividade elétrica dependem diretamente da geometria da amostra, na tabela 3.6 são mostrados o arranjo e a equação utilizada para os cálculos. A equação referente a geometria da tabela e os fatores de correção F1 e F2 são encontrados no artigo de Giroto e Santos (2002).

Tabela 3.6 – Equação gerada para a geometria das amostras.

Geometria da amostra	Equação
	$\rho = \frac{V}{i} w F_1 F_2$

3.2.4.4 Densidade de Discordâncias por Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi usada para avaliar a densidade de discordâncias da liga após todas as etapas do processo termomecânico e estudar sua relação com a condutividade elétrica e a resistência mecânica.

Foi usado o difratômetro (PANalytical, X'Pert Pro MPD), localizado no laboratório de DRX nas dependências do IME, com radiação $\text{CoK}\alpha$ (1,789 Å) e um filtro de ferro. Os ensaios foram realizados no modo θ - 2θ acoplado e configuração foco linha. A indexação dos picos foi realizada através do software X'Pert HighScore Plus. As condições utilizadas no processo estão descritas na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Condições utilizadas no processo de DRX.

Parâmetros	Valores
Radiação	Co ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$)
Filtro	Fe
Step size	0,03°
Time per step	100s
Scan range	45° - 120°

O cálculo dos valores de densidade de discordâncias foi realizado pelo software *Convolutional Multiple Whole Profile*, CMWP, que é encontrado gratuitamente no site <http://www.renyi.hu/cmwp>. Esse programa foi desenvolvido por Gábor Ribárik e Tamás Ungar, na Hungria, e descreve a forma e a largura dos perfis de difração por equações em função das características da microestrutura. O programa utiliza o método dos mínimos quadrados não linear de Levenberg-Marquardt, para obter valores dos parâmetros esperados, como por exemplo, o valor da densidade de discordâncias.

Para preparar as amostras para o ensaio, as superfícies das amostras referentes a cada etapa de processamento foram lixadas nas lixas de granulometria de 400, 600, 1200, 2000, 2500 e 4000. Em seguida, foi realizado o polimento mecânico em pasta de diamante de 1 μm . Ao final, para o alívio de tensões superficiais geradas pelos processos mecânicos de preparação, as amostras passaram por polimento químico. Esse polimento foi realizado em solução aquecida em aproximadamente 55 °C via imersão por cerca de 40 segundos. Os reagentes utilizados foram (VOORT, 1984):

Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no polimento químico.

Reagentes	Temperatura	Tempo de Imersão
1 parte de ácido nítrico PA (HNO_3)	55 °C	40 s
1 $\frac{1}{4}$ partes de ácido acético PA (CH_3COOH)		
$\frac{3}{4}$ partes de ácido fosfórico PA (H_3PO_3)		

3.2.4.5 Tamanho de Grão

Para avaliar a evolução do tamanho de grão nas etapas de refinamento foi utilizada a técnica de EBSD para obter os valores dos grãos encontrados nas microestruturas processadas. Através do EBSD é possível obter diversas informações microestruturais, mas neste trabalho só foram obtidos tamanhos de grão através dos mapas de grão, porque o objetivo era relaciona-los com a dureza e a condutividade elétrica.

As análises foram realizadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca FEI modelo Quanta FEG 250. Esse microscópio possui um detector de EBSD da marca Bruker acoplado em seu interior, e através dele é possível realizar essa análise. Este equipamento se encontra no laboratório de microscopia eletrônica localizado no IME.

Para a preparação, as amostras foram lixadas nas lixas de granulometria de 400, 600, 1200, 2000, 2500 e 4000 mesh. Em seguida, foi realizado o polimento mecânico em pasta de diamante de 1 μm e depois polimento eletrolítico em uma solução de 1 parte de metanol para $\frac{1}{2}$ parte de ácido nítrico PA durante 10s com voltagem de 3 KV. Os parâmetros da análise são mostrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Parâmetros utilizados para análise de EBSD.

Parâmetros	
Tensão	25 KV
Spot size	5
Aumento	1000 X
Distância de trabalho	20 mm
Inclinação	70°
Distância do detector	16 mm
Inclinação do detector	10,4°

4 RESULTADOS

4.1 Avaliação dos Parâmetros do Tratamento de Envelhecimento

Para encontrar a faixa de temperatura ideal para o tratamento de envelhecimento da amostra após todo o tratamento mecânico realizado, utilizou-se a técnica de DSC. O pico de interesse da curva resultante da análise é mostrado na Figura 4.1.

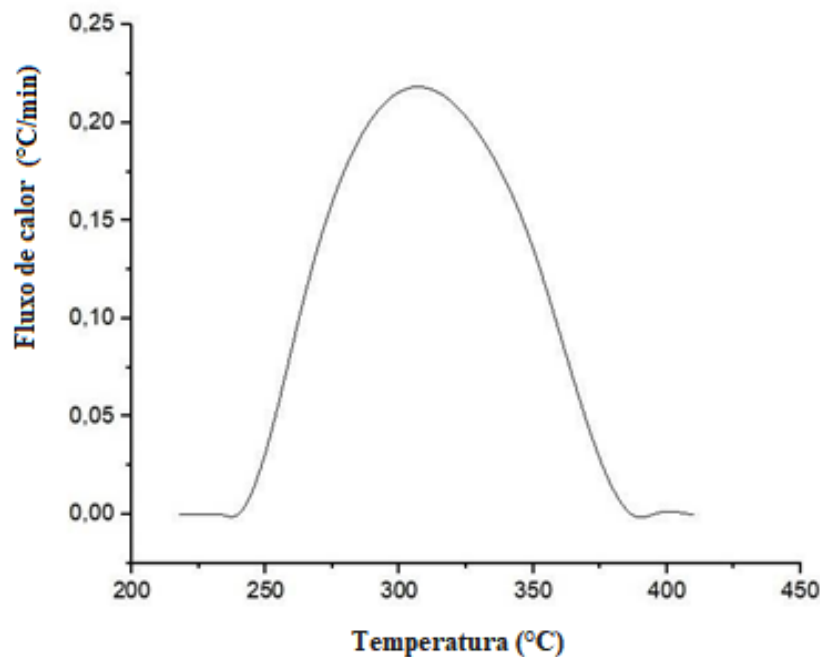


Figura 4.1 – Pico da curva resultante da técnica de DSC.

Fonte: Próprio Autor.

Através da curva gerada, notou-se um pico bem definido de uma reação exotérmica em uma faixa de temperatura entre 250-380 $^{\circ}\text{C}$. A explicação para a faixa de temperatura encontrada estar menor que a de trabalhos como Liang et al. (2018), Sousa et al. (2020) e Xiao et al. (2022) é a grande deformação que foi imposta ao material. Isto está de acordo com o trabalho de Bourezg et al. (2020), que estudou diversas curvas de DSC do CuCrZr deformado via ECAP e concluiu que a temperatura de pico diminui com o aumento da deformação imposta.

Em Kulczyk et al. (2018) também foi encontrado um comportamento semelhante para a faixa encontrada neste trabalho. Por meio dos estudos dos autores Vinogradov e Estrin (2018), Abib et al. (2015) e Bourezg et al. (2020) é possível associar esse pico com o processo de precipitação dos complexos de CrZr do material. A técnica foi repetida cinco vezes e em todos os resultados a curva esteve próxima da mesma faixa de temperatura.

Com base no resultado gerado e nos artigos citados na seção 2.5 deste trabalho, foram escolhidas as temperaturas de 250, 300 e 350 °C nos tempos de 0,5, 1, 1,5, e 2 h para cada temperatura. Para definir a melhor condição de envelhecimento do material deformado, foram feitas as avaliações de microdureza Vickers e condutividade elétrica. Os resultados das medições de dureza podem ser vistos nas Figura 4.2 e 4.3 onde os valores obtidos foram plotados em um gráfico para que a variação dos resultados fosse mostrada com maior clareza.

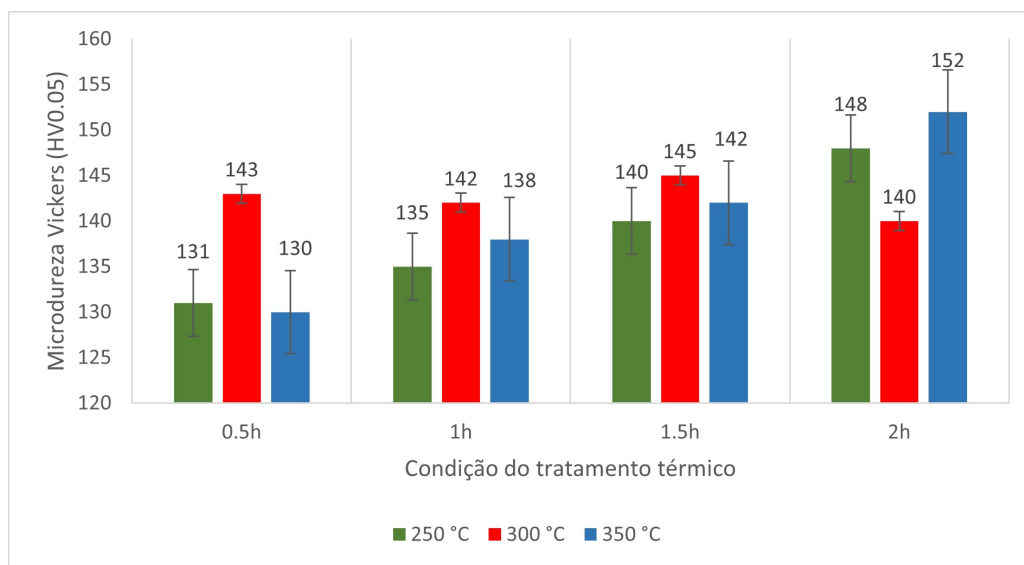


Figura 4.2 – Resultado dos valores de microdureza em função das condições de tratamento térmico.

Fonte: Próprio Autor.

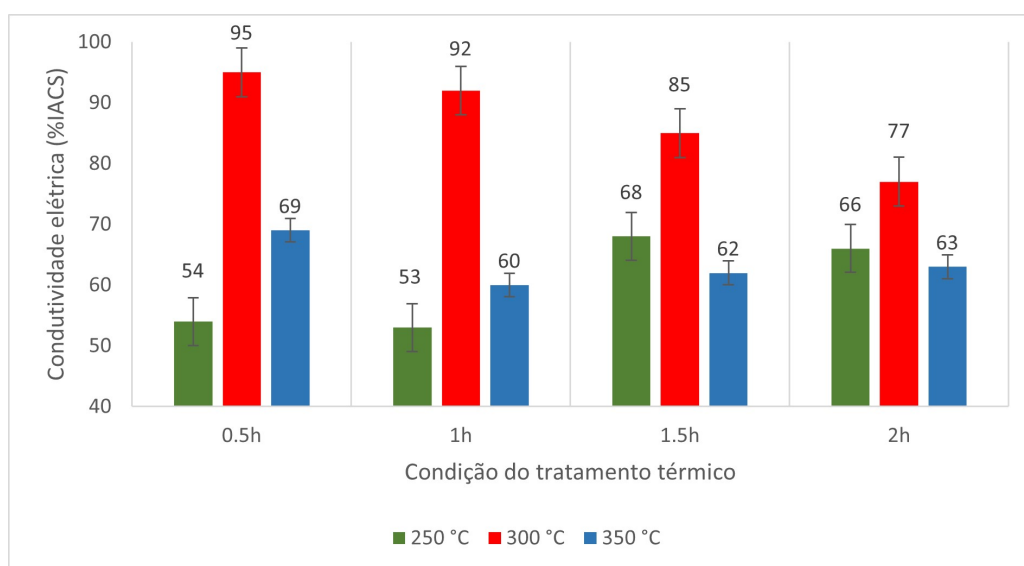


Figura 4.3 – Resultado dos valores de condutividade elétrica em função das condições de tratamento térmico

Fonte: Próprio Autor.

Através das colunas do gráfico na Figura 4.2 foi observado que para a temperatura de 250 °C o valor da dureza aumentou de 131 HV_{0,05} para 148 HV_{0,05} conforme o tempo de tratamento foi aumentando. Para a temperatura de 300 °C foi observado que o tempo de tratamento térmico não gerou aumento significativo na dureza, que permaneceu na faixa de 140-145 HV_{0,05} durante todo o tratamento nessa temperatura. Já para a faixa de 350 °C o tempo de duração do tratamento térmico influenciou no aumento da dureza, pois essa aumentou significativamente de 130 HV_{0,05} para 152 HV_{0,05} conforme o aumento do tempo de duração do tratamento.

Em relação a condutividade elétrica, para a temperatura de 250 °C a condutividade elétrica obteve seu valor máximo de 68% IACS para o tempo de 1,5 h. Ainda nessa temperatura, para os tempos de 0,5 h e 1 h ficaram em 54% IACS e 53% IACS respectivamente e, conforme o tempo de tratamento aumentou a condutividade subiu para 66% IACS em 2 h. Para a temperatura de 350 °C houve uma queda da condutividade conforme o tempo do tratamento aumentava. Foi obtido nessa temperatura uma queda significativa de 69% IACS no tempo de 0,5 h para 60% IACS no tempo de 1 h. Após esse tempo de 1 h a mudança da condutividade não foi significativa, pois foram obtidos os valores de 62% IACS para 1,5 h e 63% IACS para 2 h.

Ao contrário das outras condições, a temperatura de 300 °C obteve os melhores valores de condutividade elétrica em todos os tempos de tratamento testados. Foi observado que conforme o tempo de tratamento aumentou a condutividade caiu. Para o tempo de 0,5 h foi obtido 95% IACS e para 2 h foi obtido 77% IACS. Segundo Sundberg (1996) e Vinogradov et al. (2002) para atender as necessidades da indústria as ligas a base de cobre para aplicações eletromecânicas devem apresentar uma condutividade elétrica acima de 75% IACS. Portanto, apesar dessa queda, o menor valor já seria um resultado satisfatório.

Como pode ser visto através dos resultados das tabelas e figuras, a melhor condição de envelhecimento foi observada para a amostra de 300 °C - 0,5 h. Portanto, esta condição foi escolhida como a ideal para a realização do tratamento de envelhecimento neste trabalho.

4.2 Evolução da Condutividade Elétrica Durante Processamento

A resistividade elétrica do material foi medida em todas as etapas do processamento termomecânico. Como a resistividade é o inverso da condutividade, com essa conversão foi possível obter os valores da condutividade elétrica de cada etapa realizada. Na Tabela 4.1 são vistos os resultados da tensão que foi obtida através do método de 4 pontas. A partir dessa tensão, foram calculados os valores da resistividade e condutividade elétrica. A equação usada para os cálculos se encontra na Tabela 3.6 na subseção 3.2.4.3 no capítulo sobre Materiais e Métodos. Na Figura 4.4 os resultados foram plotados em um gráfico para que a tendência da condutividade elétrica seja melhor observada.

Tabela 4.1 – Resultados de tensão, resistividade e condutividade elétrica obtidos durante o processamento termomecânico.

Amostras	Tensão (microvolts)	Resistividade elétrica (ohm/m)	%IACS
Solubilizada	0,370 ± 0,005	2,17241·10 ⁻⁸	79%
5 Passes	0,542 ± 0,005	3,1867·10 ⁻⁸	54%
Forjada	0,950 ± 0,005	4,08181·10 ⁻⁸	42%
Trefilada	1,900 ± 0,005	4,1158·10 ⁻⁸	42%
Precipitada	1,475 ± 0,005	1,81921·10 ⁻⁸	95%

Fonte: Próprio Autor.

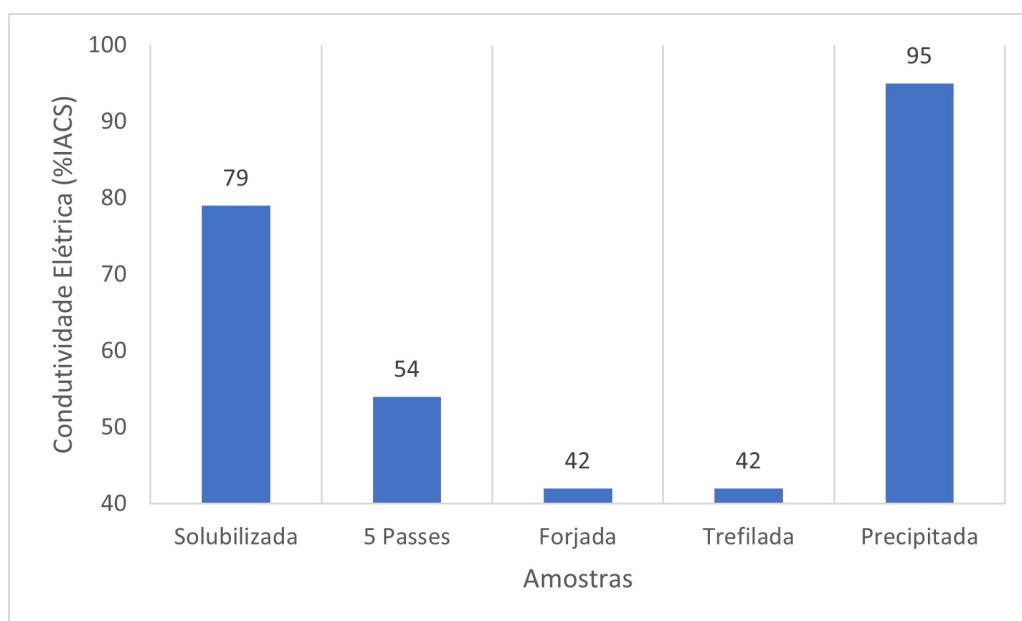


Figura 4.4 – Resultado dos valores de condutividade elétrica em função das condições de tratamento térmico.

Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto no gráfico, o valor da condutividade elétrica diminuiu conforme o material sofreu deformação plástica. A queda mais acentuada foi da amostra solubilizada para a amostra deformada em 5 passes de ECAP. Comparando a amostra deformada via ECAP para a amostra forjada, a queda da condutividade também foi considerável, com uma diferença de aproximadamente 12% entre seus valores. Já comparando a amostra forjada e a trefilada, a queda da condutividade se estabilizou, ou seja, aplicar mais deformação através da trefilação não afetou tanto a condutividade.

Como era esperado, o tratamento de envelhecimento aumentou bruscamente o valor da condutividade do material deformado. Esse aumento da condutividade ocorre por causa dos precipitados finos e dispersos na matriz de cobre do material. A condutividade aumentou de 42% IACS para 95% IACS, sendo este um resultado muito satisfatório.

4.3 Evolução da Dureza Durante Processamento

As medidas de microdureza Vickers foram obtidas em todas as etapas do processamento termomecânico. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.2. Na Figura 4.5 os valores de dureza os resultados obtidos foram plotados para melhor visualização de sua tendência.

Tabela 4.2 – Resultado de Microdureza Vickers durante o processamento termomecânico.

Amostras	Valores de Microdureza ($HV_{0,05}$)
Solubilizada	88 ± 2
5 Passes	127 ± 1
Forjada	134 ± 2
Trefilada	140 ± 2
Precipitada	143 ± 1

Fonte: Próprio Autor.

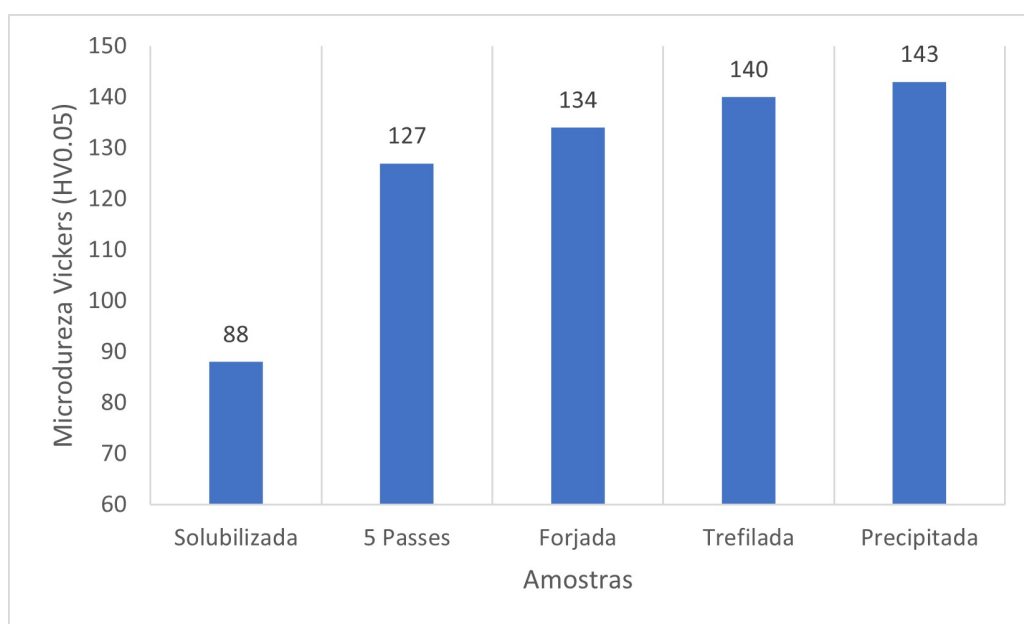


Figura 4.5 – Gráfico da evolução da dureza durante o processamento termomecânico.

Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Tabela 4.2 e na Figura 4.5, após os 5 passes de ECAP a dureza do material aumentou significativamente em relação à amostra solubilizada. A etapa de forjamento rotativo também contribuiu para um aumento na propriedade, o que já era esperado por causa do encruamento imposto na deformação. Já na etapa da trefilação, também houve o aumento esperado, entretanto não foi um crescimento tão acentuado em relação a etapa do forjamento. Em relação a etapa de precipitação, esta não contribuiu efetivamente para o aumento da dureza do material. O material sofreu uma variação inexpressiva de $140 HV_{0,05}$ para $143 HV_{0,05}$.

4.4 Densidade de Discordâncias

Os valores de densidade de discordâncias de cada etapa do processamento que foram obtidos pelo ensaio de difração de raios X são observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores obtidos para densidade de discordâncias.

Amostras	ρ (discordâncias x $10^{14}/\text{m}^2$)
Solubilizada	0,23
5 Passes	29,33
Forjada	84,23
Trefilada	89,65
Precipitada	1,29

Fonte: Próprio Autor.

Como pode ser visto na Tabela 4.3, houve variações significativas entre a amostra solubilizada para a amostra deformada por 5 passes de ECAP. A ordem de grandeza da liga na primeira etapa de processamento aumentou de 10^{13} m^{-2} para 10^{15} m^{-2} . Esse resultado era esperado por causa do aumento nos valores da dureza da liga processada. Como foi explicado na seção 2.3, aumentar a resistência mecânica do material significa dificultar o movimento das discordâncias. Portanto, o aumento da dureza é coerente com o aumento da densidade de discordâncias.

Comparando a etapa de DPS com a etapa de forjamento rotativo, nota-se que também houve o aumento na densidade de discordâncias, que foi de $29,33 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$ para $84,23 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$. Apesar da ordem ter permanecido a mesma, o pequeno aumento refletiu no aumento da dureza. Comparando as etapas de forjamento rotativo e trefilação o aumento na densidade de discordâncias não foi significativo. O valor foi de $84,23 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$ para $89,65 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$, ou seja, sofreu uma variação insignificante. O resultado medido nessas três etapas mostrou que apesar de impor mais deformação no material, a densidade de discordâncias estabilizou.

Após tratamento de envelhecimento, o valor da densidade de discordâncias reduziu de $10^{15}/\text{m}^2$ para a ordem de $10^{14}/\text{m}^2$. Essa redução era esperada e explica parcialmente o aumento no valor de condutividade elétrica. A redução das discordâncias também mostra que o tratamento de precipitação teve resultado efetivo.

4.5 Avaliação de Tamanho de Grão por EBSD

Através da técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados, realizada na seção longitudinal das amostras, foram obtidos o mapa de grão, e o tamanho dos grãos das amostras processadas. Os tamanhos de grão das amostras solubilizada e 5 passes de ECAP foram obtidos por Sousa et al. (2020), que também é integrante deste grupo de pesquisa e

uma das responsáveis pelo projeto em andamento. Essas duas amostras não puderam ser reanalisadas por causa de problemas técnicos no equipamento.

Na Figura 4.6 é mostrado o resultado da média ponderada dos tamanhos de grãos encontrados nas amostras analisadas. O histograma mostra o percentual de grãos por categoria encontrada. Foram considerados grãos grandes aqueles com tamanho maior que $20\mu\text{m}$, grãos médios aqueles em uma faixa de $1\text{-}20\mu\text{m}$ e grãos pequenos menores que $1\mu\text{m}$.

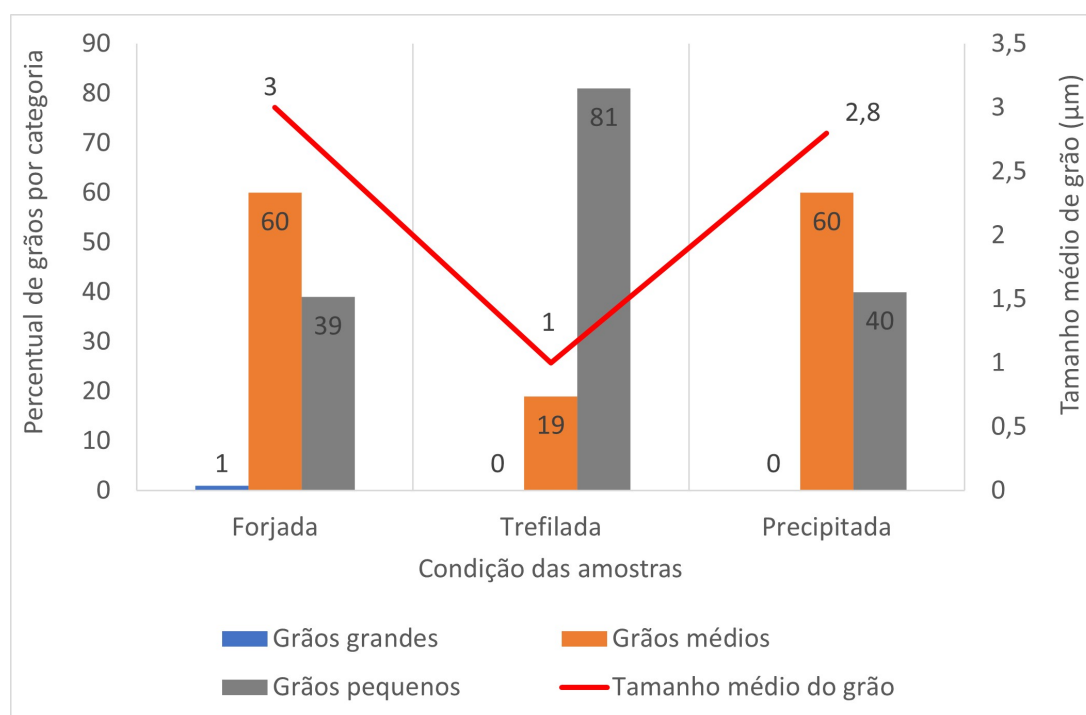


Figura 4.6 – Valores dos tamanhos médios de grãos por classe da amostra forjada obtidos através do EBSD.

Fonte: Próprio Autor.

Pela Figura 4.6 foi observado que a amostra forjada apresentou uma microestrutura heterogênea por apresentar grãos grandes, médios e pequenos. Foram analisados 5 grãos grande com tamanhos médios de $21,5\mu\text{m}$, 1709 grãos com tamanhos de aproximadamente $4,24\mu\text{m}$ e 1129 grãos com dimensão no entorno de $0,844\mu\text{m}$. A partir desse resultado nota-se que a área analisada da amostra forjada era constituída predominantemente por grãos considerados médios, representando 60% do total, e 39% de grãos considerados pequenos, como era o esperado. A média do tamanho de grão da amostra forjada era de $3\mu\text{m}$.

Na Figura 4.6 observa-se que a amostra trefilada também apresentou uma microestrutura heterogênea composta por grãos de tamanhos médios e pequenos. Através dos valores encontrados percebe-se que os grãos estão menores que a etapa anterior. Foram analisados 665 grãos com tamanho médio de $2,67\mu\text{m}$ e 2.934 grãos com tamanho aproximado de $0,703\mu\text{m}$. Na área analisada, 19% da microestrutura era constituída por grãos considerados médios e 81% por grãos considerados pequenos. O tamanho de grão médio

era de $1 \mu\text{m}$.

Através das informações contidas na Figura 4.6 também foi observada uma microestrutura heterogênea. Como não era o objetivo deste trabalho, as características dos precipitados não foram analisadas. Foram encontrados 564 grãos com tamanho aproximado de $4,53\mu\text{m}$, 149 grãos médios com tamanho próximo a $2,81\mu\text{m}$ e 446 grãos pequenos com tamanho de cerca de $0,718\mu\text{m}$. Na área analisada, 60% da microestrutura era constituída por grãos considerados médios e 40% por grãos considerados pequenos. O tamanho médio do grão encontrado por de $2.8 \mu\text{m}$. Esse resultado do aumento do tamanho de grão médio pode indicar um possível início de recristalização de alguns grãos que foram analisados.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Através das medidas de dureza e condutividade elétrica foi possível caracterizar a liga CuCrZr em cada etapa do processo termomecânico realizado pelo grupo de pesquisa. Além disso, para o entendimento do comportamento das propriedades em cada etapa, foi realizado o estudo das características microestruturais resultantes. Portanto, para melhor discussão desses resultados, essa seção foi dividida em três subseções para que a relação da microestrutura com a dureza e condutividade elétrica pudessem ser explicadas de forma mais detalhada.

5.1 Evolução da Microestrutura

Para a evolução microestrutural foram realizadas imagens de EBSD e densidade de discordâncias. Como citado na seção 4.4, por problemas técnicos não foi possível realizar as imagens das amostras como solubilizada e após os passes de ECAP. Portanto, para esta discussão foram usadas as imagens obtidas por Sousa et al. (2020), que é integrante deste grupo de pesquisa e desenvolveu outro trabalho com o mesmo material. Na Figura 5.1 é visto a evolução microestrutural da amostra onde (a) é como recebida pela empresa, (b) 1 passe de ECAP e (c) 5 passes.

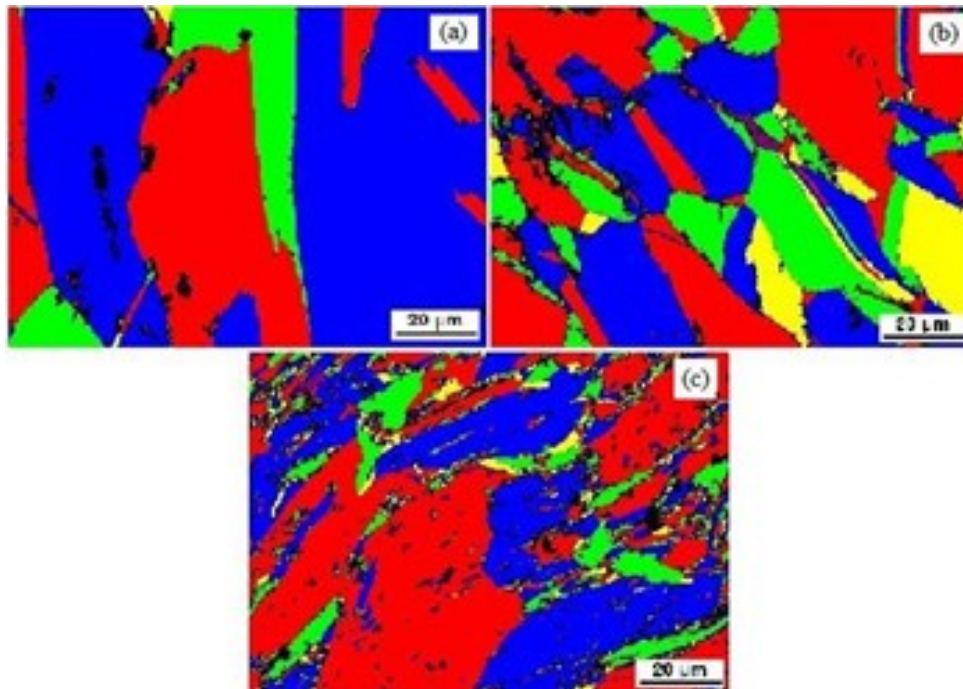


Figura 5.1 – Evolução microestrutural das amostras (a) como recebida, (b) 1 passe e (c) 5 passes.

Fonte: Adaptado de Sousa et al. (2020).

A partir da referência da Figura 5.1 de Sousa et al. (2020) será feita a análise microestrutural das amostras forjada e trefilada. Na Figura 5.2 são vistos os contornos de grão formados nas amostras citadas devido e energia imposta nos processos de deformação, onde (a) é a amostra forjada e (b) a amostra trefilada.

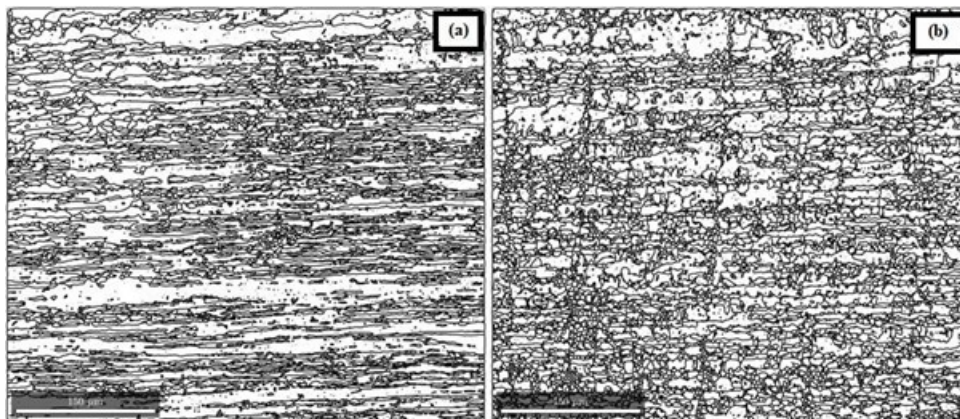


Figura 5.2 – Mapa dos contornos de grão das amostras (a) forjada e (b) trefilada.

Comparando a Figura 5.1 e a Figura 5.2 foi constatado que o grão diminuiu, como era esperado. As imagens mostram a coexistência de grãos que foram considerados médios e pequenos nas amostras processadas. Essa coexistência pode ser explicada pelo modo em que o grão é refinado nesse processamento. Novamente, foram considerados grãos grandes aqueles com tamanho maior que $20\mu\text{m}$, grãos médios aqueles entre $1-20\mu\text{m}$ e grãos pequenos menores que $1\mu\text{m}$.

Diversos artigos (HUGHES; HANSEN, 1997; MISHRA et al., 2007; SALIMYANFARD et al., 2011) ao longo dos anos explicaram como o grão é refinado no sistema ECAP, e quase todos entraram em concordância. Alguns trabalhos como de Hughes e Hansen (1997), Mishra et al. (2007), Salimyanfard et al. (2011), Morozova et al. (2018), Xiao et al. (2022) encontraram mecanismos de rotação dos grãos, transformação de contornos de baixo ângulo em contornos de alto ângulo e ruptura dos grãos em grãos menores similares no refino dos grãos via ECAP.

Na Figura 5.1 é possível observar que os grãos vão se alongando no sentido da extrusão conforme o material é deformado. Grãos alongados também foram encontrados em Hughes e Hansen (1997), Mishra et al. (2007), Salimyanfard et al. (2011), Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022). Sabe-se que a deformação plástica gera um aumento na densidade de discordâncias e que elas interagem umas com as outras e encontram outros defeitos na rede (DIETER, 1981). No caso do ECAP, o defeito que parece ter mais influência no processo é o contorno de grão. Por isso, Hughes e Hansen (1997) e Mishra et al. (2007) propuseram modelos em que o refinamento dos grãos ocorresse correlacionado com as discordâncias.

Comparando a Figura 5.1(a) com a Figura 5.1(b) é possível ver que já no primeiro

passo de ECAP os grãos sofreram uma grande desorientação. Quando essas duas figuras são comparadas com a Figura 5.1(c), a desorientação e a heterogeneidade dos grãos ficam mais evidentes. Ao mesmo tempo, o resultado da Tabela 4.1 mostra que a densidade das discordâncias aumentou nessas etapas de processamento. Já na Figura 5.2, tanto em (a) quanto em (b) fica evidente que foram gerados mais contornos de grão por causa do encruamento, enquanto a densidade de discordâncias vistas na Tabela 4.1 quase não variou. Portanto o processo de refino de grão desse tratamento mecânico até a etapa trefilada pode estar ocorrendo concomitantemente com um processo de recuperação dinâmica. Mecanismos semelhantes foram encontrados em Hughes e Hansen (1997), Mishra et al. (2007), Salimyanfard et al. (2011), Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Lei e Zhang (2020), Sousa et al. (2020), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022).

Dessa forma, pode ser deduzido que o refino do grão observado neste trabalho aconteceu da seguinte maneira: conforme o material foi extrudado via ECAP os grãos foram ficando alongados no sentido da extrusão. Enquanto isso, as discordâncias foram se multiplicando. Como a deformação imposta é severa, ocorrem rotações dentro de um mesmo grão, transformando os contornos de baixo ângulo em contornos de alto ângulo. Essas rotações vão gerando inicialmente subgrãos dentro desse único grão, fragmentando-o e formando novos grãos (SILVA et al., 2006; SAHA; RAY, 2007). Conforme ocorre o progresso da deformação as desorientações dentro do grão aumentam, intensificando sua fragmentação. Devido a esse processo o refino do grão no primeiro passe de ECAP é expressivo. Resultados semelhantes foram encontrados em Hughes e Hansen (1997), Mishra et al. (2007), Salimyanfard et al. (2011), Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Lei e Zhang (2020), Sousa et al. (2020), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022).

Apesar dos grãos diminuírem durante as etapas do processamento, a densidade de discordâncias se estagnou a partir dos 5 passes de ECAP. Isso pode ser explicado devido a uma possível recuperação dinâmica sofrida pelo material. O cobre possui energia de falha de empilhamento (EFE) de moderada para alta. Sabe-se que materiais CFC's com alta e média EFE tendem a sofrer recuperação dinâmica porque isso é facilitado pelo deslizamento cruzado (SOUSA, 2018; MURATA; NAKAYA; MORINAGA, 2008; MIYAJIMA et al., 2015). Como a EFE do cobre é moderada, com o aumento de tensão promovida pelo encruamento o processo de deslizamento cruzado ocorrerá facilitando o processo de recuperação dinâmica promovendo eliminação de discordâncias. Portanto, existirá de forma concomitante os processos de multiplicação e eliminação de discordâncias o que faz com que sua densidade fique estabilizada (DIETER, 1981).

Para analisar os contornos de grão na etapa após envelhecimento, o mapa de grão é mostrado na Figura 5.3.

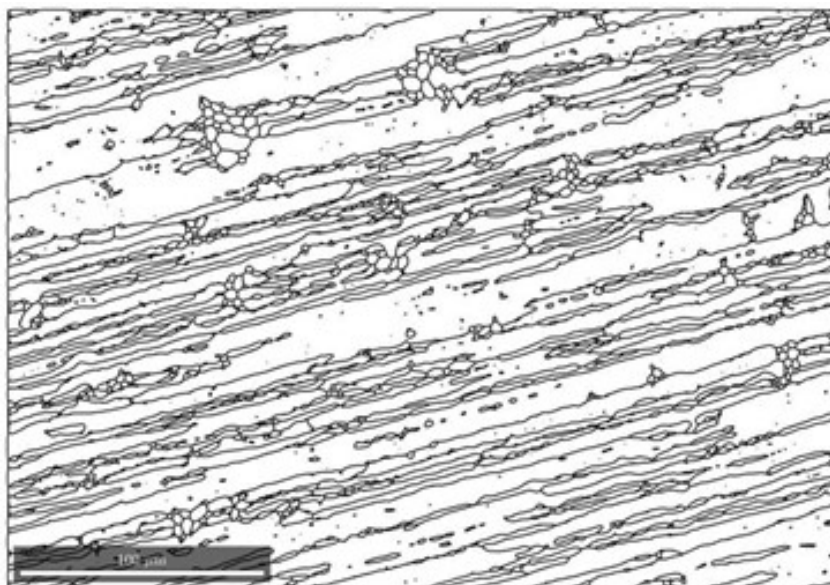


Figura 5.3 – Mapa de grão da amostra precipitada.

Nessa figura foi possível ver que os grãos continuaram com características heterogêneas, com grãos médios e pequenos e alongados, ou seja, isso sugere que não houve recristalização segundo Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022). Além disso, os resultados de DSC relatados nos trabalhos de Vinogradov et al. (2002), Abib et al. (2015) e Bourezg et al. (2020) mostraram que a recristalização da liga CuCrZr deformada ocorre em temperaturas mais elevadas. Portanto, o tamanho de grão da amostra precipitada está consistente.

A densidade de discordâncias do material após a precipitação diminuiu para a ordem de $10^{14}/\text{m}^2$. Essa diminuição está associada aos processos de recuperação estática. A recuperação é a restauração de propriedades físicas do material deformado a frio sem que ocorra a formação de novos grãos ou seja sem alteração da microestrutura de deformação. Dessa forma, esse fenômeno diminui os defeitos de ponto e densidade de discordâncias sem alterar as dimensões dos grãos que foram obtidas pelo refinamento. As propriedades mais afetadas pela recuperação são aquelas mais afetadas pelos defeitos pontuais e de linhas, por isso, após o envelhecimento a condutividade elétrica aumenta consideravelmente e a deformação da rede cristalina provocada pelas discordâncias reduz. Através dessa explicação sugere-se que a recuperação foi a responsável por manter os grãos refinados que são vistos na Figura 5.3, aumentar a condutividade elétrica e reduzir a densidade de discordâncias. Portanto, a precipitação e a recuperação estática ocorreram simultaneamente. Trabalhos como os de Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Sousa et al. (2020), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022), encontraram resultados semelhantes onde a densidade de discordâncias diminuiu enquanto os grãos continuaram refinados, pois não houve recristalização.

5.2 Evolução da Dureza

Para entender a evolução da dureza da liga processada, é necessário entender a influência microestrutural nessa propriedade. Na Figura 5.4 é mostrado o gráfico que relaciona o valor da dureza com o valor da densidade de discordância em cada etapa de processamento.

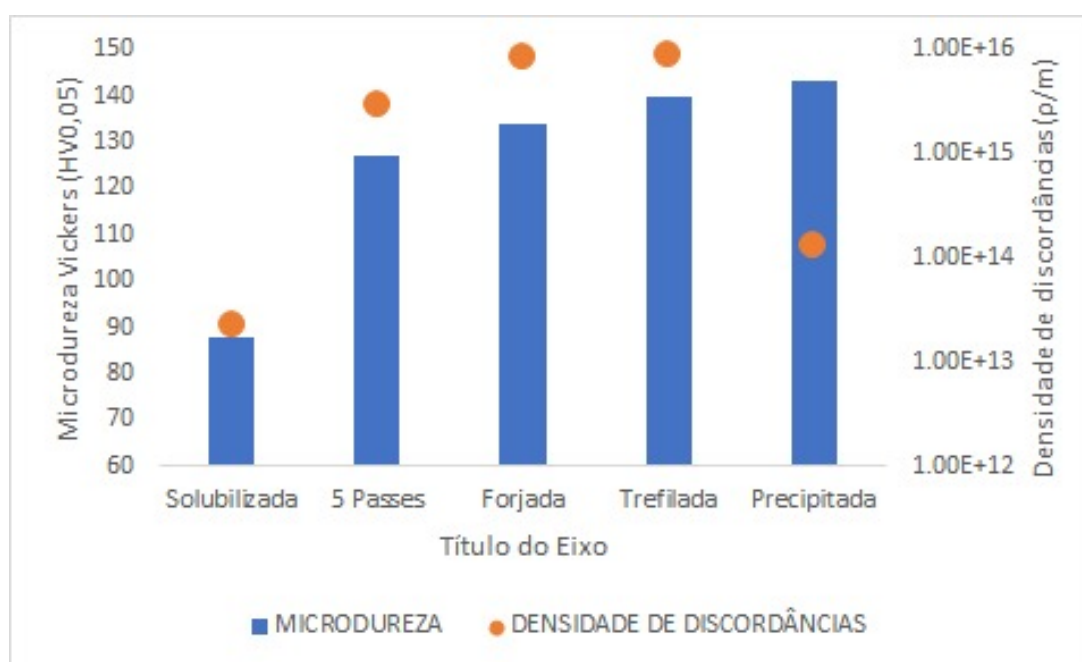


Figura 5.4 – Comportamento da dureza em relação a densidade de discordâncias.

Conforme é visto na Figura 5.4 o maior percentual de aumento da dureza foi da amostra solubilizada para a amostra 5 passes via ECAP, que também foi a etapa onde se observou maior o valor da densidade de discordâncias. Isso mostra que nestas etapas os valores da dureza foram relacionados do aumento das discordâncias. Da etapa 5 passes para a etapa de forjamento rotativo, houve um pequeno aumento na densidade de discordâncias, apesar de ambas continuarem na ordem de $10^{15}/\text{m}^2$, o que gerou um pequeno aumento na dureza. Da amostra forjada para a trefilada a densidade de discordâncias ficou praticamente estagnada e o mesmo aconteceu com a dureza. Xiao et al. (2022) encontraram resultados semelhantes quanto a estabilização das discordâncias na rede cristalina e sugeriu que isso ocorreu devido ao equilíbrio entre o encruamento e recuperação. Lei e Zhang (2020) e Sousa et al. (2020) também encontraram resultados semelhantes e sugeriram que a estabilidade da densidade de discordâncias ocorre por causa de recuperação dinâmica.

Conforme foi visto na seção 5.1, o tamanho de grão diminuiu de forma expressiva em todas as etapas do processo de deformação. Entretanto, quando a densidade de discordâncias se estabilizou, o aumento na dureza foi inexpressivo. Isso sugere que o aumento no valor da dureza dependeu mais da densidade de discordâncias do que da

redução do tamanho do grão. Resultados semelhantes foram encontrados em Miyajima et al. (2015) e Purcek et al. (2016).

Em relação a amostra envelhecida, o valor da dureza teve uma leve variação. Nessa etapa do processo, o tamanho do grão continuou refinado com tamanho similar ao da etapa trefilada, enquanto o valor da densidade de discordâncias diminuiu. Esse resultado permite inferir que a resistência que deveria diminuir com a queda da densidade de discordâncias deve ter sido compensada pela precipitação produzida pelo envelhecimento. Como os precipitados de Cu e Cr estavam muito refinados, sugere-se que estes estavam dispersos na matriz e contribuíram para a dureza da liga envelhecida, contrabalançando o efeito da recuperação estática ocorrida.

5.3 Evolução da Condutividade Elétrica

Para entender a evolução da condutividade elétrica da liga processada, é importante que se entenda a influência microestrutural nessa propriedade. Na Figura 5.5 é mostrado o gráfico que relaciona o valor da condutividade com a densidade de discordâncias em cada etapa.

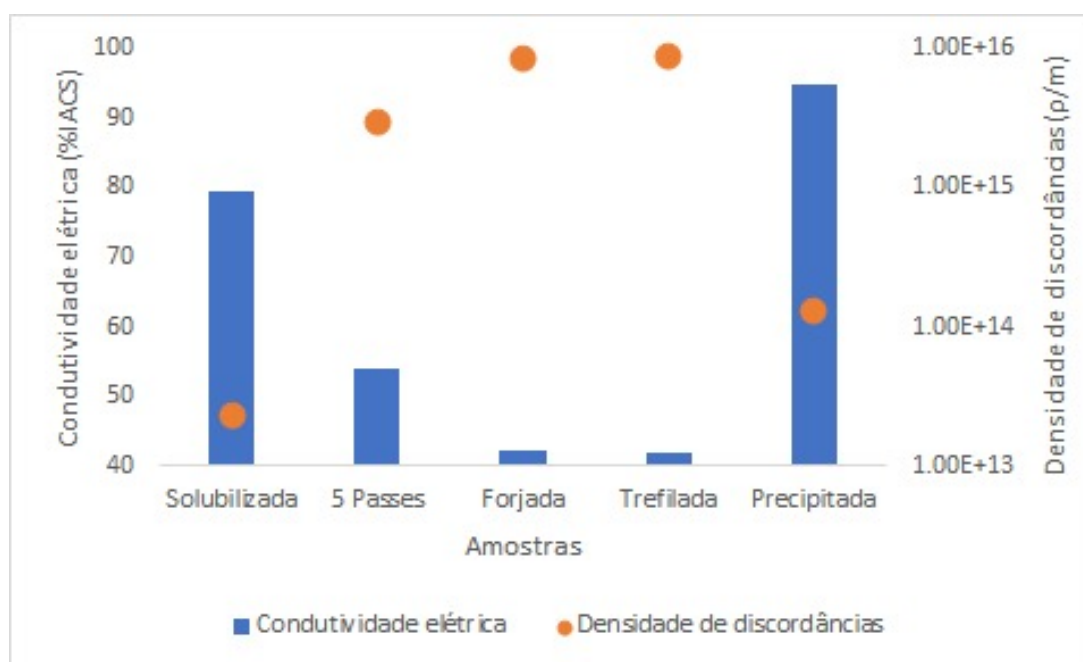


Figura 5.5 – Comportamento da condutividade em relação a densidade de discordâncias.

Como é visto na Figura 5.5 a maior redução na condutividade ocorre na etapa da amostra solubilizada para a amostra deformada via ECAP. A condutividade elétrica diminuiu na presença de defeitos que são criados na rede cristalina do material, principalmente defeitos de ponto, contornos e discordâncias. Esses defeitos degradam a condutividade porque agem como centro espalhadores de elétrons. Essa afirmação corrobora com o

aumento da densidade de discordâncias e aumento dos contornos de grão observados nas etapas de deformação. Resultados similares foram encontrados por Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Sousa et al. (2020), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022), entre outros.

Da etapa de 5 passes de ECAP para o forjamento rotativo, também houve uma redução significativa na condutividade. Essa redução também pode ser relacionada com a quantidade de defeitos que foram gerados no forjamento, principalmente aumento da densidade de discordâncias. O aumento dos defeitos de ponto, contornos e discordâncias gerados, provavelmente, gerou mais centros de espalhamento de elétrons, reduzindo a condutividade da liga.

Entretanto, assim como observado como na dureza, quando a densidade de discordâncias se estabilizou aconteceu o mesmo com a condutividade. Portanto, esse resultado pode estar associado com a recuperação dinâmica do material, assim como aconteceu para a dureza. Ou seja, nesta etapa pode-se associar um equilíbrio entre deformação e recuperação dinâmica como sugerido por Xiao et al. (2022). Além disso, esse resultado mostra que a condutividade elétrica sofre mais influência da densidade de discordâncias do que do tamanho de grão, pois esse apesar de diminuir não afetou o valor da propriedade (XIAO et al., 2022).

Como era esperado, na etapa de envelhecimento ou precipitação houve um aumento muito expressivo na condutividade elétrica. Apesar da proposta inicial deste trabalho ser não degradar a condutividade, com o envelhecimento foi possível aumentá-la para próximo 94 %IACS. Essa melhora ocorre porque quando os elementos cromo e zircônio são retirados da forma de solução sólida formando os precipitados, aumenta-se a distância entre os centros de espalhamento de elétrons de condução na rede cristalina. O efeito da precipitação na condutividade elétrica dos metais pode ser entendido ao comparar a distância entre as partículas de precipitados com o livre caminho médio de um elétron de condução. Para a maioria dos metais na temperatura ambiente a distância entre as partículas é muito maior que o livre caminho médio, portanto, seu efeito como centro espalhador é quase desprezível. Além disso, o processo de recuperação estática associado ao envelhecimento e corroborado pela diminuição de defeitos de ponto e de densidade de discordâncias, certamente contribuiu para este aumento de condutividade observado. Nos trabalhos de Purcek et al. (2016), Liang et al. (2018), Morozova et al. (2018), Sousa et al. (2020), Shen et al. (2022), Xiao et al. (2022) também foram encontrados valores melhores de condutividade elétrica devido à precipitação destes compostos citados.

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que:

- Através do processamento termomecânico via ECAP por 5 passes seguido de forjamento rotativo, trefilação e envelhecimento foi possível aumentar a resistência mecânica da liga de 88 HV_{0,05} para 143HV_{0,05}.
- Através do processamento realizado a condutividade elétrica não degradou como ainda foi possível aumentá-la de 79,36 %IACS para 94,77 %IACS.
- Os resultados microestruturais mostraram que o processo termomecânico realizado refinou significativamente o grão e gerou uma microestrutura encruada. Através do tratamento térmico foi possível manter a microestrutura refinada com possíveis precipitados finos e dispersos na matriz.
- Os resultados mostraram que o aumento significativo da dureza do material foi mais dependente da densidade de discordâncias do que do refinamento dos grãos.
- Com o envelhecimento não houve aumento expressivo da resistência mecânica porque este ocorreu concomitantemente com o processo de recuperação estática devido à alta densidade de discordâncias gerada pelas etapas anteriores de deformação, mantendo os valores de dureza similares antes e após a precipitação. Entretanto, este tratamento aumentou significativamente a condutividade elétrica, produzindo um bom equilíbrio entre essas duas propriedades.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os precipitados formados no tratamento de envelhecimento
- Estudar os contornos de grão formados no refinamento
- Investigar profundamente os aspectos da recristalização e da recuperação após a trefilação do material.

REFERÊNCIAS

- ABIB, K.; LARBI, F. H.; RABAHI, L.; ALILI, B.; BRADAI, D. Dsc analysis of commercial cu–cr–zr alloy processed by equal channel angular pressing. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 838–843, 2015.
- AFIFI, M. A.; WANG, Y. C.; PEREIRA, P. H. R.; HUANG, Y.; WANG, Y.; CHENG, X.; LI, S.; LANGDON, T. G. Mechanical properties of an al-zn-mg alloy processed by ecap and heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 769, p. 631–639, 2018.
- AZUSHIMA, A.; KOPP, R.; KORHONEN, A.; YANG, D.-Y.; MICARI, F.; LAHOTI, G.; GROCHE, P.; YANAGIMOTO, J.; TSUJI, N.; ROSOCHOWSKI, A. et al. Severe plastic deformation (spd) processes for metals. *CIRP annals*, Elsevier, v. 57, n. 2, p. 716–735, 2008.
- BOUREZG, Y. I.; ABIB, K.; AZZEDDINE, H.; BRADAI, D. Kinetics of cr clustering in a cu-cr-zr alloy processed by equal-channel angular pressing: A dsc study. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 686, p. 178550, 2020.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: Wiley New York, 2018. v. 9.
- CAO, Y.; NI, S.; LIAO, X.; SONG, M.; ZHU, Y. Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 133, p. 1–59, 2018.
- CHBIHI, A.; SAUVAGE, X.; BLAVETTE, D. Atomic scale investigation of cr precipitation in copper. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 60, n. 11, p. 4575–4585, 2012.
- CHENG, J.; YU, F.; SHEN, B. Solute clusters and chemistry in a cu–cr–zr–mg alloy during the early stage of aging. *Materials Letters*, Elsevier, v. 115, p. 201–204, 2014.
- DAMAVANDI, E.; NOUROUZI, S.; RABIEE, S. M.; JAMAATI, R.; SZPUNAR, J. A. Ebsd study of the microstructure and texture evolution in an al–si–cu alloy processed by route a ecap. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 858, p. 157651, 2021.
- DIETER, G. E. Metalurgia mecânica. *Guanabara Dois, Rio de Janeiro*, 1981.
- FREUDENBERGER, J.; KLAUSS, H.-J.; HEINZE, K.; GAGANOV, A.; SCHAPER, M.; SCHULTZ, L. Fatigue of highly strengthened cu–ag alloys. *International journal of fatigue*, Elsevier, v. 30, n. 3, p. 437–443, 2008.
- FU, H.; XU, S.; LI, W.; XIE, J.; ZHAO, H.; PAN, Z. Effect of rolling and aging processes on microstructure and properties of cu-cr-zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 700, p. 107–115, 2017.
- GAO, J.; HE, T.; HUO, Y.; YAO, T.; HONG, H. Effects of different deformation routes of ecap on aa6063 mechanical properties and microstructure. *Procedia Manufacturing*, Elsevier, v. 50, p. 119–124, 2020.

- GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.
- HOLZWARTH, U.; STAMM, H. The precipitation behaviour of iter-grade cu–cr–zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 279, n. 1, p. 31–45, 2000.
- HOSEINI, M.; MERATIAN, M.; TOROGHINEJAD, M. R.; SZPUNAR, J. A. Texture contribution in grain refinement effectiveness of different routes during ecap. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 497, n. 1-2, p. 87–92, 2008.
- HUGHES, D.; HANSEN, N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. *Acta materialia*, Elsevier, v. 45, n. 9, p. 3871–3886, 1997.
- HUMMEL, R. E. *Electronic properties of materials*. [S.l.]: Springer, 2011. v. 3.
- HUSSAIN, M.; RAO, P. N.; JAYAGANTHAN, R. Development of ultrafine-grained al–mg–si alloy through spd processing. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, Springer, v. 4, n. 3, p. 219–228, 2015.
- IANASHIRO, M. G. *Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. [S.l.]: Giz Editorial, 2004.
- JHA, K.; NEOGY, S.; KUMAR, S.; SINGH, R.; DEY, G. Correlation between microstructure and mechanical properties in the age-hardenable cu–cr–zr alloy. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 546, p. 152775, 2021.
- KAZEMI, M. A.; SEIFI, R. Effects of crack orientation on the fatigue crack growth rate and fracture toughness of aa6063 alloy deformed by ecap. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 733, p. 71–79, 2018.
- KOUJALAGI, M. B.; SIDDESHA, H. Ecap of titanium alloy by sever plastic deformation: A review. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 45, p. 71–77, 2021.
- KULCZYK, M.; PACHLA, W.; GODEK, J.; SMALC-KOZIOROWSKA, J.; SKIBA, J.; PRZYBYSZ, S.; WRÓBLEWSKA, M.; PRZYBYSZ, M. Improved compromise between the electrical conductivity and hardness of the thermo-mechanically treated cuczr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 724, p. 45–52, 2018.
- LEI, Q.; LI, Z.; GAO, Y.; PENG, X.; DERBY, B. Microstructure and mechanical properties of a high strength cu–ni–si alloy treated by combined aging processes. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 695, p. 2413–2423, 2017.
- LEI, W.; ZHANG, H. Analysis of microstructural evolution and compressive properties for pure mg after room-temperature ecap. *Materials Letters*, v. 271, p. 127781, 2020.
- LEÓN, K. V.; MUNOZ-MORRIS, M.; MORRIS, D. Optimisation of strength and ductility of cu–cr–zr by combining severe plastic deformation and precipitation. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 536, p. 181–189, 2012.
- LI, G.; LI, S.; LI, L.; ZHANG, D.; WANG, J.; TONG, Y. A high strength and high electrical conductivity cuczr alloy prepared by aging and subsequent cryorolling. *Vacuum*, Elsevier, v. 190, p. 110315, 2021.

- LIANG, N.; LIU, J.; LIN, S.; WANG, Y.; WANG, J. T.; ZHAO, Y.; ZHU, Y. A multiscale architected copper alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 735, p. 1389–1394, 2018.
- LU, K. Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 5, p. 1–13, 2016.
- MISHNEV, R.; SHAKHOVA, I.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R. Deformation microstructures, strengthening mechanisms, and electrical conductivity in a Cu–Cr–Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 629, p. 29–40, 2015.
- MISHRA, A.; KAD, B.; GREGORI, F.; MEYERS, M. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 13–28, 2007.
- MIYAJIMA, Y.; OKUBO, S.; ABE, H.; OKUMURA, H.; FUJII, T.; ONAKA, S.; KATO, M. Dislocation density of pure copper processed by accumulative roll bonding and equal-channel angular pressing. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 104, p. 101–106, 2015.
- MOROZOVA, A.; MISHNEV, R.; BELYAKOV, A.; KAIBYSHEV, R. Microstructure and properties of fine grained Cu–Cr–Zr alloys after thermo-mechanical treatments. *Reviews on Advanced Materials Science*, Sciendo, v. 54, n. 1, p. 56–92, 2018.
- MURATA, Y.; NAKAYA, I.; MORINAGA, M. Assessment of strain energy by measuring dislocation density in copper and aluminium prepared by ECAP and ARB. *Materials transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 49, n. 1, p. 20–23, 2008.
- NGUYEN, A.; KLYSZ, G.; DEBY, F.; BALAYSSAC, J.-P. Evaluation of water content gradient using a new configuration of linear array four-point probe for electrical resistivity measurement. *Cement and Concrete Composites*, Elsevier, v. 83, p. 308–322, 2017.
- PAULA, A. dos S. *Tratamentos Termomecânicos de Ligas no Sistema Ni-Ti: Caracterização Estrutural e Optimização das Propriedades Associadas ao Efeito de Memória de Forma*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.
- PENG, L.; XIE, H.; HUANG, G.; XU, G.; YIN, X.; FENG, X.; MI, X.; YANG, Z. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 708, p. 1096–1102, 2017.
- PURCEK, G.; YANAR, H.; DEMIRTAS, M.; ALEMDAG, Y.; SHANGINA, D.; DOBATKIN, S. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 649, p. 114–122, 2016.
- SADASIVAN, N.; BALASUBRAMANIAN, M.; RAMESHBAPU, B. A comprehensive review on equal channel angular pressing of bulk metal and sheet metal process methodology and its varied applications. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 59, p. 698–726, 2020.
- SAHA, R.; RAY, R. Microstructural and textural changes in a severely cold rolled boron-added interstitial-free steel. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 57, n. 9, p. 841–844, 2007.

- SALIMYANFARD, F.; TOROGHINEJAD, M. R.; ASHRAFIZADEH, F.; JAFARI, M. Ebsd analysis of nano-structured copper processed by ecap. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 528, n. 16-17, p. 5348–5355, 2011.
- SHAN, Z.; YANG, J.; FAN, J.; ZHANG, H.; ZHANG, Q.; WU, Y.; LI, W.; DONG, H.; XU, B. Extraordinary mechanical properties of az61 alloy processed by ecap with 160° channel angle and ept. *Journal of Magnesium and Alloys*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 548–559, 2021.
- SHEN, D.; ZHOU, H.; TONG, W. Grain refinement and enhanced precipitation of cu–cr–zr induced by hot rolling with intermediate annealing treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 5041–5045, 2019.
- SHEN, Z.; LIN, Z.; SHI, P.; ZHU, J.; ZHENG, T.; DING, B.; GUO, Y.; ZHONG, Y. Enhanced electrical, mechanical and tribological properties of cu-cr-zr alloys by continuous extrusion forming and subsequent aging treatment. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 110, p. 187–197, 2022.
- SILVA, M. d. C. A. da; CAMPOS, M. F. de; LANDGRAF, F. J. G.; FALLEIROS, I. G. S. Acompanhamento por ebsd da textura de um grão de uma chapa de aço elétrico deformada até 55% de redução. p. 13–26, 2006.
- SOUSA, T. G.; MOURA, I. A. de B.; FILHO, F. D. C. G.; MONTEIRO, S. N.; BRANDAO, L. P. Combining severe plastic deformation and precipitation to enhance mechanical strength and electrical conductivity of cu–0.65 cr–0.08 zr alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 5953–5961, 2020.
- SOUSA, T. G. de. *Resistência Mecânica e Condutividade Elétrica da Liga Comercial Cu-CrZr Processada por ECAP*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
- SUN, L.; TAO, N.; LU, K. A high strength and high electrical conductivity bulk cucr zr alloy with nanotwins. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 99, p. 73–76, 2015.
- SUNDBERG, M. S. R. Thermomechanical processing in theory, modelling and practice. *Proceedings of an International Conference organised in celebration of the 75th Anniversary of the Swedish Society for Materials Technology*, p. 181–189, 1996.
- VALDES, L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proceedings of the IRE*, IEEE, v. 42, n. 2, p. 420–427, 1954.
- VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 51, n. 7, p. 881–981, 2006.
- VINOGRADOV, A.; ESTRIN, Y. Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 95, p. 172–242, 2018.
- VINOGRADOV, A.; PATLAN, V.; SUZUKI, Y.; KITAGAWA, K.; KOPYLOV, V. Structure and properties of ultra-fine grain cu–cr–zr alloy produced by equal-channel angular pressing. *Acta materialia*, Elsevier, v. 50, n. 7, p. 1639–1651, 2002.
- VOORT, G. F. V. *Grain Size Measurement*. Philadelphia, USA: ASTM International, 1984.

- WAN, X.; XIE, W.; CHEN, H.; TIAN, F.; WANG, H.; YANG, B. First-principles study of phase transformations in cu–cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 862, p. 158531, 2021.
- WANG, N.; LI, C.; DU, Z.; WANG, F.; ZHANG, W. The thermodynamic re-assessment of the cu–zr system. *Calphad*, Elsevier, v. 30, n. 4, p. 461–469, 2006.
- WANG, W.; GUO, E.; CHEN, Z.; KANG, H.; CHEN, Z.; ZOU, C.; LI, R.; YIN, G.; WANG, T. Correlation between microstructures and mechanical properties of cryorolled cunisi alloys with cr and zr alloying. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 144, p. 532–546, 2018.
- XIAO, Z.; WANG, W.; LEI, Q.; YANG, B.; WANG, M.; YANG, Y.; ZHOU, D.; LI, Z. Effect of equal channel angular pressing on microstructure evolution and properties variations of a cucrzry alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 894, p. 162284, 2022.
- ZHANG, Z.; SUN, L.; TAO, N. Nanostructures and nanoprecipitates induce high strength and high electrical conductivity in a cuczr alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 48, p. 18–22, 2020.
- ZHAO, Y.; WEI, X. L.; ZHANG, Y.; WU, F. H.; HUO, D. H. Investigation on cutting force and temperature of cutting cu50zr50 metallic glass by molecular dynamics simulation. In: TRANS TECH PUBL. *Key Engineering Materials*. [S.l.], 2016. v. 667, p. 88–94.