

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

RICARDO SANSON NAMUR

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS METAL-METAL E LIGAS
METÁLICAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR DE PÓS ELEMENTARES

PONTA GROSSA

2020

RICARDO SANSON NAMUR

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS METAL-METAL E LIGAS
METÁLICAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR DE PÓS ELEMENTARES

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG-ECM), Área de Concentração de desenvolvimento e caracterização de materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

Co-orientador: Prof. Dr. Kahl Dick Zilnyk

PONTA GROSSA

2020

N174 Namur, Ricardo Sanson
Estudo da obtenção de compósitos metal-metal e ligas metálicas por extrusão em canal angular de pós elementares / Ricardo Sanson Namur. Ponta Grossa, 2020.

183 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho.

Coorientador: Prof. Dr. Kahl Dick Zilnyk.

1. Deformação plástica severa. 2. Extrusão em canal angular. 3. Compósitos de matriz metálica. 4. Compósitos metal-metal. 5. Metalurgia do pó. I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. Zilnyk, Kahl Dick. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 669.1

RICARDO SANSON NAMUR

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS METAL-METAL E LIGAS
METÁLICAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR DE PÓS ELEMENTARES

Tese apresentada para a obtenção do título de doutor na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de concentração: desenvolvimento e caracterização de materiais.

Ponta Grossa, 18 de novembro de 2020.



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profª. Drª. Danielle /Cristina Camilo Magalhães
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Prof. Dr. Alisson Kwiatkowski da Silva
Doutor em Engenharia de Materiais
Max Planck Institute for Iron Research



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho e Prof. Dr. Kahl Dick Zilnyk, pela orientação e ensinamentos transmitidos. Agradeço pela positividade transmitida em todos os momentos, me dando tranquilidade e segurança para a execução deste trabalho. Agradeço também, por acreditarem que a liderança se dá pelo exemplo, sempre estando presentes quando precisei.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao PPG-ECM, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os funcionários do DEMA e do PPG-ECM que me ajudaram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU) da UEPG e seu corpo técnico, que permitiram a utilização de seus equipamentos em diversas análises feitas neste trabalho.

Ao LNNano, pelo treinamento em microscopia eletrônica de transmissão. Agradeço em especial ao Jefferson Bettini pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Antonio Ramirez, por me receber e apoiar durante o período de doutorado sanduíche na Ohio State University.

Aos colegas do período de doutorado sanduíche: Guilherme Vituri, Eleine, Kamila, Guilherme Faria, Kaleb, Boeing, Bryan, Shutong, Sebastian, Daniel, Haitham, William, *and many others*.

Aos professores Marcio Ferreira Hupalo, Selauco Vurobi Junior, Denilson José Marcolino de Aguiar, Anderson Pukasiewicz e Heliety Barreto, pelas valiosas discussões durante a execução deste trabalho.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado quando precisei. Em especial, agradeço a minha mãe, Elizabeth Sanson, que muitas vezes deixou seus próprios sonhos de lado para que eu pudesse viver os meus.

À minha namorada, Julianna Keiko Gondo, e sua família. Agradeço por sempre estarem do meu lado, acreditando em mim e entendendo a minha escolha de vida,

com seus prós e contras. Agradeço ao Sr. Akira Gondo, “*in memorian*”, pelos exemplos dados.

Agradeço à Madona, Zidane e Ruivinho, por serem ótimas companhias e mostrarem que a felicidade está nas pequenas coisas.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Marcel, Milene, Maicon, Ana Krapp, Ana Terasawa, Letícia, Maxwell, Maurício, Joe, Arthur, Yasmim e Vanessa, por todo o apoio dado durante à execução deste trabalho. Em especial, agradeço a colega Lorena Moraes Feitosa, “*in memorian*”, pelo exemplo de perseverança.

À CAPES, pela concessão de bolsa de doutorado e concessão de bolsa de doutorado sanduíche no exterior.

A todos que contribuíram, de alguma forma, para a execução deste trabalho

“O problema do mundo de hoje é que as pessoas inteligentes estão cheias de dúvidas, e as pessoas idiotas estão cheias de certezas.”

(Autor desconhecido)

RESUMO

A deformação plástica severa de materiais metálicos foi desenvolvida com o intuito de obter microestruturas altamente refinadas, entretanto, diversos pesquisadores também observaram a eficácia deste método para uma eficaz consolidação de pós e a obtenção de compósitos de matriz metálica. Desta forma, neste trabalho estudou-se a Extrusão em Canal Angular (ECA) como método de obtenção de ligas metálicas e compósitos metal-metal a partir de misturas de pós metálicos elementares, consolidação destes pós e posterior tratamento térmico. Em um estudo inicial, uma mistura de pós de ferro, cromo, níquel e manganês, na proporção em massa de Fe-25Cr-20Ni-2Mn, foi consolidada em temperatura ambiente com 1 e 2 passes, utilizando uma matriz de ECA de $\Phi = 120^\circ$. Ambas as amostras foram também sujeitas a tratamento térmico a 1100°C por 1 hora. Análises por microscopia óptica e eletrônica mostraram densificação, a verde, de 97% após 1 passe e 98,4% após 2 passes. Tratamentos térmicos levaram a um aumento na densificação para aproximadamente 99% em ambas as amostras. A dureza Vickers dos diferentes elementos foi caracterizada, na qual observou-se um aumento substancial, especialmente no primeiro passe. Análises de composição química por MEV/EDS mostraram a interdifusão entre partículas após tratamento térmico, indicando a possibilidade de obter ligas por esta rota de processamento. Em um segundo estudo, investigou-se o efeito da temperatura na consolidação por ECA ($\Phi = 90^\circ$) de uma mistura de pós elementares de alumínio e cobre, na proporção de 1:1, em volume. Consolidações foram realizadas em temperatura ambiente com 1 e 4 passes (rota Bc) e em temperatura criogênica com 1 passe, submergindo a matriz de ECA em nitrogênio líquido. A análise das amostras mostrou que as amostras consolidadas em temperatura criogênica apresentaram maior densificação e dureza do que as amostras consolidadas em temperatura ambiente; sendo comparáveis às amostras submetidas a 4 passes em temperatura ambiente. Por meio de ensaios de tração em amostras de alumínio e cobre, comercialmente puros, utilizados como referência para comparação, observou-se um aumento simultâneo na resistência mecânica e na ductilidade destes materiais em temperatura criogênica. A análise dos resultados indica uma possível supressão parcial nos mecanismos de recuperação dinâmica durante a deformação em temperatura criogênica, permitindo uma maior deformação dos materiais nessa temperatura pela inibição de instabilidades plásticas. Análises de EBSD dos metais consolidados por ECA indicaram refino microestrutural e a obtenção de grãos entre $0,1\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ para alumínio e cobre, assim como uma evolução microestrutural no sentido de maiores frações de contornos de grão de alto ângulo em maiores deformações equivalentes. Após submetidas a tratamentos térmicos a 500°C por 15, 30, 45 e 60 minutos, as amostras de Al-Cu apresentaram uma microestrutura complexa de intermetálicos, na qual a fase Al_2Cu (θ) é formada inicialmente, seguida da fase Al_4Cu_9 (γ_1) e de uma camada intermediária de composição química variável ($\delta + \zeta_2 + \eta_2$). O aumento do tempo de tratamento térmico levou ao espessamento da camada de $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$ e à formação severa de microtrincas ao longo da microestrutura, pela contração volumétrica associada à formação de intermetálicos ricos em cobre.

Palavras chave: Deformação plástica severa, Extrusão em canal angular, Compósitos de matriz metálica, Compósitos metal-metal, Metalurgia do pó.

ABSTRACT

Severe plastic deformation of metals was initially developed for obtaining ultrafine grained microstructures; however, researchers have also been using these techniques for powder consolidation and the obtaining of metal-based composites. In this work, Equal Channel Angular Pressing (ECAP) was used as a technique for the consolidation of from blended elemental powders and posterior obtaining of alloys and metal-metal composites after heat treatment. In an initial work, blended elemental powders of iron, chromium, nickel and manganese (Fe-25Cr-20Ni-2Mn wt.%) were consolidated by ECAP in a $\Phi = 120^\circ$ die by using 1 and 2 passes by route A. Both samples were after subjected to heat treatment at 1100°C for one hour. Optical and electron microscope analysis have demonstrated green densification of 97% after one pass and 98.4% after two passes. Heat treatment led to densification of about 99% for both samples. Vickers hardness of all metals was measured and substantial improvement was observed, mostly in the first ECAP pass. Interdiffusion between adjacent particles was observed by SEM/EDX analysis of samples after heat treatment, indicating the potentiality of these routes for alloying. In a second study, the effect of temperature was investigated on the consolidation of blended elemental powders of aluminum and copper. A $\Phi = 90^\circ$ die was used and consolidation were performed at room (1 and 4 passes by route Bc) and cryogenic temperature (1 pass). For cryogenic consolidation, the die was submerged in liquid nitrogen. The characterization of the samples revealed that cryogenic consolidation led to the formation of denser and harder microstructures, that were comparable to the one obtained after four passes at room temperature. Reference samples of commercially pure aluminum and copper were subjected to tensile tests at room and cryogenic temperatures, where a simultaneous increase in strength and ductility were observed at cryogenic temperature. Such results indicate that a partial suppression of the dynamic recovery mechanisms, at cryogenic temperature, may have allowed higher plastic deformation by the inhibition of plastic instabilities. EBSD analysis of ECAPed samples have revealed a microstructure of submicrometric grains ($0,1\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$) for both metals, as well as the development of a higher fraction of high angle grain boundaries for higher equivalent strains. After heat treated at $500\ ^\circ\text{C}$ for 15, 30, 45 and 60 minutes, the Al-Cu samples have presented a microstructure of intermetallics and partially dissolved Al and Cu particles. Initially, the Al_2Cu (θ) phase was formed, followed by Al_4Cu_9 (γ_1) phase and an intermediate area with variable chemical composition ($\delta + \zeta_2 + \eta_2$). Longer heat treatments have led to the thickening of the $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$ layer and the formation of microcracks along the microstructure, due to volumetric shrinking associated to the formation of Cu-rich intermetallics.

Key-words: Severe plastic deformation, Equal channel angular pressing, Metal matrix composites, Metal-metal composites, Powder metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva idealizada para os quatro estágios do encruamento.	26
Figura 2: Representação esquemática do processo de ECA em matrizes distintas. Em (a) uma matriz com ângulo interno (Φ) > 90° e ângulo externo (Ψ) de 0°; em (b) uma matriz com ângulo interno (Φ) > 90° e ângulo externo (Ψ) > 0°	30
Figura 3: Representação do plano de cisalhamento no interior da matriz de ECA. O corpo em 1 é deformado por cisalhamento e adquire a forma 2.	30
Figura 4: Variação da deformação equivalente de uma amostra em diferentes ângulos Φ e Ψ de canal para N=1.	31
Figura 5: Rotas A, Ba, Bc e C de rotação dos corpos metálicos entre os passes em uma matriz de ECA.	33
Figura 6: Área da amostra que perde contato com as paredes da matriz, conhecida como “zona morta” (indicada pela seta).....	36
Figura 7: Tendência de aumento de temperatura pelo aquecimento adiabático em ECA de materiais com diferentes limites de resistência à tração.	40
Figura 8: Liga de magnésio compactada pelo processo de ECA sem contrapressão (a) e com contrapressão (b). Em (a) é possível observar o comportamento de fratura característico de materiais processados por ECA sem contrapressão.....	42
Figura 9: Fração medida de CGAA e CGBA após o processamento de ferro ARMCO por ECA com múltiplos passes.	44
Figura 10: Fração relativa de contornos de alto ângulo e contornos de macla em função do teor de alumínio em ligas Al-Cu processadas por HPT.	48
Figura 11: Representação esquemática do processo de consolidação de pós metálicos por ECA.....	49
Figura 12: Representação esquemática comparativa da consolidação de partículas de pós metálicos por sinterização convencional e por deformação plástica severa. O contorno preto das partículas representa o óxido superficial inerente.	50

Figura 13: Curvas tensão x deformação para uma taxa de deformação de $1.s^{-1}$ após três passes com rotação de 0° , 90° e 180° (Rotas A, Bc e C, respectivamente) a $500^\circ C$ ($773 K$).....	53
Figura 14: Reta obtida para a relação $\log \sigma$ x $\log \epsilon$ em deformações de 10%, 20% e 40% para o material processado pela rota Bc.	53
Figura 15: Partículas amorfas (A), cristalinas (C) e com precipitados nanométricos de cristais de alumínio (NC). É possível observar as partículas A sendo deformadas plasticamente enquanto as partículas C e NC mantêm-se quase esféricas.	57
Figura 16: Partícula amorfa com nanocristais de alumínio CFC, apresentando uma camada superficial cristalina e um invólucro amorfo. A seta branca indica uma região de fratura do invólucro amorfo.	58
Figura 17: Representação esquemática do comportamento de deformação plástica e de deslizamento das partículas durante a aplicação de uma tensão cisalhante em ECA.	62
Figura 18: Estrutura hierárquica de difusividade em um material processado por ECA	65
Figura 19: Matriz convencional e matriz com barra deslizante.	70
Figura 20: Imagens de MEV, no modo de elétrons secundários, para os pós de (A) ferro, (B) cromo, (C) níquel e (D) manganês.	72
Figura 21: Comportamento de tensão-deslocamento observado para o primeiro e segundo passe no processamento da mistura de Fe-18Cr-8Ni.	73
Figura 22: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A1 antes do tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.	74
Figura 23: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A2 antes do tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.	74
Figura 24: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A1 após o tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.	75
Figura 25: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A2 após o tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.	75
Figura 26: Dureza Vickers para os pós iniciais e para os materiais após ECA e após tratamento térmico.	78

Figura 27:MEV/EDS da amostra A1 antes (acima) e após (abaixo) tratamento térmico, com seus respectivos mapeamentos qualitativos de elementos químicos.....	80
Figura 28: MEV/EDS da amostra A2 antes (acima) e após (abaixo) tratamento térmico, com seus respectivos mapeamentos qualitativos de elementos químicos.....	81
Figura 29: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A1 antes do tratamento térmico.....	82
Figura 30:MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A2 antes do tratamento térmico.....	83
Figura 31: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A1, após tratamento térmico.....	84
Figura 32: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A2, após tratamento térmico.....	84
Figura 33: Perfil de composição, simulado, para uma interface Fe-Ni sujeita a tratamento térmico a 1200 °C. Tempo em segundos.....	87
Figura 34: Perfil de composição, simulado, para uma interface Fe-Cr sujeita a tratamento térmico a 1200 °C. Tempo em segundos.....	88
Figura 35: Perfil simulado de espessura da região austenítica, ao longo do tempo, para um par de difusão Fe-Cr a 1200 °C.....	89
Figura 36: Calibração do cilindro pneumático realizada com o auxílio de máquina universal de ensaios.....	93
Figura 37:Montagem do sistema de ECA com a utilização de um cilindro pneumático para a aplicação de contrapressão e caixa isolante para a submersão da matriz em nitrogênio líquido.....	93
Figura 38: Formato e dimensão das amostras utilizadas para os ensaios de tração. Medidas apresentadas estão em milímetros.	96
Figura 39: Aparato utilizado para a realização de ensaios de tração em temperatura criogênica.....	96
Figura 40: Imagens de MEV para os pós de (A) alumínio e (B) cobre.....	97
Figura 41: Imagens de microscopia óptica obtidas para a secção longitudinal das amostras RT1, RT4, CT1 e topo da amostra PU.	98

Figura 42: Diagrama tensão-deformação de engenharia para o alumínio c.p. em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT)	101
Figura 43: Diagrama tensão-deformação de engenharia para o cobre c.p. em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT)	101
Figura 44: Curvas de tensão-deformação verdadeiras para o alumínio e cobre em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT).	102
Figura 45: Exemplo de procedimento para o cálculo do critério de Considère, onde o diagrama tensão deformação e a sua primeira derivada são plotados simultaneamente. O intercepto entre as curvas caracteriza o início da instabilidade plástica do material.	104
Figura 46: Fractografias obtidas por MEV para as amostras de alumínio e cobre ensaiadas em RT e CT.....	105
Figura 47: Dureza Vickers (HV) para os pós iniciais e para os respectivos elementos após consolidação por ECA e compactação uniaxial.	106
Figura 48: Mapeamento qualitativo de composição química obtido por MEV/EDS para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU.	111
Figura 49: MEV/EDS de linha das interfaces entre partículas nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU.....	112
Figura 50: Difratogramas obtidos para os pós iniciais de alumínio e cobre. Os planos de difração são indicados ao lado dos picos.	113
Figura 51: Difratogramas obtidos para as amostras processadas por ECA.....	114
Figura 52: Variação de dureza e microdeformação média, em relação ao pó inicial, para o alumínio nas amostras processadas por ECA.	115
Figura 53: Variação de dureza e microdeformação média, em relação ao pó inicial, para o cobre nas amostras processadas por ECA.....	116
Figura 54: Mapas de orientação por IPF para o cobre no pó inicial.....	117
Figura 55: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra RT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.....	117
Figura 56: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra RT4.	118
Figura 57: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra CT1.	118
Figura 58: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra PU.	119
Figura 59: Elipticidade dos grãos nas diferentes amostras e sua fração em área. .	120

Figura 60: Distribuição de tamanho de grão para o cobre no pó inicial.	121
Figura 61: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra RT1.....	121
Figura 62: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra RT4.....	122
Figura 63: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra CT1.....	122
Figura 64: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra PU.	123
Figura 65: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre no pó inicial. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	124
Figura 66: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra RT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.	124
Figura 67: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra RT4. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.	125
Figura 68: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra CT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.	125
Figura 69: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra PU. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	126
Figura 70: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre no pó inicial.	128
Figura 71: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra RT1.....	128
Figura 72: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra RT4.....	129
Figura 73: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra CT1.....	129
Figura 74: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra PU.....	130
Figura 75: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra RT1.	130
Figura 76: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra RT4.	131
Figura 77: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra CT1.	131
Figura 78: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra PU... ..	132
Figura 79: Mapas de orientação por IPF para o alumínio no pó inicial.	134
Figura 80: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra RT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.....	134

Figura 81: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra RT4.....	135
Figura 82: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra CT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.....	135
Figura 83: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra PU.	136
Figura 84: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio no pó inicial.....	137
Figura 85: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra RT1.	137
Figura 86: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra RT4.	138
Figura 87: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra CT1.	138
Figura 88: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra PU.....	139
Figura 89: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio no pó inicial. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	140
Figura 90: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra RT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	140
Figura 91: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra RT4. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	141
Figura 92: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra CT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.....	141
Figura 93: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra PU. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.	142
Figura 94: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio no pó inicial.	143
Figura 95: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra RT1.	144
Figura 96: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra RT4.	144
Figura 97: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra CT1.	145
Figura 98: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra PU.	145
Figura 99: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra RT1.	146

Figura 100: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra RT4	146
Figura 101: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra CT1	147
Figura 102: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra PU	147
Figura 103: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra RT1 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.....	152
Figura 104: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra RT4 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.....	153
Figura 105: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra CT1 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.....	154
Figura 106: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra PU após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.	155
Figura 107: Diagrama de equilíbrio para o sistema Al-Cu, indicando as regiões monofásicas estáveis na faixa de temperatura analisada.....	156
Figura 108: Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Al-Cu.	157
Figura 109: Exemplo da metodologia utilizada para medidas de EDS pontuais realizadas para a identificação quantitativa da composição química ao longo das diferentes áreas observadas na microestrutura das amostras após tratamento térmico. A imagem usada como exemplo refere-se a amostra RT1-30.	158
Figura 110: Evolução das microtrincas com o tempo de tratamento térmico na amostra CT1.	160
Figura 111: EDS de linha da amostra RT1-30. É possível observar o padrão de detecção do alumínio e do cobre nas diferentes regiões observadas por MEV.	161
Figura 112: Comportamento geral de contraste para as amostras, observado pelo software ImageJ. As possíveis fases presentes nas diferentes faixas são indicadas pelas setas.	163
Figura 113: Fração volumétrica calculada de alumínio α para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.	165

Figura 114: Fração volumétrica calculada de cobre α para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.	165
Figura 115: Fração volumétrica calculada de fase θ para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.	166
Figura 116: Fração volumétrica calculada das fases $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$ para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico. .	166
Figura 117: Representação esquemática da formação de uma microestrutura de intermetálicos durante o tratamento térmico de uma interface entre alumínio e cobre em uma temperatura de 500 °C.	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito de variáveis de processamento e da estrutura de partículas na deformação plástica ou escorregamento entre partículas durante um processo de consolidação por deformação plástica severa.	62
Tabela 2: Fração volumétrica de porosidades calculada para as amostras antes e após tratamento térmico.	76
Tabela 3: Dureza Vickers para os pós iniciais e para os materiais após ECA e após tratamento térmico.	77
Tabela 4: Fração volumétrica de porosidades calculada para as diferentes amostras de Al-Cu.	98
Tabela 5: Comparação dos resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente e criogênica para as amostras de alumínio c.p. e cobre c.p.. Dados retirados das curvas de tensão-deformação reais e de engenharia.	100
Tabela 6: Dureza Vickers (HV) para os pós iniciais e para os respectivos elementos após consolidação por ECA e compactação uniaxial.	107
Tabela 7: Limite de escoamento e limite de resistência à tração calculados para os materiais processados por ECA.	109
Tabela 8: Fração de contornos de grão em função de seu comprimento para o pó inicial de cobre, e nas amostras PU, RT1, RT4 e CT1.....	126
Tabela 9: Fração de contornos de grão em função de seu comprimento para o pó inicial de alumínio, e nas amostras PU, RT1, RT4 e CT1	142
Tabela 10: Composição química medida para Al e Cu nos pontos A, B, C, D, E e F da Figura 118.	159
Tabela 11: Frações volumétricas calculadas para as diferentes regiões após tratamento térmico.	164
Tabela 12: Entalpias de formação dos intermetálicos estáveis no sistema Al-Cu a 500 °C.	167
Tabela 13: Coeficientes de difusão médios calculados para as espécies durante a formação das diferentes regiões de intermetálicos.....	169

LISTA DE ABREVIATURAS

CCC – Cúbica de corpo centrado (Estrutura)

CFC – Cúbica de face centrada (Estrutura)

c.p. – Comercialmente puro

CGAA - Contorno de grão de alto ângulo

CGBA - Contorno de grão de baixo ângulo

DGN – Discordâncias geométricamente necessárias

DPS – Deformação plástica severa

DRX – Difração de raios X

DSC – *Differential scanning calorimetry* – Calorimetria diferencial exploratória

E – Módulo de elasticidade

EBSD – *Electron backscatter diffraction*

ECA – Extrusão em canal angular

EDE – Energia de defeito de empilhamento

EDS – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

gf – Grama força

GOS – *Grain Orientation Spread* – Desorientação interna de grão

GPa – Giga Pascal (10^9 Pa)

HC – Hexagonal compacta (Estrutura)

HV – Dureza Vickers

IPF – *Inverse Pole Figure* – Figura de pólo inversa

LRT – Limite de resistência à tração

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

mm – Milímetro (10^{-2} m)

MPa – Mega Pascal (10^6 Pa)

μm = Micrômetro (10^{-6} m)

nm = Nanômetro (10^{-9} m)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Deformação equivalente em ECA.....	29
Equação 2: Cálculo do coeficiente de difusão para uma espécie em um sistema sob pressão.....	66
Equação 3: Cálculo da microdeformação pelo método da aproximação de Stokes-Wilson.....	114
Equação 4: Cálculo da elipticidade de grãos.....	119
Equação 5: Cálculo do coeficiente de difusão.....	169

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	Deformação Plástica e Encruamento.....	25
2.2	Deformação Plástica Severa (DPS).....	28
2.3	Extrusão em Canal Angular (ECA)	28
2.3.1	Rotas de extrusão	32
2.3.2	Ângulo de canal (Φ).....	33
2.3.3	Ângulo de curvatura (Ψ)	35
2.3.4	Velocidade de extrusão	36
2.3.5	Temperatura de extrusão	37
2.3.6	Aquecimento durante a extrusão	39
2.3.7	Contrapressão	41
2.4	Evolução Microestrutural de Materiais Processados por ECA	43
2.5	Consolidação de Pós por ECA	48
2.6	A Difusão em Materiais Processados por DPS	63
3	CONSOLIDAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE FERRO, CROMO, NÍQUEL E MANGANÊS	68
3.1	Objetivos	68
3.2	Materiais e Métodos	68
3.3	Resultados e Discussão	70
3.4	Conclusões.....	89
3.5	Publicações Resultantes Deste Trabalho	90
4	CONSOLIDAÇÃO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE ALUMÍNIO E COBRE POR ECA, EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA.....	91

4.1	Objetivos	91
4.2	Materiais e Métodos	91
4.3	Resultados e Discussões	95
4.4	Conclusões.....	148
5	TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE ALUMÍNIO E COBRE CONSOLIDADOS POR ECA, EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA.....	150
5.1	Objetivos	150
5.3	Resultados e Discussões	151
5.4	Conclusões	170
	REFERÊNCIAS.....	172

1 INTRODUÇÃO

A deformação plástica severa (DPS) de materiais metálicos é conhecida como um conjunto de técnicas amplamente utilizadas para o refino microestrutural e melhoria de propriedades mecânicas sem apreciável modificação na seção transversal do material (1). Contudo, o conceito e as aplicações da DPS advieram de pesquisas realizadas por Bridgman entre os anos de 1930 e 1950, que procuravam simular transformações de fase em ambientes como o manto terrestre, na qual altíssimas pressões, temperatura e cisalhamento eram presentes (2). Bridgman desenvolveu um aparato muito eficiente para simular processos físicos e geológicos, na qual uma amostra era comprimida e rotacionada entre duas bigornas. O processo desenvolvido pelo pesquisador é conhecido hoje como torção sob alta pressão - HPT (do inglês *high pressure torsion*). A partir deste processo e suas variações, Bridgman reportou pela primeira vez o refino de grão de metais em níveis nanométricos (3) e teorizou a obtenção de diamantes sintéticos, o que lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1946 (4).

Embora muito relevante cientificamente, o aparato desenvolvido por Bridgman provou-se inviável para utilização em peças grandes, devido as cargas extremas necessárias para a sua aplicação. A DPS de metais puros e suas ligas por extrusão em canal angular (ECA), por outro lado, emergiu como um dos mais promissores métodos para a obtenção de microestruturas com grãos ultrafinos. O diferencial do processo de ECA está no fato de que grandes deformações podem ser aplicadas em uma única etapa de processamento, no material como um todo, permitindo uma rápida evolução microestrutural e excepcional refino de grão (1,5). Além disso, a ECA é o único processo de DPS que se mostrou viável industrialmente, com a primeira patente de tarugos extrudados sendo licenciada em 1998 (6) e a primeira comercialização sendo efetuada no ano de 2000 (2). Em 2020, foi reportado que, após estudos em menor escala (7), um sistema para a ECA de tarugos de aproximadamente 100 kg de ligas de alumínio (610mm x 610mm x 100mm) foi implementado com sucesso, permitindo a realização de um passe em aproximadamente 5 minutos (2)

Embora seja comumente associada ao processamento de materiais sólidos, a extrusão em canal angular pode ser utilizada para o processamento de pós metálicos. Nesse caso, o processo é realizado para a consolidação de um pó, ou uma mistura

de pós, cujo mecanismo de densificação difere daqueles baseados em sinterização. Enquanto materiais sinterizados densificam-se por meio de difusão em alta temperatura, materiais consolidados por extrusão em canal angular densificam-se quase que instantaneamente pela deformação plástica das partículas metálicas, mesmo em temperatura ambiente ou abaixo dela (8). A consolidação de diversos pós elementares e diversos pós de ligas foram discutidos na literatura, contudo, a consolidação de misturas de pós dissimilares para a obtenção de ligas, compósitos de matriz metálica ou metal-metal, ainda é um campo pouco explorado. De forma geral, compósitos baseados em metais possuem vantagens em relação à compósitos de matriz polimérica, no que diz respeito à estabilidade em temperaturas elevadas, resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, e resistência à abrasão (9).

Estudos acerca da deformação de materiais metálicos em temperatura criogênica (~ 77 K) foram desenvolvidos com o intuito de compreender os mecanismos envolvidos na evolução microestrutural dos materiais a esta temperatura. Diversos estudos reportaram aumentos resistência e/ou ductilidade em diversos metais, tornando esta rota de processamento atrativa para a otimização de propriedades mecânicas. Neste contexto, a DPS de materiais metálicos em temperatura criogênica também foi investigada para diversos metais e ligas, no qual observou-se um grande potencial de refino microestrutural (10–17). Desta forma, a utilização de DPS em temperatura criogênica para a consolidação de pós mostra-se como um ramo promissor de pesquisa.

Assim, esta pesquisa teve como objetivo analisar a potencialidade da aplicação da técnica de ECA para a obtenção de ligas metálicas e compósitos por meio da consolidação de pós em temperatura ambiente e criogênica, seguida ou não de tratamentos térmicos. As amostras obtidas foram caracterizadas quanto à sua densificação, microestrutura, composição química e propriedades mecânicas.

Organização da tese

Visto a motivação deste trabalho, tem-se nos capítulos seguintes:

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica desta tese. Procurou-se abordar o estado da arte da deformação plástica severa, em especial a extrusão em

canal angular, assim como artigos clássicos para a compreensão dos parâmetros de processamento e suas implicações em evolução microestrutural e propriedades.

No capítulo 3, será tratado do primeiro estudo desenvolvido durante o doutorado: a consolidação e tratamento térmico de uma mistura de pós elementares de ferro, cromo, níquel e manganês, na proporção de um aço AISI 310, visando a obtenção de uma liga metálica.

No capítulo 4, a consolidação de uma mistura de pós de alumínio e cobre, em temperatura ambiente e criogênica, para a obtenção de um compósito metal-metal, foi estudada

No capítulo 5, realizou-se o tratamento térmico das amostras obtidas no capítulo 4, visando analisar o comportamento de interdifusão nas interfaces alumínio-cobre e identificar uma possível influência do processo sobre esse comportamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Deformação Plástica e Encruamento

Quando solicitados mecanicamente, a grande maioria dos materiais metálicos apresenta, nesta ordem: deformação elástica, deformação plástica e fratura. Em temperatura ambiente, o deslizamento de planos associado à movimentação de discordâncias é o principal mecanismo de deformação ativo. A multiplicação e migração destas discordâncias são os mecanismos mais comuns observados para o encruamento de materiais metálicos. De forma geral, o aumento da resistência ocorre pela redução da mobilidade das discordâncias presentes na microestrutura devido à interação destas com outras discordâncias, com outras imperfeições cristalinas ou com os campos de tensão destes defeitos. Sendo assim, requer-se uma maior sollicitação mecânica para a movimentação das mesmas (18).

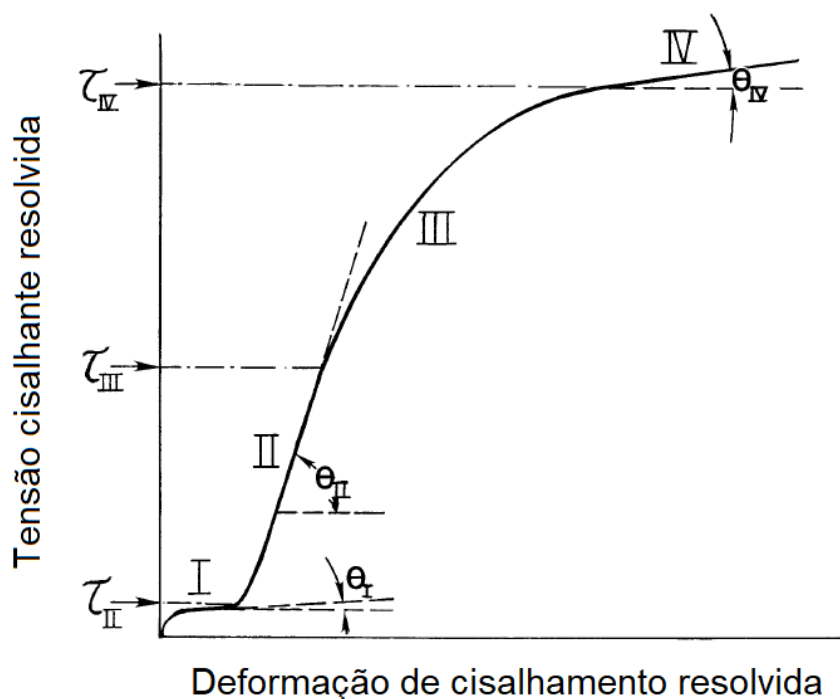
Embora o fenômeno do encruamento seja conhecido e amplamente utilizado com a finalidade de aumentar a resistência mecânica de materiais, diversas teorias já foram propostas para explicar este fenômeno, no qual cada uma delas parte de diferentes suposições (19). Dentre estas teorias, a mais aceita delas é a teoria das estruturas de discordâncias de baixa energia (LEDS – do inglês *low energy dislocation structures*), proposta por Kuhlmann-Wilsdorf (20). Nesta teoria, assume-se que as discordâncias se acumulam em materiais deformados por meio do aprisionamento mútuo em configurações de baixa energia, respeitando a segunda lei da termodinâmica, por meio do equilíbrio de forças, respeitando a terceira lei de Newton (19).

Durante o encruamento de um material, quatro estágios (idealizados) tendem a acontecer, no qual cada um deles é associado a um tipo de estrutura de discordâncias. Contudo, os quatro estágios nunca são observados durante o encruamento de um material. Na Figura 1 está representada a curva teórica de tensão cisalhante resolvida x deformação de cisalhamento resolvida na qual os 4 estágios do encruamento são representados.

De acordo com a teoria de LEDS, o estágio 1 da curva é caracterizado por discordâncias primárias do tipo cunha com apenas um vetor de Burgers, deslizando um único plano. Desta forma, um grande número de discordâncias do tipo cunha de

sinais opostos podem aprisionar umas as outras criando “paredes de dipolos”. Baixas taxas de encruamento são observadas neste estágio. Na prática, esse estágio não é observado em policristais, uma vez que sempre existirão grãos orientados favoravelmente ao deslizamento em diversos planos logo no início da deformação(19,20). Adicionalmente, os grãos de policristais não podem ser deformados de forma independente, isto é, uma vez que estes devem manter-se em contato durante a deformação, a deformação de um grão deve ser acomodada pelos grãos vizinhos. O princípio da compatibilização das deformações entre grãos adjacentes foi estudada originalmente por Von Mises (21), que demonstrou que para a deformação homogênea (cooperativa) de agregados policristalinos, pelo menos cinco sistemas de deslizamento independentes ativos são necessários.

Figura 1: Curva idealizada para os quatro estágios do encruamento.



Fonte: Adaptado de Kuhlmann-Wilsdorf (19)

O estágio 2 da curva, por sua vez, começa quando o estado de tensão no material é elevado o suficiente para que sistemas de deslizamento secundários sejam ativados. Neste estágio, a interação entre defeitos é tal que as discordâncias podem formar emaranhados de discordâncias, com um aumento significativo da taxa de encruamento. Os emaranhados de discordâncias podem formar estruturas que são

caracterizadas como células de discordâncias, sendo estas mais comuns em materiais de alta energia de defeito de empilhamento (EDE) (19,20). A EDE pode ser definida como o defeito cristalográfico planar criado entre duas discordâncias parciais após a sua dissociação em metais CFC e HC. No caso de metais CCC, o conceito de EDE não se aplica da mesma forma, embora comumente trate-se os como materiais de alta EDE (22).

Com o avanço da deformação, a curva obtém um formato parabólico no estágio 3, no qual há uma queda na taxa de encruamento. Esse comportamento se deve aos fenômenos de recuperação dinâmica associados aos movimentos de *cross-slip* (deslizamento com desvio) e escalagem de discordâncias. Nesta etapa, as células de discordâncias possuem uma tendência termodinâmica a reduzirem seu diâmetro e a desorientação entre si (19,20).

Finalmente, no estágio 4, a taxa de encruamento cai abruptamente pelo aumento da taxa de aniquilação em relação a taxa de geração de discordâncias. As células de discordância assumem um formato associado à deformação imposta. Este comportamento é especialmente observado para materiais de elevada EDE e em deformações verdadeiras ≥ 4 (19,20).

Embora siga padrões conhecidos, a evolução microestrutural de materiais deformados varia de acordo com diversos parâmetros, sendo estes intrínsecos (como a estrutura cristalina, composição e EDE) ou extrínsecos (como temperatura, taxa de deformação, modo de aplicação da tensão). Desta forma, o controle destes parâmetros mostra-se uma forma eficiente de controlar as modificações microestruturais impostas durante a deformação (19,20)

Nos métodos convencionais de deformação plástica, como laminação, trefilação e estampagem, por exemplo, a deformação aplicada ao material é limitada pela redução das dimensões (1,5). A obtenção de microestruturas refinadas é possível por esses processos, contudo, a evolução microestrutural é lenta e limitada (23). Visando a manutenção das dimensões de uma amostra durante a aplicação de uma grande quantidade de deformação em sua estrutura, e também a obtenção de microestruturas refinadas, os métodos de deformação plástica severa (DPS) foram desenvolvidos (23,24).

2.2 Deformação Plástica Severa (DPS)

O processo de deformação plástica severa pode ser definido como aquele em que níveis muito altos de deformação plástica são obtidos no material metálico como um todo, sem uma variação considerável nas dimensões do sólido (1). Processos de DPS são utilizados com a intenção de obter microestruturas altamente refinadas, ou seja, grãos de tamanho submicrométrico, com contornos de alto ângulo, possibilitando aumento de resistência mecânica, tenacidade à fratura e favorecendo o fenômeno da superplasticidade em temperaturas moderadas e taxas de deformação elevadas (1,24). Diversos processos de DPS foram desenvolvidos, dentre eles a laminação acumulativa (*accumulative roll bonding – ARB*) (25), a torção sob alta pressão (*high pressure torsion – HPT*) (26,27) e a extrusão em canal angular (ECA, como será tratada neste trabalho, ou do inglês *equal channel angular pressing – ECAP*) (28–30) apresentam maior relevância tecnológica.

O processo de DPS por laminação acumulativa consiste no empilhamento de tiras de um material e a laminação destas, levando à junção metalúrgica destes materiais. O material obtido é então dividido em partes iguais, que são empilhadas e sujeitas novamente ao processo de laminação. O processo pode ser repetido pelo número de vezes desejado, mantendo-se a temperatura suficientemente elevada para que o material apresente relativa ductilidade e capacidade de adesão metalúrgica, porém, abaixo da temperatura de recristalização, pois esta impediria o efeito acumulativo da laminação (25). Por sua vez, o processo de torção sob alta pressão é baseado na aplicação de alta deformação na forma de torção sob altas tensões de caráter hidrostático. Neste processo, o aparato utilizado para a conformação consiste em duas bigornas que podem rotacionar uma em relação a outra e uma amostra que é comprimida e passa pelo o processo de torção entre ambas (26,27). No contexto deste trabalho, o processo de extrusão em canal angular (ECA) será tratado com maior detalhamento.

2.3 Extrusão em Canal Angular (ECA)

A ECA foi desenvolvida, inicialmente, por Segal e colaboradores nas décadas de 70 e 80 em Minsk, na antiga União Soviética (31). A partir dos anos 90, um maior

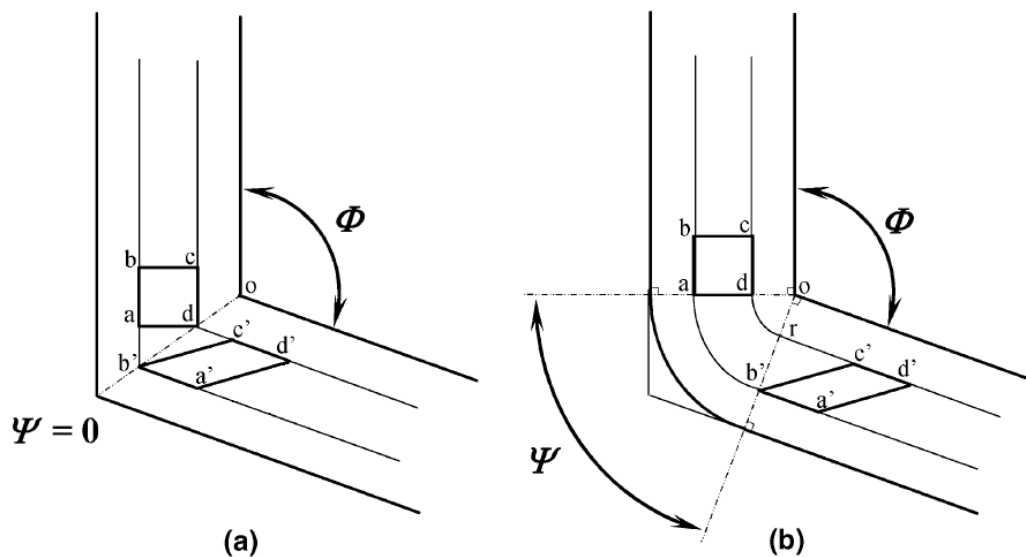
número de trabalhos foi publicado evidenciando as potencialidades da técnica de ECA para a obtenção de uma estrutura de grãos submicrométricos (23,29,32). Após diversos anos, a ECA deixou de ser apenas uma curiosidade de laboratório e tornou-se uma tecnologia de aplicação industrial real, como Segal reitera no título e ao longo de um trabalho recentemente publicado (2).

A DPS no processo de ECA é obtida por meio da compressão de um pequeno tarugo por uma matriz onde dois canais de secção transversal idêntica interceptam-se com um ângulo entre eles. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática do processo de ECA, em duas matrizes distintas; em (a) uma matriz com ângulo interno (Φ) $> 90^\circ$ e ângulo externo (Ψ) de 0° ; em (b) uma matriz com ângulo interno (Φ) $> 90^\circ$ e ângulo externo (Ψ) $> 0^\circ$. Ao ser pressionada ao longo do canal, a amostra é solicitada mecanicamente por tensões cisalhantes ao atravessar o plano de encontro entre os canais da matriz, como mostra a Figura 2. Para fins didáticos, os ângulos apresentados na Figura 3 são de $\Phi=90^\circ$ e $\Psi=0^\circ$. Em comparação com outras técnicas de DPS, a ECA possui a vantagem de aplicar esta deformação cisalhante de forma homogênea ao longo do material, diminuindo a heterogeneidade microestrutural deste após a deformação (1,2).

De acordo com Iwahashi e colaboradores, em seu artigo publicado em 1996 (33), a deformação acumulada nesse processo após N ciclos de deformação pode ser calculada por meio da Equação 1, cujas variáveis são os ângulos Φ e Ψ . A equação 1 considera um corpo completamente lubrificado e desconsidera, portanto, qualquer efeito de atrito.

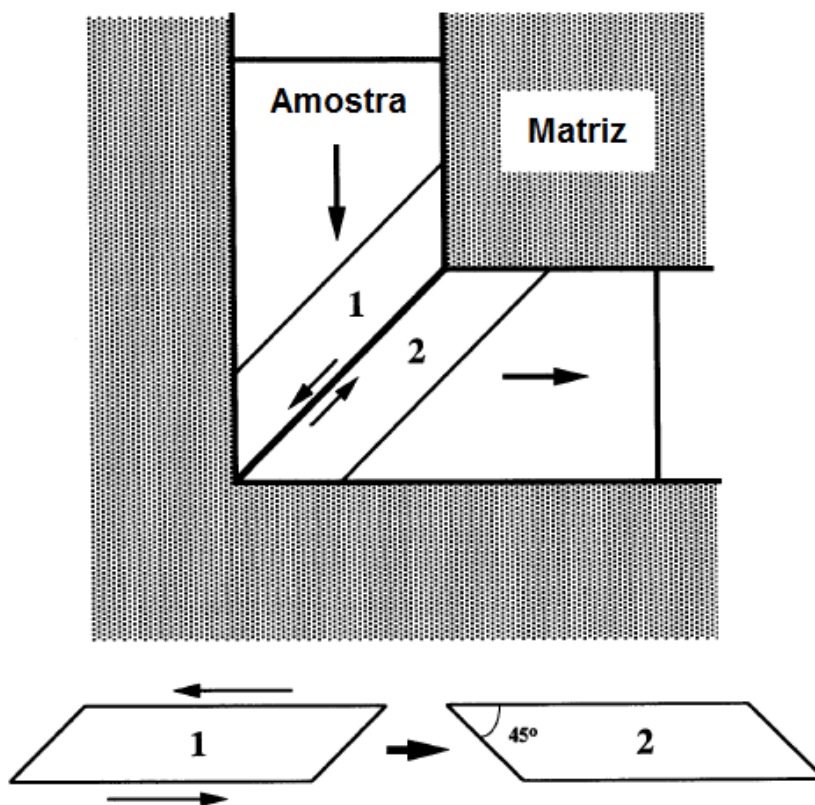
$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \cdot \left[2 \cdot \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (1)$$

Figura 2: Representação esquemática do processo de ECA em matrizes distintas. Em (a) uma matriz com ângulo interno (Φ) $> 90^\circ$ e ângulo externo (Ψ) de 0° ; em (b) uma matriz com ângulo interno (Φ) $> 90^\circ$ e ângulo externo (Ψ) $> 0^\circ$.



Fonte: Adaptado de Valiev e Langdon. (1)

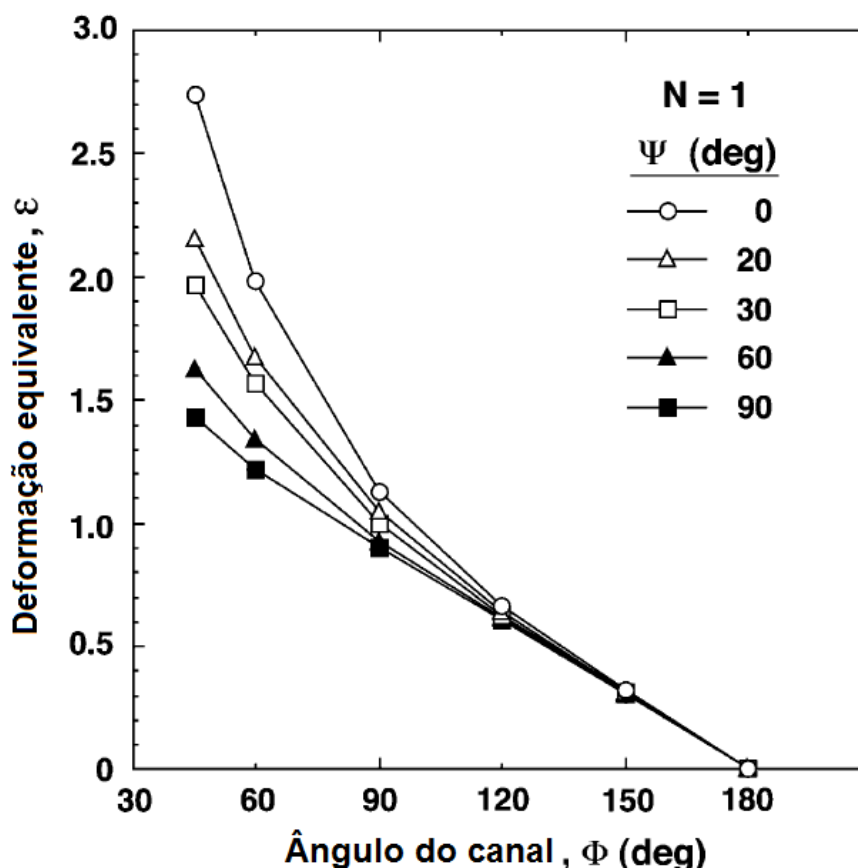
Figura 3: Representação do plano de cisalhamento no interior da matriz de ECA. O corpo em 1 é deformado por cisalhamento e adquire a forma 2.



Fonte: Adaptado de Valiev e Langdon. (1)

A Figura 4 representa graficamente a Equação 1 para valores de $N = 1$ e diferentes ângulos Φ e Ψ .

Figura 4: Variação da deformação equivalente de uma amostra em diferentes ângulos Φ e Ψ de canal para $N=1$.



Fonte: Adaptado de Furuno. (34)

Observa-se na Figura 4 que diferentes ângulos Ψ tem maior influência na deformação equivalente apenas para ângulos de canal (Φ) menores do que 90° . Além disso, maiores deformações equivalentes podem ser obtidas quanto menores forem os ângulos Φ e Ψ . Em matrizes mais comuns, com ângulos Φ da ordem de 90° a 120° , a deformação equivalente obtida é principalmente dependente do ângulo Φ e não do arco de curvatura Ψ .

Embora não tenha sido citado por Kulhmann-Wilsdorf em seus trabalhos, um estágio 5 da curva de encruamento apresentada anteriormente foi observado. Este novo estágio está associado às deformações extremas que podem ser aplicadas por DPS, especialmente ECA. Nesta etapa, a desorientação entre células de discordância

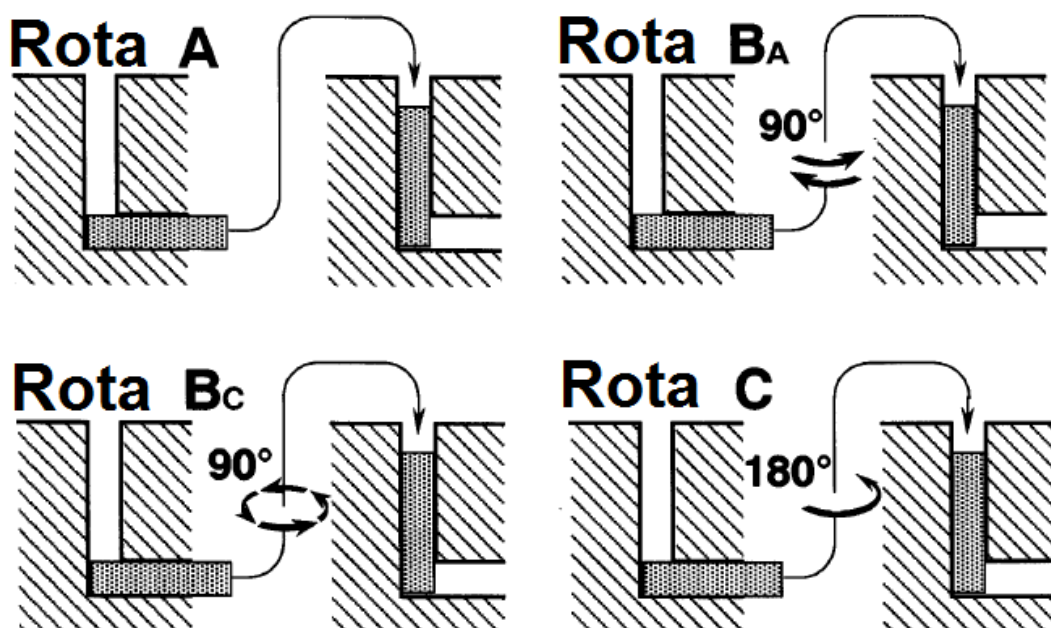
aumenta até a formação de um novo reticulado composto de grãos equiaxiais delimitados por contornos de grão de alto ângulo (1).

2.3.1 Rotas de extrusão

Assim como o número de ciclos de deformação, que na ECA corresponde ao número de passes consecutivos pela matriz, é praticamente ilimitado, pode-se também girar a amostra entre passes consecutivos pela matriz. Como observado por Segal pela primeira vez (30) e estudado com maior profundidade por Furukawa e colaboradores (35), por meio de diferentes rotas de passes, diferentes planos receberão tensões cisalhantes e, assim, diferentes evoluções microestruturais podem ser conseguidas a cada passe pela matriz. Embora seja possível girar a amostra metálica de diversas formas entre os passes, na prática, quatro rotas são mais utilizadas, pois observações experimentais evidenciaram que rotações mais complexas do corpo metálico não levam a melhores substanciais das propriedades do corpo extrudado (36). As quatro principais rotas utilizadas na ECA são apresentadas na Figura 5. Pode-se observar que na rota A, nenhuma rotação é imposta à amostra, ou seja, ela é inserida na mesma posição em todos os passes. Nas rotas Ba e Bc, por sua vez, a amostra é girada sempre em 90° entre os passes, alternadamente na rota Ba e constantemente na mesma direção na rota Bc. Na rota C, a amostra é girada em 180° entre os passes. Diversos trabalhos na literatura (37–39) concluíram por meio de observações experimentais que a rota Bc foi mais eficaz para a obtenção de uma estrutura de grãos ultrafinos, equiaxiais e com contornos de alto ângulo em matrizes de $\Phi=90^\circ$ em alumínio de alta pureza e titânio. Aparentemente a rota Bc, em matrizes com $\Phi=90^\circ$, proporciona tensões cisalhantes em uma maior variedade de planos ao longo dos eixos X, Y e Z da amostra, além de recuperar a distorção introduzida a cada 4 passes, o que, possivelmente, leva à formação de grãos equiaxiais (40). Nas matrizes com $\Phi=120^\circ$, por sua vez, pesquisadores observaram que a rota mais efetiva para a produção de estruturas com grãos submicrométricos em alumínio com baixos teores de elementos de liga é a rota A, ao passo que Ba e Bc apresentam resultados intermediários e a rota C é a menos efetiva (41).

Zhu e Lowe, em 2000, observaram que a rota A em $\Phi=120^\circ$ e a rota Bc em $\Phi=90^\circ$ apresentam um ângulo α de 60° entre planos de deformação cisalhante adjacentes, podendo indicar que o refino de grão de materiais CFC mais efetivo é obtido nestas condições. Contudo, essa explicação não é completa, visto que a rota Ba em $\Phi=90^\circ$ também apresenta um ângulo α de 60° entre planos de deformação cisalhante adjacentes. Os autores indicam que a possível interação entre os planos cisalhados e a textura microestrutural criada pelo processo de ECA influencia na efetividade das diferentes rotas para o refino de grãos em materiais de estrutura CFC (28).

Figura 5: Rotas A, Ba, Bc e C de rotação dos corpos metálicos entre os passes em uma matriz de ECA.



Fonte: Adaptado de Nakashima, *et al.*, 2000. (36)

2.3.2 Ângulo de canal (Φ)

Como apresentado anteriormente, o ângulo de canal (Φ) é, possivelmente, o fator experimental de maior relevância na ECA, visto que seu valor dita, em grande parte, a deformação introduzida ao material.

Nakashima e colaboradores estudaram a influência do ângulo Φ na formação de uma estrutura de grãos ultrafinos em alumínio (99,99%) com tamanho de grão prévio da ordem de 1 mm. A ECA foi realizada em temperatura ambiente, lubrificada com MoS_2 , rotação de 90° entre cada passe (rota Bc), e diferentes matrizes foram utilizadas, com ângulo Φ variando entre 90° e $157,5^\circ$. Os autores constataram que, embora seja possível obter o mesmo grau de deformação equivalente em diferentes ângulos Φ apenas variando o número de passes, a obtenção de uma estrutura de grãos ultrafinos é obtida mais facilmente quanto mais intensa for a deformação em um único passe. Sendo assim, os pesquisadores observaram que estruturas de grãos submicrométricos com contorno de alto ângulo poderiam ser obtidos com maior facilidade para o alumínio em matrizes com ângulo de canal mais próximos de 90° (42).

Embora os resultados de Nakashima e colaboradores tenham grande relevância, precisa-se considerar que a utilização de matrizes com $\Phi=90^\circ$ e $\Psi=0^\circ$ requer altíssimas pressões, levando a um maior risco de ocorrer a quebra da matriz ou do punção (1). Além disso, como forma-se um ângulo reto entre os canais quando $\Psi=0^\circ$, materiais menos dúcteis dificilmente serão deformados até preencherem esta região, como observado por simulações computacionais (43). Este segundo problema, contudo, pode ser contornado mais facilmente com um aumento sutil do ângulo Ψ , da ordem de 20° (44). No que diz respeito a materiais com alta dureza e baixa ductilidade, o ângulo Φ mostrou-se uma variável especialmente importante. Zhang e colaboradores estudaram a ECA de tungstênio a temperatura de 1000°C em matrizes de $\Phi=90^\circ$ e 110° . Os pesquisadores observaram que em ângulos de 90° , a extrusão do tungstênio era inviável pela fratura das amostras; entretanto, quando $\Phi=110^\circ$ a ECA com múltiplos passes pode ser realizada (45).

Como descrito anteriormente, é possível a realização de ECA em matrizes com $\Phi < 90^\circ$ para a aplicação de níveis de deformação ainda mais severos em apenas um passe. Nesse contexto, Furuno e colaboradores (34) estudaram a microestrutura de alumínio puro e de uma liga Al-Mg-Sc, com tamanho de grão inicial de aproximadamente $500\ \mu\text{m}$, sujeita ao processo de ECA com $\Phi=60^\circ$ e $\Psi=30^\circ$ pela rota de extrusão Bc. Como forma de comparação, os mesmos materiais foram processados por ECA em uma matriz com $\Phi=90^\circ$ e Ψ próximo à 0° . Os pesquisadores concluíram, por meio de comparações, que a extrusão em matrizes com $\Phi < 90^\circ$ pode

produzir microestruturas de grãos um pouco mais finos do que quando $\Phi=90^\circ$. Em alumínio puro, o tamanho de grão obtido foi de aproximadamente 1,1 e 1,2 μm em matrizes de 60° e 90° respectivamente. Já para a liga Al-Mg-Sc os valores foram de 0,3 e 0,36 μm para as mesmas matrizes. De um ponto de vista prático, a diferença obtida no refino de grão é mínima e estatisticamente igual.

Embora a utilização de matrizes com $\Phi < 90^\circ$ pareça vantajosa, Valiev e Langdon (1) consideram que a necessidade de altíssimas pressões para evitar o trincamento de materiais processados nessas matrizes não compensa os benefícios microestruturais. Por esse motivo, os autores consideram uma matriz com ângulo $\Phi=90^\circ$ como a configuração ideal para o processo de ECA.

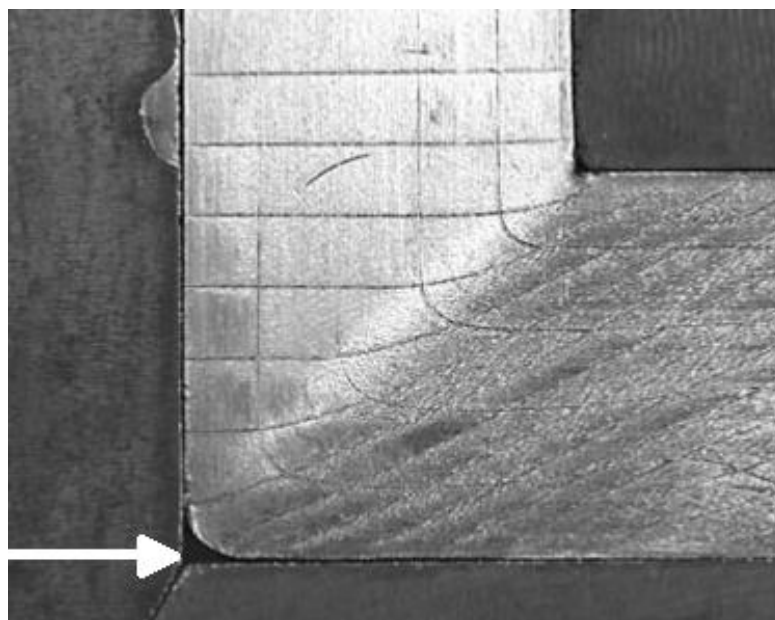
2.3.3 Ângulo de curvatura (Ψ)

Como discutido anteriormente, por meio da Equação 1 e da Figura 4, o ângulo de curvatura Ψ possui uma influência secundária na deformação imposta a materiais processados por ECA em matrizes com ângulo de canal $\geq 90^\circ$. Entretanto, o estudo e algumas considerações a respeito desta variável de processo se fazem necessárias.

Xu e Langdon (46), em 2007, estudaram a homogeneidade de valores de dureza Vickers ao longo da secção transversal de corpos metálicos de alumínio (99,99%) processados por ECA em duas matrizes, (a) e (b) onde (a) $\Phi=90^\circ$ $\Psi=0^\circ$ e (b) $\Phi=90^\circ$ $\Psi=20^\circ$. As amostras foram processadas a temperatura ambiente pela rota Bc de extrusão. Os autores observaram que os valores de dureza não são homogêneos ao longo da secção transversal das amostras processadas por ECA após o primeiro passe. Isso se deve ao fato de que o plano da amostra que fica em contato com a superfície que contém o ângulo de curvatura perde o contato com as paredes da matriz em um dado momento, deixando de ser solicitada severamente e gerando uma região chamada de “zona morta” (Figura 6), a qual é maior em $\Psi=0^\circ$ do que em $\Psi=20^\circ$. Deste fato, importantes conclusões puderam ser obtidas: a adição de um pequeno ângulo Ψ não introduz heterogeneidades de deformação consideráveis ao corpo processado por ECA em um único passe, e devido a maior facilidade de construção de matrizes com um pequeno ângulo Ψ , a utilização destas matrizes é preferível. Ainda no mesmo trabalho, Xu e Langdon estudaram a possibilidade e a

influência de múltiplos passes na redução da heterogeneidade de deformação, e, portanto, na heterogeneidade de dureza, na secção transversal de tarugos processados pela técnica de ECA em rota Bc. Os pesquisadores observaram que a heterogeneidade de deformação é consideravelmente reduzida após 4 ou 8 passes de ECA na rota Bc, pelo processamento idêntico de todas as faces do material.

Figura 6: Área da amostra que perde contato com as paredes da matriz, conhecida como “zona morta” (indicada pela seta).



Fonte: Adaptado de Lapovok (47).

2.3.4 Velocidade de extrusão

O processamento via ECA é, normalmente, realizado em prensas hidráulicas de alta capacidade e, portanto, podem ser aplicadas velocidades relativamente altas de extrusão, da ordem de 1 a 20 mm.s⁻¹. Contudo, é possível estender a velocidade de extrusão ao longo de uma grande faixa de valores em máquinas de ensaios mecânicos convencionais (1).

Berbon e colaboradores (48) estudaram a influência da velocidade de ECA na microestrutura de alumínio (99,99%) em uma matriz com canal circular, $\Phi=90^\circ$ $\Psi=90^\circ$, rota Bc, lubrificada com graxa a base de MoS₂. Para comparação mediu-se o tamanho

de grão para o alumínio antes do processamento e obtiveram-se valores de aproximadamente 1 mm. Quatro velocidades de ECA foram analisadas: $7,6 \text{ mm.s}^{-1}$; $8,5 \times 10^{-1} \text{ mm.s}^{-1}$; $8,5 \times 10^{-2} \text{ mm.s}^{-1}$; $8,5 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$. Primeiramente, comparou-se as velocidades de $7,6 \text{ mm.s}^{-1}$ e $8,5 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$, onde foi possível observar que em ambos os casos, a microestrutura obtida após quatro passes apresentou-se consideravelmente refinada, com grãos relativamente equiaxiais de aproximadamente $1,2 \mu\text{m}$. Esse primeiro resultado indicou que, para o alumínio, o tamanho de grão independe da velocidade de ECA, visto que este mesmo resultado já havia sido observado em trabalhos anteriores com velocidades de ECA da ordem de 19 mm.s^{-1} (49). Ainda acerca do alumínio processado nas velocidades de $7,6 \text{ mm.s}^{-1}$ e $8,5 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$, os pesquisadores estimaram que cerca de 80% e 70% das áreas analisadas correspondiam a estruturas equiaxiais, respectivamente. Além disso, por meio de difração de elétrons em microscópio eletrônico de transmissão (MET) analisou-se o grau de desorientação nos contornos de grão e observou-se uma proporção de 70% e 60% de contornos de grão de baixo ângulo (CGBA) para $8,5 \times 10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$ e $7,6 \text{ mm.s}^{-1}$, respectivamente. Sendo assim, os pesquisadores concluíram que, no que diz respeito à tamanho, forma e grau de desorientação dos grãos, a velocidade de ECA possui pouca, ou praticamente insignificante influência; pelo menos no intervalo de velocidades estudado. Maiores ampliações em MET, entretanto, permitiram considerações microestruturais adicionais: possivelmente, em velocidades de ECA mais lentas o fenômeno de recuperação pode acontecer de forma mais acentuada, onde uma microestrutura com menor densidade de discordâncias no interior dos grãos pode ser obtida (48).

2.3.5 Temperatura de extrusão

Por tratar-se de uma variável de processo que pode ser controlada com certa facilidade, a influência da temperatura de extrusão na microestrutura e propriedades de materiais processados por ECA foi investigada por diversos pesquisadores.

Inicialmente, com a intenção de reduzir a pressão necessária para o processamento por ECA e evitar a necessidade de tratamentos térmicos, a ECA em altas temperaturas foi estudada por Shin e colaboradores (50). No trabalho dos

pesquisadores, dois aços com baixo teor de carbono (Fe-0,15C-1,11Mn-0,26Si e Fe-0,15C-1,17Mn-0,06V-0,008N), foram processados por ECA ($\Phi=90^\circ$ $\Psi=20^\circ$ - Rota C) numa faixa de 350 °C a 600 °C para a posterior caracterização da microestrutura via MET. Para o aço sem vanádio, os resultados obtidos indicaram que é possível a obtenção de grãos ferríticos finos ($\sim 0,3 \mu\text{m}$), com alto grau de desorientação, em temperaturas de 350 °C; contudo, com o aumento da temperatura, os grãos tornaram-se gradativamente mais grosseiros e com menor ângulo de desorientação entre eles, sugerindo que o aumento da temperatura pode ter atuado de forma deletérias ao priorizar a recuperação dinâmica e não permitir a evolução microestrutural no sentido do refino de grão. Além disso, a baixa densidade de discordâncias no interior dos grãos e contornos de grãos relativamente espessos, associados à aniquilação das discordâncias nos contornos de grão, corroboram com a hipótese de que o processo de recuperação durante a ECA é mais acelerado em altas temperaturas, favorecendo a formação de grãos maiores com contornos de baixo ângulo. Para o aço com adição de vanádio os autores observaram comportamento semelhante, entretanto, um maior refino na microestrutura foi obtido e, mesmo em temperaturas de ECA mais altas (600 °C), uma maior densidade de discordâncias no interior dos grãos foi mantida. Esse comportamento, como já descrito na literatura por Shin e colaboradores (51), pode ser associado à adição de elementos fortes formadores de carbeto, como é o caso do vanádio, que podem levar ao aumento da temperatura de recristalização. De forma a controlar a taxa de recuperação, efeitos semelhantes foram observados pela adição de zircônio (32,35,52) e escândio (53,54) em ligas de alumínio.

Visto que a temperatura é fator determinante para a ocorrência de recuperação microestrutural, um estudo subsequente de Chatterjee e colaboradores (55) avaliou, via MET, a microestrutura de liga Al-2,5Mg processada por ECA em temperatura criogênica e temperatura ambiente. Assim, os pesquisadores visaram a inibição da recuperação dinâmica e manutenção de uma alta densidade de defeitos microestruturais, os quais poderiam atuar como sítios de recristalização para a formação de uma nova estrutura de grãos ultrafinos. Neste estudo, amostras recozidas de Al-2,5Mg, de tamanho de grão aproximado de 80 μm , foram imersas em nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) até a homogeneização da temperatura e então processadas por ECA em uma matriz de $\Phi=120^\circ$, lubrificada com MoS_2 , pela rota Bc com velocidade de extrusão de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Vale ressaltar que a temperatura da matriz foi

mantida em $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante as compressões. As amostras foram analisadas após 1, 6 e 14 passes; entre os passes, as amostras eram submersas novamente em nitrogênio líquido, por aproximadamente 5 minutos. Após o primeiro passe, os pesquisadores observaram que não houve grande variação entre as amostras processadas em temperatura ambiente e criogênica, onde ambas apenas apresentaram grande contraste nas imagens de MET, indicando uma alta densidade de campos elásticos de tensão nas amostras. Com o avanço do processo e um maior número de passes, observou-se um aumento na densidade de discordâncias, visto o aumento na quantidade de deformação imposta à liga (aproximadamente 0,7 por passe). Após 14 passes, a amostra processada em temperatura ambiente apresentou uma microestrutura altamente deformada, com uma distribuição heterogênea de discordâncias, caracterizada pelo emaranhamento (“*tangling*”) e multiplicação (“*mushrooming*”) destas, um comportamento típico de metais com altas energias de falha de empilhamento (20,56). Por sua vez, a amostra processada em temperatura criogênica apresentou uma microestrutura com distribuição relativamente baixa e homogênea de discordâncias com distribuição planar. Possivelmente, o abaixamento da EDE em temperaturas criogênicas, aliada à baixa nucleação e movimentação de discordâncias, possa ter gerado uma microestrutura com distribuição relativamente baixa e homogênea de discordâncias.

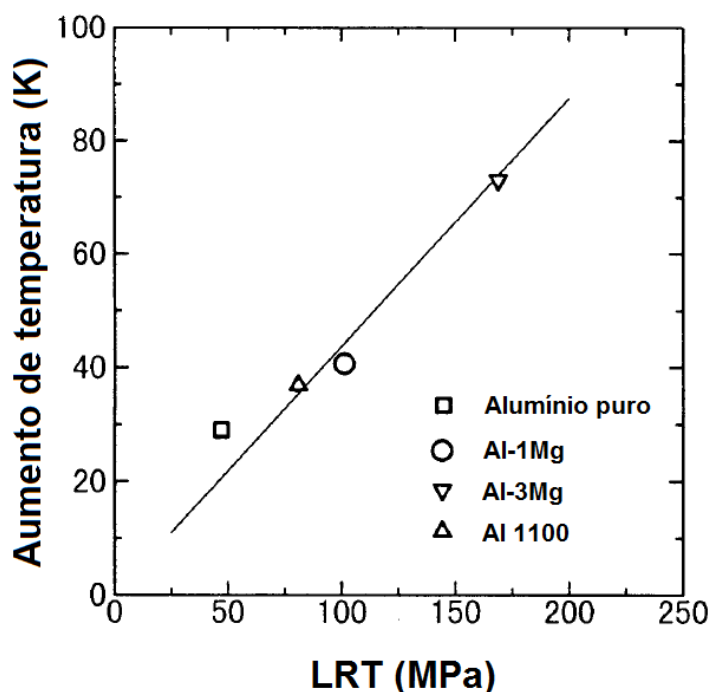
2.3.6 Aquecimento durante a extrusão

Além da possibilidade de realizar a ECA em alta temperatura, outro efeito térmico relevante deve ser discutido: o aquecimento adiabático de um material durante a extrusão.

Um primeiro trabalho, de Yamaguchi e colaboradores em 1999 (57), mensurou valores de ΔT associados ao aquecimento localizado de alumínio e ligas de alumínio quando estas eram processadas por ECA. Os pesquisadores realizaram as medidas de temperatura por meio de uma engenhosa montagem, que permitia que um termopar fosse inserido no interior da amostra a ser processada e medidas fossem realizadas *in situ*. Alumínio (99,99%), Al-1Mg, Al-3Mg e a liga Al 1100 foram analisadas em velocidades de extrusão de 0,18 e 18 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, matriz com $\Phi=90^{\circ}$ e

$\Psi=45^\circ$, e MoS_2 como lubrificante. Os pesquisadores observaram que, em velocidades baixas de extrusão ($0,18 \text{ mm.s}^{-1}$) o efeito de aquecimento foi desprezível, onde um $\Delta T \sim 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ foi observado, sendo dissipado rapidamente. Em velocidades mais altas de extrusão (18 mm.s^{-1}), contudo, o efeito de aquecimento adiabático pôde ser percebido de forma mais pronunciada. Neste caso, ao atravessar o plano de cisalhamento da matriz, os pesquisadores mediram um aumento abrupto e expressivo na temperatura do material, da ordem de algumas dezenas de $^\circ\text{C}$, entretanto, esse mesmo ΔT era dissipado rapidamente, em aproximadamente dez segundos. Foi possível observar um padrão, onde o aumento de temperatura para os materiais processados a 18 mm.s^{-1} era proporcional ao limite de resistência à tração (LRT) dos materiais testados, como mostra a Figura 7.

Figura 7: Tendência de aumento de temperatura pelo aquecimento adiabático em ECA de materiais com diferentes limites de resistência à tração.



Fonte: Adaptado de Yamaguchi (57).

Este resultado indica que o aquecimento adiabático durante a extrusão possui maior relevância para materiais com LRT mais elevado. No que diz respeito à microestrutura dos materiais, os pesquisadores observaram que, independente da velocidade de ECA, as microestruturas obtidas para os materiais eram semelhantes, com grãos de tamanhos semelhantes e contornos de alto ângulo. A única diferença

percebida foi a menor densidade de defeitos nos materiais processados em $0,18 \text{ mm.s}^{-1}$, contudo, este fator é possivelmente associado ao maior tempo disponível para a recuperação dinâmica da microestrutura nesta condição experimental (57).

2.3.7 Contrapressão

Quando se tratou, anteriormente, do ângulo de curvatura (Ψ), mostrou-se que o não preenchimento total da matriz poderia levar à formação de “zonas-mortas” e certa heterogeneidade de deformação. Por meio de simulações numéricas, contudo, foi possível observar que com a aplicação de uma contrapressão no canal angular, seria possível que o perfil de deformação de um material via ECA fosse mais homogêneo (58,59). A partir de então, pesquisas acerca de benefícios da contrapressão foram realizados.

Lapovok (47), apresentou dados próprios e compilou artigos que sugerem que uma forma eficiente de obter maior uniformidade de tensão, deformação e evitar fraturas em peças extrudadas é por meio da aplicação de contrapressão.

No que diz respeito à macro defeitos estruturais, observou-se que a formação destes é proporcional à deformação plástica aplicada ao material. Mostrou-se que a aplicação de contrapressão suprimiu a formação de macro defeitos e facilitou o fechamento destes em ligas de alumínio (60). De forma análoga, o fechamento de porosidade residual oriunda do processo de fundição de ligas de alumínio por meio de ECA foi estudado por Mckenzie e colaboradores. Os pesquisadores constataram que, independentemente do tamanho inicial dos poros, o processo de ECA com contrapressão favorece ao fechamento destes. Os poros criados inerentemente pelo processo de fundição, contudo, são fechados com a aplicação de uma contrapressão da ordem de 10 MPa (61).

De forma a entender o mecanismo pelo qual o material sofre tipos de fraturas específicos, como apresentado na Figura 8, pela ECA sem contrapressão, simulações computacionais foram realizadas por Lapovok (47). A simulação considerou uma amostra de alumínio 2024, temperatura ambiente, atrito uniforme com as paredes da matriz, velocidade de 6 mm.s^{-1} , e observou-se, como esperado, uma não uniformidade na distribuição de tensões quando não havia a aplicação de uma contrapressão. A

pesquisadora observou que a superfície do material, ao passar pela região de contato com o ângulo interno (Φ), tem uma mudança abrupta no caráter de tensão de compressão para tração, justificando a formação de fraturas na superfície superior da amostra, como a apresentada na figura 8. A aplicação de contrapressão, como confirmado pela pesquisadora, promove uniformidade no caráter da tensão compressiva aplicada sobre o material, prevenindo a formação de trincas nos materiais processados por ECA, principalmente os menos dúcteis (47).

Figura 8: Liga de magnésio compactada pelo processo de ECA sem contrapressão (a) e com contrapressão (b). Em (a) é possível observar o comportamento de fratura característico de materiais processados por ECA sem contrapressão



Fonte: Adaptado de Lapovok (47).

A contrapressão também se mostrou como uma variável de processo relevante para a obtenção de microestruturas mais refinadas. Em um estudo de Stolyarov e outros pesquisadores, uma liga de Al-5Fe foi processada via ECA em matriz com $\Phi=90^\circ$, temperatura ambiente, velocidade de extrusão de $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, pela rota Bc em 8 e 16 passes (62). A deformação equivalente calculada para cada passe foi de 1,15. Valores de contrapressão de 40, 100, 250 e 275 MPa foram analisados. Por meio de microscopia eletrônica de transmissão, observaram-se as microestruturas dos materiais processados e constatou-se uma tendência onde, para um mesmo número de passes, o aumento da contrapressão contribuiu significativamente para o refino da microestrutura. Em 8 passes, o tamanho de grão médio medido foi de 420, 430 e 390 (± 20) nm para 40, 100 e 275 MPa de contrapressão, respectivamente. Com contrapressão de 275 MPa e 16 passes, mediu-se um tamanho de grão de 325 (± 20) nm, indicando que um maior número de passes também contribuiu para um maior refino da microestrutura. Neste mesmo trabalho, também se observou que o caráter

frágil da liga Al-5Fe pôde ser amenizado com a utilização de contrapressão, visto que sem a aplicação desta, as amostras processadas fraturaram após apenas dois passes, enquanto que, com contrapressão, o material suportou até mesmo 16 passes e uma deformação acumulada de aproximadamente 18,4 (62).

2.4 Evolução Microestrutural de Materiais Processados por ECA

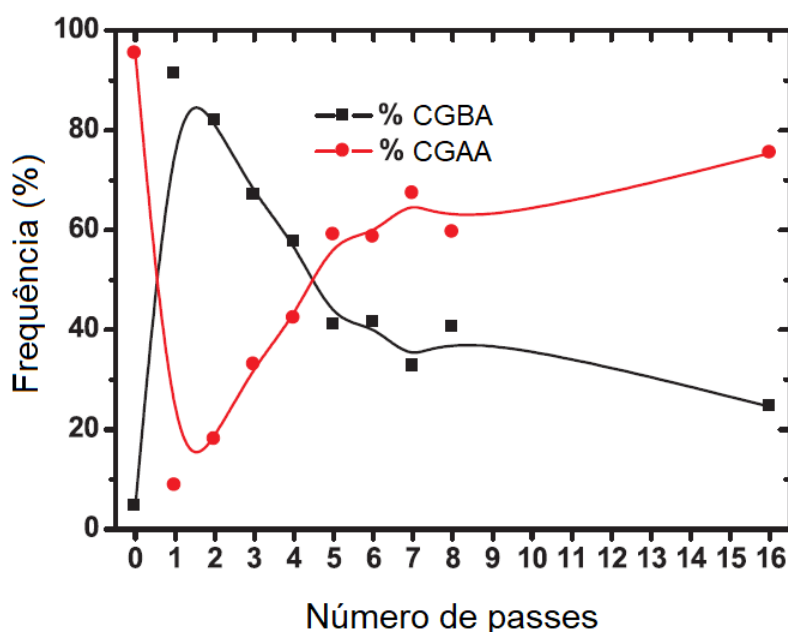
A caracterização das propriedades mecânicas de metais processados por ECA deve ser acompanhada de um sólido embasamento sobre os mecanismos de evolução microestrutural destes metais. Desta forma, a evolução microestrutural de metais cúbicos processados por ECA será abordada.

Em um trabalho com o objetivo de estudar a evolução microestrutural de metais CCC, Muñoz e colaboradores (63) tomaram o ferro ARMCO (Fe > 99,85%, 0,01% C) recozido como material modelo e realizaram o processo de ECA com múltiplos passes pela rota Bc. A matriz utilizada possuía $\Phi = 90^\circ$ e $\Psi = 37^\circ$, resultando em uma deformação equivalente de ~1 por passe, de acordo com a equação (1). A técnica de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) foi utilizada para a medida do tamanho de grão e a fração de contornos de grão de alto (CGAA) e baixo (CGBA) ângulo. A caracterização do material de partida revelou grãos equiaxiais de tamanho médio ~72 μm e separados quase em sua totalidade por CGAA. Após um único passe, uma microestrutura com sinais de cisalhamento foi observada e uma grande quantidade de CGBA. Com o avanço da deformação, observou-se que os CGBA obtidos inicialmente evoluíam progressivamente em CGAA, até a formação de um material de grãos ultrafinos (~360 nm) após 16 passes. A evolução de uma microestrutura com CGBA para uma microestrutura de CGAA é justificada pelo processo de recristalização dinâmica ao qual o material foi submetido durante os diversos passes por ECA.

Os pesquisadores observaram, entretanto, que a redução no tamanho de grão do ferro ARMCO foi mais pronunciada durante os primeiros passes de ECA, até que um patamar de tamanho de grão mínimo é atingido e estabilizado. Comportamentos semelhantes também foram observados para o cobre (64), ligas CuMg (65), alumínio (44), ligas de alumínio (66,67) e também para o próprio ferro ARMCO (68). Os autores

associam o tamanho de grão mínimo em equilíbrio ao equilíbrio entre a formação de discordâncias e à sua absorção por contornos de grão, na forma de discordâncias geometricamente necessárias. Além da grande variação no tamanho de grão, os pesquisadores observaram uma variação na fração medida de CGBA e CGAA, onde nos primeiros passes a fração predominantemente observada é de CGBA e após aproximadamente cinco passes os CGAA predominam, como pode ser observado na Figura 9. O aumento da fração de CGAA pode ser associado à contínua absorção de discordâncias geometricamente necessárias pelos CGBA.

Figura 9: Fração medida de CGAA e CGBA após o processamento de ferro ARMCO por ECA com múltiplos passes.



Fonte: Adaptado de Muñoz (63).

Em outro trabalho, Kim e colaboradores (69) estudaram o processamento por ECA de um aço carbono microligado (0,01% C – 1,59% Mn – 0,09% Cr – 0,13% Cu – 0,29% Si – 0,13% Mo – 0,02% Ti – 0,05% V) laminado à quente. O processo de ECA foi realizado à 300° C e uma deformação equivalente de ~1 foi aplicada em um único passe. Passes adicionais foram tentados, sem sucesso pelos pesquisadores após várias tentativas devido à falha dos punções para a extrusão.

A microestrutura do material base foi caracterizada por MET, onde grãos grandes (5-20 μm), alongados devido à laminação e com uma estrutura celular de

discordâncias em seu interior foram observados. Carbetos de ferro, ou complexos de ferro e cromo, de tamanho médio aproximado de 2 μm também foram observados na microestrutura inicial, assim como precipitados nanométricos (30 – 40 nm) de nitretos de Ti (ou Ti,V). Após a extrusão, o material foi caracterizado novamente por MET e a formação de subgrãos alongados ficou evidenciada ao longo de toda a microestrutura, similarmente ao observado por Muñoz (63). Contudo, a análise por MET permitiu a observação de que a aniquilação de discordâncias em paredes de CGBA foi possivelmente limitada pela presença dos precipitados, uma vez que estes atuaram como um sítio para a acumulação de discordâncias. Os pesquisadores discutem que o acúmulo de discordâncias ao redor de precipitados pode ter sido benéfico para o endurecimento deste material, o que pode justificar a impossibilidade de realizar passes adicionais de ECA (69).

Em materiais CFC de alta EDE, a evolução microestrutural assemelha-se aos metais CCC, como observado por Iwahashi e colaboradores em um estudo com alumínio de alta pureza (99,99%) (44). Os pesquisadores realizaram ECA em temperatura ambiente em uma matriz com $\Phi = 90^\circ$ e $\Psi = 20^\circ$, pela rota A e C com múltiplos passes. Após o primeiro passe, a microestrutura foi refinada rapidamente, com uma redução de tamanho de grão de aproximadamente 1 mm para aproximadamente 4 μm . Embora mais refinada, a nova microestrutura era composta de bandas paralelas de grãos com CGBA e subdivididos internamente em subgrãos com baixíssima desorientação. O caráter alongado da microestrutura persistiu durante aproximadamente 6 passes pela rota A e por 4 passes pela rota C, indicando uma tendência de formação de uma microestrutura equiaxial com CGAA pelos fenômenos de recristalização dinâmica do processo, sendo estes mais eficientes na rota C.

Com o objetivo de compreender os efeitos da EDE e da temperatura na evolução microestrutural de metais processados por ECA, Zaynullina e colaboradores (70) realizaram a extrusão de 3 materiais: cobre comercialmente puro e cobre com adições de 2,2% e 4,5% de alumínio (em massa). Sendo que estes materiais apresentam EDE aproximada de 78 mJ/m^2 , 25 mJ/m^2 e 12 mJ/m^2 , respectivamente. As extrusões foram realizadas em matriz de $\Phi = 120^\circ$ e $\Psi = 0^\circ$, em temperatura ambiente e em temperatura criogênica, onde o sistema de ECA foi refrigerado com nitrogênio líquido. A caracterização da microestrutura dos materiais após extrusão foi realizada por meio de microscopia óptica e MET. Os resultados obtidos por

microscopia óptica indicaram que bandas de cisalhamento são mais frequentes, menores e com menor espaçamento em materiais com menor EDE. Por outro lado, a análise por MET revelou a presença de maclas de deformação nos materiais, onde o decréscimo da temperatura resultou em um aumento no número de maclas e na diminuição de sua espessura. Os achados de Zaynullina e colaboradores mostraram que a maclação pode atuar de forma importante na evolução microestrutural e, em última análise, no refino de grão de materiais CFC de baixa EDE.

Em uma pesquisa semelhante, Qu e colaboradores (71) realizaram a ECA de ligas de cobre-alumínio com baixa EDE, Cu-5%Al, Cu-8%Al e Cu-16%Al (em fração atômica), com 28 mJ/m², 17 mJ/m² e 6 mJ/m², respectivamente. O processo foi realizado em matriz com $\Phi = 90^\circ$ e $\Psi = 30^\circ$ com até 4 passes pela rota Bc em temperatura ambiente. A análise microestrutural foi realizada por MET.

A amostra Cu-5%Al (28 mJ/m²) após um passe indicou a presença de subgrãos alongados com algumas células de discordância separadas por regiões densas em discordâncias geometricamente necessárias, semelhantemente ao observado em metais CCC e CFC de alta EDE, mas também a presença de maclas de deformação em alguns poucos grãos. Com a evolução da deformação em passes adicionais em ECA, a microestrutura evoluiu com o aumento da desorientação entre grãos adjacentes pelo acúmulo de discordâncias e observou-se também o aumento da densidade de maclas. A análise desta amostra indicou que, embora as discordâncias ainda sejam as principais responsáveis pelo refino de grãos nesta EDE, evidências sobre uma possível transição de mecanismo de refino de grão para a fragmentação de grãos por maclação fora iniciada. O tamanho de grão médio obtido para essa amostra foi de 107 nm (71).

Na liga Cu-8%Al (17 mJ/m²) maclas extremamente finas, da ordem de dezenas de nanômetros, foram observadas em muitos grãos. Diferentemente da liga Cu-5%Al, subgrãos não foram observados nos grãos maclados. Após o segundo passe de ECA, maclas secundárias e diversas interseções entre maclas foram observadas, indicando que diversos sistemas de maclação foram ativados em um único grão para a acomodação da deformação cisalhante. Após 3 e 4 passes, contudo, observou-se uma redução na densidade de maclas e um aumento no número de contornos de grão oriundos das complexas interações entre discordâncias e os antigos contornos de

macla. Estes novos contornos de grão mostraram-se majoritariamente de alto ângulo e grãos com tamanho médio de 82 nm (71).

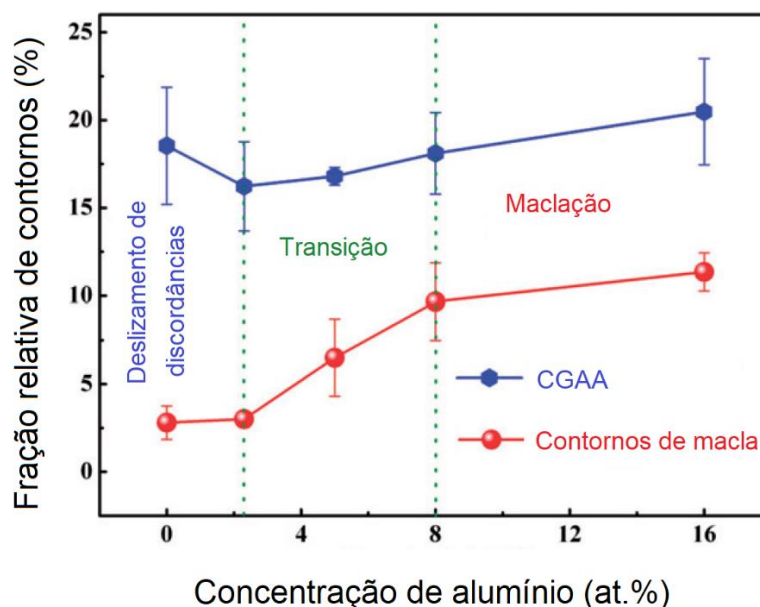
Finalmente, na liga Cu-16%Al (6 mJ/m²), maclas foram observadas em praticamente todos os grãos, assim como maclas secundárias logo após o primeiro passe. Após o segundo passe, a análise por MET revelou uma microestrutura extremamente refinada de grãos equiaxiais da ordem de 50 nm, que evoluiu muito rapidamente quando comparada com as ligas de maior EDE. Diferentemente das outras ligas, quando passes adicionais foram empregados na liga Cu-16%Al, esta apresentou diversas trincas, impossibilitando o avanço da deformação (71).

De forma complementar, os pesquisadores realizaram a análise da microestrutura das ligas Cu-5%Al e Cu-8%Al após 4 passes por EBSD. Esta análise permitiu constatar, novamente, uma tendência de maior refino de grão e maior homogeneidade microestrutural em materiais de menor EDE. Estatisticamente, observou-se que a fração de CGAA (>15°) foi de 49% para a liga Cu-5%Al e de 62% para a liga Cu-8%Al, reafirmando a influência positiva da maclação sobre a eficiência da recristalização em metais de baixa EDE processados por ECA. Vale ressaltar a dificuldade que os autores reportaram sobre a detecção de grãos e maclas nanométricos pela técnica de EBSD (com o passo utilizado de 50 nm) uma vez que esta proporcionou uma resolução espacial inferior a técnica de MET (71).

Assim como Qu, An e colaboradores (72) realizaram experimentos para compreender a influência da EDE em cobre e ligas de cobre-alumínio deformadas severamente por HPT (6 GPa, 1 rotação). Os pesquisadores utilizaram-se de EBSD para caracterizar a fração relativa entre os tipos de contorno de grão presentes na área analisada. Na Figura 10 é possível observar o resultado obtido pelos autores, onde com o aumento da fração atômica de alumínio na liga, tem-se um decréscimo na EDE. O gráfico presente na Figura 10 indica 3 regiões distintas, onde é possível observar que para EDE elevadas o deslizamento de discordâncias é o mecanismo de deformação mais atuante, e com o decréscimo da EDE pela adição de alumínio, tem-se o aumento da maclação. Além disso, os autores sugerem que a transição de mecanismos de deformação pode também indicar uma transição no mecanismo de refinamento de grãos destas microestruturas. Ou seja, uma transição entre o

mecanismo de rearranjo de discordâncias para a fragmentação de grãos por maclação, resultando em evoluções microestruturais distintas em função da EDE (72).

Figura 10: Fração relativa de contornos de alto ângulo e contornos de macla em função do teor de alumínio em ligas Al-Cu processadas por HPT.



Fonte: Adaptado de An (72).

2.5 Consolidação de Pós por ECA

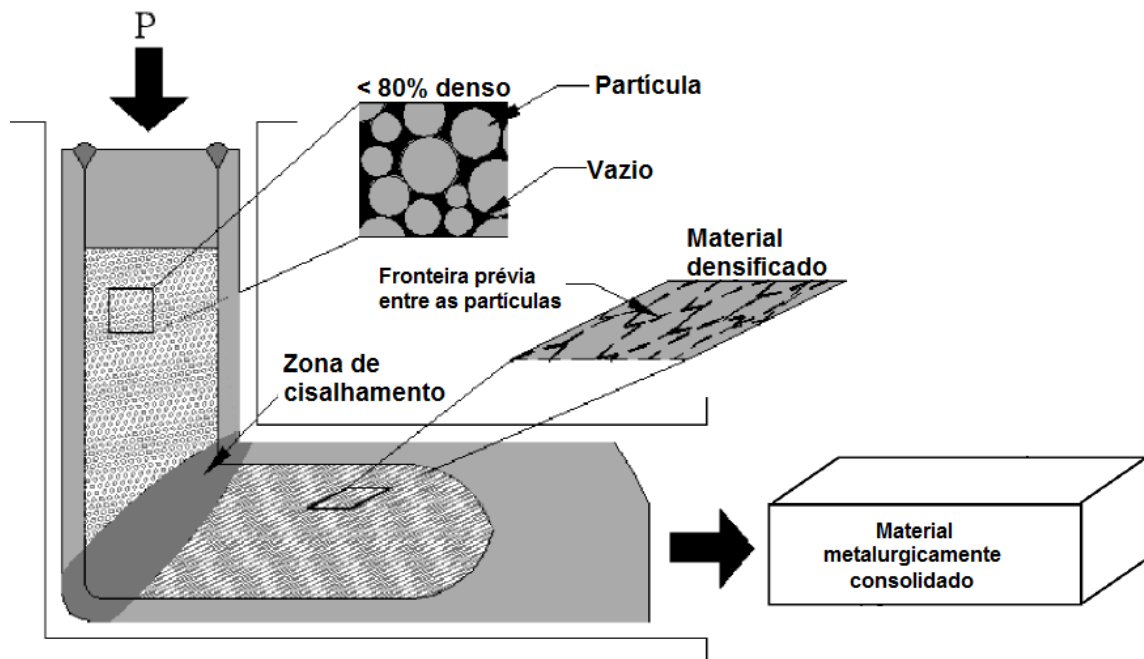
Além do processo de ECA poder ser realizado em materiais metálicos metalurgicamente inteiriços, também é possível empregar a técnica para a consolidação de pós metálicos. Na Figura 11, observa-se uma representação esquemática de como pode se dar a consolidação de pós por ECA. Em síntese, a Figura 11 destaca que a consolidação de um pó por ECA é obtida, essencialmente, por meio de deformação plástica das partículas, diferentemente de processos de sinterização que se baseiam predominantemente em difusão atômica (8).

Processos convencionais de sinterização envolvem partículas compactadas e a elevação da temperatura para valores comumente acima de 0,5 da temperatura homóloga de fusão. Neste processo, a consolidação metalúrgica da peça ocorre predominantemente por meio de difusão atômica, cuja força motriz é a redução da energia livre associada à elevada área superficial de um material particulado. Embora

haja densificação por esse processo, dificilmente é possível obter materiais completamente densos, mesmo após sinterizações prolongadas. Um baixo fluxo de massa para a eliminação dos poros, associado à inerente camada de óxido superficial das partículas metálicas, é um dos principais motivos para que o processo puramente difusivo seja insuficiente para a completa eliminação das porosidades de um corpo metálico (8).

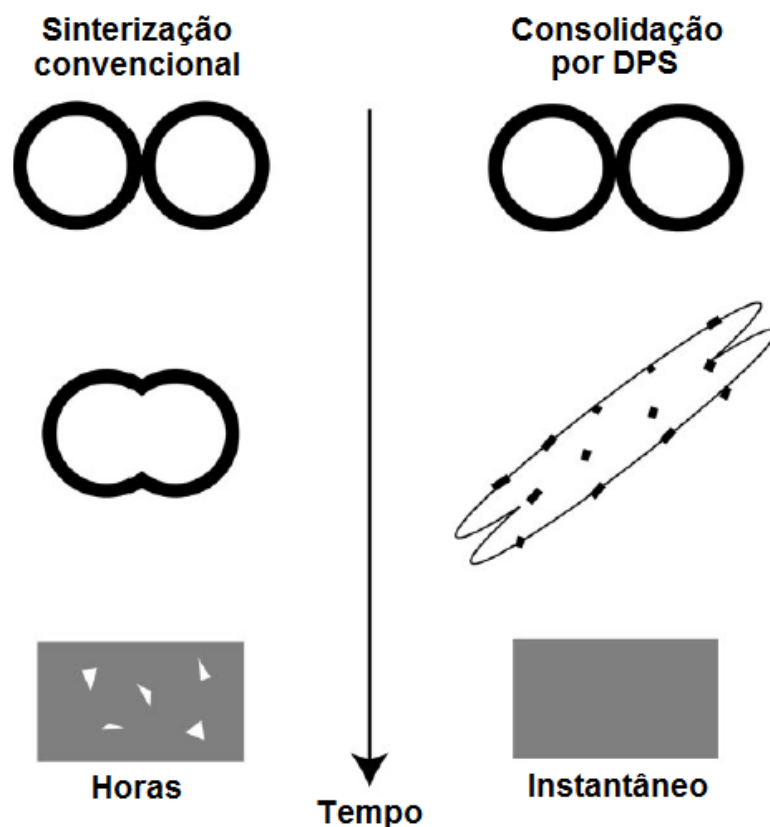
Diferentemente da consolidação por processos difusivos, a consolidação via DPS, mais especificamente via ECA, é baseada na deformação plástica das partículas, como já visto na Figura 11. Embora a partícula metálica seja, comumente, dúctil o suficiente para deformar-se plasticamente, o óxido em sua superfície não o é e, por isso, ao ser sujeito a tensões cisalhantes elevadas irá fraturar. Desta forma, novas superfícies metálicas serão criadas, permitindo o contato e adesão espontânea entre as partículas e a incorporação da fina camada de óxido fraturada à matriz do material, fazendo com que a densificação seja quase total (8). A Figura 12 mostra uma representação esquemática comparativa da consolidação por meio de processos difusivos e de deformação plástica severa.

Figura 11: Representação esquemática do processo de consolidação de pós metálicos por ECA.



Fonte: Adaptado de Haouaoui (73).

Figura 12: Representação esquemática comparativa da consolidação de partículas de pós metálicos por sinterização convencional e por deformação plástica severa. O contorno preto das partículas representa o óxido superficial inerente.



Fonte: Adaptado de Xia (8).

De forma análoga, durante o processamento de pós por moagem de alta energia, partículas de pós são deformadas repetidamente pela colisão de corpos moedores. Essa repetida deformação achata partículas e cria novas superfícies que são soldadas a frio com partículas adjacentes, formando uma nova partícula com estrutura de camadas, ou lamelas, dos materiais iniciais. Com o avanço da moagem, estas partículas são continuamente refinadas, deformadas e, eventualmente, fraturadas por mecanismos de fadiga ou fratura frágil. A formação de uma liga por este método pode ser associada ao contínuo refino da espessura das lamelas, um aumento de temperatura durante o processamento, e ao grande número de defeitos cristalinos introduzidos ao material. Contudo, após o processo de moagem, uma etapa adicional de compactação do pó se faz necessária (74).

A consolidação de pós é uma das importantes etapas do processamento via metalurgia do pó (MP); processos convencionais como extrusão e forjamento demandam da aplicação de altas pressões e temperaturas relativamente altas. A exposição à alta temperatura pode resultar em diversos efeitos indesejados, entre eles: coalescimento de estruturas finas, eliminação de fases metaestáveis desejadas, nucleação e crescimento de fases indesejadas; sendo assim, podendo levar à perda das propriedades esperadas para o material processado. Desta forma, o processo de consolidação de pós via ECA adquire relevância, pois se observou que microestruturas altamente refinadas poderiam ser obtidas após múltiplos passes, e em baixas temperaturas (75).

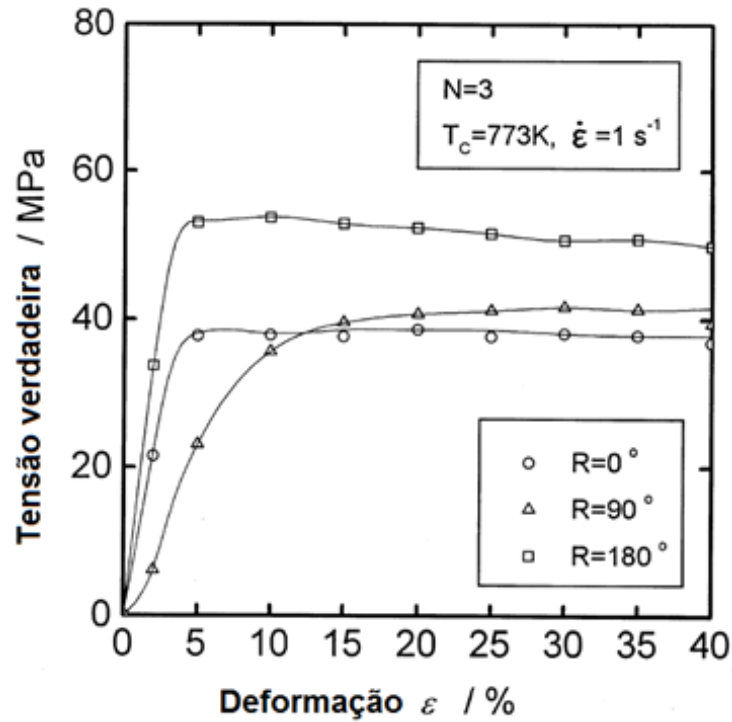
O primeiro trabalho na literatura que aborda a consolidação de pós por ECA foi publicado em 1997 por Xiang e colaboradores (75). Neste trabalho, os pesquisadores compararam a microestrutura de pós da liga 2024Al-3Fe-5Ni consolidados via ECA e extrusão convencional a quente, visando a manutenção de microestruturas metaestáveis obtidas pelo processo de solidificação rápida das partículas do pó. Pós da liga com tamanho de partícula menor que 150 μm foram pré-compactados por compactação isostática a frio para obterem o formato de um pequeno tarugo e então o processo de ECA foi realizado em temperatura de 300 °C em um, dois e três passes pela rota Bc. Medidas de densidade mostraram que após 3 passes, a densidade obtida foi de 2,933 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, valor comparável à densidade de 2,939 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e 2,938 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ obtidas pelo processo de extrusão em temperaturas de 350 e 450 °C, respectivamente. Os pesquisadores afirmam que esse resultado indicou que foi possível a obtenção de um corpo metálico consolidado, isento de porosidades, e trincas superficiais após 3 passes em 300 °C. Uma análise da microestrutura dos materiais por MET mostrou que a liga processada por extrusão convencional a quente era pouco refinada, com a formação de intermetálicos (Al_9FeNi) esferoidizados e grosseiros, e baixa densidade de discordâncias. O material processado por ECA, por sua vez, apresentou maior refino, mantendo microestruturas micro-celulares e eutéticas do pó rapidamente solidificado com uma alta densidade de discordâncias. Finalmente, em uma última análise, os pesquisadores realizaram medidas de dureza ao longo da secção longitudinal dos materiais processados por ECA em um, dois e três passes, e extrusão convencional a quente em 350 °C (pó com partículas iniciais menores que 45 μm) e 450°C (pó com partículas iniciais menores que 150 μm). Os

resultados obtidos mostraram um perfil de dureza homogêneo ao longo de toda a seção, em todos os casos, contudo, valores mais altos foram medidos para o material processado por ECA após 3 passes. Valores de dureza de 200 HV, 180 HV e 165 HV foram obtidos para ECA em 3 passes, extrusão a 350 °C e 450 °C, respectivamente. Esses resultados corroboraram com as análises microestruturais realizadas, indicando que o maior refino microestrutural e a elevada densidade de discordâncias levou a medida de valores de dureza mais elevados (75).

Dando prosseguimento aos estudos de consolidação de pós via ECA, Matsuki e colaboradores (76) estudaram a evolução microestrutural e o comportamento mecânico sob compressão a quente da mesma liga 2024Al-3Fe-5Ni obtida por consolidação via ECA em um, dois e três passes pela rota A, Bc ou C. Corpos de prova foram obtidos a partir de pós com tamanho de partícula de até 45 μm por compressão isostática a frio e consolidados pelos métodos citados a 300 °C em matriz com $\Phi=105^\circ$ e $\Psi=75^\circ$, onde a deformação equivalente calculada por passe foi de 0,76. Os testes de compressão a quente foram realizados em amostras usinadas do material no sentido transversal ao de extrusão, onde todas as amostras foram submetidas a uma pré-deformação da ordem de 30% a 300 °C em uma taxa de deformação de $10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Posteriormente, os testes propriamente ditos foram realizados a 500 °C onde variou-se a taxa de deformação entre $10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $10 \cdot \text{s}^{-1}$ até deformações da ordem de 70%. Para a interpretação dos resultados, os pesquisadores analisaram o perfil de curvas de tensão x deformação para uma taxa de deformação de $1 \cdot \text{s}^{-1}$ das amostras obtidas pela rota A, Bc e C após 3 passes. Os perfis obtidos são apresentados na Figura 13.

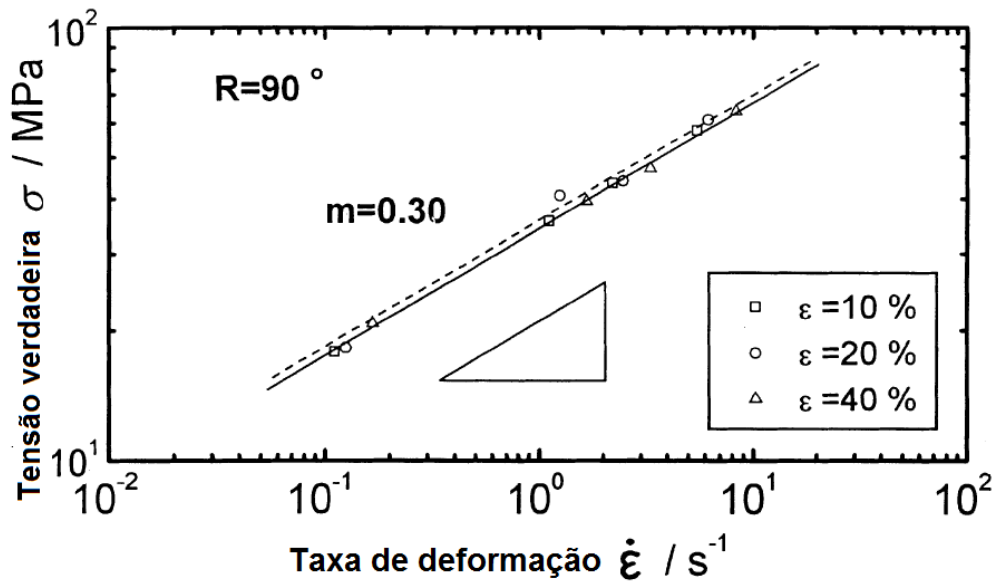
Pela análise da Figura 13, é possível constatar que, o material processado pela rota C apresentou uma maior rigidez e um maior limite de escoamento. Já na amostra processada pela rota A, a deformação plástica foi obtida em tensões aproximadamente 30 MPa mais baixas e uma menor rigidez. Finalmente, o processamento pela rota Bc resultou em um material pouco rígido, se comparado aos outros, onde, em estágios iniciais do ensaio, menores níveis de tensão foram necessários para deformar o material. Em vista de justificar esse comportamento, os pesquisadores obtiveram perfis de $\log \sigma$ x $\log \dot{\epsilon}$ para deformações de 10%, 20% e 40% para cada uma das rotas de extrusão a 500 °C (76). A reta obtida para a amostra processada pela rota Bc é apresentada na Figura 14.

Figura 13: Curvas tensão x deformação para uma taxa de deformação de $1.s^{-1}$ após três passes com rotação de 0° , 90° e 180° (Rotas A, Bc e C, respectivamente) a $500^\circ C$ ($773 K$).



Fonte: Adaptado de Matsuki (76).

Figura 14: Retas obtidas para a relação $\log \sigma$ x $\log \epsilon$ em deformações de 10%, 20% e 40% para o material processado pela rota Bc.



Fonte: Adaptado de Matsuki (76).

Por esse processo, os pesquisadores observaram que os pontos, para todos os níveis de deformação testados, podem ser conectados por meio de retas dentro da

faixa de taxas de deformação estudadas. O coeficiente angular da reta que conecta esses pontos, denominado m , é definido como sensibilidade à taxa de deformação, sendo este um parâmetro comum para identificar o fenômeno de superplasticidade em metais quando $m \geq 0,3$. Os valores de m obtidos para os corpos extrudados pela rota A foram de 0,28 para deformações de 10% e 20%, indicando proximidade com o valor limite de 0,3 e comportamento, possivelmente semelhante com o de superplasticidade. Contudo, em deformações de 40%, o valor de m decresceu abruptamente para 0,14, indicando uma menor dependência da resistência mecânica do material com a taxa de deformação nesse patamar de deformação. O material processado pela rota C, por sua vez, apresentou ao longo de toda a faixa de deformações, um valor de m de 0,14, indicando pouca proximidade com o comportamento de superplasticidade. Finalmente, o material processado pela rota Bc apresentou $m = 0,3$ para todas as deformações estudadas, indicando que esse material pode apresentar certo grau de superplasticidade, sendo estas propriedades muito desejadas para materiais que eventualmente sejam processados por forjamento (76).

De forma a compreender a fenomenologia desse comportamento em termos microestruturais, os autores realizaram análises por MET nos materiais processados pelas rotas A, Bc e C após 3 passes (76). A análise por MET do material processado pela rota A mostrou uma microestrutura na forma de bandas, contendo finos intermetálicos e subgrãos alongados no sentido da deformação imposta pela ECA sucessiva no mesmo sentido. Os subgrãos apresentaram um contorno pouco definido e interior denso em discordâncias. De forma semelhante, o material processado pela rota C apresentou uma microestrutura na forma de bandas no sentido da deformação, com alta densidade de discordâncias, além de preservar, em pequeno grau, características microestruturais originais das partículas do pó, como finas fases eutéticas e intercelulares, indicando que a evolução microestrutural acontece de forma mais lenta pela rota C de extrusão. Finalmente, observou-se que o material processado pela rota Bc adquiriu uniformidade microestrutural, com subgrãos distribuídos equiaxialmente, com baixa densidade de discordâncias em seu interior e com contornos bem definidos, além de uma fina dispersão de partículas intermetálicas esféricas. Por meio de padrões de difração de elétrons, observou-se que, neste último caso, a matriz do material consiste essencialmente de subgrãos com contornos de

baixo ângulo bem definidos. Os autores atribuem o valor de $m = 0,3$ a microestrutura uniforme e finamente dispersa que o processamento de ECA permitiu para a consolidação de pós da liga 2024Al-3Fe-5Ni (76). A microestrutura obtida por Matsuki (76) diverge das microestruturas observadas por Iwahashi (44), possivelmente pela diferença entre as temperaturas de processamento.

Sabendo da possibilidade de consolidar pós por ECA em baixas temperaturas, Senkov e colaboradores (77) utilizaram-se do processo de ECA para a consolidação de pós 70-80% amorfos de $Al_{89}Gd_3Ni_3Fe_1$, com o objetivo de obter um material de maiores dimensões e com estrutura predominantemente amorfa. Diferentemente de outros métodos de consolidação de pós, a ECA permite que o processo seja realizado em temperaturas abaixo de 220 – 300 °C (abaixo da temperatura de nucleação de cristais de alumínio) e, por isso, os pesquisadores estudaram os mecanismos de deformação e interação entre as partículas do pó durante os estágios iniciais da consolidação do pó em ECA. Para desenvolver este estudo, os pesquisadores utilizaram pós com tamanho de partícula $\geq 30 \mu m$, as quais foram acomodadas em um recipiente de cobre a vácuo e posteriormente selado. A extrusão dos corpos se deu em uma matriz de $\Phi=90^\circ$, pela rota A, na velocidade de $0,42 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, promovendo uma taxa de deformação de $0,02 \text{ s}^{-1}$ na temperatura de trabalho de 200 °C. A caracterização do material obtido foi realizada por: calorimetria diferencial exploratória (DSC – *differential scanning calorimetry*) para a caracterização da cinética de formação de cristais do material, MEV / DRX para a caracterização microestrutural, e microdureza Vickers / ensaios de tração foram realizados para a caracterização das propriedades mecânicas do material consolidado por ECA (77).

A caracterização via DRX foi realizada no pó inicial e no material consolidado após 3 passes, onde observaram-se perfis muito semelhantes, com uma banda amorfa e alguns picos isolados associados ao alumínio CFC e fases intermetálicas. Foi possível observar um alargamento da banda amorfa após a consolidação, possivelmente pela grande deformação aplicada a microestrutura do material e a precipitação de fases cristalinas de dimensões nanométricas. Este resultado reafirma o caráter predominantemente amorfo da matéria prima e sugere que a velocidade de extrusão do material foi suficientemente baixa para que o aquecimento durante a extrusão fosse baixo o suficiente para não atingir a temperatura de cristalização do alumínio (77).

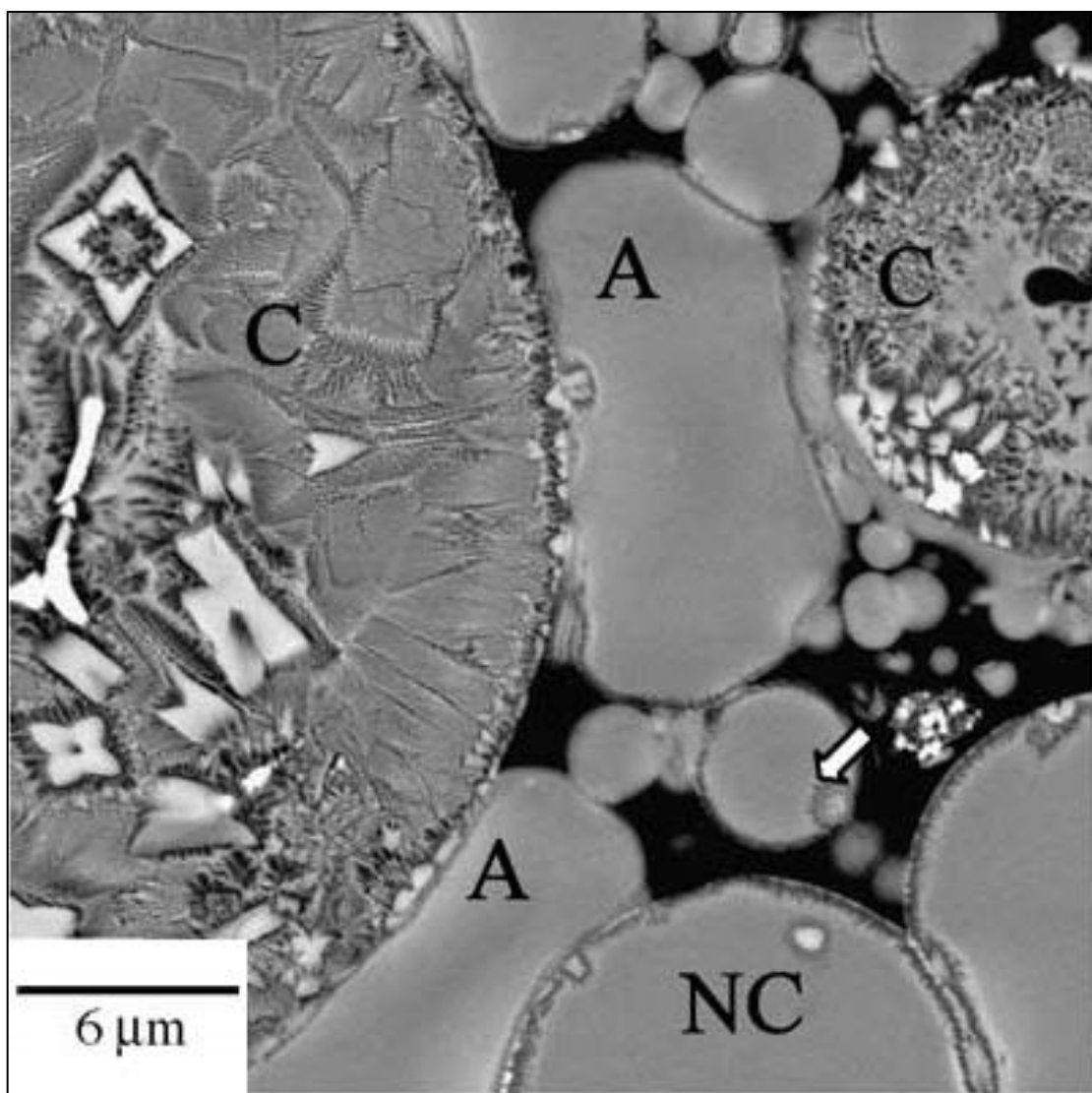
As análises de DSC em faixas de 100 °C e 600 °C do pó e do material consolidado após três passes mostraram picos endotérmicos entre 320 °C e 430 °C associados à formação de fases intermetálicas e completa cristalização das regiões amorfas do material. No caso do DSC do pó, observou-se um pico endotérmico muito sutil em aproximadamente 200 °C associado à precipitação dos primeiros cristais de alumínio; esse mesmo pico, porém, não foi observado no DSC do material consolidado, pois este já havia sido sujeito a aquecimento a 200 °C durante o processamento (77).

Por meio de MEV, os pesquisadores obtiveram dados acerca do grau de densificação e mecanismos envolvidos nesta. Após um único passe, observou-se uma média de densificação entre 78 e 80% e predominância de um formato esférico para as partículas. Três tipos distintos de partículas puderam ser observados: partículas cristalinas com grande contraste associado à presença de intermetálicos, partículas completamente amorfas sem nenhum contraste e partículas predominantemente amorfas com precipitados nanométricos de cristais de alumínio CFC. A predominância de partículas esféricas pode ser justificada pelas diferenças entre a dureza das partículas envolvidas no processo; onde as partículas amorfas são menos duras que as partículas cristalinas e que as partículas com precipitados nanométricos, por isso, deformam-se plasticamente enquanto as outras mantêm-se aproximadamente esféricas. O comportamento descrito pode ser observado na Figura 15, onde A indica as partículas amorfas, C as partículas cristalinas e NC as partículas com precipitados nanométricos de cristais de alumínio (77).

Ainda por MEV, os pesquisadores observaram outra partícula característica do processo; onde uma partícula amorfa com nanocristais de alumínio apresentou uma camada superficial cristalina e um invólucro amorfo aparentemente fraturado. De acordo com os pesquisadores, a camada superficial cristalina dessa partícula foi, possivelmente, formada durante múltiplas colisões e atrito entre partículas do pó, e o revestimento amorfo formado pelas próprias partículas amorfas que sofreram fraturas e aderiram umas às outras na região em questão. A aparência fraturada do invólucro amorfo pode ser interpretada como resultado da constante rotação da partícula em relação as partículas adjacentes durante o processo, gerando uma sequência de fratura e adesão à outras partículas constantemente. O mecanismo descrito pelos pesquisadores é similar ao mecanismo de moagem mecânica de pós em moinhos de

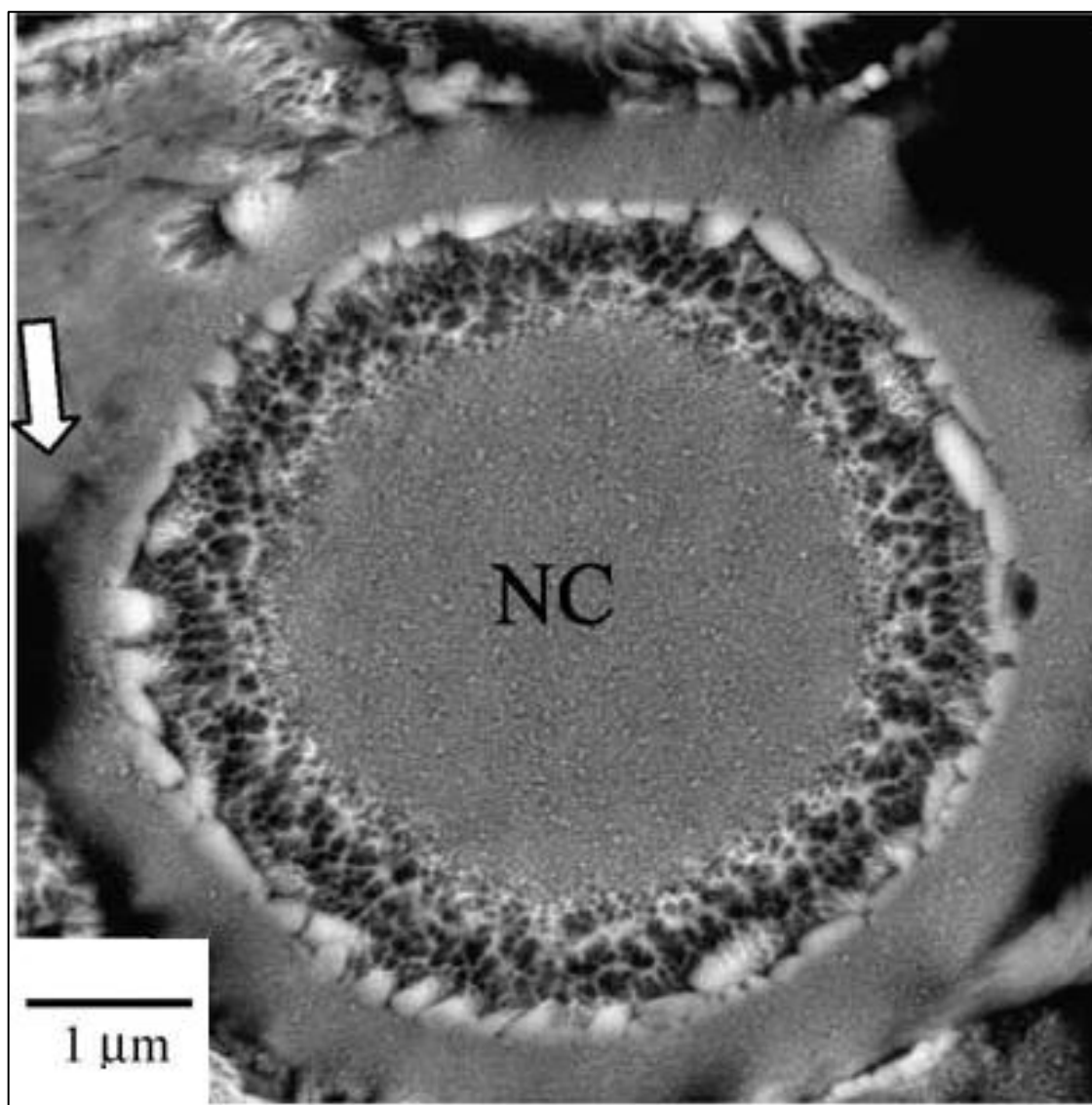
bolas, indicando que durante o processo de ECA, as partículas de pó podem estar sujeitas a rotação, colisão, deformação, fratura, adesão, de forma análoga à moagem mecânica. A partícula descrita anteriormente pode ser observada na Figura 16, onde a seta branca indica uma região de fratura de uma camada da região amorfa após um passe em ECA (77).

Figura 15: Partículas amorfas (A), cristalinas (C) e com precipitados nanométricos de cristais de alumínio (NC). É possível observar as partículas A sendo deformadas plasticamente enquanto as partículas C e NC mantêm-se quase esféricas.



Fonte: Adaptado de Senkov (77).

Figura 16: Partícula amorfa com nanocristais de alumínio CFC, apresentando uma camada superficial cristalina e um invólucro amorfo. A seta branca indica uma região de fratura do invólucro amorfo.



Fonte: Adaptado de Senkov (77).

Após o segundo passe, a análise microestrutural por MEV indicou densificação média de 85 – 87%, embora algumas regiões tivessem apresentado densificação próxima a 100%. As regiões mais densas apresentaram um aglomerado de partículas amorfas altamente deformadas e partículas amorfas com precipitados pouco deformadas, enquanto que as partículas cristalinas ricas em intermetálicos mantiveram-se praticamente não deformadas e separadas umas das outras. Partículas cristalinas que, eventualmente, deformaram-se, apresentaram trincas e fraturas. A menor deformação das partículas amorfas com precipitados nanométricos de alumínio frente as partículas amorfas pode, de acordo com os pesquisadores,

indicar uma maior tensão de escoamento para essas partículas. Finalmente, com o terceiro passe em ECA, a densificação do material aumenta para valores entre 90-95%, onde as partículas amorfas e amorfas com precipitados nanocristalinos sofreram deformação considerável, ocupando espaços vazios da estrutura. Observaram-se bandas de deformação inclinadas a 45° em relação a orientação das partículas alongadas, onde estas levaram a nucleação de trincas e fratura de algumas partículas. Passes subsequentes foram avaliados e levaram a uma queda na densificação do material e um aumento no grau de heterogeneidades de deformação e fratura de partículas (77).

O trabalho de Senkov e colaboradores, por fim, permitiu que muitas variáveis do processo de consolidação de pós por ECA fossem estudadas. Embora alguns mecanismos como a deformação plástica, atrito, e aglomeração das partículas possam ter favorecido a densificação, a rotação das partículas pode ter levado à quebra das estruturas regulares e compactadas formadas anteriormente, impedindo a consolidação completa do material. A presença de partículas cristalinas e semicristalinas também pode ter dificultado o processo de consolidação, por serem consideravelmente mais duras que as partículas amorfas e manterem-se relativamente esféricas mesmo após grandes quantidades de deformação equivalente. Corroborando com esse raciocínio, observou-se que onde a densidade de partículas cristalinas e semicristalinas era quase nula, a densificação foi quase máxima, indicando que as partículas amorfas, por sua vez, deformam-se de forma quase que irrestrita e permitem uma consolidação muito mais efetiva do material (77). Outra evidência de que as partículas amorfas são essenciais para a consolidação do material pode ser vista na Figura 16. As partículas amorfas, após extensiva deformação, conseguem envolver as partículas duras cristalinas e semicristalinas, atuando como uma espécie de recobrimento que une as partículas umas às outras (77).

Senkov e colaboradores, neste mesmo trabalho, sugerem que uma melhor consolidação poderia ser obtida se um pó composto de partículas exclusivamente amorfas fosse utilizado, ou seja, um pó composto apenas de partículas altamente dúcteis. Outra possibilidade seria a realização de uma prensagem prévia do material, a qual poderia reduzir o número de vazios, alongando as partículas, diminuindo sua susceptibilidade à rotação e facilitando o processo de consolidação em ECA após um

número reduzido de passes. Utilizar pós com distribuição de formato de partícula variado e otimizar parâmetros de processo também poderiam levar a uma melhor consolidação (77).

Xia e Wu também estudaram a consolidação de pós de alumínio por meio de ECA. Nesse estudo, um pó com composição química $Al > 99,7\%$, $Si < 0,1\%$, $Fe < 0,2\%$, produzido por atomização, com partículas com formato irregular e aproximadamente 90% em volume com tamanho inferior a $60 \mu m$ foi utilizado. A matriz utilizada para a consolidação possuía $\Phi = 90^\circ$ $\Psi = 0^\circ$, foi mantida aquecida a $100^\circ C$ e lubrificada com lubrificante a base de grafite, durante todo o processo. Para o processo de consolidação, o pó de alumínio foi acomodado em uma folha comum de alumínio e extrudado em velocidade de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, em apenas um passe. Os corpos obtidos tiveram sua microestrutura caracterizada por metalografia da seção transversal, a densidade aparente pelo método de Arquimedes e propriedades mecânicas por dureza Vickers e ensaios de tração (78).

Por meio do ensaio de metalografia, os pesquisadores puderam observar uma boa adesão entre as partículas do material e a ausência de macroporosidades. O tamanho de grão obtido foi de aproximadamente $7,2 \mu m$. Também pela metalografia, os pesquisadores puderam perceber a formação de uma orientação dos grãos no sentido de extrusão. A ausência de macroporosidades nas imagens obtidas foi confirmada pela medição da densidade aparente pelo método de Arquimedes, onde um valor de $2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ foi calculado (78).

Para a análise das propriedades mecânicas, os pesquisadores utilizaram como referência um pequeno lingote, processado por fundição e então por ECA com contrapressão, da mesma liga de alumínio. O lingote, na condição inicial teve uma dureza medida de $23,5 \text{ HV}$ e, após o processamento, de $32,3 \text{ HV}$. Esse incremento na dureza pode ser associado ao encruamento que o lingote sofreu ao ser processado e à redução do tamanho de grão obtida, onde o tamanho médio medido decresceu de $1600 \mu m$ para $535 \mu m$ após um único passe em ECA. O pó consolidado, por sua vez, teve uma dureza medida de $52,7 \text{ HV}$, mostrando-se consideravelmente mais duro do que o lingote. Esse resultado pode ser associado ao tamanho de grão muito reduzido que foi obtido pelo processo e a concentração maior de átomos intersticiais de

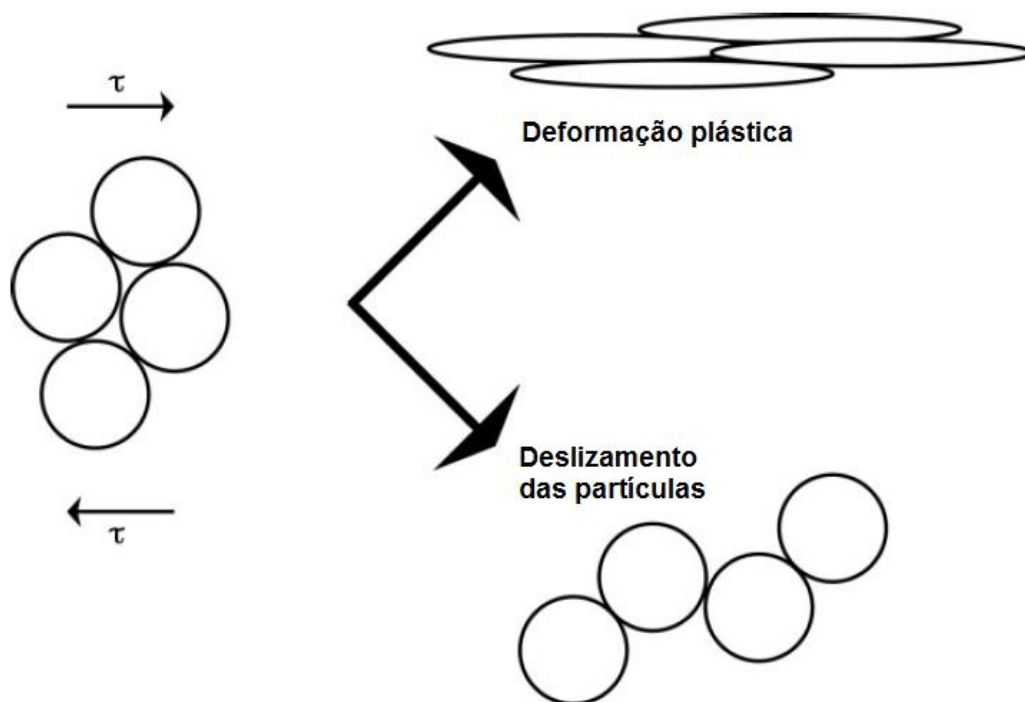
oxigênio que foram incorporados à estrutura pela natureza termodinâmica do alumínio em formar óxidos, especialmente em um pó com alta área superficial (78).

Finalmente, os ensaios de tração dos materiais foram realizados e os resultados indicaram um aumento substancial no limite de escoamento e no LRT para o lingote processado por ECA. O limite de escoamento após o processamento aumentou de 27 MPa para 60 MPa, e o LRT de 41 MPa para 64 MPa. O pó consolidado, por sua vez, teve um limite de escoamento de 135 MPa e LRT de 160 MPa. A deformação até a fratura foi diminuída após o processamento em ECA, onde o lingote original apresentou uma deformação de 58%, enquanto o lingote processado e o pó consolidado apresentaram alongamentos de 23% e 11%, respectivamente. O encruamento do material pode ser considerado como a principal razão para o aumento de resistência e decréscimo de alongamento na fratura apresentados, entretanto, em temperaturas mais baixas esse fenômeno poderia ser ainda mais pronunciado (78).

Comparando os resultados obtidos nos trabalhos apresentados até aqui, observa-se que a capacidade de consolidação do pó por meio de deformação plástica severa depende, em grande parte, da capacidade de deformação das partículas e também da resistência ao escorregamento das partículas umas em relação as outras. Na Figura 17 é possível observar uma representação esquemática de um conjunto de partículas sujeitas a uma tensão cisalhante e deformando-se plasticamente, ou escorregando uma em relação às outras. De forma a estimar, qualitativamente, a influência de vários fatores na consolidação de pós por ECA, Xia (8) compilou dados da literatura e observou os comportamentos descritos na Tabela 1.

Com os estudos apresentados, viu-se que a consolidação de pós por deformação plástica severa, por ECA em especial, é uma alternativa viável e vantajosa em relação aos processos convencionais de sinterização em alguns casos. Enquanto processos de sinterização demandam altas temperaturas e tempos prolongados, a consolidação por ECA pode ser alcançada em poucos minutos, em temperaturas mais baixas e com grau de porosidade menor do que dos materiais sinterizados, se houver controle adequado dos parâmetros do processo. Uma desvantagem inerente aos processos de consolidação por DPS é a dificuldade em produzir peças com o formato próximo ao final em apenas uma etapa de processamento. Contudo, no caso da ECA, é possível produzir peças longas de forma similar à extrusão convencional.

Figura 17: Representação esquemática do comportamento de deformação plástica e de deslizamento das partículas durante a aplicação de uma tensão cisalhante em ECA.



Fonte: Adaptado de Xia (8)

Tabela 1: Efeito de variáveis de processamento e da estrutura de partículas na deformação plástica ou escorregamento entre partículas durante um processo de consolidação por deformação plástica severa.

Fatores	Favorece a deformação das partículas (favorece a consolidação)	Favorece o deslizamento das partículas (não favorece a consolidação)
Tamanho de partícula	Grande	Pequeno
Formato de partícula	Irregular	Esférica
Resistência mecânica da partícula	Baixa	Alta
Superfície da partícula	Alto coeficiente de atrito	Baixo coeficiente de atrito
Temperatura de processamento	Alta	Baixa
Pressão de processamento	Alta	Baixa

Fonte: Adaptado de Xia (8).

2.6 A Difusão em Materiais Processados por DPS

Embora muito tenha sido discutido sobre a deformação plástica dos metais processados por DPS, especialmente ECA, a influência destes processos sobre as variáveis termodinâmicas e cinéticas da difusão e interdifusão também deve ser abordada, uma vez que possui grande relevância nesta pesquisa.

Em 2003, Stolyarov e colaboradores (62) observaram que o processamento por ECA de uma liga Al-5Fe permitiu um aumento da solubilidade do ferro na matriz de alumínio, fazendo com que o endurecimento por precipitação e envelhecimento fosse possível. O resultado obtido mostrou a possibilidade de aumentar, simultaneamente, resistência e ductilidade da liga, a qual é comumente frágil e não é endurecível por esse mecanismo quando obtida por métodos convencionais. Os autores do trabalho estimaram, por meio da observação do deslocamento do pico $(311)_\alpha$ no DRX do material, e de relações matemáticas descritas na literatura, que este estava associado à formação de uma fase α de alumínio supersaturada em ferro da ordem de 0,6% em massa logo após o processamento. De acordo com os pesquisadores, a formação de uma fase supersaturada em ferro pode estar associada à movimentação de discordâncias e sua interação com partículas intermetálicas, o que poderia levar à transferência de átomos de ferro das partículas para a matriz de alumínio. Após envelhecimento, os pesquisadores observaram um decréscimo na fração dissolvida de ferro na matriz para 0,4%, evidenciando uma decomposição parcial da solução sólida supersaturada.

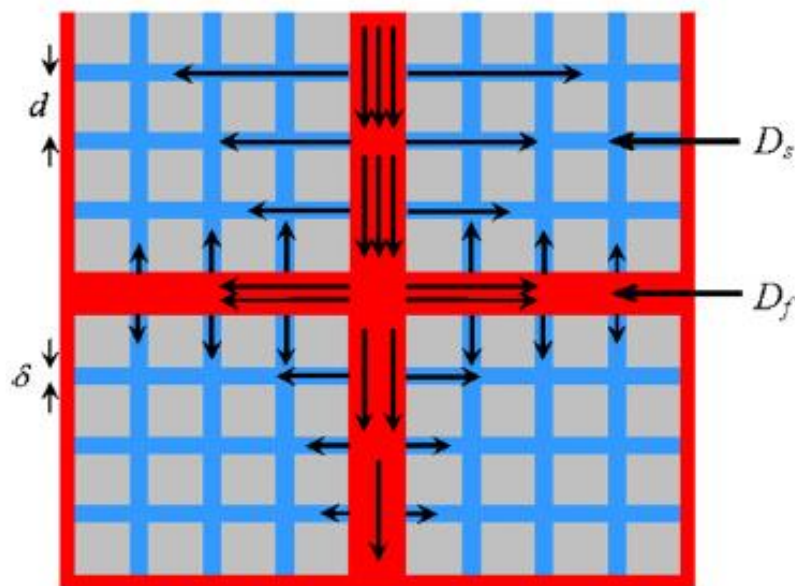
Pouco depois, em 2005, Sauvage e colaboradores (79) estudaram um fenômeno semelhante em um compósito cobre-ferro elaborado por estampagem e processado por HPT. Mais uma vez, embora a solubilidade de ferro em cobre, e *vice-versa*, seja muito baixa, observou-se a dissolução de até 20 at. % ferro em cobre; o que é muito maior do que os 0,1 at. % possíveis sob condições de equilíbrio em temperatura ambiente. Os autores, baseados em estudos prévios da literatura (80), observaram que pequenos fragmentos de ferro, menores de 2 nm, podem, espontaneamente, dissolver-se em uma matriz de cobre. Os pesquisadores concluíram que a forte redução no tamanho das partículas de ferro que o processo de HPT permitiu, foi a força motriz, termodinâmica, para a formação de uma solução supersaturada de ferro em cobre.

De um ponto de vista cinético, diversas possibilidades foram analisadas. A temperatura foi desconsiderada, uma vez que o material não atingiu temperaturas acima de 50 °C. Devido à alta pressão durante o processo, a difusão via contornos de grão é diminuída em diversas ordens de grandeza, como já discutido na literatura (81). Outra possibilidade de aumento no coeficiente de difusão neste material seria por meio do mecanismo de “*pipe diffusion*” (difusão ao longo dos núcleos de discordâncias), contudo, grande parte destes defeitos está situado ao longo dos contornos de grão e a taxa de deformação durante o processo realizado é da ordem de 1 s^{-1} , impossibilitando que as discordâncias arrastassem átomos de soluto enquanto se movessem. Sendo assim, os autores concluíram que o provável mecanismo de aumento da difusividade em um material processado por HPT, a despeito da temperatura, é o aumento na densidade de lacunas. O aumento expressivo na densidade de lacunas em materiais deformados por DPS e em altas taxas de deformação foi observado por autores em diversos materiais (82,83). Análises por MET mostraram que a concentração de lacunas em lâminas finas de ouro processadas sob alta taxa de deformação poderia chegar a valores da ordem de 10^{-4} , o que é próximo ao esperado para temperaturas próximas à temperatura de fusão desta material. Em cobre, amostras deformadas a uma taxa de 1 s^{-1} apresentaram concentrações de lacunas estimadas da ordem de 10^{-5} . A recombinação de discordâncias para o alívio de tensões internas é, possivelmente, o fenômeno mais atuante para o aumento expressivo da densidade de lacunas em materiais processados nessas condições (84,85).

Visando compreender o comportamento de difusão em materiais processados por ECA, Amouyal e colaboradores (86) realizaram um estudo onde a difusividade de um marcador de ^{63}Ni foi medida em uma liga de cobre-0,17% zircônio em uma faixa de temperatura de 150-350 °C. Essa faixa de temperatura foi escolhida pois tornaria praticamente nula a difusividade pela rede, mas permitiria a difusividade por contornos de grão. A liga foi processada por ECA em $\Phi = 90^\circ$ e 4 passes pela rota Bc. Os pesquisadores observaram que a difusividade via contornos de grão, na faixa de temperatura estudada, apresentou um comportamento bimodal, uma vez que as curvas de difusividade obtidas apresentavam duas inclinações distintas. Enquanto grande parte dos contornos de grão do material apresentou uma difusividade semelhante à esperada para contornos de alto ângulo em cobre, uma minoria de

contornos apresentou uma, não usual, altíssima difusividade. Dessa forma, os autores propuseram um modelo microestrutural hierárquico, onde os caminhos de difusão mais rápidos formariam uma estrutura análoga a um esqueleto, que forma domínios subdivididos por caminhos de difusão mais lentos. A Figura 18 mostra como essa estrutura hierárquica seria formada, no ponto de vista dos pesquisadores. Na Figura 18, D_f seriam os contornos de grão de difusão rápida, D_s os contornos de grão de difusão lenta, d os próprios grãos do material e δ uma espessura de contorno de grão. De acordo com os dados experimentais obtidos, os caminhos D_f apresentam difusividade cerca de 2 ordens de grandeza maior do que os caminhos D_s , que, por sua vez, embora sejam chamados de lentos, em termos absolutos são caminhos relativamente rápidos. A proposta dos pesquisadores é suportada pela literatura, uma vez que a difusividade em estruturas hierárquicas já havia sido discutida por outros autores (87,88).

Figura 18: Estrutura hierárquica de difusividade em um material processado por ECA



Fonte: Adaptado de Amouyal (86).

A formação deste tipo de estrutura, segundo os autores, pode manter uma relação próxima com a microestrutura do material antes do processamento. Os contornos de grão formadores de caminhos de difusão rápidos podem ser associados aos contornos de grão de alto ângulo existentes antes da deformação. Essa relação é possível e provável, uma vez que estes contornos são capazes de absorver

discordâncias geradas durante o processo de ECA. Ao chegarem nos contornos de alto ângulo, estas discordâncias dissociam-se em outras discordâncias de menores vetores de Burgers, aumentando o volume livre nestes contornos e, assim, aumentando a sua difusividade. Essa teoria é corroborada pelos dados de difusividade do ^{63}Ni a 350 °C, onde apenas a componente lenta de difusão é observada, uma vez que nessa temperatura há a aniquilação completa das discordâncias por escalagem e em pontos triplos, o que diminui o volume livre destes contornos de grão (89).

Oh-Ishi (90) e colaboradores investigaram a formação de intermetálicos, em temperatura ambiente, após o processamento de dois semi-círculos de alumínio (99,99%) e cobre (99,96%) por HPT. Os pesquisadores utilizaram 1 rpm e pressão de 6 GPa. Após 100 rotações, intermetálicos Al_2Cu foram detectados por EDS e difração de raios X, Al_4Cu_9 foram detectados por EDS, além de áreas com ambos os elementos em solução sólida. O perfil de composição obtido pelos pesquisadores sugeriu que as reações em estado sólido para a formação destes intermetálicos foi controlada majoritariamente pela interdifusão atômica dos átomos de cobre em direção ao alumínio (90).

Na discussão de seus resultados, os pesquisadores propõem que alguns mecanismos principais poderiam ser responsáveis pela promoção da difusão e formação destas estruturas: o aumento de temperatura pela deformação e atrito, e o aumento na densidade de defeitos, como lacunas, discordâncias e contornos de grão. Contudo, a difusão observada para os átomos nesta microestrutura excedeu, em muito ($10^{12} - 10^{22}$ vezes), a difusividade calculada para estes nas condições de processamento, sendo comparável à difusividade em superfície destas espécies (90). O coeficiente de difusão (D) em uma condição de processamento como esta pode ser descrita pela equação 2, do tipo Arrhenius (91):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q+P.V_F}{R.T}\right) \quad (2)$$

Onde:

D_0 = fator de frequência;

Q = Energia de ativação para difusão;

P = Pressão aplicada;

V_F = Volume de ativação;

R = Constante dos gases;

T = Temperatura absoluta.

O aumento de temperatura foi medido pelos pesquisadores, onde foi observado que esta fica entre 60-70 °C durante o processamento, permitindo descartar um efeito determinante desta, visto que pela Equação 2, este aumento de temperatura resultaria em um aumento em D da ordem de $10^2 - 10^4$. É possível observar também na Equação 2, que o aumento da pressão tende a ter um efeito deletério sobre o coeficiente de difusão de uma espécie. No caso da pressão de 6 GPa empregada, esperar-se-ia uma redução da ordem de 5×10^6 em D. Desta forma, Oh-ishi e colaboradores atribuem a excepcional difusividade, em baixa temperatura e alta pressão, à grande densidade de defeitos cristalinos gerados durante a deformação plástica severa, possivelmente reduzindo a energia de ativação necessária para a interdifusão (90).

3 CONSOLIDAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE FERRO, CROMO, NÍQUEL E MANGANÊS

Neste estudo, investigou-se o uso da deformação plástica severa por ECA para a consolidação de uma mistura de pós elementares de ferro, cromo, níquel e manganês. Tratamentos térmicos posteriores foram realizados para analisar a viabilidade da utilização desta rota para a obtenção de ligas metálicas.

3.1 Objetivos

Para esta pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Analisar o comportamento sob deformação plástica severa de pós elementares de metais com diferentes estruturas cristalinas, morfologias, tamanho e propriedades mecânicas.
- Investigar a ocorrência de fenômenos de interdifusão, induzidos por deformação plástica;
- Investigar o efeito da deformação plástica severa sobre as propriedades mecânicas e densificação dos materiais consolidados por ECA;
- Avaliar a influência e a eficiência de tratamentos térmicos sobre os materiais consolidados, tendo em vista a possível síntese de ligas metálicas.
- Comparar os dados experimentais com simulações termodinâmicas e cinéticas dos tratamentos térmicos, visando compreender a interdifusão durante os tratamentos térmicos.

3.2 Materiais e Métodos

Pós elementares de ferro (Synth® - Fe 99,5%), cromo (Vetec® - Cr 98%, Fe 0,3%, Al 0,2%, Si 0,1%), níquel (Vetec® - Ni 99,8%) e manganês (Catálise® - Mn 99,7%), em fração mássica, foram selecionados para esta pesquisa. Com exceção de quando claramente indicado, todas as frações tratadas serão mássicas. A caracterização do tamanho médio de partícula da matéria prima foi realizada por meio da análise de imagens de MEV e da medição do diâmetro máximo de Feret das

partículas, utilizando o software ImageJ. O diâmetro máximo de Feret de uma partícula é definido como a maior dimensão em uma partícula de ponta a ponta. Duzentas partículas foram analisadas para cada pó.

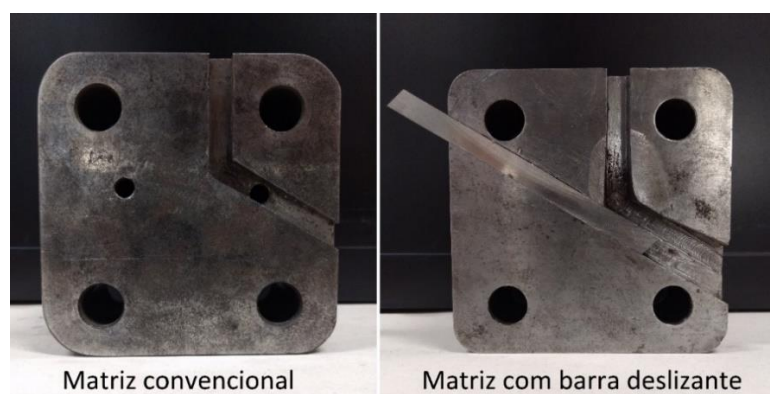
A consolidação foi realizada com uma mistura dos pós elementares na proporção de Fe-25Cr-20Ni-2Mn (AISI 310) em uma matriz de $\Phi = 120^\circ$ ($\epsilon \sim 0,65$) com barra deslizante, em temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 19. A mistura dos pós elementares foi realizada por meio de agitação mecânica. Esta foi a matriz escolhida pela maior facilidade de processamento, uma vez que testes prévios na matriz convencional, sem barra deslizante como mostrado na Figura 19, não trouxeram bons resultados devido ao confinamento de pó no canal de entrada entre as paredes da matriz e o punção. Para conter o pó no interior da matriz e aplicar contrapressão, um pequeno tarugo de aço SAE 1045 foi extrudado até o canal de saída da matriz, sendo o processo interrompido em seguida. Então, o punção foi retirado, o pó foi introduzido no canal de entrada da matriz, colocou-se o punção sobre o pó e reiniciou-se o processo. A velocidade de extrusão utilizada foi de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, com o uso de uma máquina universal de ensaios Shimadzu AG-I 300 kN, visando evitar qualquer aumento substancial da temperatura durante a extrusão (57). Após o primeiro passe, o passe da consolidação propriamente dita, um passe adicional foi realizado pela rota A, isto é, sem rotação da amostra. A amostra com um único passe será referida como A1 e após o segundo passe como A2. Após a ECA, a amostra A1 e A2 foram submetidas a tratamento térmico a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Para reduzir os efeitos de oxidação, as amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em tubo de quartzo para o tratamento térmico.

As microestruturas de todas as amostras foram analisadas por microscopia óptica e MEV. Por meio da técnica de EDS, analisou-se a interface das partículas dos materiais consolidados, antes e após tratamento térmico, com o objetivo de caracterizar sua composição química de forma qualitativa. A preparação das amostras para a análise em microscópio óptico e eletrônico foi feita por meio de lixamento (com lixas d'água de gramatura #420, #600, #1200, #1500, #2000, #2500), polimento com pasta diamantada de $1 \text{ } \mu\text{m}$ e $0,3 \text{ } \mu\text{m}$ e polimento final com a utilização de politriz vibratória com sílica coloidal $0,05 \text{ } \mu\text{m}$ por 4 horas. Nenhum ataque metalográfico foi utilizado, uma vez que a interface entre as partículas se mostrou bem definida após o polimento.

As amostras tiveram suas frações volumétricas de porosidades caracterizada por meio de análise de imagens, utilizando o software ImageJ e procedimento de acordo com a norma ASTM E1245-03 (92).

Para a caracterização das propriedades mecânicas, utilizou-se a técnica de dureza Vickers por micropenetração. Medidas foram realizadas nos pós de partida por meio do embutimento dos mesmos em baquelite, seguido de preparação com lixamento até lixa #2500. Nas amostras antes do tratamento térmico, medidas foram realizadas com cargas baixas o suficiente para atingirem uma única partícula, isto é, para a medição individualizada das partículas de cada um dos metais (50 gf). Após o tratamento térmico, não foi possível individualizar a medição de dureza entre as partículas, por isso, cargas mais elevadas (500 gf) foram utilizadas para a medição da dureza de uma área maior e estatisticamente válida. Em todos os casos, 25 medidas foram realizadas, com 15 segundos cada.

Figura 19: Matriz convencional e matriz com barra deslizante.



Fonte: O autor

3.3 Resultados e Discussão

Caracterização das partículas

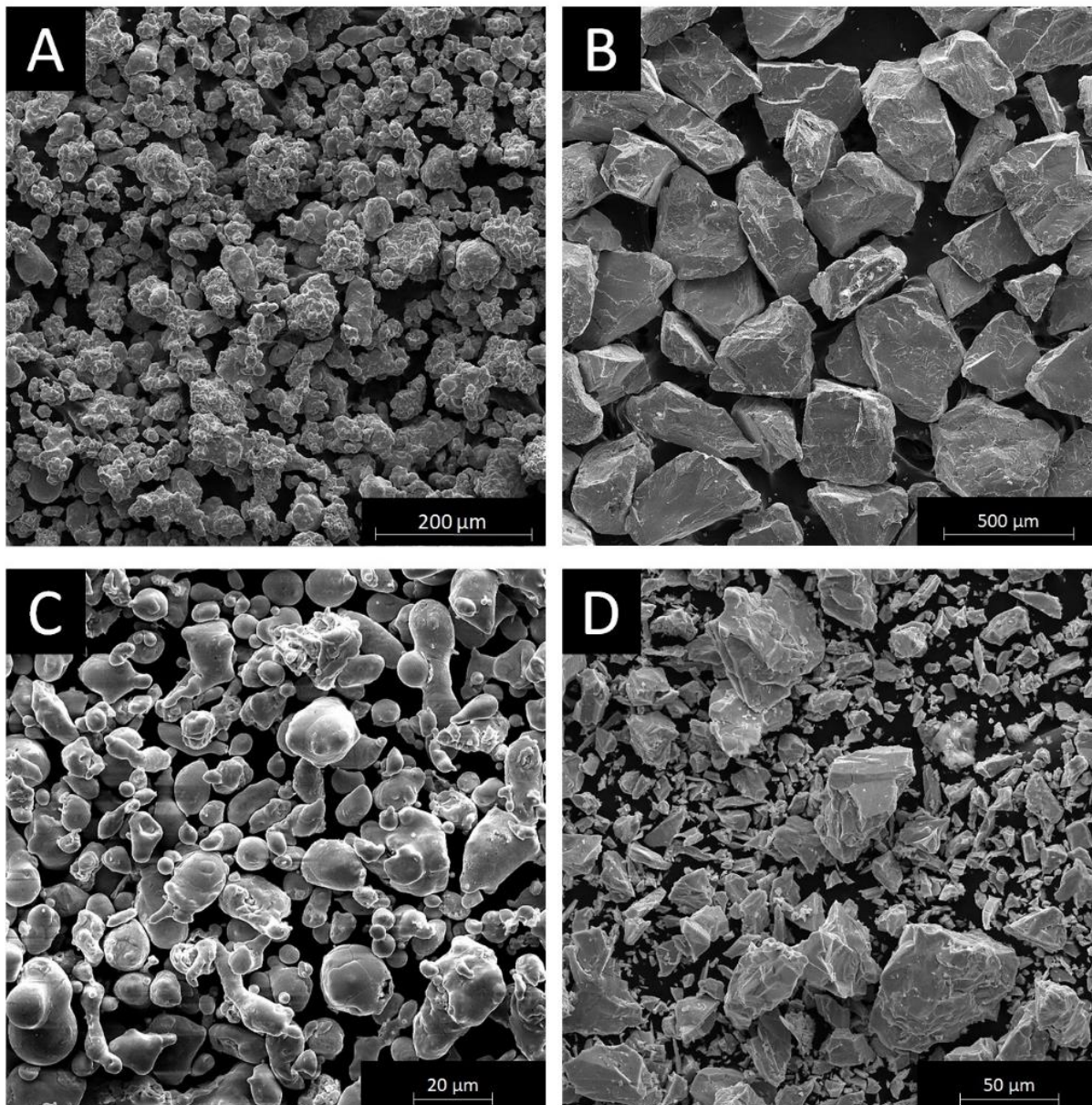
Por meio de imagens de MEV, caracterizou-se o tamanho médio de partícula e sua morfologia pode ser observada na Figura 20. O ferro (A) e o níquel (C) apresentaram menor tamanho de partícula ($58,5 \pm 19,6 \mu\text{m}$; $12,1 \pm 5 \mu\text{m}$; respectivamente) com morfologia arredondada. Alguns agregados de partículas

puderam ser observados, especialmente para o ferro, o que pode ter aumentado o valor do tamanho médio de partícula e o desvio para este pó. O cromo (B), por sua vez, apresentou partículas com aspecto angular e com tamanho muito maior ($449,6 \pm 78,8 \mu\text{m}$) do que os outros elementos. Diferentemente dos outros pós, o manganês (D) apresentou um conjunto de partículas com distribuição bimodal, onde as partículas maiores tinham tamanho da ordem de $82,3 \pm 25,7 \mu\text{m}$ e as menores de $17,1 \pm 4,6 \mu\text{m}$.

Consolidação da mistura de pós

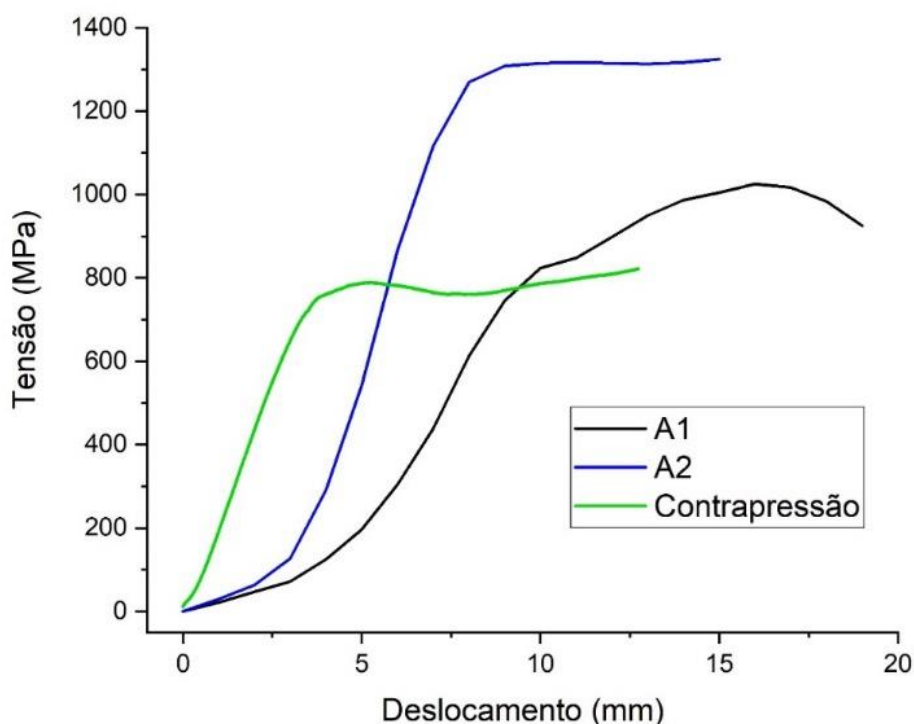
O processo de consolidação foi realizado e curvas de tensão-deslocamento foram obtidas, como apresenta a Figura 21. A curva do material utilizado como contrapressão indica que este sofreu deformação até a estabilização em um patamar em aproximadamente 750 MPa. O pó, entretanto, ao ser consolidado no primeiro passe, apresenta inicialmente uma acomodação das partículas, analogamente a uma compactação uniaxial. Ao atingir uma tensão crítica, o pó continua seu caminho ao longo do canal, acomodando tensões cisalhantes e empurrando a contrapressão para fora do canal de saída e reduzindo a tensão total de compressão. O segundo passe, por sua vez, apresenta um comportamento diferente, com rápido aumento da tensão até que uma tensão crítica é atingida e após isso, um estado de tensão estável em função do deslocamento é atingido. A maior tensão necessária para a amostra A2 pode ser associada ao encruamento imposto à amostra durante o primeiro passe.

Figura 20: Imagens de MEV, no modo de elétrons secundários, para os pós de (A) ferro, (B) cromo, (C) níquel e (D) manganês.



Fonte: O autor

Figura 21: Comportamento de tensão-deslocamento observado para o primeiro e segundo passe no processamento da mistura de Fe-18Cr-8Ni.



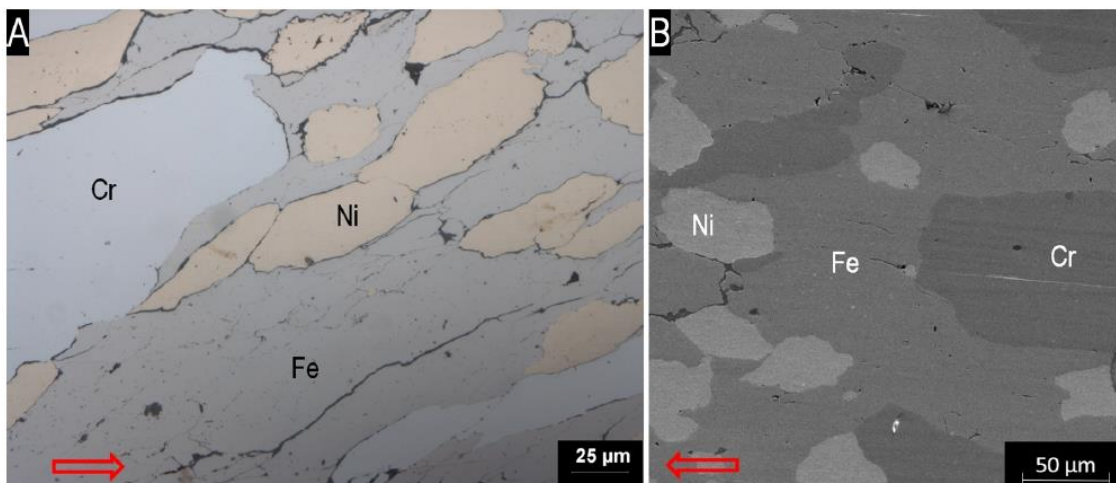
Fonte: O autor.

Caracterização microestrutural

Nas Figuras 22 e 23 é possível analisar as imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras A1 e A2, respectivamente, antes do tratamento térmico. Em A1 é possível observar uma microestrutura altamente densa, com uma matriz de ferro, partículas arredondadas e pouco deformadas de níquel e partículas de cromo alongadas. Um passe adicional, em A2, se mostrou pouco efetivo para melhorar a microestrutura em termos de densificação ou homogeneização, embora um pequeno ganho em densificação tenha sido medido, como é mostrado na Tabela 2. Após o tratamento térmico, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25 para as amostras A1 e A2, respectivamente, aumentou-se a densificação das amostras devido aos processos difusivos em alta temperatura. Além disso, as interfaces entre as partículas deixaram de ser bem definidas após o tratamento térmico, sugerindo a ocorrência de interdifusão entre as partículas. Em ambas as amostras, não identificaram-se

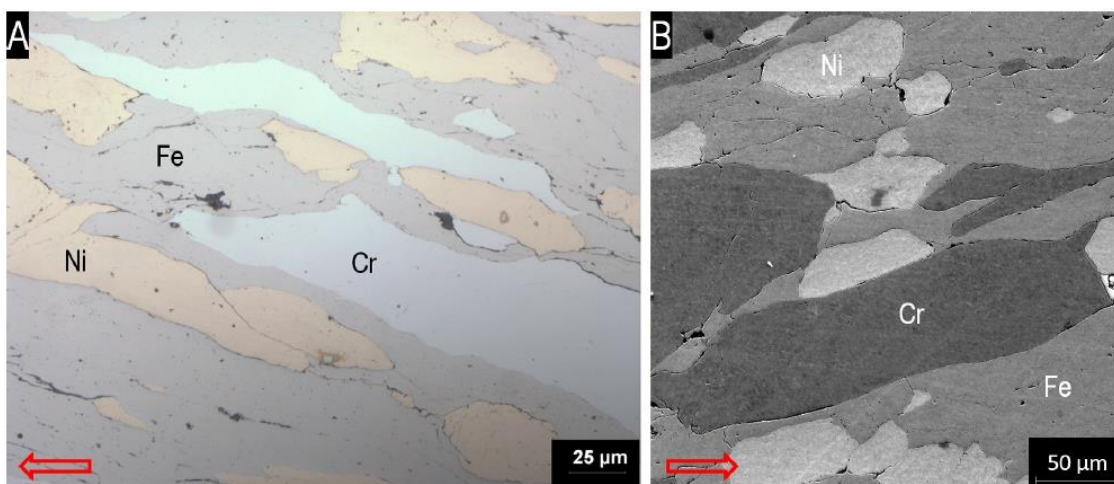
partículas de manganês, possivelmente pela sua baixa fração volumétrica ou pelo possível descolamento destas partículas durante a preparação metalográfica.

Figura 22: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A1 antes do tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.



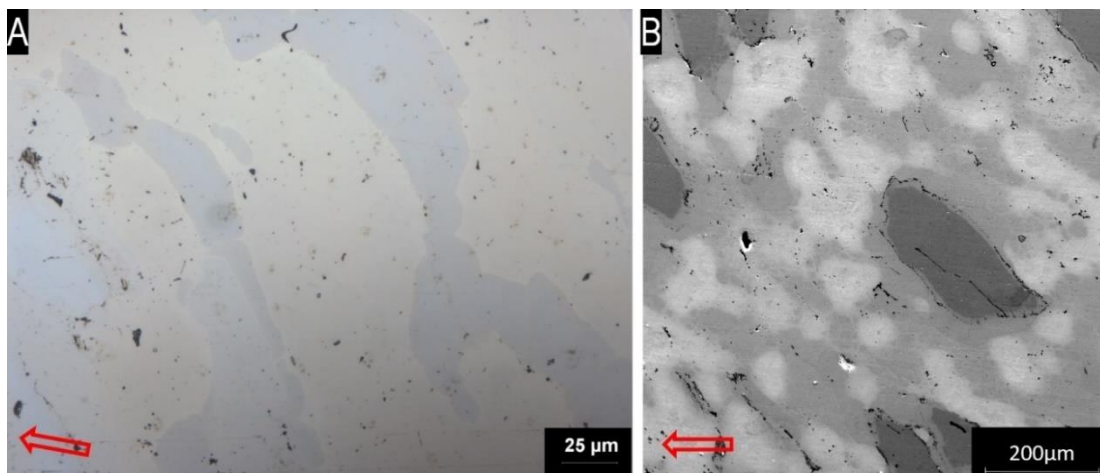
Fonte: O autor.

Figura 23: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A2 antes do tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.



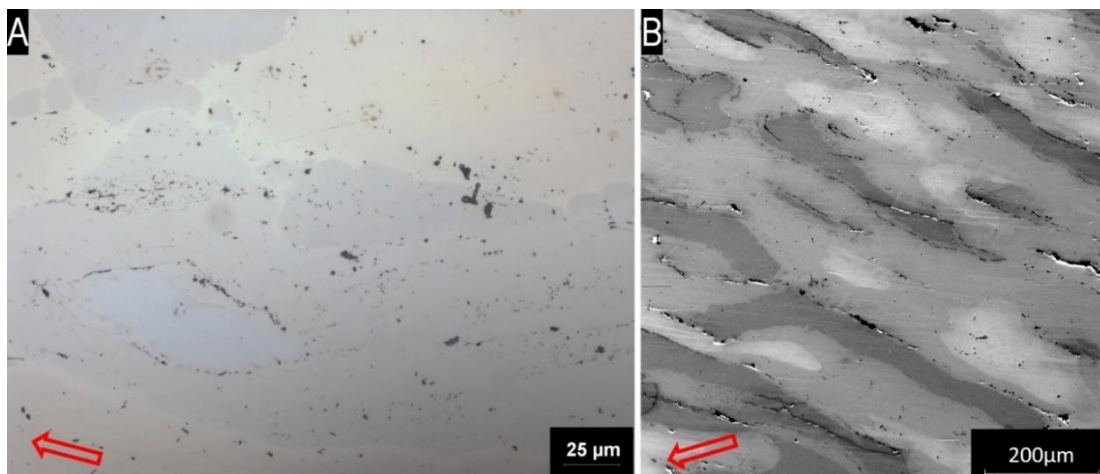
Fonte: O autor.

Figura 24: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A1 após o tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.



Fonte: O autor.

Figura 25: Imagens de microscopia óptica (A) e MEV (B) da amostra A2 após o tratamento térmico. A seta vermelha indica a direção de extrusão.



Fonte: O autor.

Tabela 2: Fração volumétrica de porosidades calculada para as amostras antes e após tratamento térmico.

	Número de passes em ECA	Fração volumétrica de porosidades (%)
Sem tratamento térmico	1	2,77 ± 0,51
	2	1,57 ± 0,18
Após tratamento térmico	1	1,05 ± 0,17
	2	0,86 ± 0,26

Fonte: O autor.

Como discutido por Xia (8), partículas grandes e dúcteis tem maior tendência a deformarem-se plasticamente, ao passo que partículas pequenas e duras tendem a deslizar uma sobre as outras. As partículas e aglomerados de ferro foram eficientemente deformados, formando uma matriz contínua e homogênea. O níquel, entretanto, manteve-se aparentemente não deformado macroscopicamente, possivelmente pelas suas pequenas dimensões, partículas de formato arredondado e baixa temperatura de processamento. As partículas de cromo, por sua vez, podem ter sido fraturadas em fragmentos de menores dimensões pelo seu caráter frágil, como pode ser observado comparando o tamanho de partícula do pó inicial e do material após ECA; entretanto, também é possível que apenas uma fração pequena do volume da partícula esteja visível na superfície de análise. As partículas de cromo também apresentam aspecto alongado, indicando deformação das partículas na direção de aplicação da tensão.

Propriedades mecânicas – Dureza Vickers

Medidas de dureza foram realizadas nos pós antes da consolidação, assim como nos mesmos materiais após 1 e 2 passes. Para a medida de dureza dos pós, uma pequena quantidade dos mesmos foi embutida em baquelite. Nas amostras após

tratamento térmico, medidas de dureza foram realizadas com cargas mais elevadas para que impressões maiores e estatisticamente representativas do todo fossem obtidas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3. A dureza para as partículas de Mn não foi adicionada na Tabela 3 pela impossibilidade de medi-las após a ECA. Entretanto, a dureza inicial média das partículas foi medida como $247,4 \pm 23,1$ HV.

Tabela 3: Dureza Vickers para os pós iniciais e para os materiais após ECA e após tratamento térmico.

	Número de passes em ECA	Fe (HV)	Cr (HV)	Ni (HV)
Pós iniciais		$129,5 \pm 7,9$	$272,7 \pm 20,1$	$132,7 \pm 10,4$
Sem tratamento térmico	1	$253,3 \pm 8,9$	$340,3 \pm 10,3$	$361 \pm 7,5$
	2	$265 \pm 4,9$	$376,5 \pm 6,8$	$390,3 \pm 11,4$
Após tratamento térmico	1	Bulk (500 gf - HV)		
	2		$112,8 \pm 7,3$	
			$126,7 \pm 7,1$	

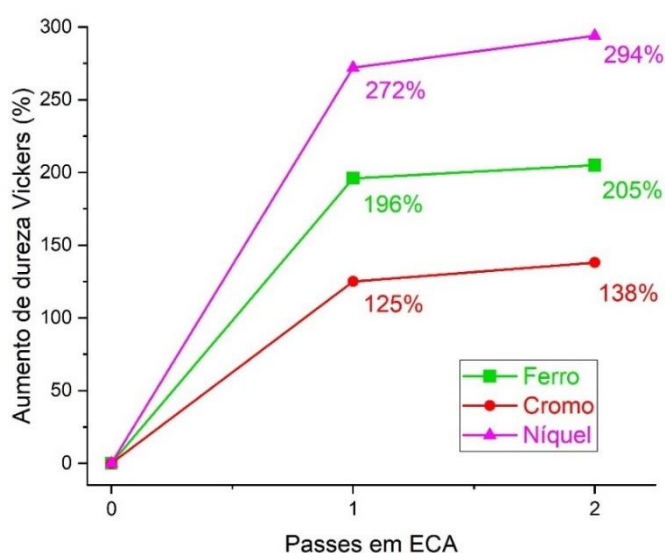
Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Tabela 3, a dureza das partículas de Fe e Ni era muito semelhante antes da consolidação, aproximadamente 130 HV. As partículas de Cr, diferentemente, apresentaram uma dureza mais elevada, da ordem de 272 HV. Após ECA, todos os pós apresentaram um aumento substancial na dureza, onde o primeiro passe mostrou-se o mais relevante neste sentido. Possivelmente, durante o primeiro passe, grande parte da capacidade de encruamento destes materiais foi consumida, dificultando um aumento de dureza nas mesmas proporções com passes subsequentes.

Ao analisar os dados da Tabela 3, é possível observar que após o primeiro passe, um incremento de 272%, 196% e 125% na dureza foi obtido para o níquel,

ferro e cromo, respectivamente, em relação ao pó inicial. Após o segundo passe, este incremento foi de 294%, 205% e 138% para os mesmos. A variação de dureza dos pós em função do número de passes em ECA empregados é apresentado na Figura 26. A estrutura CFC do níquel, apesar de sua elevada EDE (128 mJ/m²), quando comparada às estruturas CCC do ferro e do cromo, apresenta uma menor capacidade de recuperação dinâmica por mecanismos de aniquilação de discordâncias e formação de estruturas de baixa energia (como células de discordâncias), justificando o seu maior encruamento (22). No caso específico das partículas de cromo, a possível fragmentação destas partículas, devido ao seu caráter frágil, pode estar associado ao seu menor encruamento.

Figura 26: Dureza Vickers para os pós iniciais e para os materiais após ECA e após tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Independentemente do material analisado, pode-se observar que o processamento por ECA teve sucesso no endurecimento destes materiais, indicando um aumento na densidade de defeitos microestruturais, especialmente discordâncias, e um início dos mecanismos de evolução microestrutural. Devido à natureza dissimilar das partículas, um ataque químico com o objetivo de revelar contornos de grão não foi possível.

Após o tratamento térmico, as medidas indicaram uma queda expressiva na dureza do material como um todo, sugerindo um efetivo alívio de tensões pela recuperação da microestrutura. Como pode ser observado nas Figuras 24 e 25, a microestrutura não se constituía mais de partículas individuais e quimicamente heterogêneas, mas sim de um aglomerado de partículas interligadas por fenômenos difusivos. Desta forma, as medidas de dureza com cargas elevadas permitiram análises de áreas maiores e que fossem representativas de uma região que, anteriormente, abrangeria um grande conjunto de partículas. A amostra A2, após tratamento térmico, apresentou uma dureza superior a amostra A1. Esse resultado pode ser associado à uma possível microestrutura recristalizada mais refinada na amostra A2, uma vez que esta foi submetida a uma maior deformação plástica e, portanto, possivelmente apresentava uma maior quantidade de núcleos efetivos para a recristalização, resultando em menores grãos (22,86).

Também é possível que a maior dureza na amostra A2, após tratamento térmico, seja associada a um maior endurecimento devido à um aumento na solução sólida substitucional entre os diferentes átomos da mistura. Esta hipótese é possível pelo fato de maiores deformações terem sido introduzidas no material após dois passes em ECA, aumentando a efetividade de mecanismos convencionais de difusão, como o *"pipe-diffusion"* e a difusão por contornos de grão, ou ainda mecanismos mais complexos, como as estruturas de difusão hierárquicas propostas por Amouyal (82–88,93). Embora a solução sólida substitucional esteja presente após o tratamento térmico, medir a sua influência nas propriedades mecânicas, apenas por medidas de dureza, não é possível.

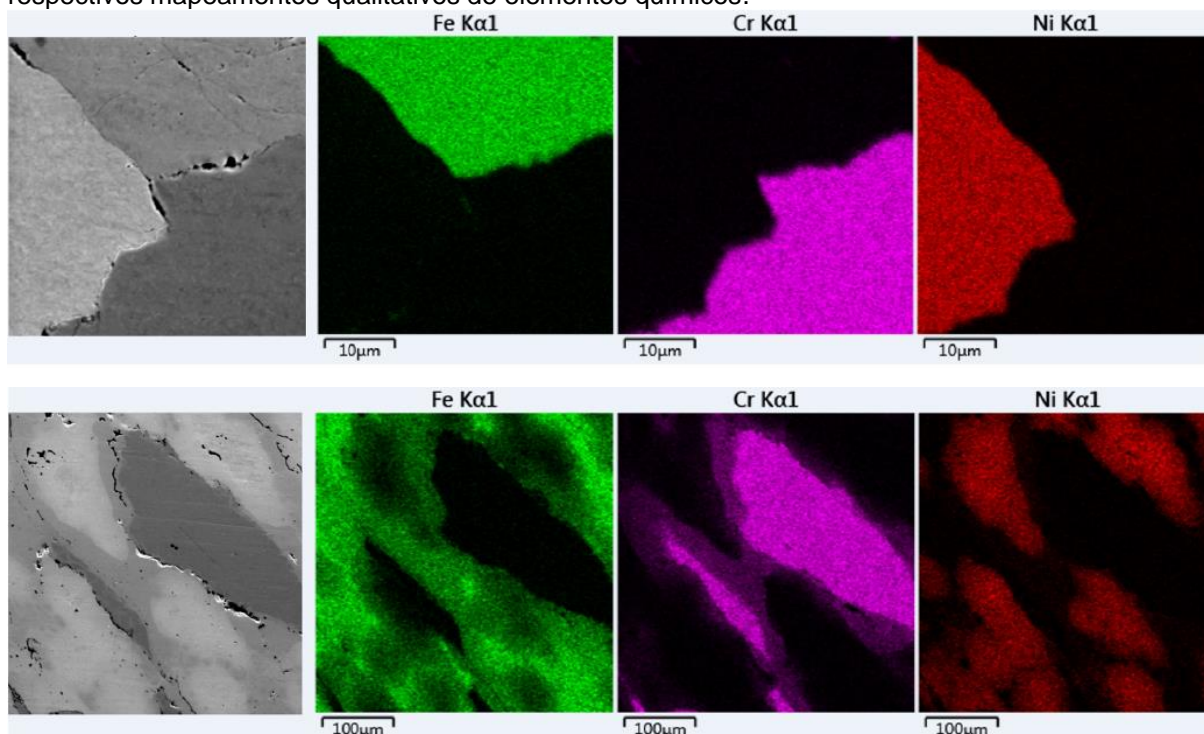
Microanálise química por MEV/EDS

Para analisar a homogeneidade química das amostras, as análises por MEV/EDS foram realizadas em ambas as amostras (A1 e A2) antes e depois do tratamento térmico. Na Figuras 27 e 28 é possível observar as imagens de MEV das microestruturas e o mapeamento qualitativo de elementos químicos pela técnica de EDS para as amostras A1 e A2, respectivamente. Análises de EDS de linha também foram realizadas e podem ser observadas nas Figura 29 e 30 para A1 e A2 antes do

tratamento térmico e 31 e 32 para as mesmas amostras após o tratamento. As partículas de manganês foram desconsideradas nesta análise pela sua baixa fração volumétrica, dificultando sua identificação, e a possível interpretação errônea devido à proximidade entre os valores de $K\alpha_1$ do manganês (5.900 keV) e $K\beta_1$ do cromo (5,947 keV).

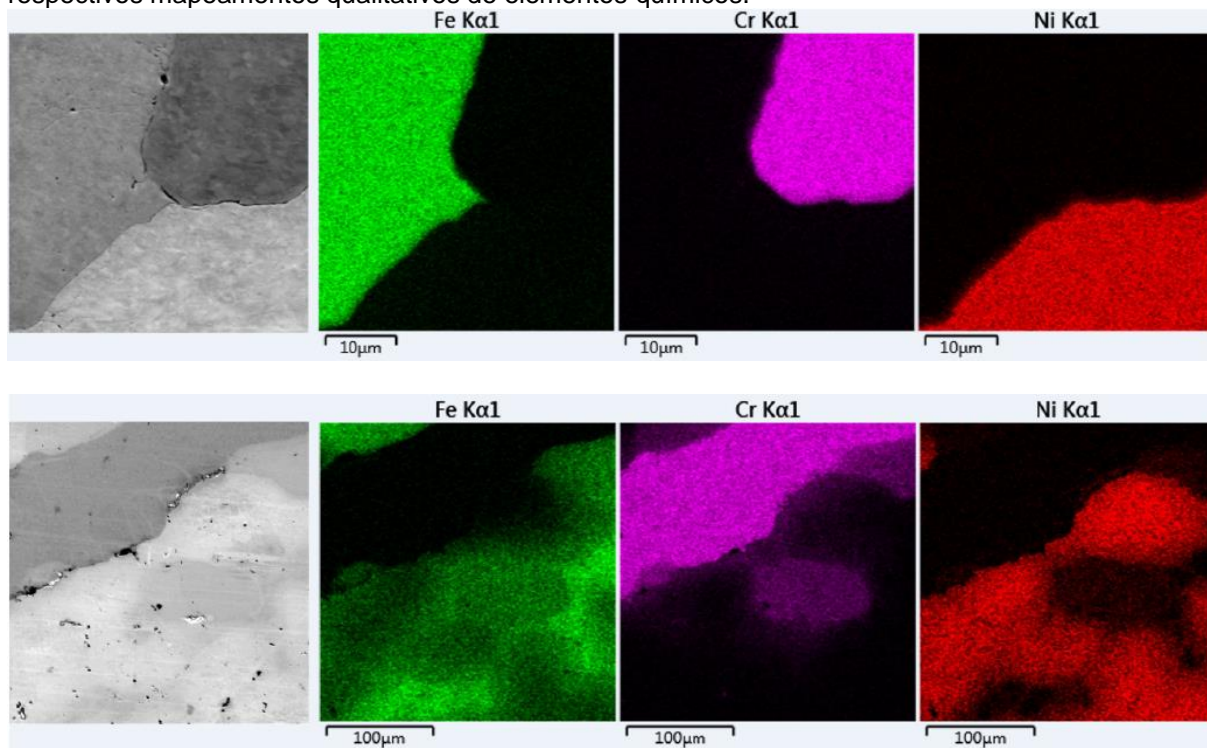
Os resultados obtidos sugerem que a deformação plástica severa proporcionada pela ECA, nas condições experimentais propostas, não se provou suficiente para induzir uma transferência de massa substancial entre as partículas. Este comportamento ficou evidente ao observar-se os mapeamentos das Figuras 27 e 28 e os EDS de linha apresentados nas Figuras 29 e 30.

Figura 27:MEV/EDS da amostra A1 antes (acima) e após (abaixo) tratamento térmico, com seus respectivos mapeamentos qualitativos de elementos químicos.



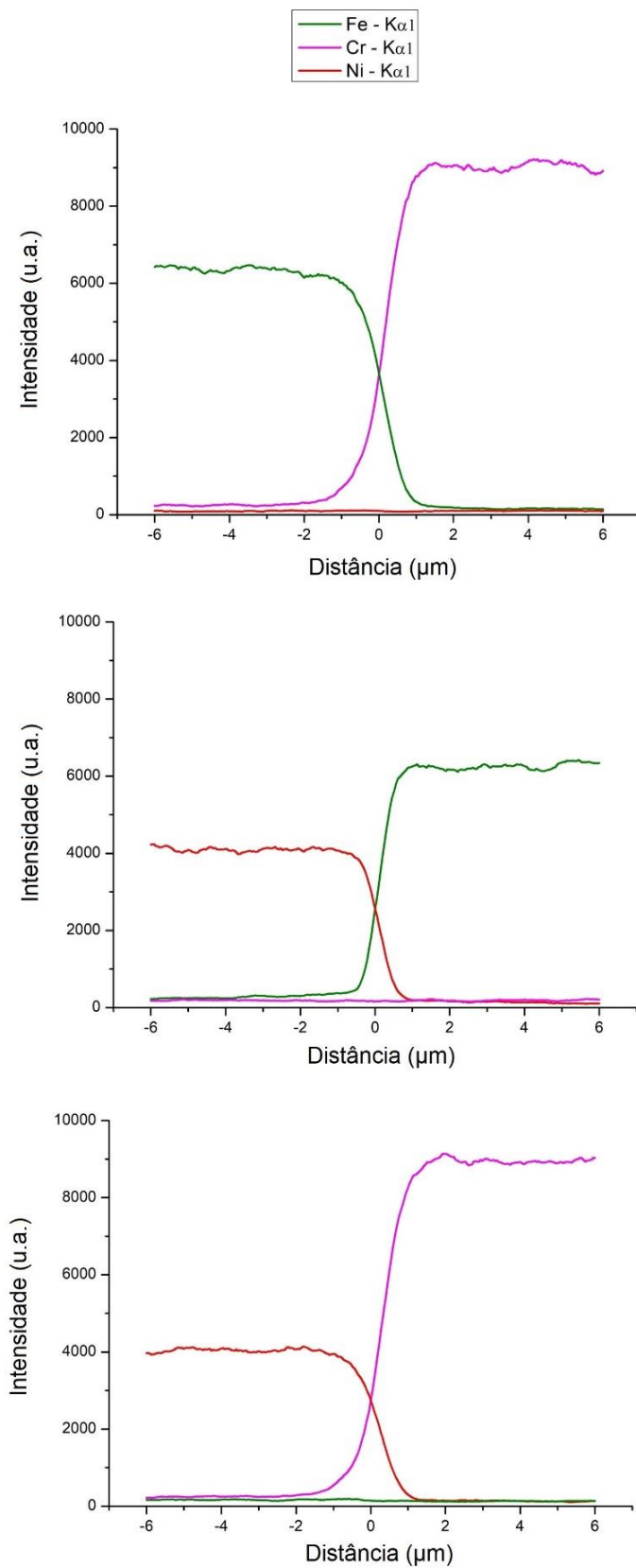
Fonte: O autor.

Figura 28: MEV/EDS da amostra A2 antes (acima) e após (abaixo) tratamento térmico, com seus respectivos mapeamentos qualitativos de elementos químicos.



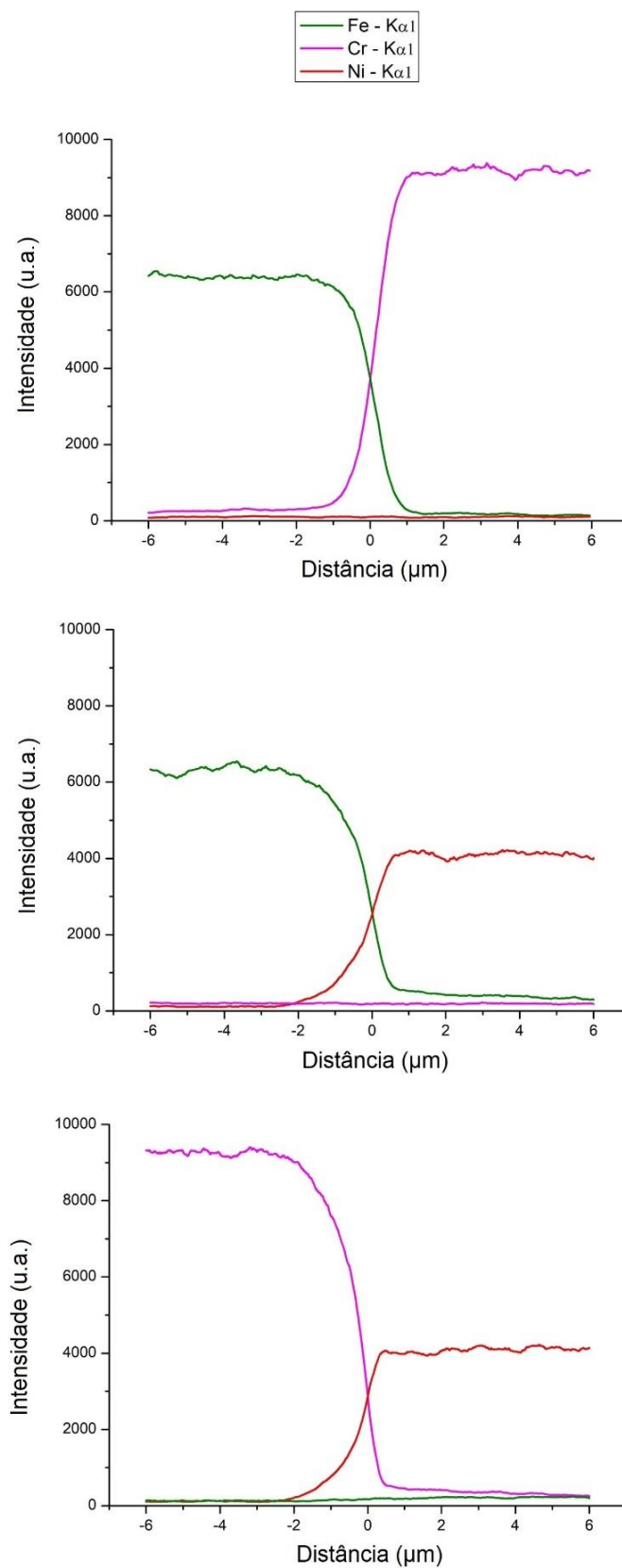
Fonte: O autor.

Figura 29: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A1 antes do tratamento térmico.



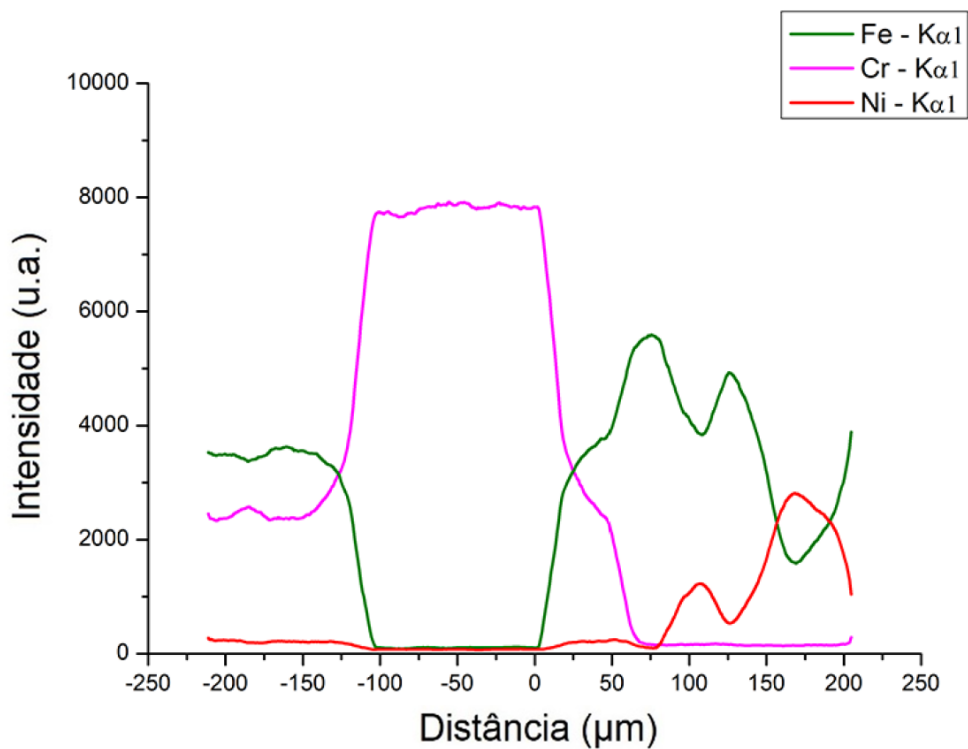
Fonte: O autor.

Figura 30:MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A2 antes do tratamento térmico.



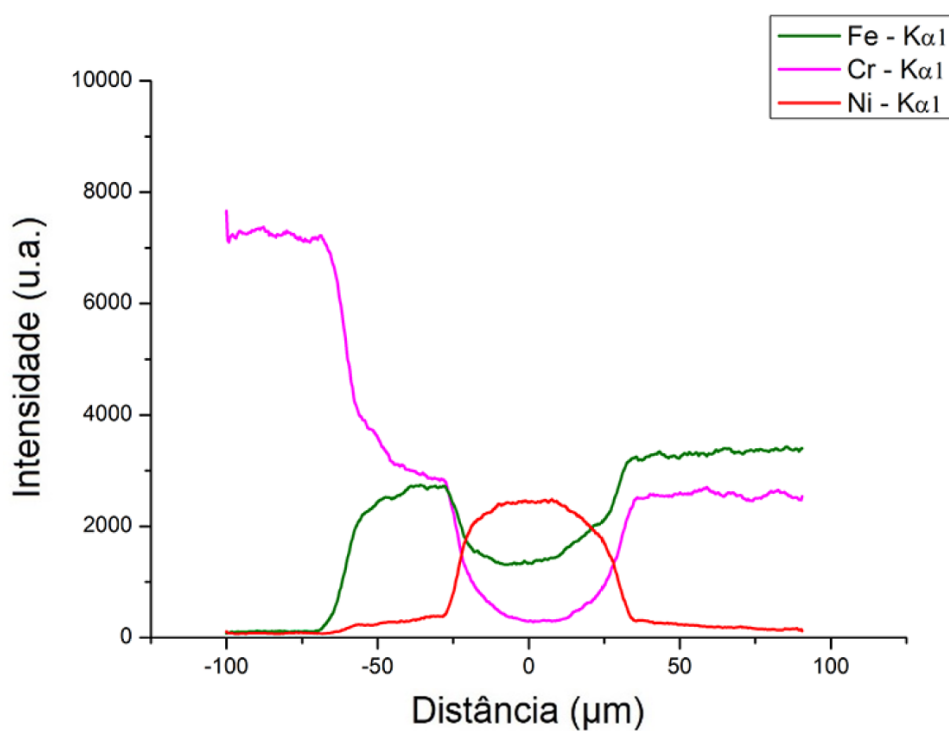
Fonte: O autor.

Figura 31: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A1, após tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Figura 32: MEV/EDS de linha das diferentes interfaces entre partículas na amostra A2, após tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Resultado semelhante foi observado por Lapovok e colaboradores (94) em um trabalho onde a consolidação de um pó pré-ligado de Ti-6Al-4V foi realizada por ECA em temperatura ambiente e com contrapressão variando entre 50 e 300 MPa. Os pesquisadores observaram que, em temperatura ambiente, o nível de adesão entre as partículas por difusão é muito baixo, formando consolidados pouco resistentes mecanicamente, devido a interação quase que puramente mecânica entre as partículas consolidadas.

Difusão em interfaces durante o processo de ECA foi observada por Ng e colaboradores (95,96). Os pesquisadores realizaram a consolidação de uma mistura de partículas de titânio grau 2 e partículas de 60Al40V, em uma matriz com $\Phi = 90^\circ$, contrapressão de 210 MPa, a 400 °C, visando a melhora da sinterização de ligas de Ti-6Al-4V. Por meio de medidas de EDS, os pesquisadores observaram a interdifusão de alumínio e titânio entre partículas adjacentes por uma distância de algumas dezenas de nanômetros, embora uma camada de óxido de 20-30 nm entre as partículas fosse evidente. Embora não tenha sido completamente fraturado e incorporado à matriz, como sugerido por Xia (8), Ng e colaboradores observaram por meio de MET de alta resolução um caráter amorfo dos óxidos superficiais, sendo esta amorfização possivelmente induzida pela deformação plástica severa imposta durante a ECA. Os autores afirmam que tais óxidos amorfos poderiam ser barreiras de interdifusão menos eficientes do que os mesmos óxidos em estruturas cristalinas. A amorfização de materiais metálicos e óxidos induzida por deformação já havia sido identificada e discutida anteriormente por Huang (97) e Kimura (98). Adicionalmente, Suryanarayana compilou dados acerca de sistemas metálicos amorfos obtidos por meio de moagem de alta energia (74). Ao comparar os resultados de Ng e os resultados deste trabalho, acredita-se que a temperatura relativamente elevada de processamento utilizada por Ng tenha sido um fator determinante para a detecção de interdifusão nos materiais logo após a consolidação.

Por outro lado, Ahn e colaboradores (99,100) realizaram o processo de HPT (1 rpm), em temperatura ambiente, sob pressão de 6 GPa, em um conjunto de 3 discos empilhados, alternadamente, de alumínio (99,5%), magnésio (ZK 60, Mg - 6,03% Zn - 0,72% Zr) e alumínio. Os pesquisadores observaram uma contínua fragmentação do disco de magnésio com o avanço da deformação. Após 5 rotações, fragmentos com 150 nm – 10 μ m de Mg foram observados, e após 10 rotações uma região monofásica

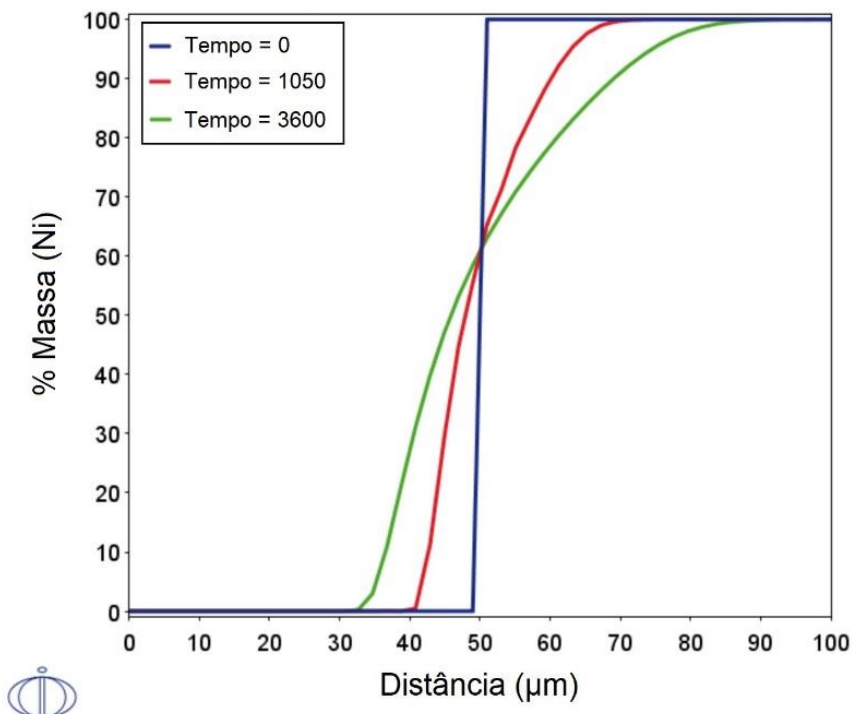
rica em alumínio nas extremidades da amostra foi observada. Os pesquisadores observaram que esta região monofásica era composta de uma matriz de alumínio, intermetálicos β -Al₃Mg₂ dispostos em finas camadas de aproximadamente 30 nm e um composto intermetálico γ -Al₁₂Mg₁₇ formado por uma solução sólida supersaturada de Mg em uma matriz de Al. Os autores atribuem a obtenção desta microestrutura a alguns fatores, como a velocidade rápida de processamento, evitando uma recuperação microestrutural substancial; aumento de temperatura associado à deformação (101); e aumento da difusividade do Mg no Al pela aplicação de alta pressão. Embora Ahn afirme que um aumento na difusividade do Mg no Al seja possível em alta pressão, um estudo anterior de Minamino e colaboradores (102) afirma que o aumento da pressão leva a uma diminuição nos coeficientes de interdifusão e aumento na energia de ativação para interdifusão. Resultados semelhantes também foram observados para outros sistemas, como Al-Ag (103), Cu-Zn (104), Al-Zn-Mg (105) e diversos outros.

Os mapeamentos de EDS apresentados nas Figuras 27 e 28, e os EDS de linha apresentados nas Figuras 31 e 32 para as amostras A1 e A2 após o tratamento térmico apresentam evidências da interdifusão, confirmando a necessidade de tratamento térmico para uma apreciável transferência de massa entre partículas nas condições experimentais deste trabalho. Os resultados obtidos mostram uma tendência onde a interdifusão do ferro foi mais eficiente no níquel do que no cromo; a interdifusão do cromo foi mais eficiente no ferro do que no níquel; e a interdifusão do níquel foi mais eficiente no ferro do que no cromo. Estes resultados corroboram com o que foi apresentado por Million e colaboradores (106) em sua pesquisa sobre os coeficiente de difusão em um sistema ternário de Fe-Cr-Ni. De acordo com os pesquisadores, $D_{Ni}^* : D_{Fe}^* : D_{Cr}^* = 1 : 1,2 : 2$, ao longo de uma grande faixa de composições e temperatura.

Para auxiliar no entendimento do comportamento de difusão destes materiais, simulações foram realizadas utilizando o Thermo-Calc (Limited Version 2019a) e seu módulo de difusão DICTRA, utilizando uma base termodinâmica (FEDEMO) e uma base de dados de mobilidade atômica (MFEDEMO). As simulações realizadas consideraram uma geometria planar com duas regiões de 50 μ m e 50 pontos por região, em uma rede de pontos linear, e condições de temperatura e tempo idênticas à de tratamento térmico. Nas Figuras 33 e 34 é possível observar os perfis de

composição química simulados para a interface entre partículas de Fe-Ni e Fe-Cr, respectivamente, ao longo de diferentes tempos de tratamento térmico.

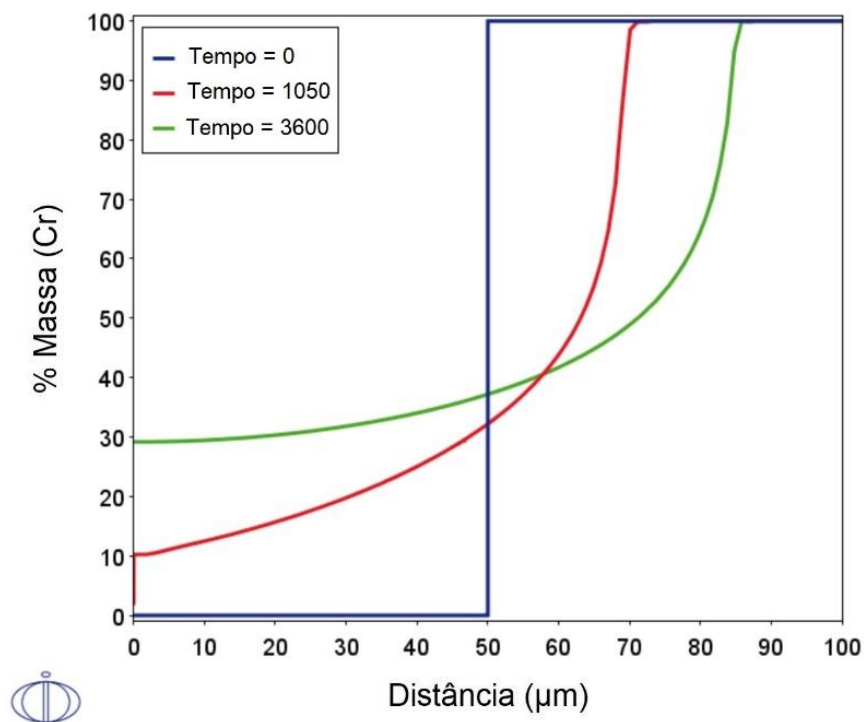
Figura 33: Perfil de composição, simulado, para uma interface Fe-Ni sujeita a tratamento térmico a 1200 °C. Tempo em segundos.



Fonte: O autor.

Após o fim do tratamento térmico (curva de 3600 segundos), é possível observar que a interdifusão esperada entre partículas de ferro e níquel é baixa, permitindo uma penetração máxima de níquel de aproximadamente 20 μm. Por outro lado, no par de difusão ferro-cromo, tem-se uma transferência de massa muito mais elevada, com o cromo penetrando todos os 50 μm de distância da região inicialmente composta apenas por Fe, mesmo antes do fim do tratamento. Os resultados das simulações mostram-se em concordância com as medidas de EDS, onde é possível observar regiões com alta concentração de ferro e cromo (onde antes eram partículas de ferro) e outras regiões com alta concentração de cromo e baixa concentração de ferro (onde antes eram partículas de cromo).

Figura 34: Perfil de composição, simulado, para uma interface Fe-Cr sujeita a tratamento térmico a 1200 °C. Tempo em segundos.



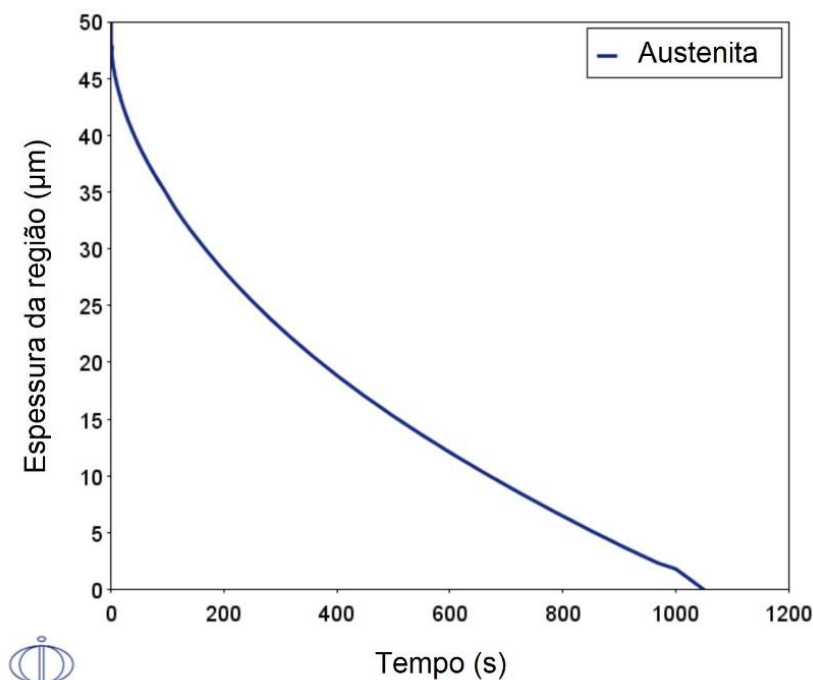
Fonte: O autor.

Após o fim do tratamento térmico (curva de 3600 segundos), é possível observar na Figura 33 que a interdifusão esperada entre partículas de ferro e níquel é baixa, permitindo uma penetração máxima de níquel de aproximadamente 20 µm. Por outro lado, no par de difusão ferro-cromo da Figura 34, tem-se uma transferência de massa muito mais elevada, com o cromo penetrando todos os 50 µm de distância da região inicialmente composta apenas por Fe, mesmo antes do fim do tratamento. Os resultados das simulações mostram-se em concordância com as medidas de EDS, onde é possível observar regiões com alta concentração de ferro e cromo (onde antes eram partículas de ferro) e outras regiões com alta concentração de cromo e baixa concentração de ferro (onde antes eram partículas de cromo).

A alta difusividade do cromo no ferro, na temperatura de 1200 °C pode ser justificada pela possível desestabilização da austenita, causada pelo enriquecimento desta fase em cromo. Esta se justifica pelo maior coeficiente de difusão de impurezas substitucionais na ferrita do que na austenita (107). Para verificar esta hipótese, simulou-se a estabilidade da fase austenítica no par de difusão Fe-Cr pelo aumento

da concentração de cromo ao longo do tempo, os resultados são apresentados na Figura 35.

Figura 35: Perfil simulado de espessura da região austenítica, ao longo do tempo, para um par de difusão Fe-Cr a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Como observado na Figura 35, a adição de cromo tem impacto direto na espessura da camada termodinamicamente estável de austenita e, após 1050 segundos de tratamento, toda uma camada de 50 µm de austenita é transformada em ferrita. Embora esta simulação seja uma análise simplificada e que considera um sistema binário, esta mostrou-se razoável frente aos resultados obtidos por EDS. Em tempos mais longos de tratamento térmico, contudo, as interações múltiplas entre os átomos do sistema Fe-Cr-Ni demandariam considerações muito mais complexas.

3.4 Conclusões

A consolidação de uma mistura de pós elementares de ferro, cromo, níquel e manganês na proporção de Fe-25Cr-20Ni-2Mn, por ECA, foi realizada com sucesso para a obtenção de um corpo a verde altamente denso.

Um segundo passe em ECA, e tratamentos térmicos, levaram a uma melhora na densificação e na união mecânica/química das partículas consolidadas. A fração volumétrica de porosidades foi reduzida de 2,77% para 1,57% após o segundo passe em ECA. Os tratamentos térmicos levaram à diminuição da fração volumétrica de porosidades para 1,05% e 0,86% para as amostras A1 e A2, respectivamente.

Os ensaios de dureza revelaram um grande encruamento nos materiais consolidados, onde o maior aumento de dureza foi verificado após o primeiro passe por ECA.

As análises de MEV/EDS indicaram que o “*mechanical alloying*” das amostras não foi possível apenas pela aplicação de deformação plástica severa, uma vez que uma apreciável difusão dos elementos não foi identificada por EDS. O tratamento térmico das amostras mostrou-se como etapa fundamental para a formação de ligas metálicas.

Simulações do comportamento de interdifusão de pares Fe-Cr e Fe-Ni, assim como da estabilidade do ferro CFC, foram realizadas e representaram de forma satisfatória os fenômenos termodinâmicos e cinéticos observados anteriormente por medidas de MEV/EDS durante o tratamento térmico das amostras processadas por ECA.

3.5 Publicações Resultantes Deste Trabalho

Namur, R.S., Feitosa, L.M., Ferreira, A.C.K., Bueno, A.G., Zilnyk, K.D., Cintho, O.M. ECAP Consolidation and Heat Treatment of Blended Elemental Powders of Iron, Chromium, Nickel and Manganese. **Materials Research**. São Carlos, v. 22, supl.1, p. 1-10, 2020.

4 CONSOLIDAÇÃO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE ALUMÍNIO E COBRE POR ECA, EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA

Neste estudo, investigou-se o uso da deformação plástica severa por ECA, em temperatura ambiente e criogênica, para a consolidação de uma mistura de pós elementares de alumínio e cobre. Experimentos foram realizados com o intuito de investigar a viabilidade da obtenção mecânica de compósitos metal-metal por este método.

4.1 Objetivos

Para esta pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Analisar o comportamento sob deformação plástica severa de pós elementares de metais com estrutura CFC e diferentes energias de defeito de empilhamento;
- Investigar a ocorrência de fenômenos de interdifusão, motivados por deformação plástica, por meio da técnica de MEV/EDS;
- Investigar o efeito da deformação plástica severa, e da temperatura de deformação, sobre as propriedades mecânicas e aspectos microestruturais dos materiais consolidados por ECA;
- Correlacionar as propriedades mecânicas com a microdeformação destes materiais, quantificada por meio de medidas de difração de raios X.
- Analisar a influência da temperatura e da deformação equivalente na microestrutura das amostras processadas por ECA.

4.2 Materiais e Métodos

Neste experimento, pós elementares de alumínio (Alcoa® - Al 99,2%, Si 0,4%, K 0,2%, Fe 0,2%) e cobre (GA® - Cu 99,63%, Ca 0,23%, S 0,14%) foram misturados mecanicamente na proporção de 1:1 em volume (aproximadamente 23% em massa de alumínio e 77% em massa de cobre). A proporção 1:1 foi escolhida com a intenção de maximizar o número de interfaces dissimilares entre Al-Cu. A densidade teórica de

cada elemento foi utilizada para as pesagens de cada pó, sendo $2,70 \text{ g.cm}^{-3}$ para o alumínio e $8,96 \text{ g.cm}^{-3}$ para o cobre.

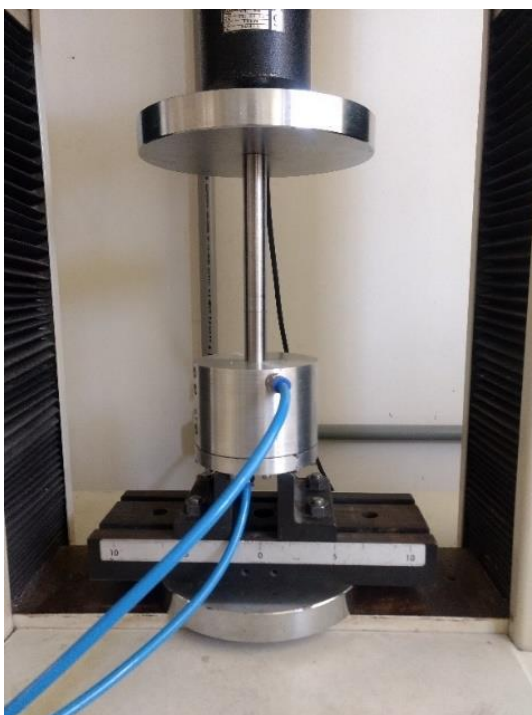
Para a análise do tamanho e forma das partículas, imagens de MEV foram obtidas para ambos os pós e medidas do diâmetro máximo de Feret foram realizadas com pelo menos 200 partículas para cada pó. Para tanto, utilizou-se o Software ImageJ.

Para a consolidação das amostras, utilizou-se uma matriz de ECA de $\Phi = 90^\circ$ com fundo deslizante, e uma contrapressão constante de 75 MPa, totalizando uma deformação equivalente aproximada de 1 por passe. Para a aplicação da contrapressão, um cilindro pneumático foi desenvolvido para que pudesse ser acoplado a matriz de ECA durante o processo. O cilindro foi construído e calibrado com o auxílio de uma máquina universal de ensaios, como pode ser observado na Figura 36. A aplicação da carga para ECA foi realizada por uma prensa hidráulica manual, em velocidade aproximada de 1 mm.min^{-1} . Em temperatura ambiente (RT), duas amostras foram obtidas: 1 e 4 quatro passes pela rota Bc (amostras RT1 e RT4). Uma amostra foi obtida por meio de um passe em ECA em temperatura criogênica (CT) (amostra CT1). Este processo foi realizado com a utilização de uma caixa térmica isolante, permitindo submergir a matriz em nitrogênio líquido. A montagem final do sistema de matriz, cilindro e caixa isolante, pode ser observada na Figura 37, com a formação de gelo após a realização de um ensaio em temperatura criogênica. Com o objetivo de obter uma amostra de “referência”, uma última amostra foi obtida por meio de compactação uniaxial da mistura de pós (amostra PU). Nesse caso, a prensagem foi realizada utilizando uma matriz de compactação uniaxial convencional, permitindo a obtenção de uma pastilha cilíndrica íntegra, de 8 mm de diâmetro, após a aplicação de uma pressão de 1,5 GPa (valor convencionalmente utilizado em processos de compactação uniaxial).

Após obtidas, as amostras foram cortadas ao longo de sua seção longitudinal em uma serra com disco diamantado e resfriada à água. As novas superfícies foram preparadas por meio de lixamento com lixas d'água (600, 800, 1200, 1500, 2000, 2500 #) e polimento manual com suspensões diamantadas ($3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $0,3 \mu\text{m}$) e sílica coloidal ($0,05 \mu\text{m}$). Para preservar as microestruturas de deformação, nenhuma amostra foi embutida à quente, evitando o aquecimento das mesmas.

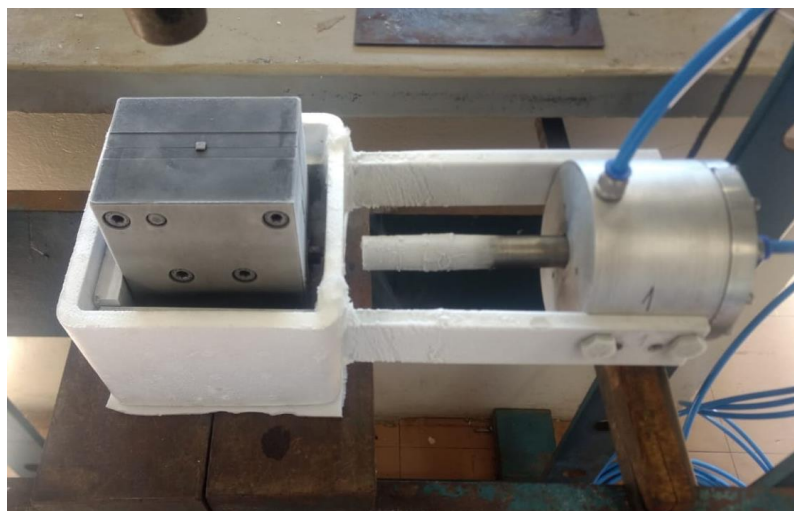
As superfícies polidas foram analisadas por microscopia óptica, permitindo a realização de análise computacional de imagens para o cálculo da fração volumétrica de porosidades. O cálculo foi realizado de acordo com a norma ASTM E-1245-03.

Figura 36: Calibração do cilindro pneumático realizada com o auxílio de máquina universal de ensaios.



Fonte: O autor

Figura 37: Montagem do sistema de ECA com a utilização de um cilindro pneumático para a aplicação de contrapressão e caixa isolante para a submersão da matriz em nitrogênio líquido.



Fonte: O autor

A técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foi utilizada para a determinação de tamanho de grão, desorientação entre grãos e desorientação interna dos grãos (ou GOS, do inglês “*grain orientation spread*”). Pela ótima combinação entre resolução espacial e estatística, a técnica de EBSD permite a obtenção de informações quantitativas da microestrutura (108). Mapeamentos foram obtidos em áreas de uma única fase, visando a otimização da obtenção e da identificação automatizada dos padrões de Kikuchi. Pontos não indexados foram corrigidos utilizando três pontos vizinhos como referência. Os mapeamento obtidos foram analisados utilizando o software livre “ATEX” (109). Para a análise das interfaces entre os diferentes metais, visando observar a ocorrência de fenômenos difusivos motivados pela deformação plástica severa, utilizou-se da técnica de mapeamento por EDS e EDS de linhas. Todas as análises de microscopia eletrônica foram realizadas utilizando um MEV-FEG Tescan, Mira 3, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG.

Para a caracterização do comportamento mecânico do material, as superfícies polidas também foram utilizadas para a obtenção de medidas de dureza Vickers. Medidas foram obtidas com cargas baixas, com 15 segundos cada, visando obter impressões em regiões de uma única fase (10 gf para alumínio e 15 gf para o cobre). Vinte e cinco medidas foram realizadas em cada fase das amostras.

Como técnica de suporte para a compreensão da evolução microestrutural dos materiais processados, a difração de raios X (DRX) foi realizada para a identificação de modificações nos picos de difração associadas à deformação. Ainda, a técnica foi utilizada para identificar possíveis picos associados à intermetálicos formados por interdifusão. Para tanto, a análise foi realizada entre $10^\circ - 120^\circ$ (2θ), em modo contínuo de aquisição de dados, com velocidade de $1^\circ.\text{min}^{-1}$, utilizando um alvo de cobre ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$). Para esta análise, um difratômetro Rigaku, Ultima 4, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG foi utilizado.

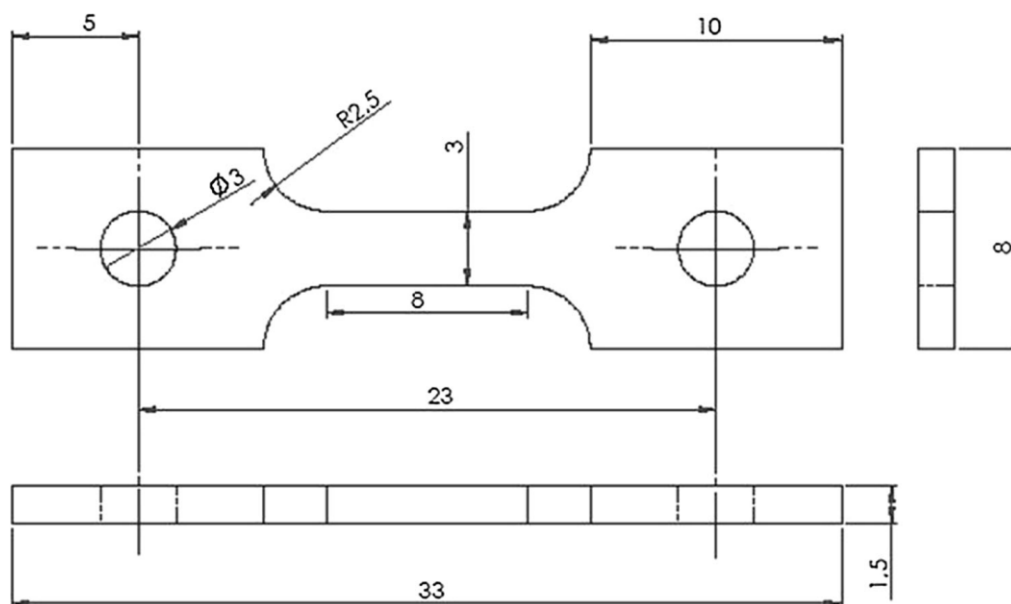
De forma adicional, e para melhor compreender o comportamento mecânico de ambos os metais em temperatura criogênica, ensaios de tração foram realizados em amostras de alumínio e cobre (c.p.) em temperatura ambiente e criogênica. Amostras foram preparadas a partir de chapas laminadas até a espessura de 1,5 mm e então usinadas até o seu formato final, como apresentado na Figura 38. Após usinadas as

amostras foram recozidas em atmosfera protetora de argônio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e patamar de $345\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o alumínio e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o cobre, durante 15 minutos em ambos os casos, e resfriamento ao forno (110). Os ensaios de tração, em ambas as temperaturas, foram realizados em uma máquina universal de ensaios Shimadzu AG-I 300 kN, com taxa de deformação aproximada de $1,2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$. Os ensaios em temperatura criogênica foram realizados com o auxílio de um aparato especialmente desenvolvido para a submersão da amostra em nitrogênio líquido durante o teste, como pode ser observado na Figura 39. Os testes foram realizados após pelo menos 5 minutos de submersão das amostras, isto é, após a estabilização térmica da mesma.

4.3 Resultados e Discussões

As imagens de MEV obtidas para os pós iniciais de alumínio e cobre são apresentadas na Figura 40 (A) e (B), respectivamente. Ambos os pós apresentaram tamanho de partícula semelhantes, com diâmetro máximo de Feret médio medido em $27,4 \pm 4,8\text{ }\mu\text{m}$ para o alumínio e $25,6 \pm 5,2\text{ }\mu\text{m}$ para o cobre. De forma geral, as partículas de alumínio observadas apresentaram um formato arredondado, com algumas partículas alongadas e alguns poucos agregados de partículas. As partículas de cobre, por outro lado, eram esféricas e apresentavam alguns agregados irregulares.

Figura 38: Formato e dimensão das amostras utilizadas para os ensaios de tração. Medidas apresentadas estão em milímetros.



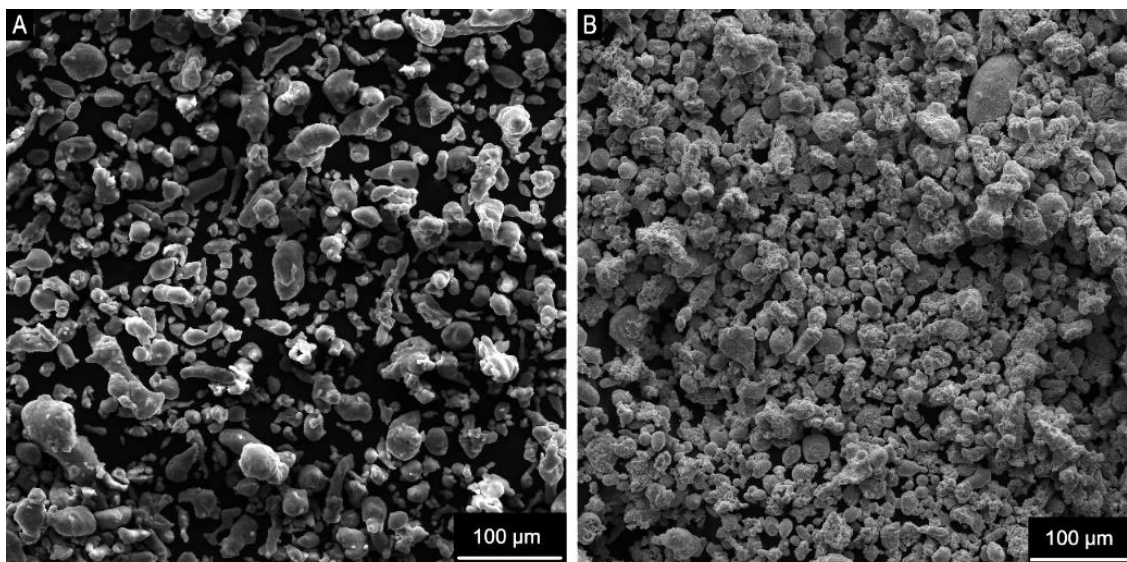
Fonte: Adaptado de (16)

Figura 39: Aparato utilizado para a realização de ensaios de tração em temperatura criogênica.



Fonte: O autor.

Figura 40: Imagens de MEV para os pós de (A) alumínio e (B) cobre.



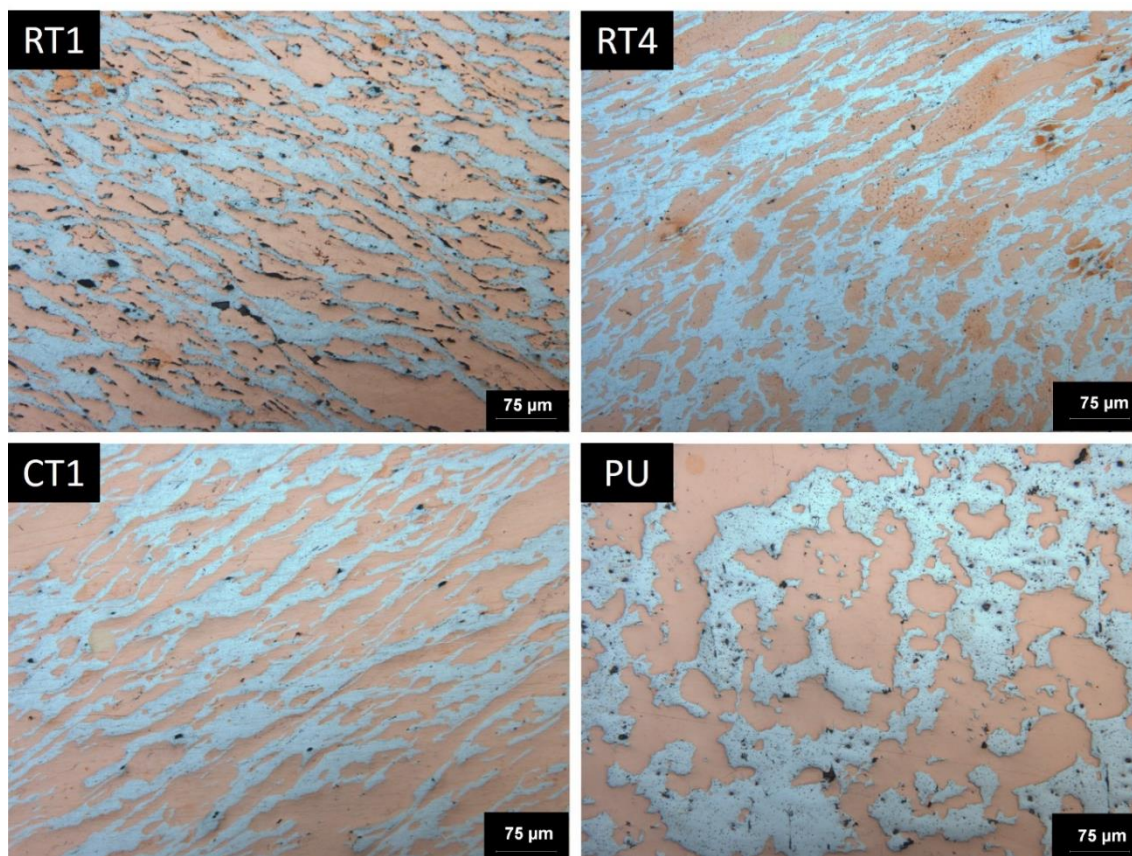
Fonte: o autor.

Caracterização microestrutural

A consolidação da mistura de pós de Al-Cu foi realizada com sucesso por 1 e 4 passes em temperatura ambiente, produzindo amostras que serão referidas como RT1 e RT4. Em temperatura criogênica, uma amostra foi obtida por meio de 1 passe, produzindo a amostra CT1. A microestrutura da seção longitudinal das amostras foi obtida após preparação metalográfica e pode ser observada na Figura 41.

Como pode ser observado na Figura 41, alumínio e cobre comportaram-se de forma diferente durante a deformação, onde o alumínio formou uma matriz contínua, enquanto que as partículas de cobre permaneceram razoavelmente separadas na forma de ilhas. Nas amostras processadas por ECA, pode-se observar que as partículas de cobre foram alongadas no sentido da deformação cisalhante imposta pelo processo, enquanto que não é possível identificar uma orientação preferencial de deformação na amostra compactada uniaxialmente. Embora a deformação acumulada após 4 passes seja mais elevada, pode-se observar que em diversos pontos da amostras RT4 tem-se partículas de cobre não alongadas, indicando uma recuperação de distorção das partículas após 4 passes pela rota Bc, como sugerido por Furukawa e colaboradores (111).

Figura 41: Imagens de microscopia óptica obtidas para a secção longitudinal das amostras RT1, RT4, CT1 e topo da amostra PU.



Fonte: O autor.

As micrografias apresentadas na Figura 41, assim como outras micrografias de diferentes áreas da mesma amostra, foram analisadas com o auxílio do software ImageJ e a fração volumétrica de porosidades foi calculada para estes materiais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Fração volumétrica de porosidades calculada para as diferentes amostras de Al-Cu.

	Fração volumétrica de porosidades (%)
RT1	$2,86 \pm 0,46$
RT4	$0,40 \pm 0,12$
CT1	$0,37 \pm 0,08$
PU	$1,89 \pm 0,31$

Fonte: O autor.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 4, é possível observar que houve um aumento na densificação pelo aumento do número de passes em ECA, isto é, quando comparamos as amostras RT1 e RT4. O comportamento observado indica que a deformação adicional imposta a cada passe pode ter efeito positivo sobre o fechamento de poros remanescentes na microestrutura durante etapas anteriores de processamento.

Lapovok (47) observou em experimentos que a aplicação de contrapressão é necessária para suprimir a formação de defeitos macroscópicos em materiais processados por ECA, aumentando a homogeneidade de deformação durante o processo e facilitando o fechamento de poros. Além disso, Lapovok também observou que o modo de tensão aplicado por ECA, aliado à uma elevada pressão de caráter hidrostático sobre a amostra, modifica a geometria dos poros para elipsoides que são mais facilmente fechados (60,94). A homogeneidade das amostras obtidas nesta pesquisa indica que o nível de contrapressão aplicado foi suficiente para inibir a formação de macrodefeitos e levar ao fechamento de poros.

Quando comparados os resultados obtidos para a fração volumétrica de porosidades das amostras RT1 e PU, tem-se que a amostra compactada uniaxialmente apresentou uma maior densificação. Este comportamento, pode ser justificado pelas diferentes pressões de processamento dos materiais, uma vez que esperar-se-ia que o material consolidado por ECA apresentasse uma maior densificação. A amostra RT1, durante seu processamento, demandou de uma pressão máxima de aproximadamente 400 MPa para atravessar o canal de ECA. No caso da amostra compactada uniaxialmente, a tensão final de processamento foi de aproximadamente 1,5 GPa, um valor 73,3% maior de pressão. A aplicação de uma contrapressão mais elevada durante o processamento da amostra RT1 poderia levar a um aumento da densificação no primeiro passe, contudo, esta demandaria um sistema de contrapressão adequado para tal.

Finalmente, ao comparar-se as amostras RT1 e CT1, pode-se observar que a diminuição da temperatura levou à obtenção de uma amostra mais densa, similar à amostra RT4. Após a ECA em temperatura criogênica, apenas algumas poucas e pequenas porosidades foram observadas, indicando que a deformação plástica nesta

temperatura foi suficiente para o preenchimento de poros e formação de uma estrutura íntegra.

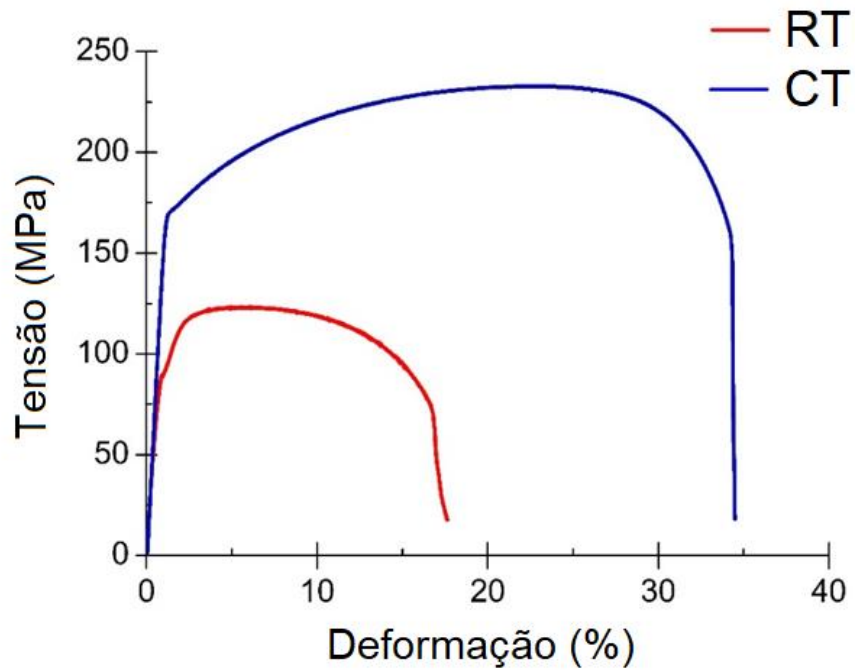
De forma a compreender melhor o comportamento observado pelos pós consolidados em temperatura criogênica, realizaram-se ensaios de tração em alumínio e cobre comercialmente puros em ambas as temperaturas. Os resultados obtidos nos ensaios de tração são apresentados na Tabela 5 e nos diagramas tensão-deformação das Figuras 42 e 43. O expoente de encruamento foi calculado utilizando o método proposto por Hollomon (112), utilizando as curvas de tensão-deformação verdadeiras para cada material, apresentadas na Figura 44.

Tabela 5: Comparação dos resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente e criogênica para as amostras de alumínio c.p. e cobre c.p.. Dados retirados das curvas de tensão-deformação reais e de engenharia.

	Alumínio c.p. (RT)	Alumínio c.p. (CT)	Cobre c.p. (RT)	Cobre c.p. (CT)
Tensão de escoamento (MPa)	85	170	105	105
Limite de resistência à tração (MPa)	123,5	233	240,7	384,5
Alongamento total (%)	17,6	34,5	47,6	78,5
Aumento no limite de escoamento em CT (%)	-	100	-	0
Aumento no LRT em CT (%)	-	88	-	59,7
Aumento no alongamento em CT (%)	-	96	-	64,9
Alongamento uniforme (%)	5,1	24,2	38,6	71,7
Deformação verdadeira no início da instabilidade plástica (critério de Considère)	0,06	0,2	0,31	0,53
Expoente de encruamento	0,175	0,22	0,43	0,695

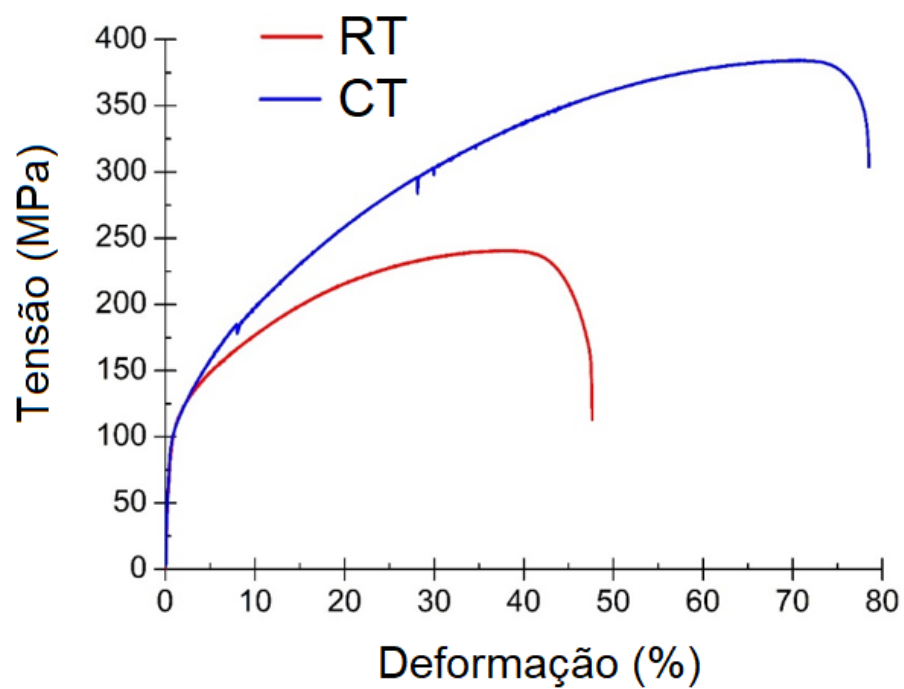
Fonte: O autor.

Figura 42: Diagrama tensão-deformação de engenharia para o alumínio c.p. em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT)



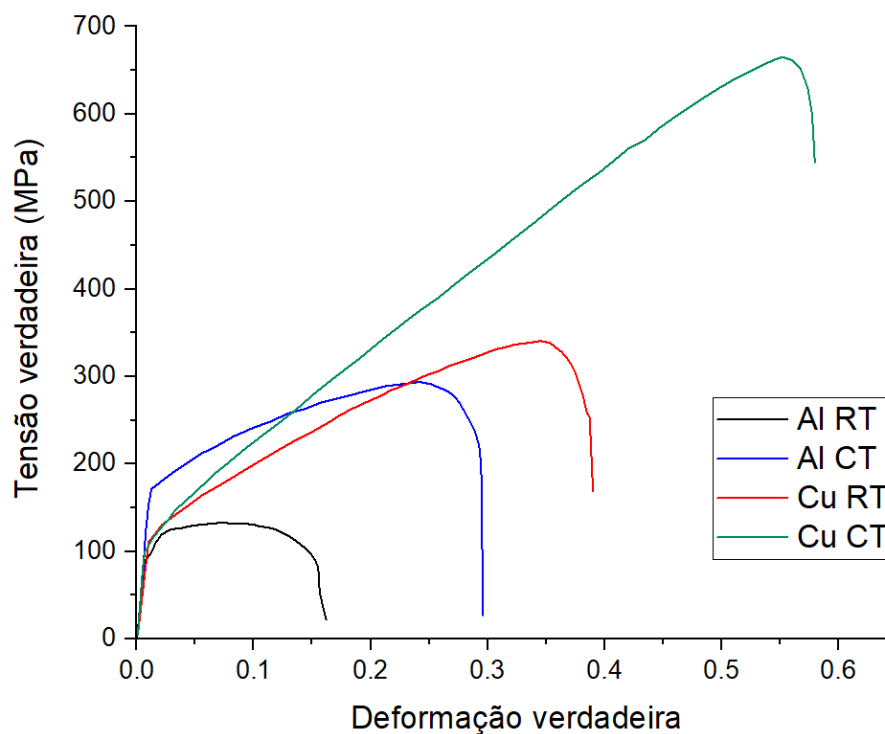
Fonte: O autor.

Figura 43: Diagrama tensão-deformação de engenharia para o cobre c.p. em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT)



Fonte: O autor.

Figura 44: Curvas de tensão-deformação verdadeiras para o alumínio e cobre em temperatura ambiente (RT) e criogênica (CT).



Fonte: O autor.

Analisando os dados da Tabela 5 e da Figura 42, para o ensaio de tração do alumínio c.p., observa-se um aumento substancial no limite de escoamento (100%), no LRT (88%) e no alongamento (96%) em temperatura criogênica. O aumento no limite de escoamento observado para o alumínio pode ser associado à restrição parcial dos mecanismos convencionais de deformação plástica nesta temperatura (113).

Após o limite de escoamento, a deformação plástica do alumínio deu-se com um expoente de encruamento de 0,175 em RT e 0,22 em CT. Devido à sua elevada EDE e relativamente alta temperatura homóloga em RT, o deslizamento cruzado de discordâncias em hélice é favorecido pelo alumínio, facilitando a recuperação dinâmica, implicando em um menor expoente de encruamento em RT. O maior expoente de encruamento em CT sugere que a redução da temperatura foi efetiva para inibição parcial da recuperação dinâmica neste material (22,114,115).

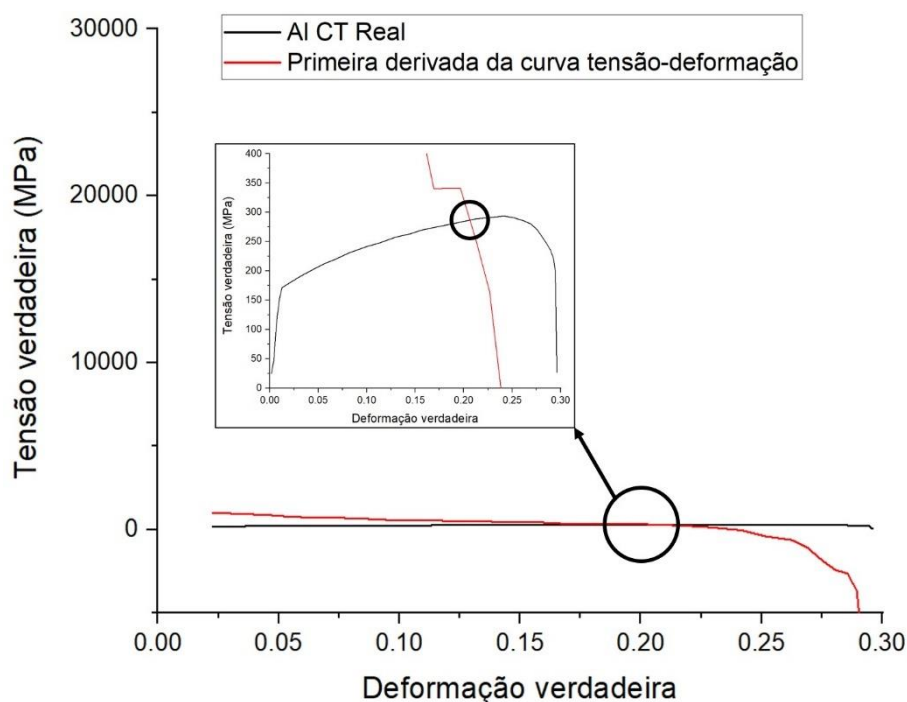
De forma análoga, o cobre apresentou um aumento em LRT (59,7%) e alongamento (96%) em CT. O aumento no alongamento pode ser associado ao

aumento na densidade de defeitos microestruturais pela inibição parcial da recuperação dinâmica (116,117). Ainda, a deformação plástica do cobre em CT mostrou-se como um método efetivo para o aumento simultâneo da resistência mecânica e da ductilidade do material, especialmente pelo favorecimento da maclação mecânica, que pode também ter sido o fator determinante para o aumento do expoente de encruamento (0,695) em CT, quando comparado a RT (0,43) (10,14,16,117,118). Mais uma vez, o maior expoente de encruamento em CT sugere que a recuperação dinâmica foi parcialmente inibida, aumentando o armazenamento de efeitos microestruturais. O expoente de encruamento calculado para o cobre foi superior, indicando que este possui uma maior capacidade de encruamento, visto a sua EDE mais baixa em relação à EDE do alumínio (16).

Em análises práticas, a estricção do corpo de prova é vista como a manifestação da instabilidade de deformação plástica em metais, sendo comumente associada ao LRT. Entretanto, o critério mais antigo e bem aceito para definir o início da instabilidade plástica é o critério de Considère, que identifica o início das instabilidades plásticas em um material por meio de relações matemáticas entre expoente de encruamento instantâneo e tensão (119). Utilizando-se os diagramas de tensão-deformação verdadeira, para ambas as temperaturas e materiais, calculou-se o início da instabilidade plástica utilizando o critério de Considère. Em temperatura ambiente, observou-se que a instabilidade plástica do alumínio inicia em baixas deformações verdadeiras, de aproximadamente 0,06. Em contrapartida, em temperatura criogênica, calculou-se o início da instabilidade plástica para deformações de aproximadamente 0,2. Os valores calculados mostram que a instabilidade plástica se inicia em valores mais elevados de deformação verdadeira em temperatura criogênica. Este resultado corrobora com os resultados encontrados para os coeficientes de encruamento, uma vez que o maior encruamento tende a estabilizar a deformação plástica, aumentando o alongamento uniforme. O mesmo procedimento foi realizado para os diagramas tensão-deformação verdadeiros para o cobre, onde mediu-se valores de deformação verdadeira de 0,31 em temperatura ambiente e 0,53 em temperatura criogênica. Da mesma forma, os valores medidos e sua comparação com o expoente de encruamento indicam a estabilização da deformação plástica, justificando o aumento no alongamento uniforme. Na Figura 45 é apresentado o método de obtenção do valor do critério de Considère para uma

amostra exemplo (alumínio deformado em temperatura criogênica), onde a curva de tensão-deformação verdadeira do material é plotado juntamente com sua primeira derivada. Determina-se que a deformação verdadeira no ponto de intersecção entre as curvas é o início da instabilidade plástica do material.

Figura 45: Exemplo de procedimento para o cálculo do critério de Considère, onde o diagrama tensão deformação e a sua primeira derivada são plotados simultaneamente. O intercepto entre as curvas caracteriza o início da instabilidade plástica do material.

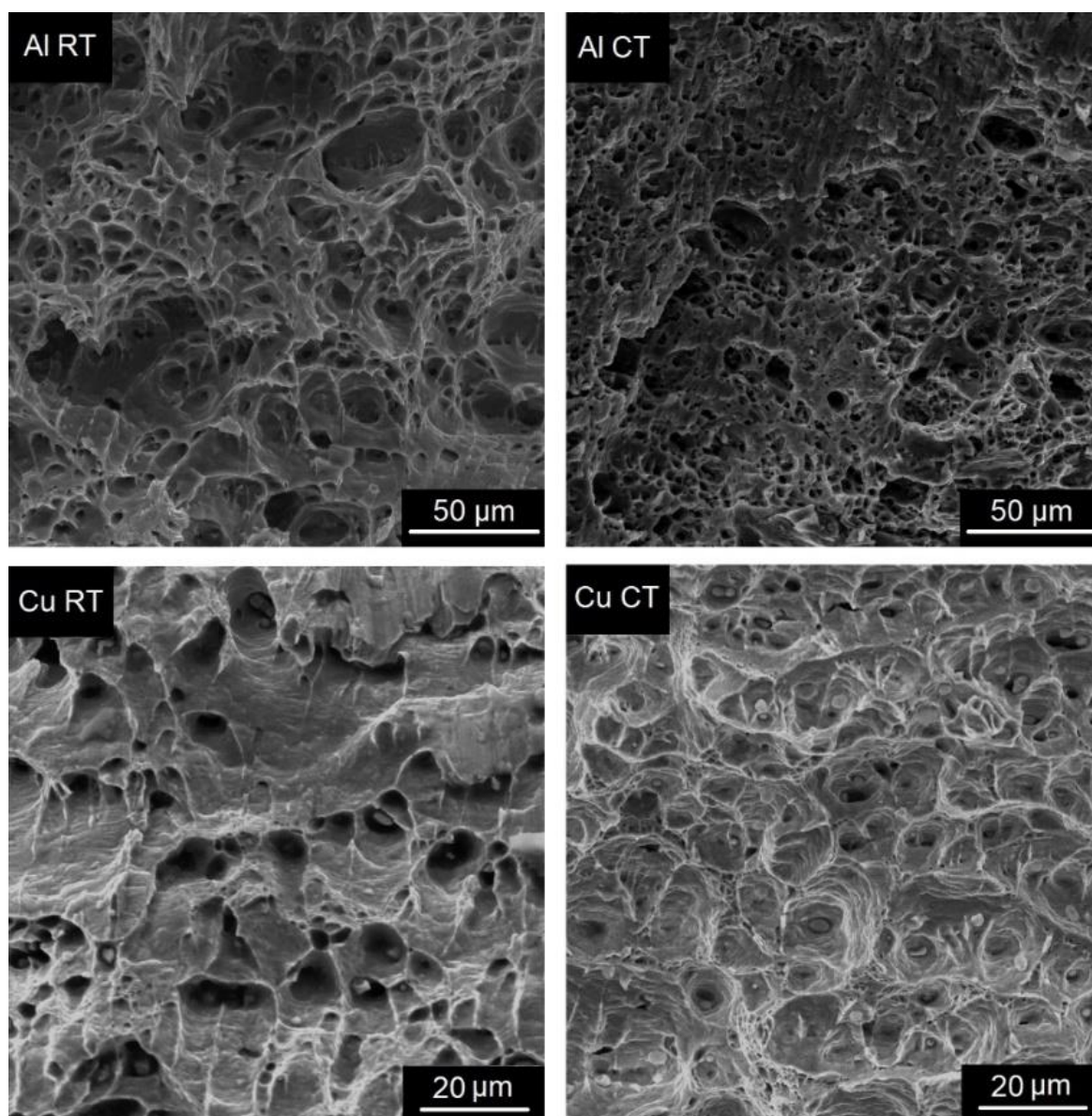


Fonte: O autor.

O aumento do alongamento uniforme (e da ductilidade) em materiais deformados criogenicamente foi investigada por Glazer e colaboradores (120), e também por Gregson e Flower (121). Os estudos indicam que esta melhoria de propriedades pode ser obtida pela formação de um estado de deformação mais estável e homogêneo; isto é, a formação e acumulação de defeitos microestruturais pela deformação plástica se dá de forma mais homogênea ao longo da microestrutura do material, aumentando a ductilidade e retardando a formação do empescoçamento pela minimização de instabilidades plásticas localizadas.

Para a confirmação da hipótese da ocorrência destes fenômenos nas amostras ensaiadas, imagens das superfícies de fratura foram obtidas por MEV, como pode ser observado na Figura 46.

Figura 46: Fractografias obtidas por MEV para as amostras de alumínio e cobre ensaias em RT e CT.



Fonte: O autor.

As fractografias apresentadas na Figura 46 mostram que, em todos os casos, as superfícies são primariamente compostas de “*dimples*”, confirmando um mecanismo de fratura dúctil. Contudo, as fractografias de ambos os materiais em CT apresentam “*dimples*” menores e distribuídos mais homogeneamente ao longo das

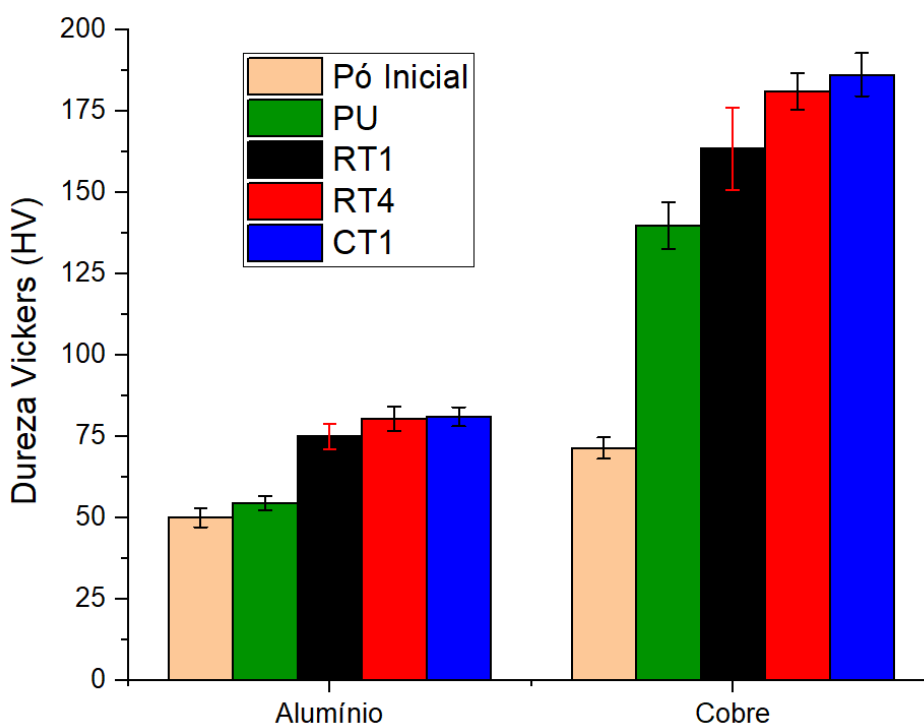
superfícies analisadas, ou seja, indicando que possivelmente estes materiais estiveram sujeitos a um estado de deformação plástica mais estável e homogêneo, com a formação e supressão das instabilidades plásticas.

Os resultados obtidos nos ensaios de tração reafirmam o aumento simultâneo da resistência mecânica e da ductilidade do alumínio e do cobre em temperatura criogênica, justificando a obtenção de uma microestrutura com menor grau de porosidades e maior dureza após a consolidação nesta temperatura

Propriedades mecânicas - Dureza Vickers

Ensaio de dureza Vickers foram realizados nos pós iniciais e nas diferentes fases nas amostras após consolidação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 47 e na Tabela 6.

Figura 47: Dureza Vickers (HV) para os pós iniciais e para os respectivos elementos após consolidação por ECA e compactação uniaxial.



Fonte: O autor.

Em temperatura ambiente, as partículas de alumínio apresentaram um aumento de dureza de 50,1% após o primeiro passe em ECA e 61,1% após 4 passes. Após a consolidação com 1 passe em CT, mediu-se um aumento de dureza de 62,1%, um valor ainda maior do que observado após 4 passes em RT. Este aumento substancial indica que a ECA em CT foi efetiva para o aumento na densidade de defeitos microestruturais por um possível estado de deformação mais homogêneo, elevando a dureza da microestrutura e a sua ductilidade simultaneamente, visto o efetivo fechamento de poros. Contudo, os resultados obtidos indicam a baixa capacidade de encruamento do alumínio em ambas as temperaturas, mas especialmente em temperatura ambiente, pela elevada temperatura homóloga e elevada EDE (114).

O cobre, por sua vez, apresentou aumentos de dureza mais expressivos, com 129% após um passe e 153,7% após 4 passes. Os valores medidos indicam e confirmam a maior capacidade de deformação do cobre quando comparado ao alumínio. Após a consolidação em CT, as partículas de cobre apresentaram um endurecimento de 160,9%, mais uma vez mostrando a efetividade da deformação em temperatura criogênica para o encruamento e aumento da ductilidade simultâneos.

Tabela 6: Dureza Vickers (HV) para os pós iniciais e para os respectivos elementos após consolidação por ECA e compactação uniaxial.

	Alumínio (HV)	Cobre (HV)
Pós iniciais	49,9 ± 2,9	71,3 ± 3,3
RT1	74,9 ± 3,9 (↑ 50,1%)	163,3 ± 12,6 (↑ 129%)
RT4	80,4 ± 3,7 (↑ 61,1%)	181 ± 5,6 (↑ 153,7%)
CT1	80,9 ± 2,9 (↑ 62,1%)	186,1 ± 6,6 (↑ 169,9%)
PU	54,3 ± 2,2 (↑ 8,8%)	139,7 ± 7,2 (↑ 95,9%)

Fonte: O autor.

De forma diferente, alumínio e cobre apresentaram aumentos de dureza de 8,8% e 95,9%, respectivamente, após a compactação uniaxial. O aumento de dureza medido neste caso difere de forma expressiva dos valores medidos após ECA, possivelmente pela menor severidade da deformação imposta no processo, e especialmente para o alumínio. É possível que a sollicitação mecânica simultânea de dois componentes com propriedades mecânicas distintas tenha levado à uma sollicitação, e deformação, preferencial das partículas de cobre, pelo seu módulo de elasticidade mais elevado (128 GPa) quando comparado ao alumínio (62 GPa) (122). A sollicitação preferencial de materiais com módulo de elasticidade mais elevado em sistemas multicomponentes, dificultando a transmissão de carga entre eles, é um fenômeno conhecido. Especialmente na pesquisa em biomateriais, a utilização de implantes com módulo de elasticidade similar ao dos ossos humano (~20 GPa) é preferível, visando manter a transferência de carga entre implante e o tecido ósseo circundante, evitando a reabsorção óssea por um fenômeno conhecido como “*stress shielding*” (123). Da mesma forma, como já observado por Martin e Bouvard (124) em simulações, a compactação de misturas de pós com diferença considerável de dureza pode ser dificultada pelo retardamento da deformação das partículas moles, visto a formação de uma rede de partículas duras que pode suportar grande parte das cargas aplicadas. O mesmo fenômeno pode ter ocorrido de forma menos pronunciada no material processado por ECA devido à natureza de aplicação da tensão, puramente cisalhante, reduzindo o efeito de transferência de carga entre as partículas.

De forma a estimar o limite de escoamento e o limite de resistência à tração dos materiais processados por ECA, utilizou-se o modelo desenvolvido por Krishna e colaboradores (125) em uma meta-análise, compilando dados de cento e vinte experimentos de dureza Vickers em cobre e ligas de cobre. Os pesquisadores observaram uma tendência, com coeficiente de determinação (R^2) > 0,91; de uma variação linear das propriedades mecânicas com a dureza Vickers. No caso do limite de escoamento, o coeficiente de proporcionalidade calculado foi de 2,874 ($R^2 = 0,916$), já para o LRT, o coeficiente medido foi de 3,353 ($R^2 = 0,933$). As propriedades mecânicas estimadas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Limite de escoamento e limite de resistência à tração calculados para os materiais processados por ECA.

	1 Passe		4 Passes	
	Limite de escoamento (MPa)	LRT (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	LRT (MPa)
Alumínio RT	215	251	230	268
Alumínio CT	232	271	-	-
Cobre RT	468	546	520	606
Cobre CT	534	623	-	-

Fonte: O autor.

Embora as aproximações utilizadas tenham sido desenvolvidas inicialmente para o cobre, os valores de LRT estimados para o alumínio após 1 e 4 passes encontram-se em razoável concordância com dados experimentais reportados por Surendarnath (126) e Prados (127) para alumínio comercialmente puro e com pequenas adições de cobre, respectivamente, processados por ECA utilizando a rota A. Surendarnath e colaboradores (126) mediram valores de LRT de 210 MPa após 1 passe e 265 MPa após 3 passes. No trabalho de Prados e colaboradores (127), mediu-se um limite de escoamento aproximado de 200 MPa após 1 passe e 260 MPa após 4 passes, e mediu-se um LRT aproximado de 220 MPa após 1 passe e 280 MPa após 4 passes.

Para o cobre, os valores estimados de limite de escoamento e LRT encontram-se um pouco acima dos valores reportados na literatura. No trabalho de Vijayashakthivel e colaboradores (128), os pesquisadores realizaram ECA em cobre comercialmente puro e observaram limites de escoamento e LRT aproximadamente 20% a 30% inferiores ao estimado neste trabalho. O mesmo foi observado para os dados de cobre (99,9%) de Purcek e colaboradores (129), onde observou-se propriedades mecânicas 20% a 30% inferiores. Entretanto, essa diferença pode ser justificada pelos valores de dureza medidos no cobre, que também foram superiores ao reportado na literatura (130).

Comparando os valores calculados na Tabela 7 (1 passe) com os diagramas de tensão-deformação verdadeiros da Figura 44, é possível observar um considerável desvio entre as propriedades mecânicas em temperatura ambiente. Esse desvio pode ser associado aos diferentes graus de deformação aos quais os materiais foram submetidos, isto é, os materiais processados por ECA possuem uma deformação equivalente (verdadeira) de aproximadamente 1,0 por passe, enquanto que a deformação verdadeira máxima sob tração foi de aproximadamente 0,4 para o cobre.

Já em temperatura criogênica, os valores medidos nos diagramas da Figura 44 e calculados, apresentados na Tabela 7 (1 passe), encontram-se em concordância para ambos os materiais. Neste caso, a deformação verdadeira de ambos os materiais aumentou consideravelmente, permitindo a efetiva acumulação de defeitos microestruturais até a fratura, possivelmente aproximando os valores medidos e calculados.

Microanálise química por MEV/EDS

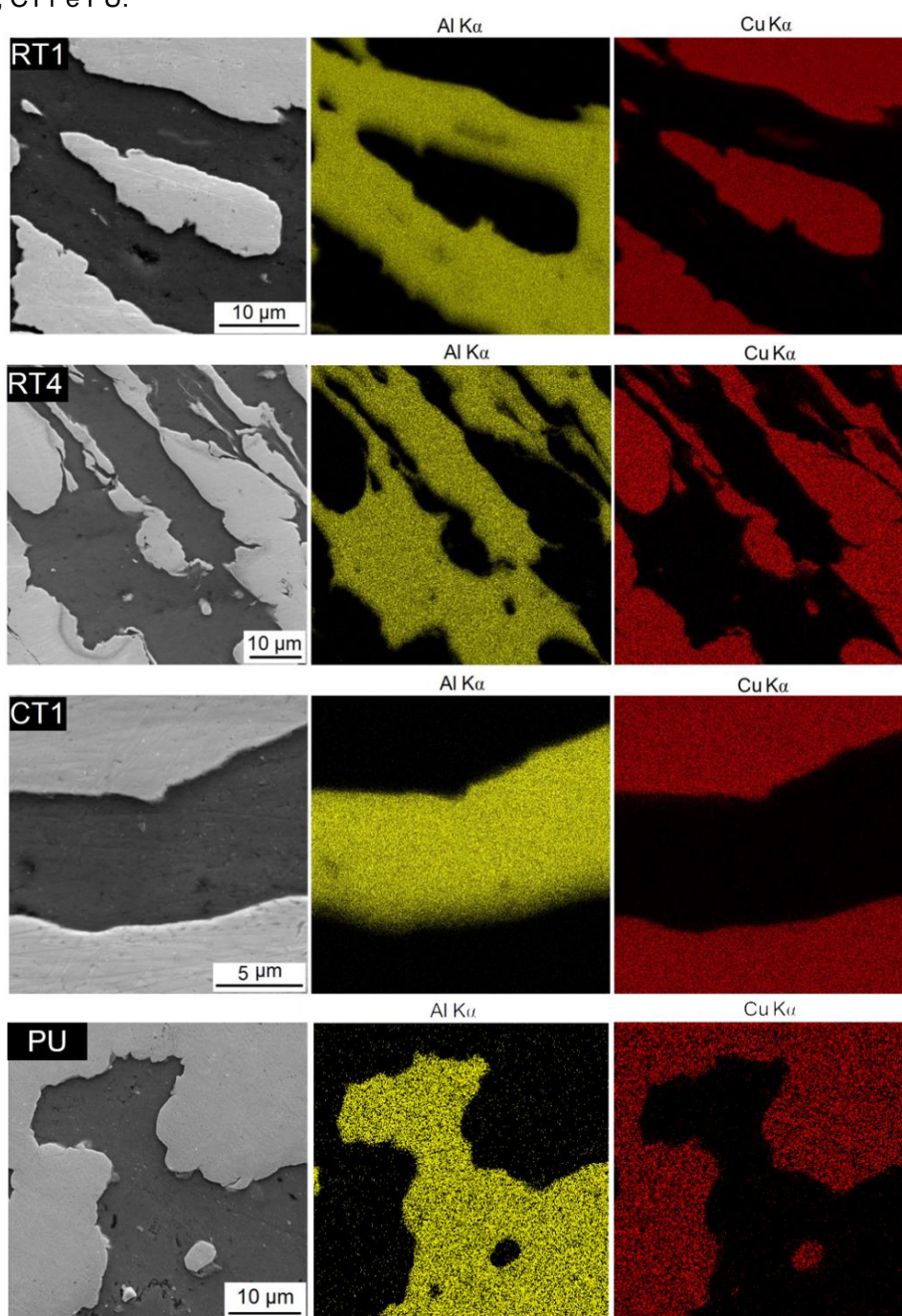
A composição química das amostras processadas por ECA e compactação uniaxial foi caracterizada qualitativamente por meio de mapas e linhas de EDS, como apresentados nas Figuras 48 e 49, respectivamente. De forma semelhante aos resultados observados no capítulo 4, não observou-se interdifusão substancial ao longo das interfaces analisadas.

No sistema Al-Cu, a interdifusão destas espécies durante o processamento por HPT já foi observada por Oh-Ishi e colaboradores (90), como discutido na seção 2.5. Entretanto o trabalho de Oh-Ishi e o desenvolvido nesta tese diferem, principalmente, em dois pontos: volume sob deformação e tempo sob deformação.

No caso do processamento por HPT, o volume de material sob deformação é integral. Isto é, embora exista um gradiente de deformação entre o meio e as bordas do material deformado, todo o material é solicitado mecanicamente durante o processo. No caso do processamento por ECA, a solicitação mecânica é imposta ao material de forma gradual, onde apenas a fração do material que se encontra atravessando o ângulo de intersecção entre os canais é solicitada. Ainda, é possível observar que assim que esta fração de material atinge o canal de saída, esta não volta

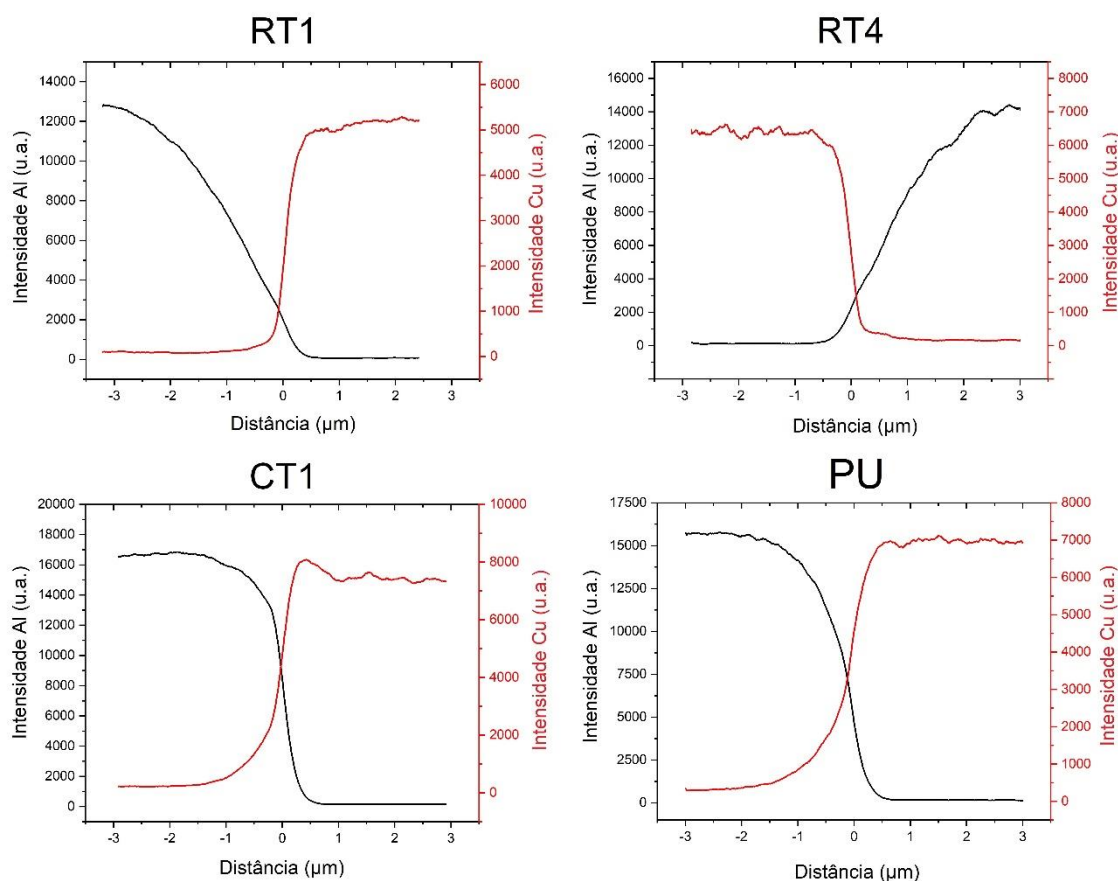
a ser deformada até um passe subsequente de ECA. Tomando como base uma velocidade usual de processamento por HPT, como 1 rpm, é possível que tempos de processamento relativamente longos sejam empregados, como no trabalho de Oh-Ishi (90) e Mousavi (131), onde até 150 rotações foram empregadas, resultando em 2,5 horas de processamento.

Figura 48: Mapeamento qualitativo de composição química obtido por MEV/EDS para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU.



Fonte: O autor.

Figura 49: MEV/EDS de linha das interfaces entre partículas nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU.



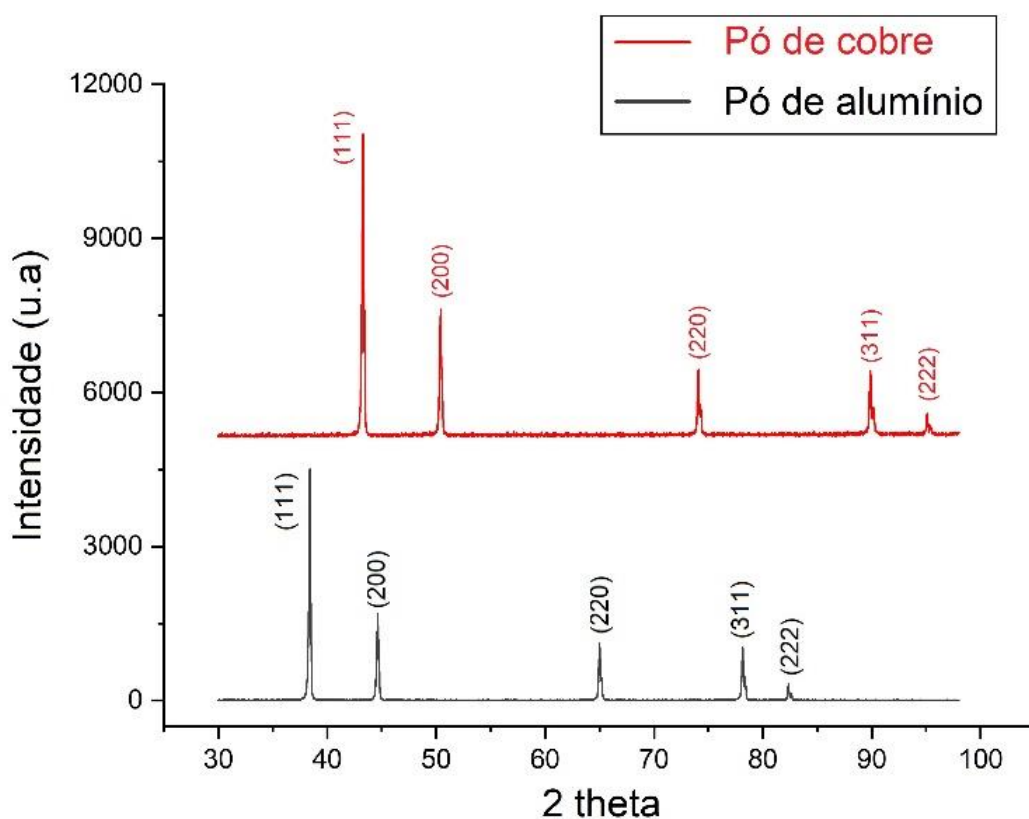
Fonte: O autor.

De forma a compreender os mecanismos de difusão neste tipo de processamento, Mousavi e colaboradores (131) desenvolveram um trabalho onde discos empilhados de cobre (99,95%) e tântalo (99,9%) foram processados por HPT, em temperatura ambiente, até 150 rotações (1 rpm) e sob uma pressão de 6 GPa. O sistema Cu-Ta foi escolhido pela sua imiscibilidade e a elevada estabilidade microestrutural do compósito em altas temperaturas (132). Por meio de análises de microscopia, os autores propuseram um mecanismo para a diminuição das dimensões de uma das fases do material processado, onde esta é constantemente cisalhada até obter o formato de lâminas finas. Os autores afirmam que nas etapas finais da deformação, após 100 rotações, o aumento na densidade de defeitos é suficiente para permitir a efetiva interdifusão de átomos de Cu e Ta. Por DRX e EDS, os autores observaram que após 150 rotações, a concentração média de cobre em tântalo é de 22% e a de tântalo em cobre é de 19%; valores expressivos para um sistema imiscível.

Difração de raios-X

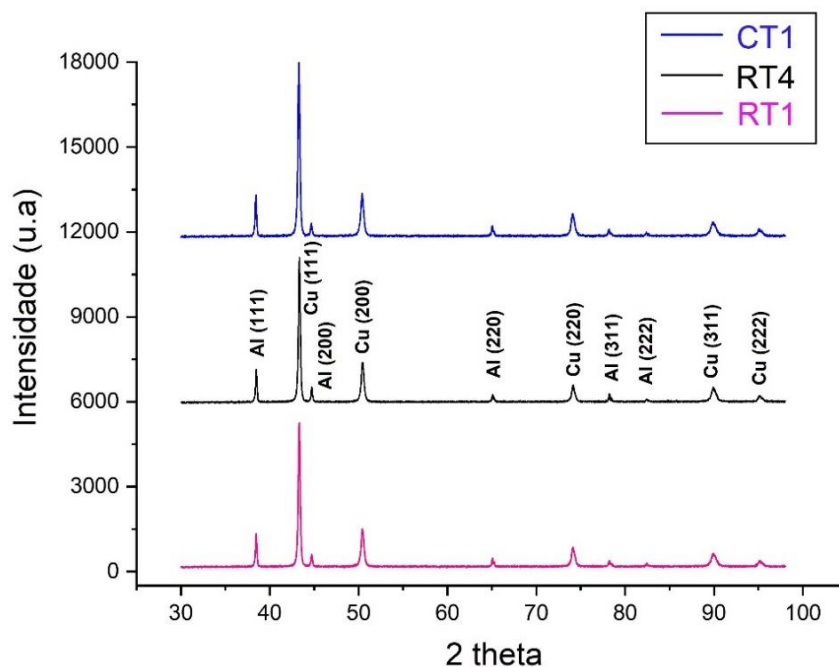
Difratogramas foram obtidos para os pós iniciais e são apresentados na Figura 50. Os difratogramas obtidos para as amostras após ECA são apresentados na Figura 51. Ao comparar os difratogramas das Figuras 50 e 51, é possível observar que nenhum pico adicional foi detectado, após a ECA. Este resultado corrobora com o que foi observado nos mapeamentos por MEV/EDS, onde a interdifusão não foi observada extensivamente e, portanto, não permitindo transformações de fase e a identificação de novas estruturas cristalinas por DRX.

Figura 50: Difratogramas obtidos para os pós iniciais de alumínio e cobre. Os planos de difração são indicados ao lado dos picos.



Fonte: O autor.

Figura 51: Difratogramas obtidos para as amostras processadas por ECA.



Fonte: O autor.

Os difratogramas apresentados foram analisados com o auxílio do software “PANalytical High Score Plus” para a aquisição de dados referentes à posição dos picos de difração de sua largura à meia altura. A contribuição instrumental para o alargamento dos picos foi subtraída por meio do prévio ajuste de um padrão de CeO_2 , considerando picos Gaussianos. Estes dados foram utilizados para o cálculo da microdeformação aparente ($\langle \varepsilon \rangle$) por meio do método de aproximação de Stokes-Wilson (133), de acordo com a equação 3:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta^{(hkl)}}{4 \tan(\theta)} \quad (3)$$

Onde:

$\beta^{(hkl)}$ = Largura à meia altura de um determinado pico (hkl)

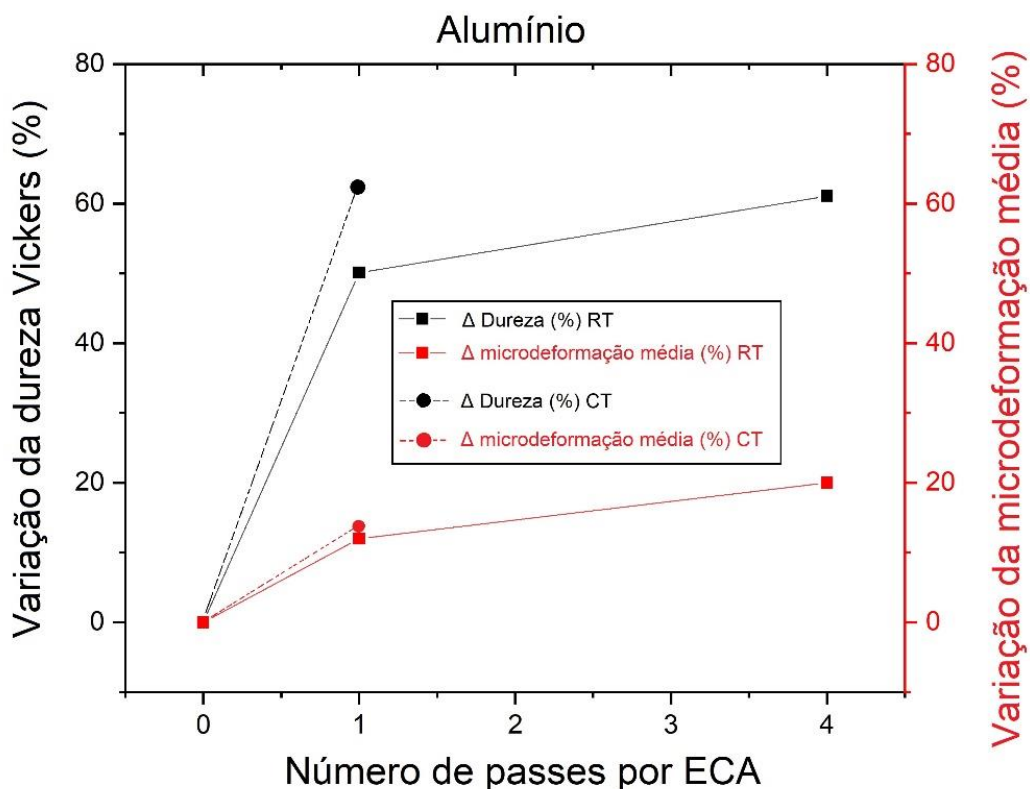
Θ = Ângulo de Bragg

Os dados de microdeformação obtidos foram utilizados para o cálculo da microdeformação média, considerando cinco picos para cada material. Nas Figuras

52 e 53, os dados de microdeformação média e variação de dureza são comparados para alumínio e cobre, respectivamente, nas amostras RT1, RT4 e CT1.

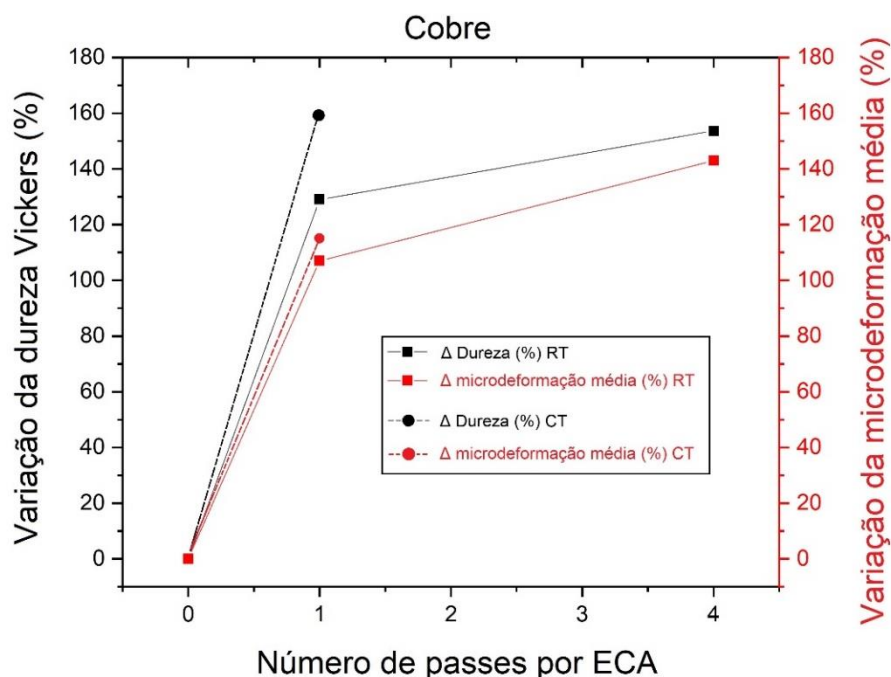
A análise das Figuras 52 e 53 indica uma forte correlação entre o aumento da dureza e o aumento da microdeformação média da estrutura destes materiais, especialmente em temperatura ambiente. Por outro lado, a microdeformação média do alumínio e do cobre na amostra CT1 é comparável à microdeformação média destes elementos na amostra RT1; enquanto que a variação de dureza é comparável à amostra RT4. Estes resultados podem indicar que, embora a soma dos mecanismos de deformação ativos em temperatura criogênica resulte em um aumento expressivo de dureza em apenas um passe de ECA, estes apresentam similaridade no que diz respeito à microdeformação média da estrutura de alumínio e cobre.

Figura 52: Variação de dureza e microdeformação média, em relação ao pó inicial, para o alumínio nas amostras processadas por ECA.



Fonte: O autor.

Figura 53: Variação de dureza e microdeformação média, em relação ao pó inicial, para o cobre nas amostras processadas por ECA.



Fonte: O autor.

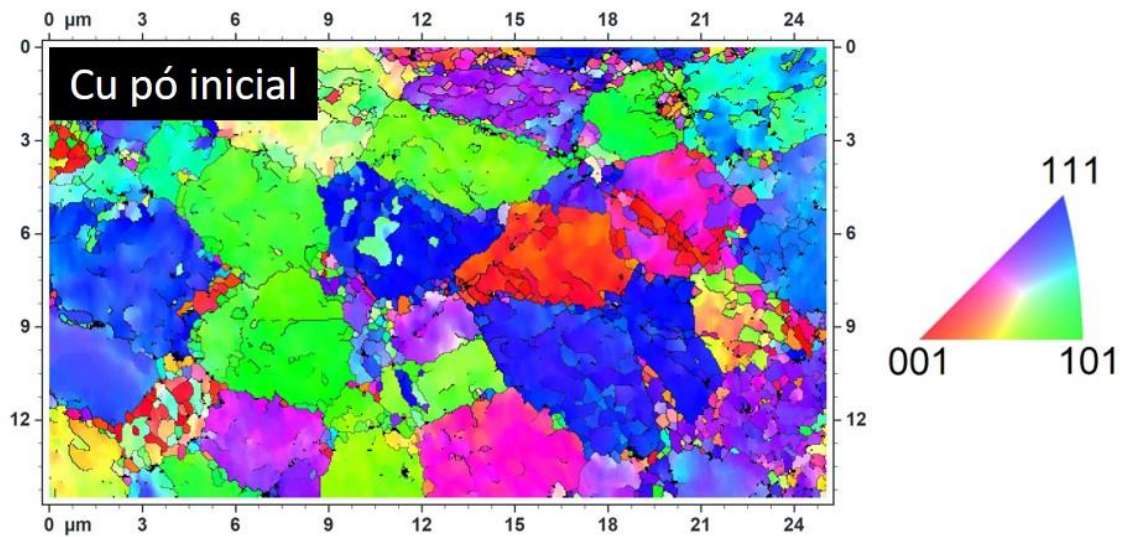
Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Por meio da técnica de EBSD, mapas de orientação de Figuras de polo inverso, desorientação entre grãos e desorientação interna dos grãos (GOS) foram obtidos. Inicialmente, os resultados acerca do cobre serão discutidos.

Nas Figuras 54 a 58, são apresentados os mapas de orientação por figura de pólo inversa (IPF, do inglês *inverse pole figure*), onde é possível observar a orientação individual dos grãos de cobre no pó inicial e nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU.

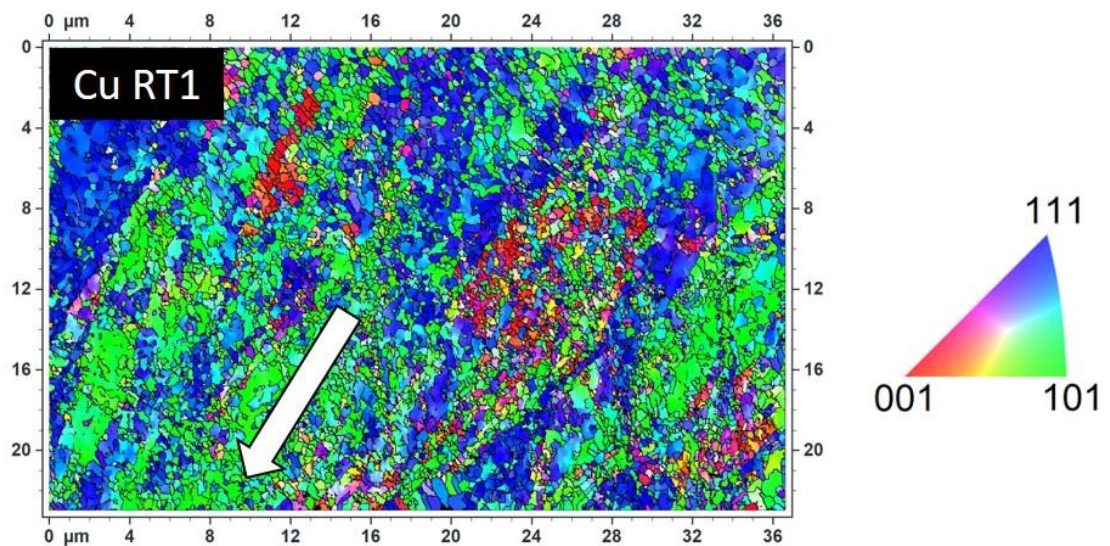
Analisando a Figura 54, pode-se observar que o pó inicial apresenta uma microestrutura de grãos sem orientação preferencial e aproximadamente equiaxial, com algumas poucas regiões compostas de grãos mais finos. No interior dos grãos maiores é evidente a presença de contornos de grão de baixo ângulo, como será discutido adiante.

Figura 54: Mapas de orientação por IPF para o cobre no pó inicial.



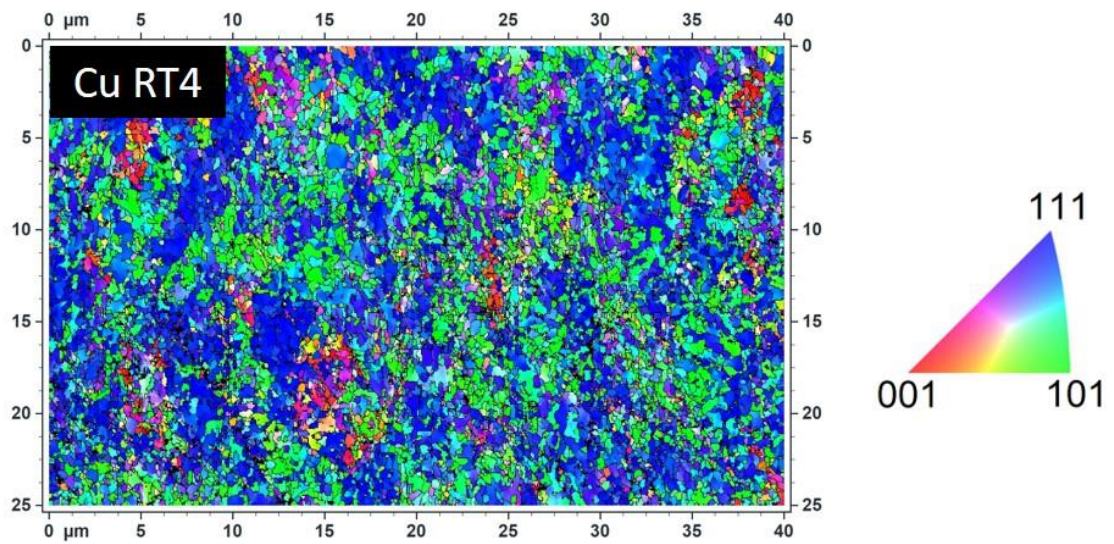
Fonte: O autor.

Figura 55: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra RT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.



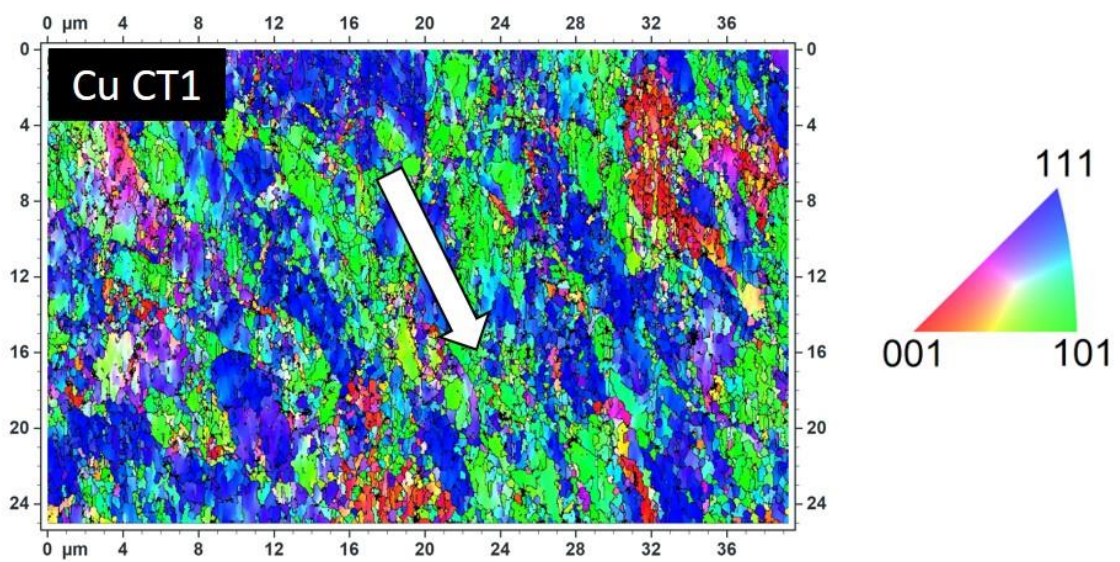
Fonte: O autor.

Figura 56: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra RT4.



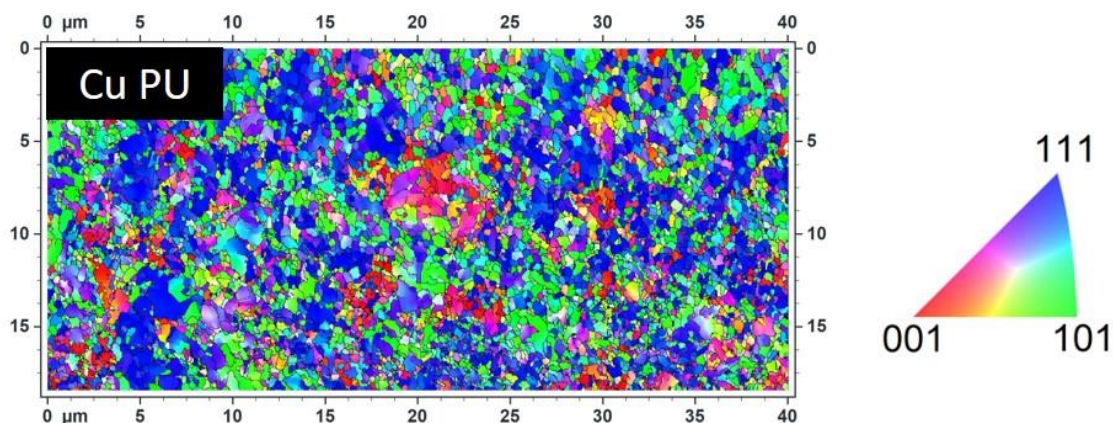
Fonte: O autor.

Figura 57: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra CT1.



Fonte: O autor.

Figura 58: Mapas de orientação por IPF para o cobre na amostra PU.



Fonte: O autor.

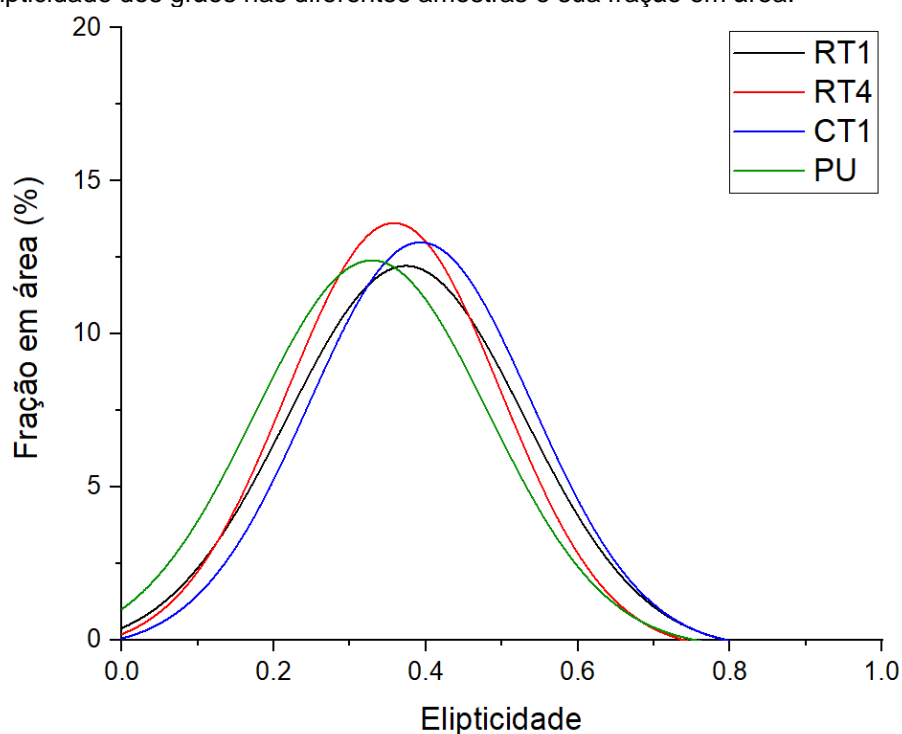
Analisando as Figuras 55 e 57, é possível observar IPFs com indicativos de um sutil alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA, sendo representada por uma seta branca nas Figuras. Este comportamento é análogo ao observada para as partículas, em uma diferente ordem de grandeza, na Figura 41. O comportamento observado ficou evidente nas amostras sujeitas a apenas um passe em ECA, independente da temperatura, o que não foi visto após 4 passes (Figura 55) e na amostra compactada uniaxialmente (Figura 57).

De modo a quantificar o alongamento dos grãos, no sentido da deformação, a elipticidade (E_L) dos grãos foi medida de forma automatizada pelo software "ATEX" de acordo com a Equação 4:

$$E_L = 1 - \frac{b}{a} \quad (4)$$

Onde a e b são os eixos maiores e menores, respectivamente, de uma elipse. Em um círculo perfeito, $a = b$, e $E_L = 0$. Por outro lado, quando $a \gg b$, E_L tende a 1. Os dados obtidos para a elipticidade dos grãos foram ajustados por uma função Gaussiana e são apresentados em função de sua fração em área na Figura 59.

Figura 59: Elipticidade dos grãos nas diferentes amostras e sua fração em área.

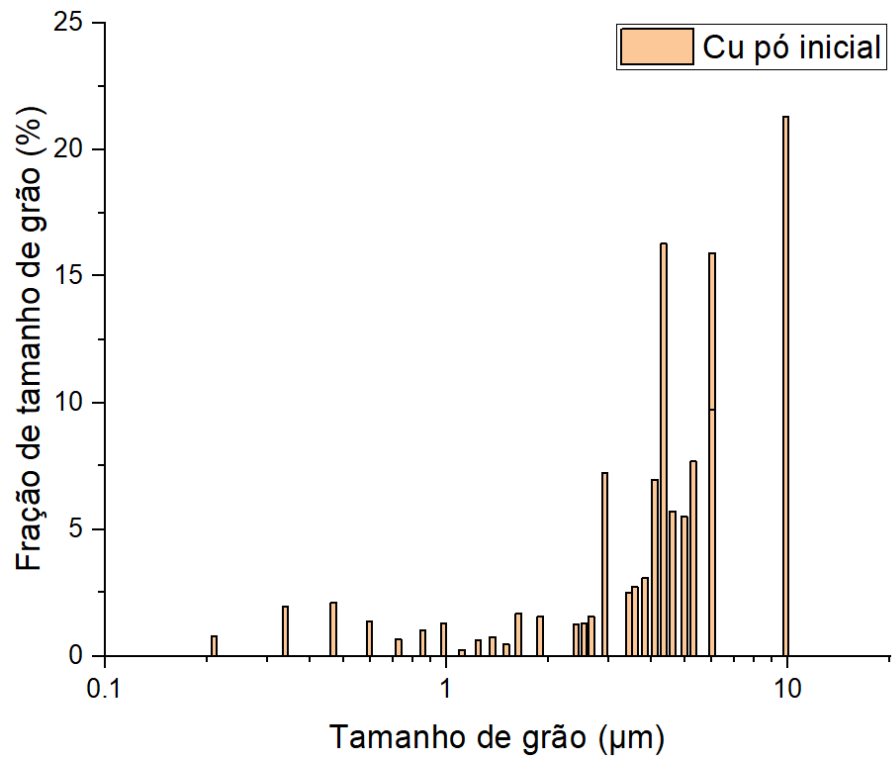


Fonte: O autor.

É possível observar na Figura 59 que os pontos de máxima fração em área de grãos nas amostras RT1 e CT1 encontram-se deslocados para maiores valores de elipticidade, quando comparados com os máximos das amostras RT4 e PU. Este resultado pode indicar que a deformação por ECA pode ter levado a formação de grãos levemente alongados no sentido da deformação após um único passe. Observou-se também uma menor elipticidade nos grãos após 4 passes, indicando uma possível recuperação da distorção introduzida pelas deformações devido à rotação da amostra pela rota Bc (34). Resultado semelhante também foi observado, para partículas como um todo, nas micrografias apresentadas na Figura 41.

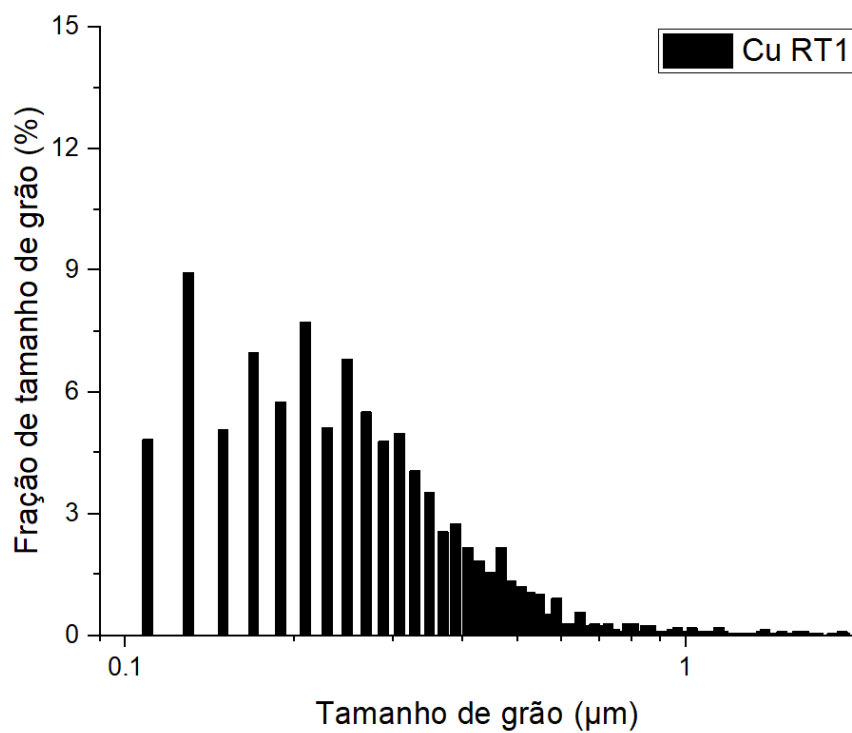
Para o pó inicial e para as amostras consolidadas, mediu-se pelo software “ATEX” a distribuição de tamanho de grão. O pó inicial apresentou, como pode ser observado na Figura 60, uma distribuição de tamanho de grão concentrada entre 3 μm e 10 μm . Por outro lado, as amostras após consolidação apresentaram uma distribuição semelhante e estreita ao redor de valores entre 0,1 e 1 μm , como pode ser observado nas Figuras 61 a 64, onde os eixos “x” dos gráficos encontram-se em escala logarítmica.

Figura 60: Distribuição de tamanho de grão para o cobre no pó inicial.



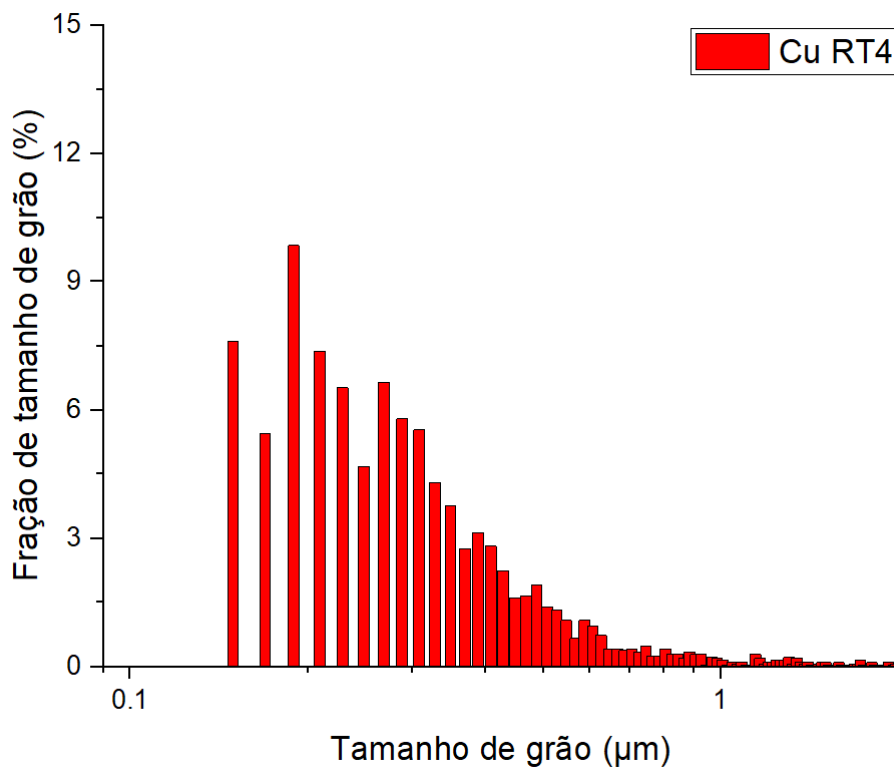
Fonte: O autor.

Figura 61: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra RT1.



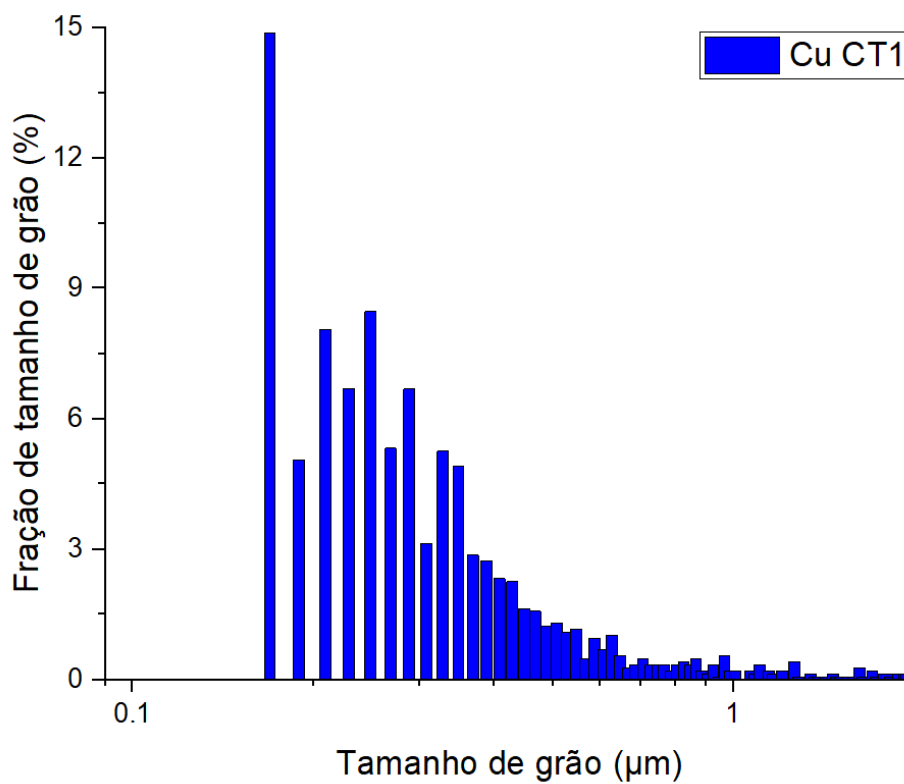
Fonte: O autor.

Figura 62: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra RT4.



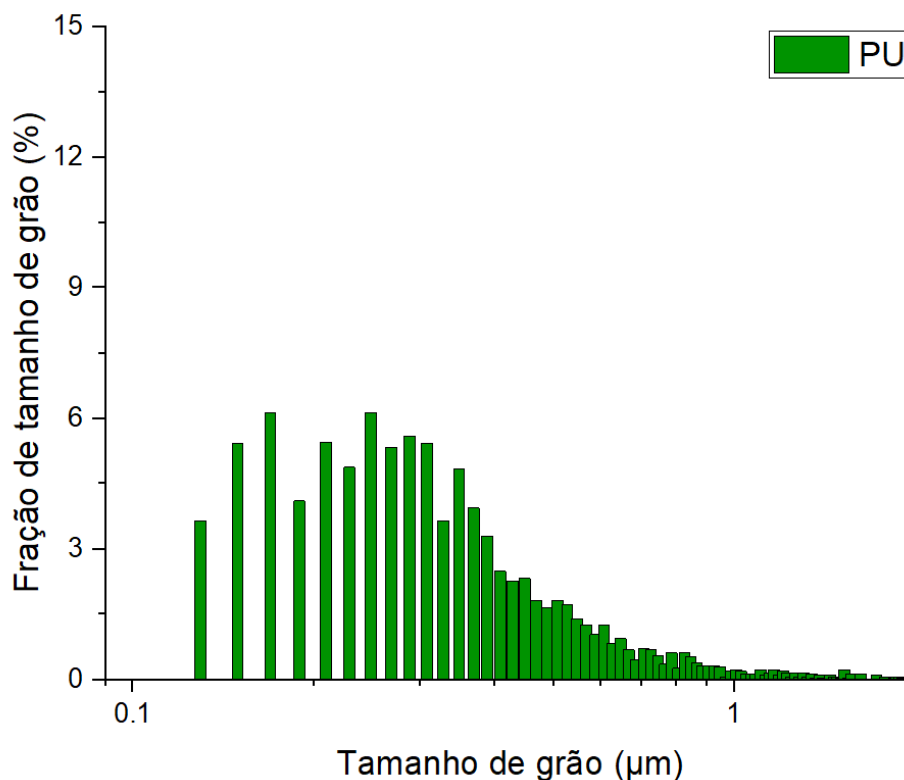
Fonte: O autor.

Figura 63: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra CT1.



Fonte: O autor.

Figura 64: Distribuição de tamanho de grão para o cobre na amostra PU.

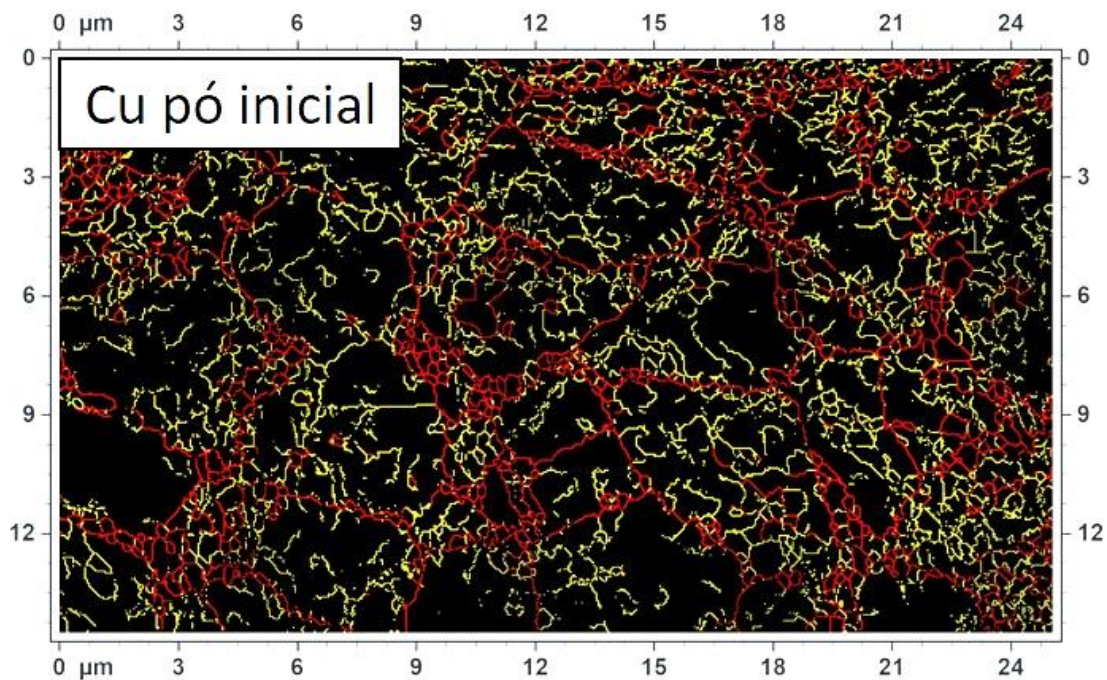


Fonte: O autor.

De forma adicional, o tamanho médio de grão das amostras foi medido por meio do método dos interceptos lineares, de acordo com a norma ASTM E 112-13 (134). As imagens de IPF foram utilizadas para a realização destas medidas e, portanto, contornos de grão de baixo ângulo foram contabilizados. Por este método, mediu-se: $3,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$ para o pó inicial, $346 \pm 23 \text{ nm}$ para a amostra RT1, $299 \pm 13 \text{ nm}$ para a amostra RT4, $355 \pm 17 \text{ nm}$ para a amostra CT1 e $443 \pm 21 \text{ nm}$ para a amostra PU. Independentemente do método de consolidação utilizado, observou-se um refino de grão substancial em relação ao tamanho de grão do pó inicial.

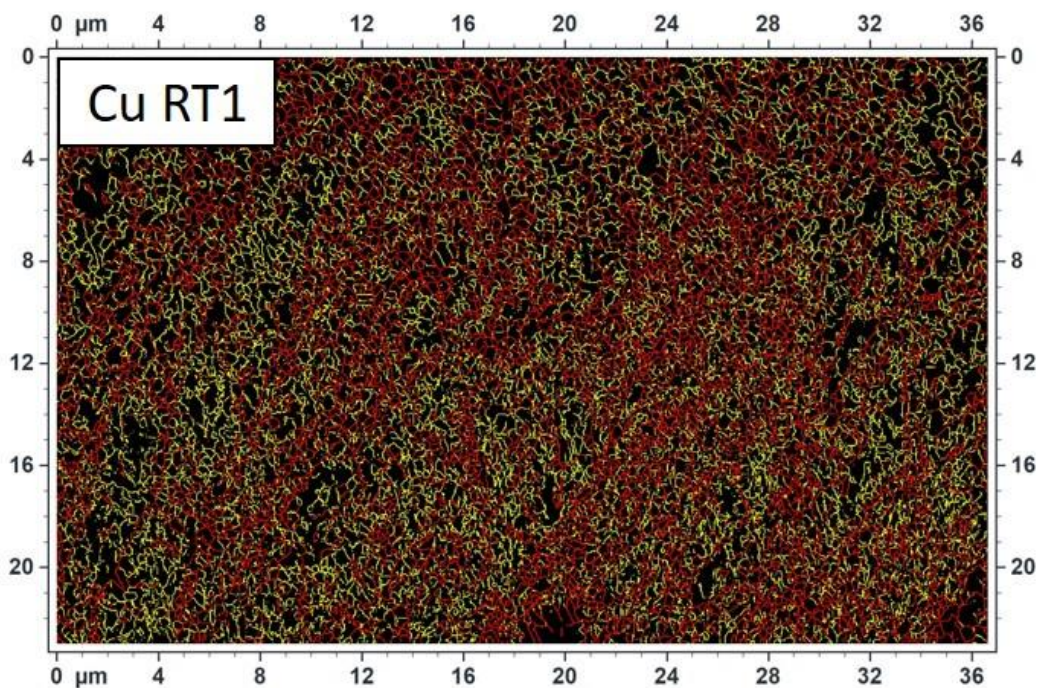
Sabendo-se a orientação individual de cada grão, mapeamentos foram obtidos para os contornos de grão, onde foi possível identificar o grau de desorientação entre grãos adjacentes. Nas Figuras 65 a 69, é possível observar de forma individualizada os contornos de grãos para as mesmas áreas apresentadas anteriormente nas IPFs, onde em amarelo estão os CGBA ($<15^\circ$) e em vermelho os CGAA ($>15^\circ$). Na Tabela 8, é apresentada a fração dos contornos de grão em função do seu comprimento é apresentada.

Figura 65: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre no pó inicial. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



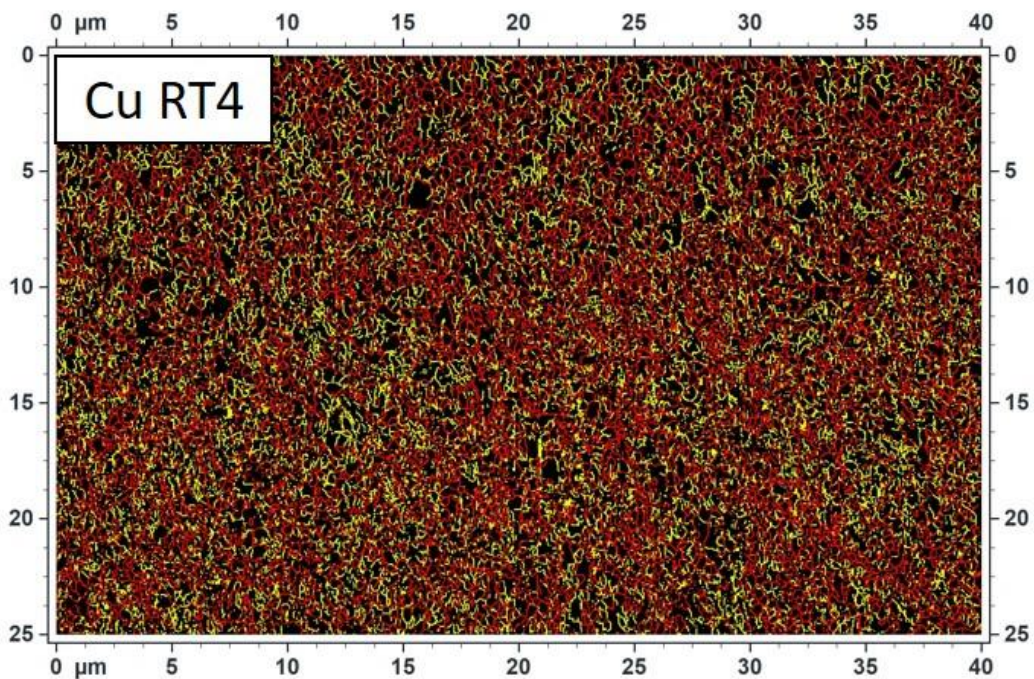
Fonte: O autor.

Figura 66: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra RT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



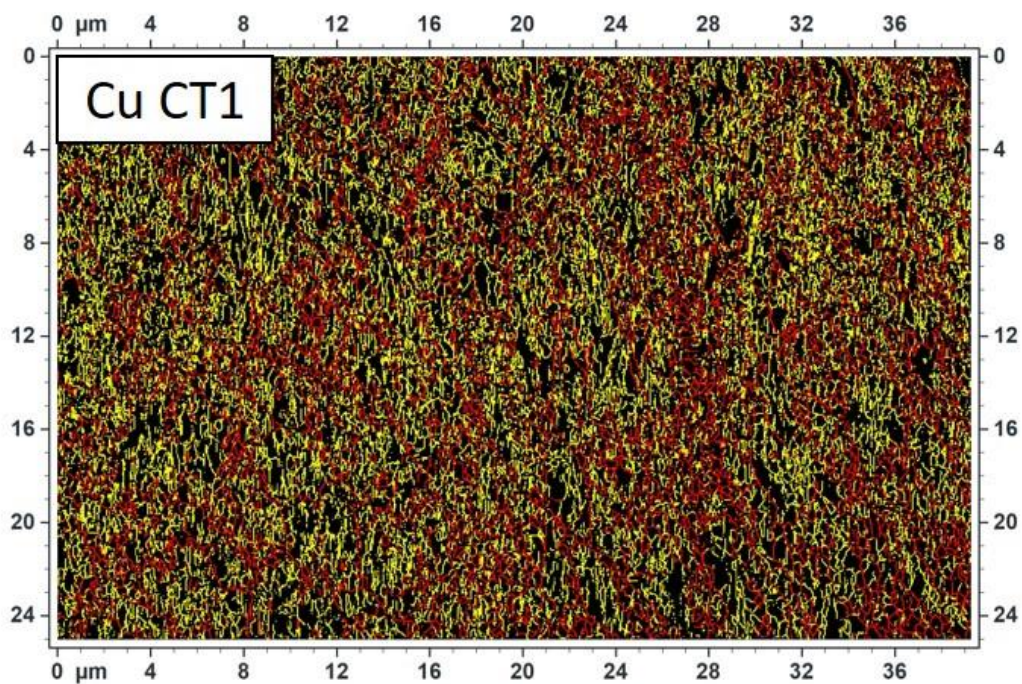
Fonte: O autor

Figura 67: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra RT4. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



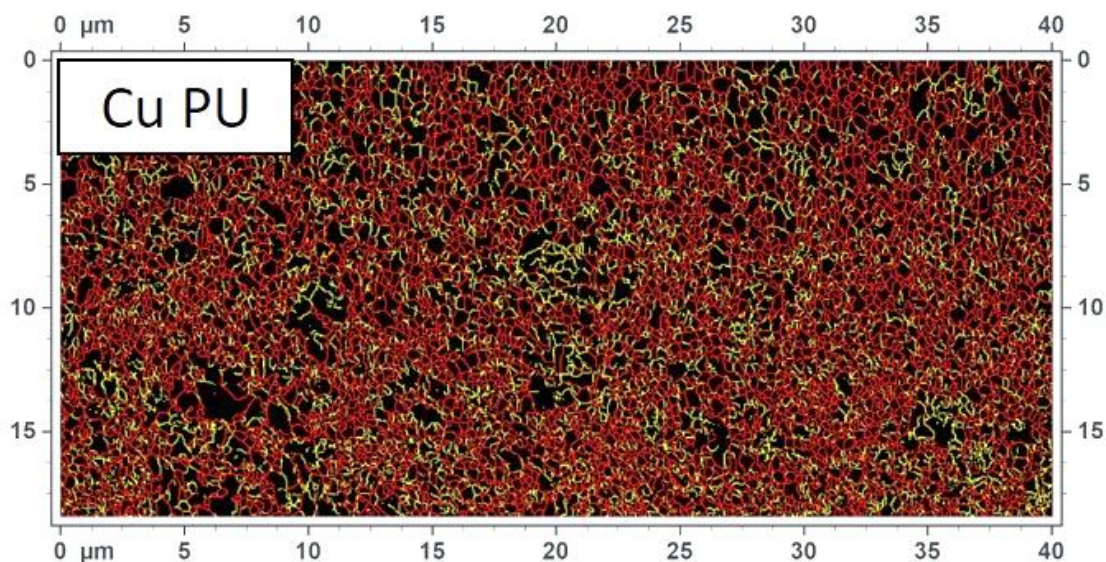
Fonte: O autor.

Figura 68: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra CT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



Fonte: O autor.

Figura 69: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de cobre na amostra PU. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



Fonte: O autor.

Tabela 8: Fração de contornos de grão em função de seu comprimento para o pó inicial de cobre, e nas amostras PU, RT1, RT4 e CT1

	CGBA (%)	CGAA (%)
Pó inicial	22,3	77,7
PU	21,5	78,5
RT1	32,7	67,3
CT1	33	67
RT4	22,9	77,1

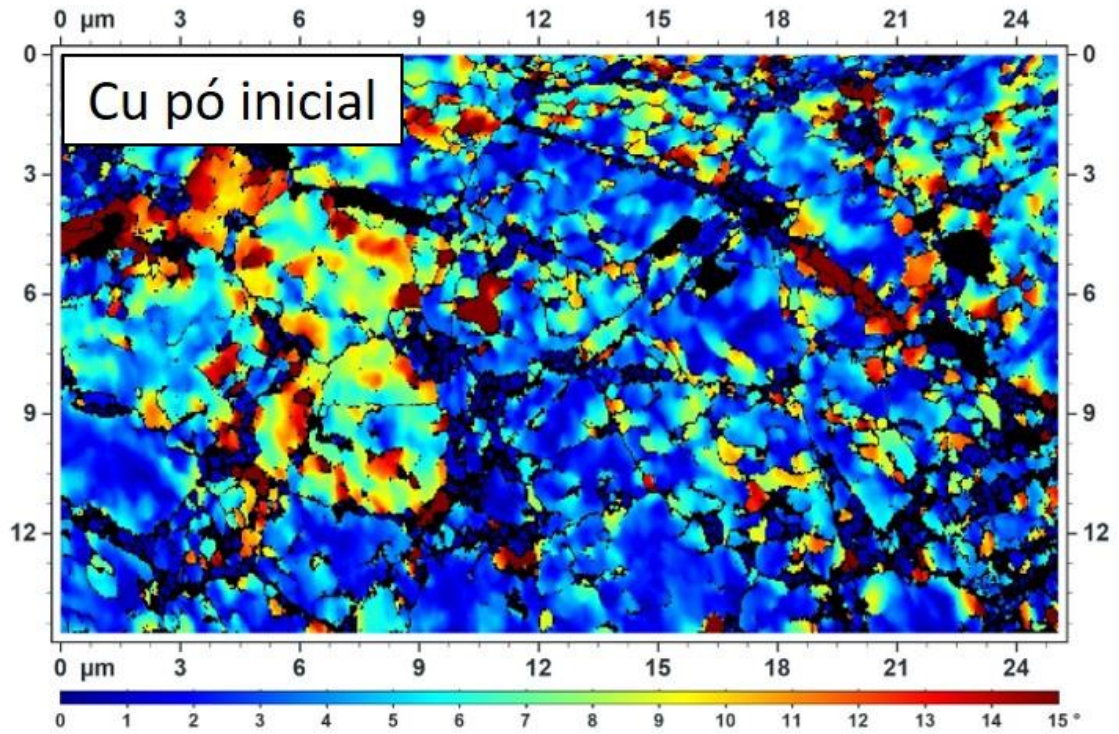
Fonte: O autor.

Analisando os dados apresentados na Tabela 8, observa-se que a fração de CGBA nas amostras processadas por apenas um passe de ECA (RT1 e CT1) é semelhante e independente da temperatura de processamento. A fração medida de CGAA também foi semelhante em ambas as amostras. Após 4 passes em ECA, na amostra RT4, observou-se um aumento na fração de CGAA em aproximadamente 10%, indicando um possível avanço da evolução microestrutural no sentido da obtenção de uma maior fração de CGAA e grãos equiaxiais. No caso da amostra PU, esta também apresenta uma proporção elevada de CGAA, contudo, esta possivelmente não está associada à estágios avançados de evolução microestrutural, mas sim à baixa formação de CGBA durante a compactação uniaxial, uma deformação

menos severa que aquela imposta por ECA. Essa hipótese é reforçada pelas medidas de dureza apresentadas anteriormente, visto que o menor aumento de dureza foi obtido na amostra PU.

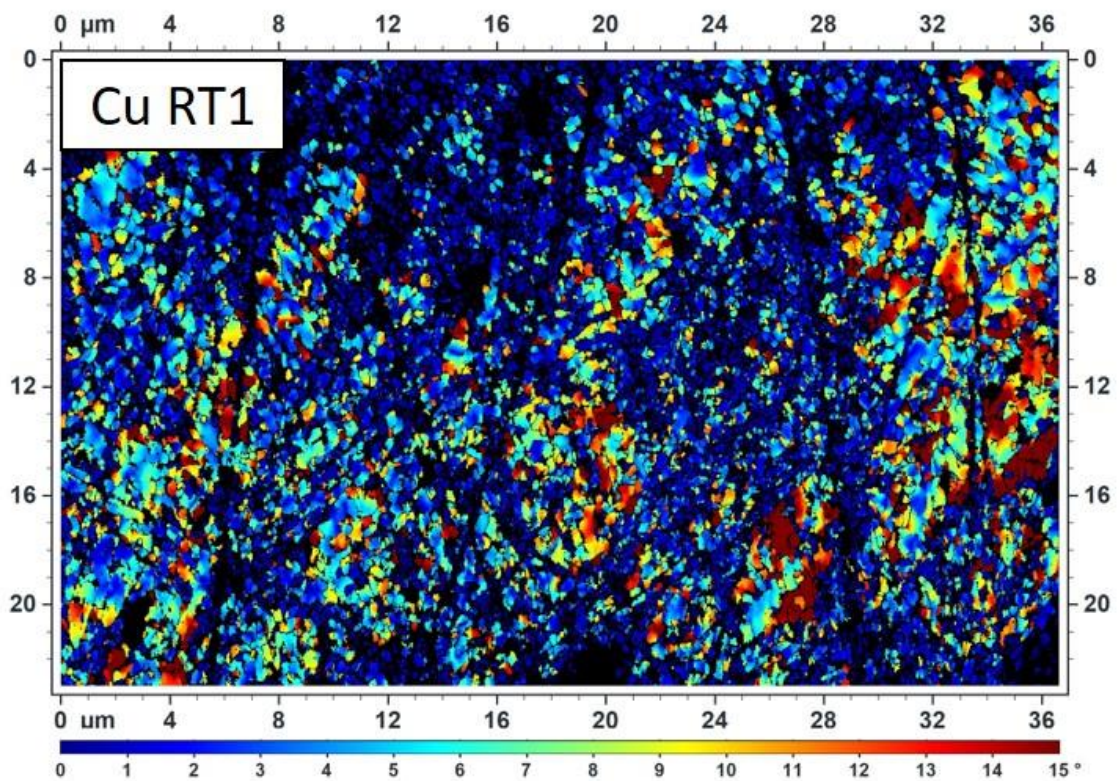
Para a avaliação da desorientação interna dos grãos (GOS), as Figuras 70 a 74 apresentam os mapeamentos obtidos para o cobre nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU. O GOS de um grão é medido pela diferença média entre cada pixel dentro de um grão e a orientação média do grão; desta forma, um grão recristalizado possui um GOS menor do que um grão deformado (108,135–138). Em trabalhos anteriores de Cao (135) e de Bernardi (138), com ligas de níquel-cromo, e nióbio, respectivamente, utilizou-se $2,5^\circ$ como um valor de referência para a distinção entre grãos deformados e recristalizados. Vale ressaltar que Cao e Bernardi utilizaram o valor de referência de $2,5^\circ$ para grãos recristalizados após tratamento térmico; neste trabalho tomou-se o valor de $2,5^\circ$ apenas como referência para uma possível recristalização dinâmica, uma vez que, até este momento, as amostras não foram submetidas a tratamentos térmicos. Desta forma, nas Figuras 75 a 78, são apresentados gráficos que discretizam as distribuições de GOS observadas em seus respectivos mapeamentos e quantificam a proporção entre GOS maiores e menores que $2,5^\circ$. Nos mesmos gráficos, a distribuição de GOS do pó inicial também é apresentada para fins de comparação.

Figura 70: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre no pó inicial.



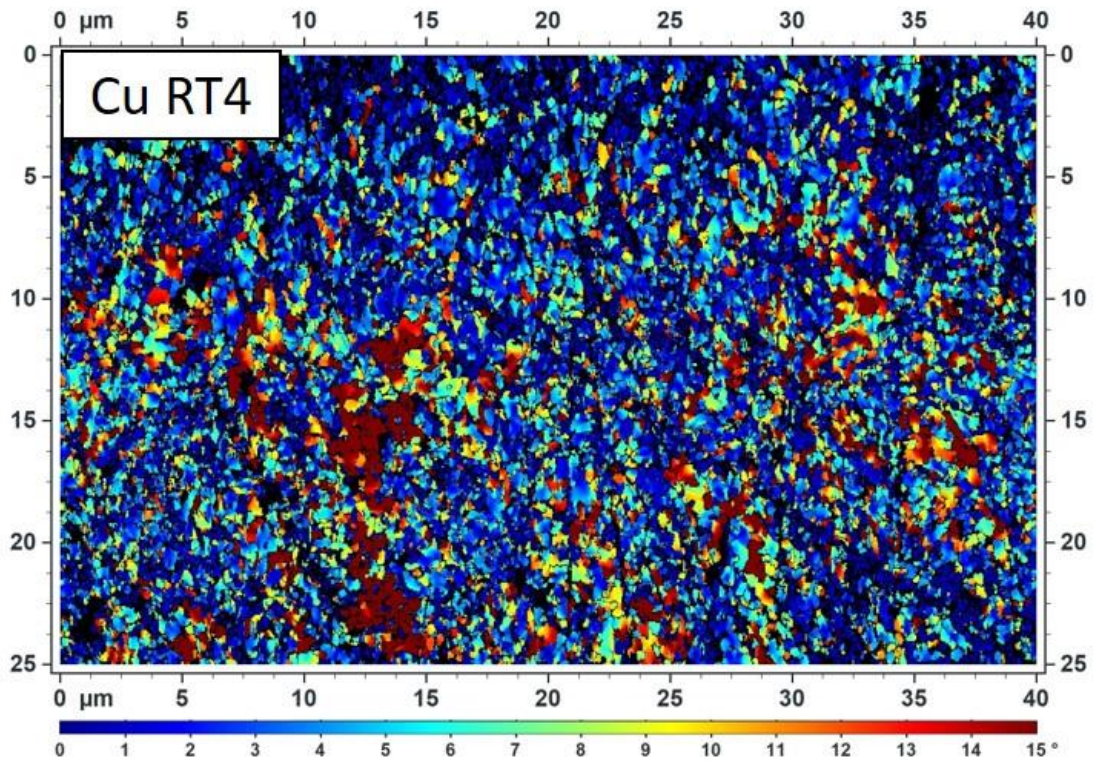
Fonte: O autor.

Figura 71: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra RT1.



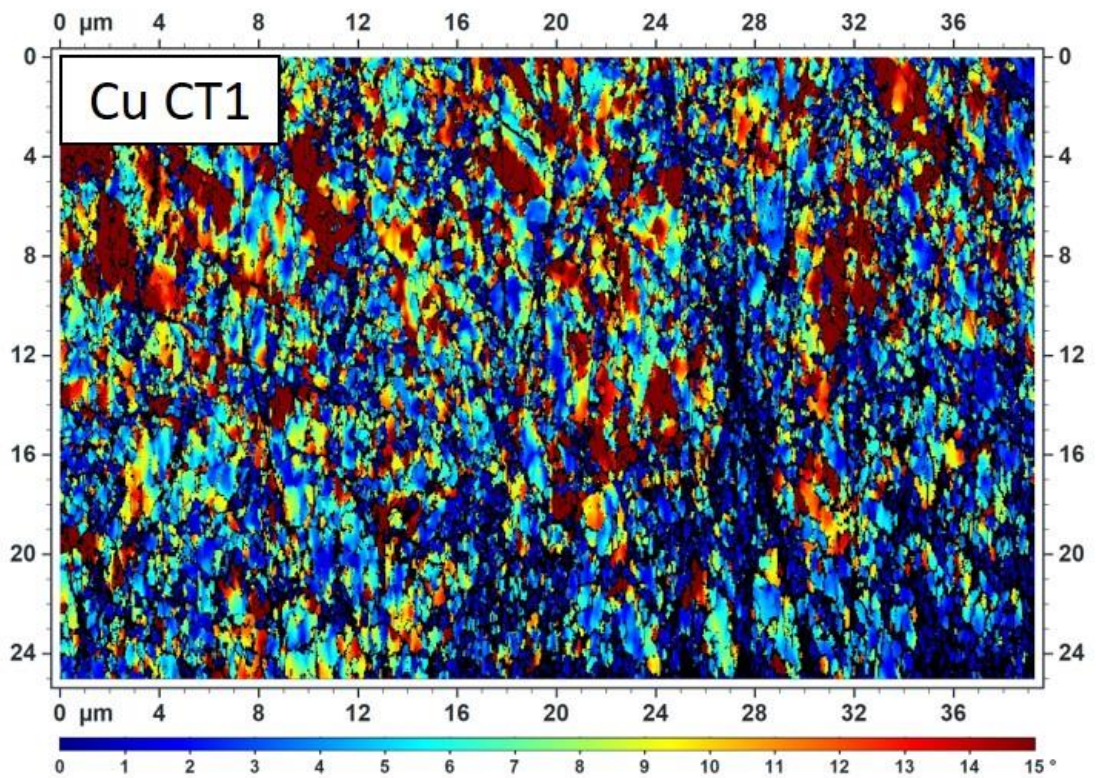
Fonte: O autor.

Figura 72: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra RT4.



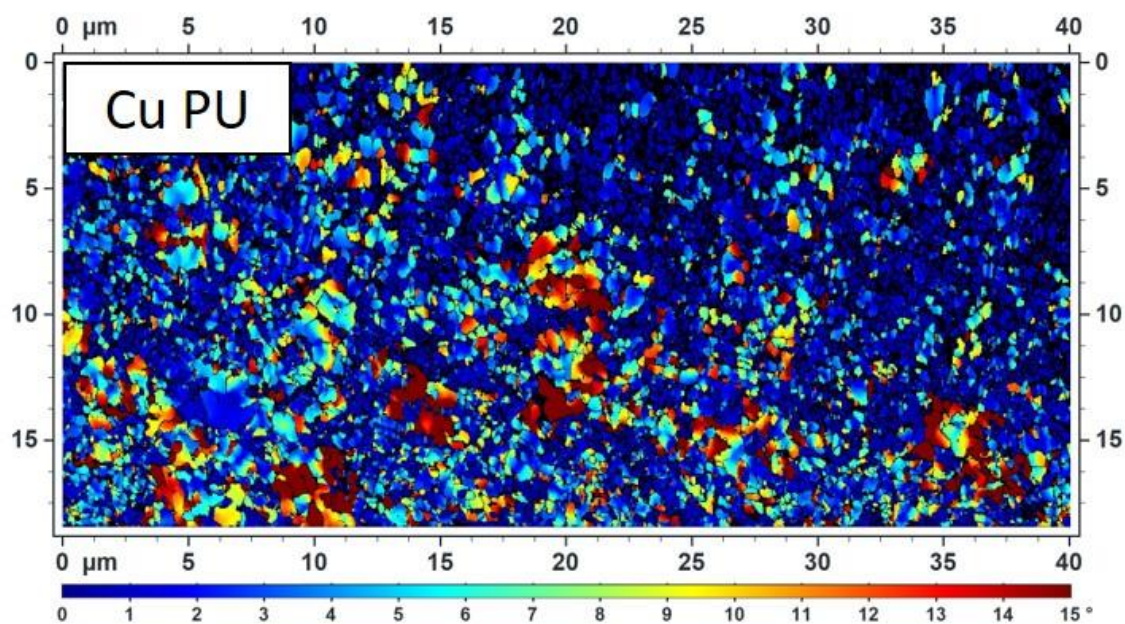
Fonte: O autor.

Figura 73: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra CT1.



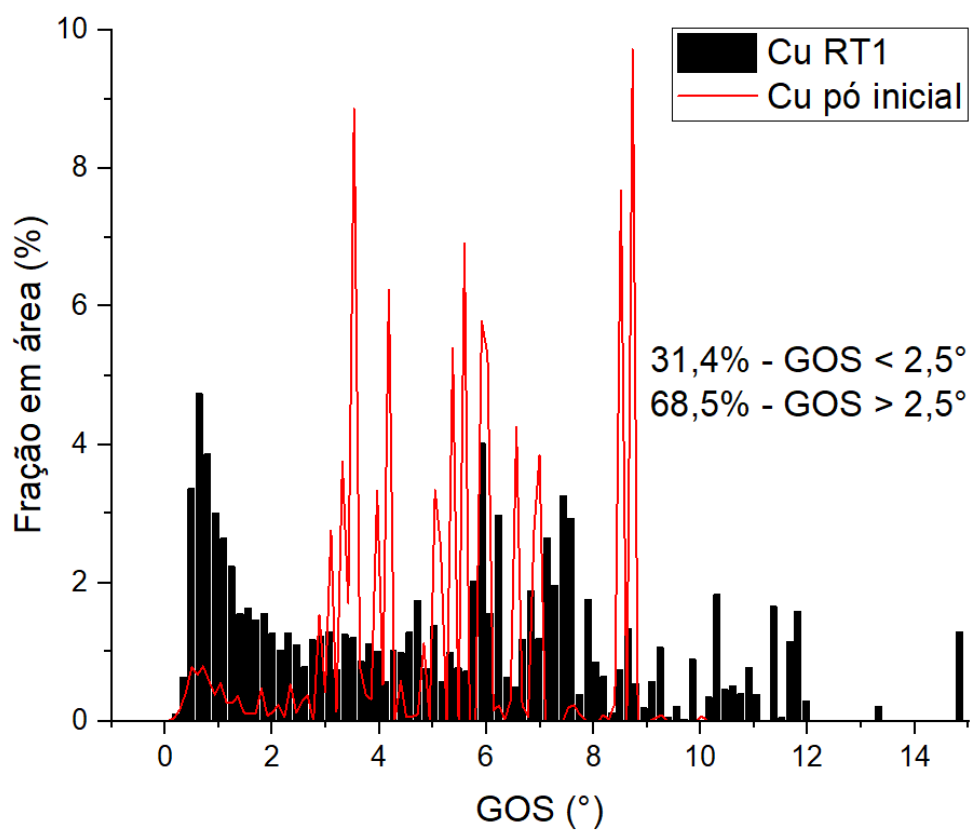
Fonte: O autor.

Figura 74: Mapeamento de GOS para os grãos de cobre da amostra PU.



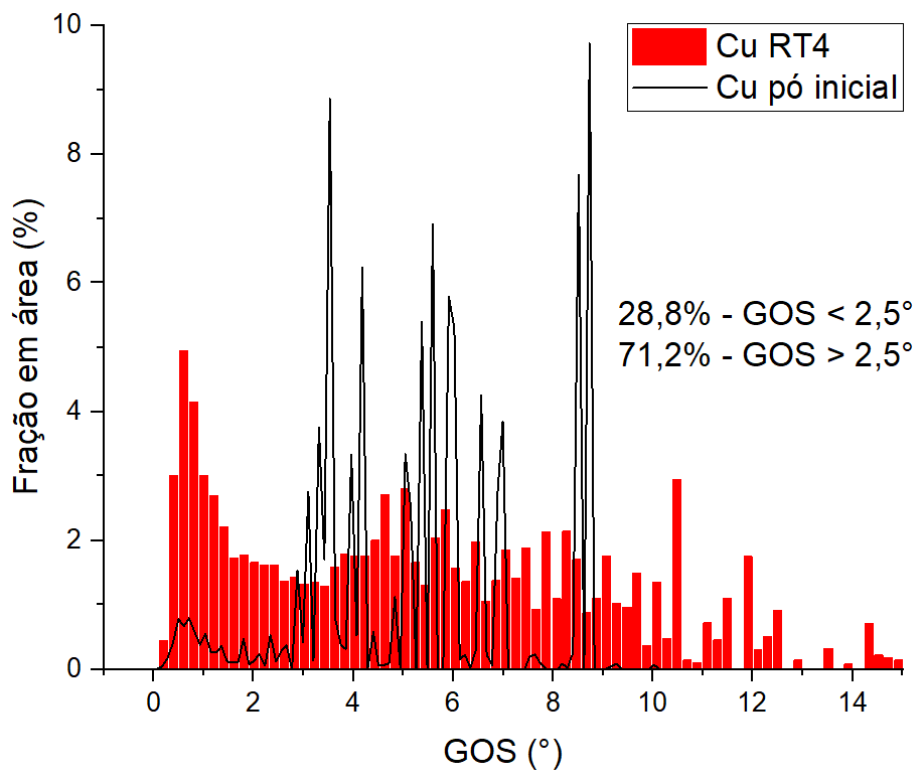
Fonte: O autor.

Figura 75: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra RT1.



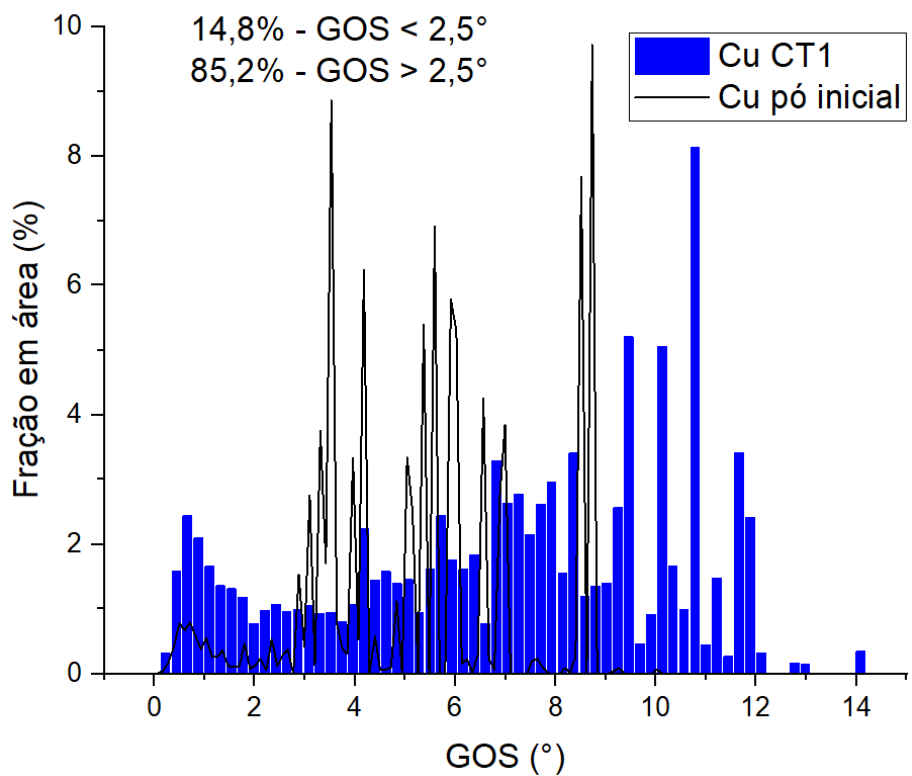
Fonte: O autor.

Figura 76: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra RT4.



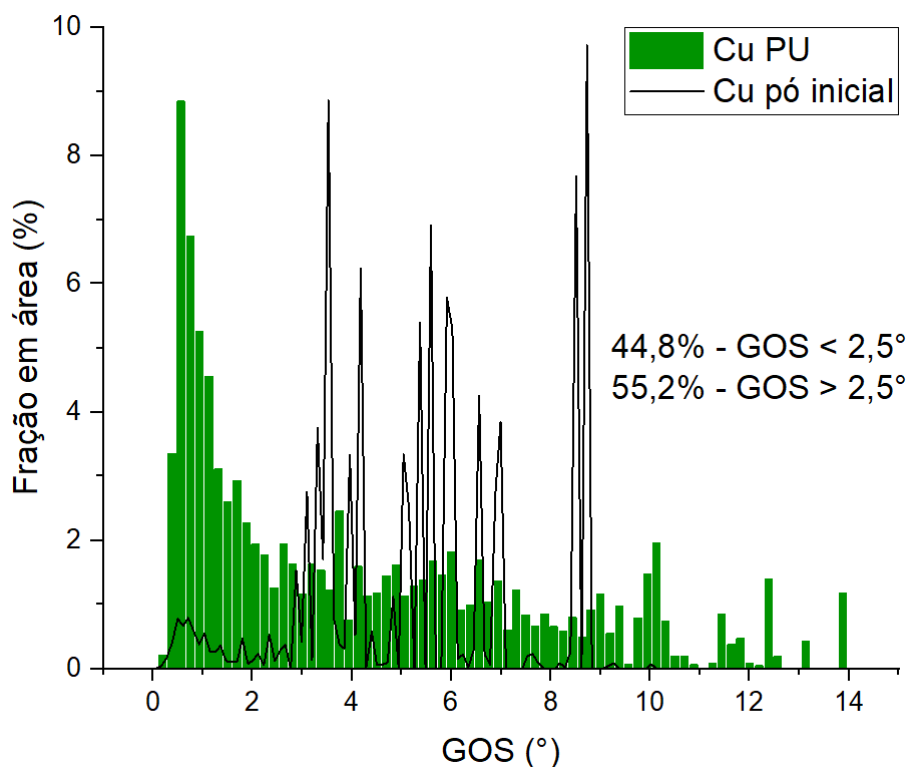
Fonte: O autor.

Figura 77: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra CT1



Fonte: O autor.

Figura 78: Distribuição discretizada de GOS em grãos de cobre na amostra PU.



Fonte: O autor.

No caso do pó inicial uma pequena fração em área, de 7,2%, apresenta GOS abaixo de 2,5°, enquanto que uma fração de 92,8% apresenta GOS acima de 2,5°. Este resultado indica que o pó inicial já apresentava, inicialmente, uma desorientação interna dos grãos elevada. Entretanto, é possível observar que a fração em área de GOS no pó inicial é concentrada em alguns picos entre 3° e 8°, indicando razoável homogeneidade nas medidas. Em todas as amostras, após consolidação, observou-se um aumento considerável de fração em área de GOS medida abaixo de 3° e acima de 8°, resultado de um efeito substancial da deformação sobre o GOS do material.

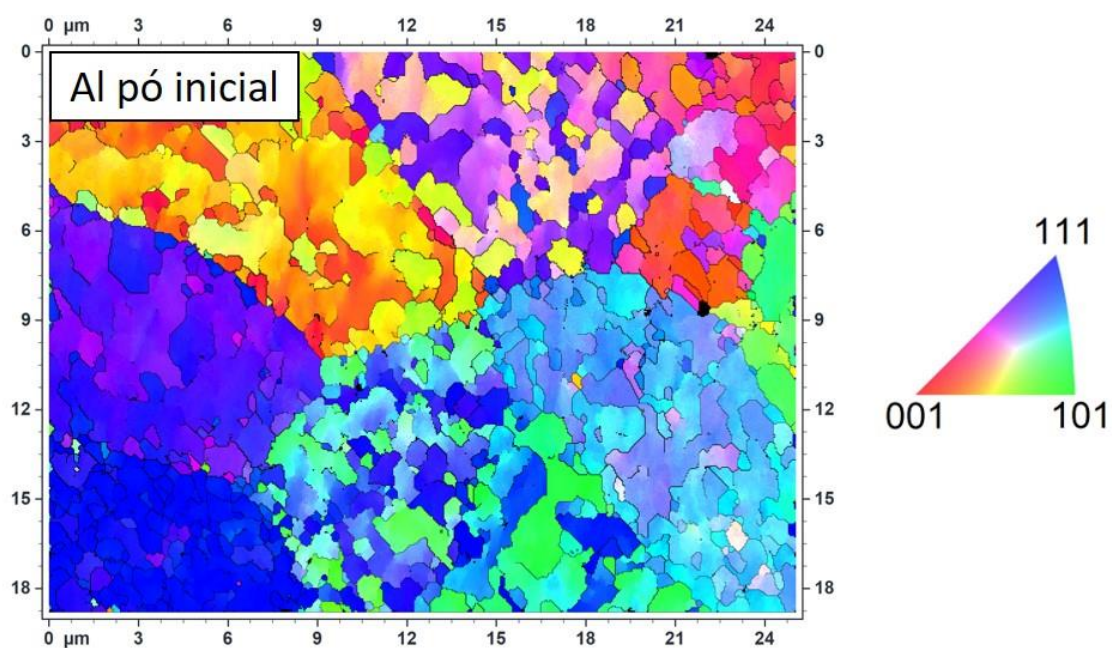
Comparando as distribuições de GOS para as amostras RT1 e RT4, é possível observar um aumento na fração de grãos com GOS menor que 2,5°, indicando um possível aumento na fração de grãos recristalizados dinamicamente após 4 passes. Este possível aumento na fração em área de grãos recristalizados pode também ser associado ao aumento na fração de contornos de alto ângulo, como observado na Figura 72. Esta correlação pode ser estabelecida pelo fato de que contornos entre grãos recristalizados são principalmente de alto ângulo (22).

Por outro lado, ao compararmos as distribuições de GOS para as amostras RT1 e CT1, uma alta fração em área (64,9%) de grãos com GOS acima de $2,5^\circ$ foi medida para a amostra CT1. Este resultado indica um grau elevado de desorientação interna e uma baixa capacidade de recuperação e recristalização dinâmica dos grãos deformados por ECA em temperatura criogênica. Mais uma vez, os resultados obtidos corroboram com a hipótese da supressão parcial da recuperação e recristalização dinâmica em temperatura criogênica, aumentando a densidade de defeitos microestruturais e, conseqüentemente, a desorientação interna dos grãos e a dureza.

Finalmente, ao analisar-se a distribuição de GOS para a amostra PU, observa-se uma distribuição onde 62,1% de fração em área dos grãos possuem GOS abaixo de $2,5^\circ$. Entretanto, a correlação desta fração com a fração de grãos recristalizados é improvável, uma vez que a deformação plástica imposta às partículas neste caso é consideravelmente menor do que àquela imposta por ECA. Assim, acredita-se que a distribuição de GOS neste caso esteja associada à limitada deformação imposta ao material por este método, preservando uma grande fração em área de grãos com baixa desorientação interna.

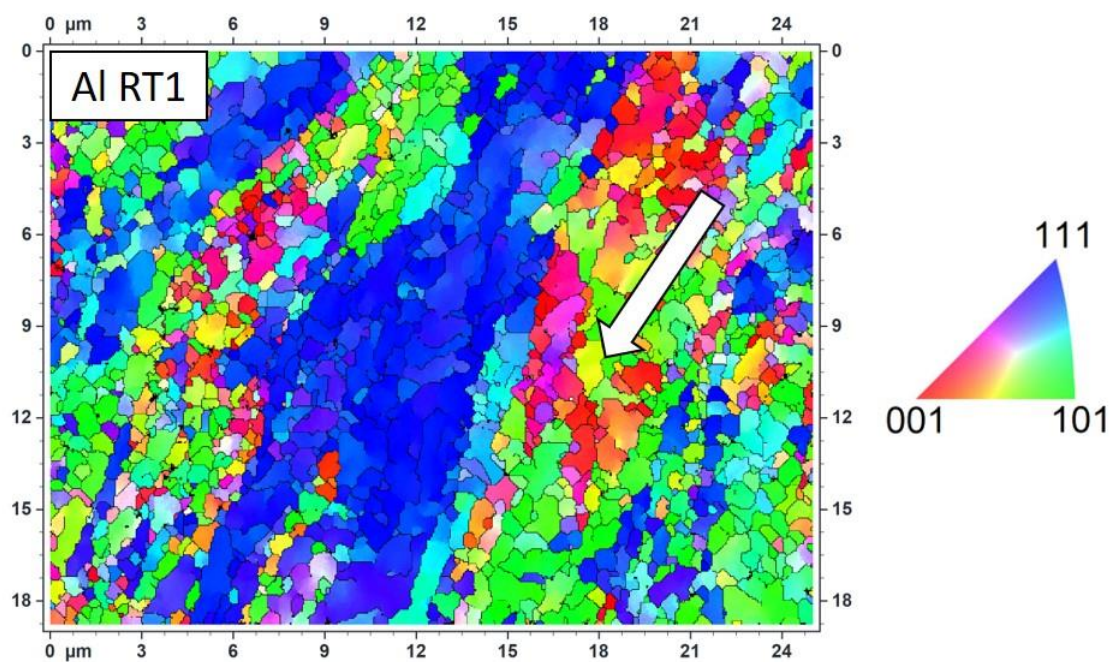
De forma similar, mapeamentos de EBSD foram obtidos para o alumínio. Na Figuras 79 a 83, são apresentados os mapas de IPF, onde é possível observar a orientação individual dos grãos de alumínio no pó inicial e nas amostras RT1, RT4, CT1, PU.

Figura 79: Mapas de orientação por IPF para o alumínio no pó inicial.



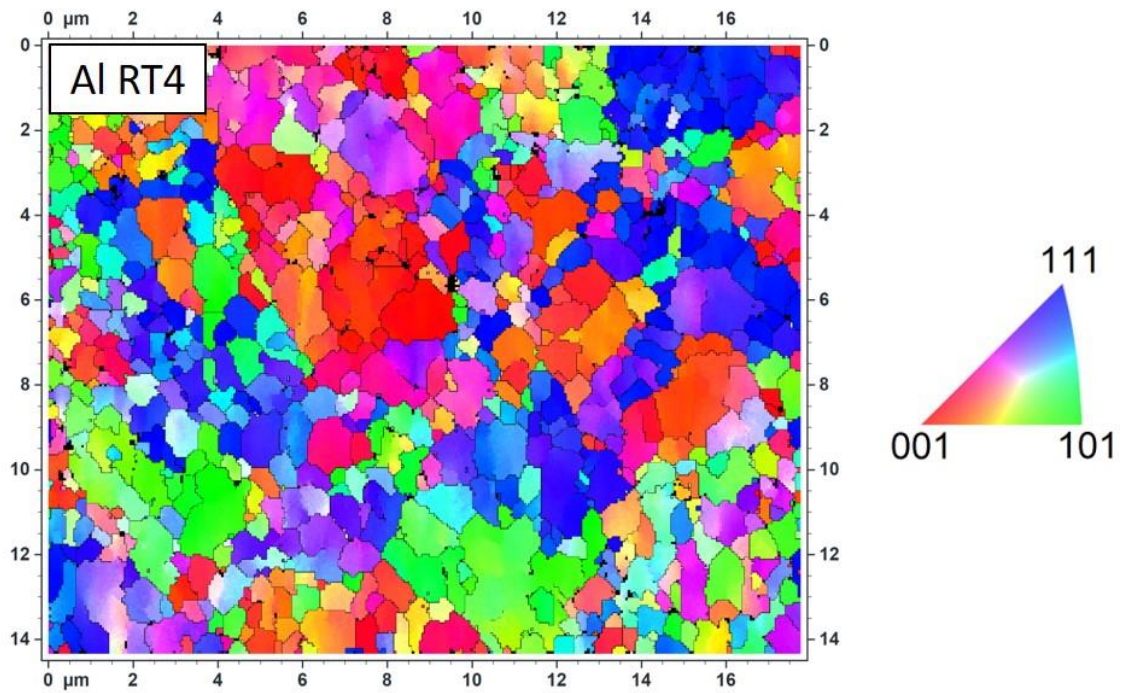
Fonte: O autor.

Figura 80: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra RT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.



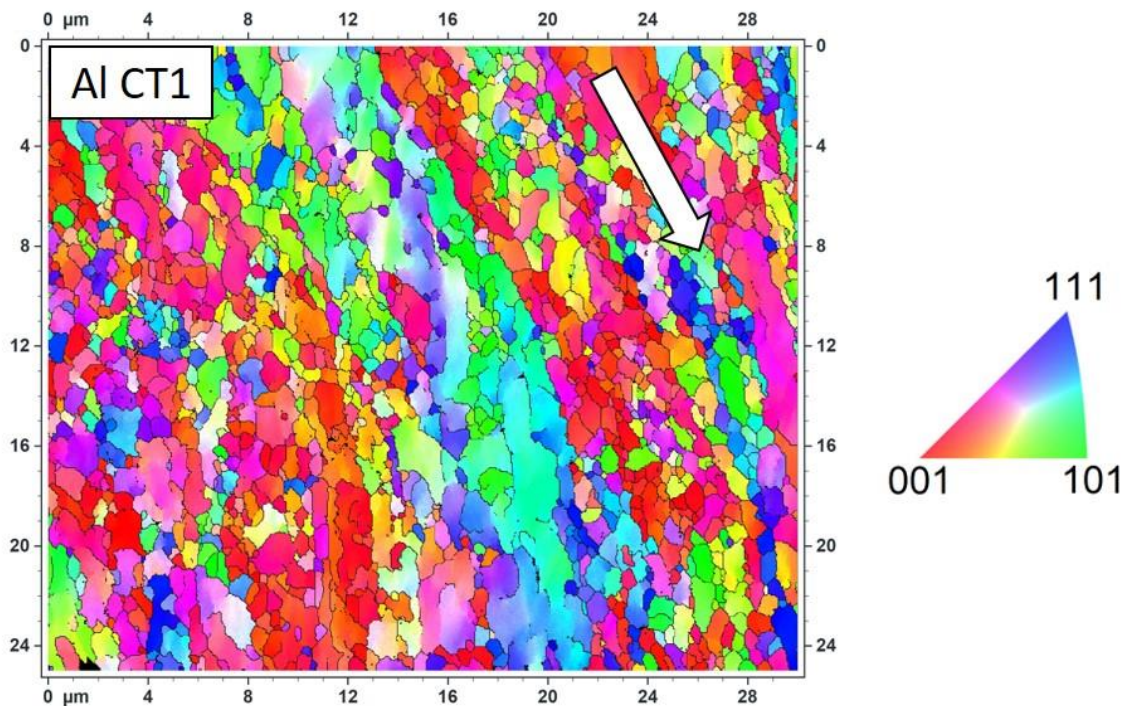
Fonte: O autor.

Figura 81: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra RT4.



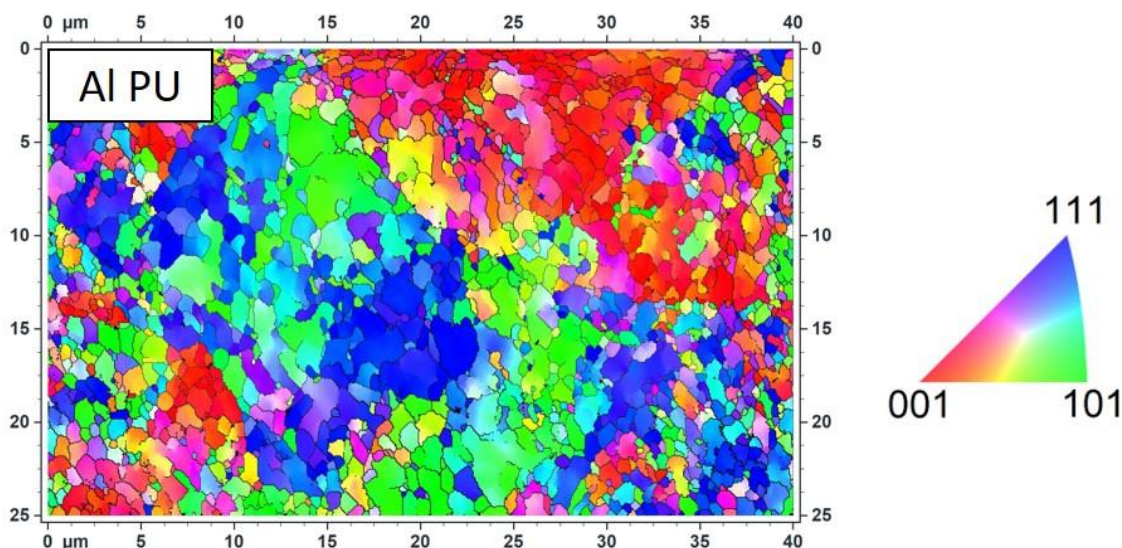
Fonte: O autor.

Figura 82: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra CT1. A seta em branco indica um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA.



Fonte: O autor.

Figura 83: Mapas de orientação por IPF para o alumínio na amostra PU.

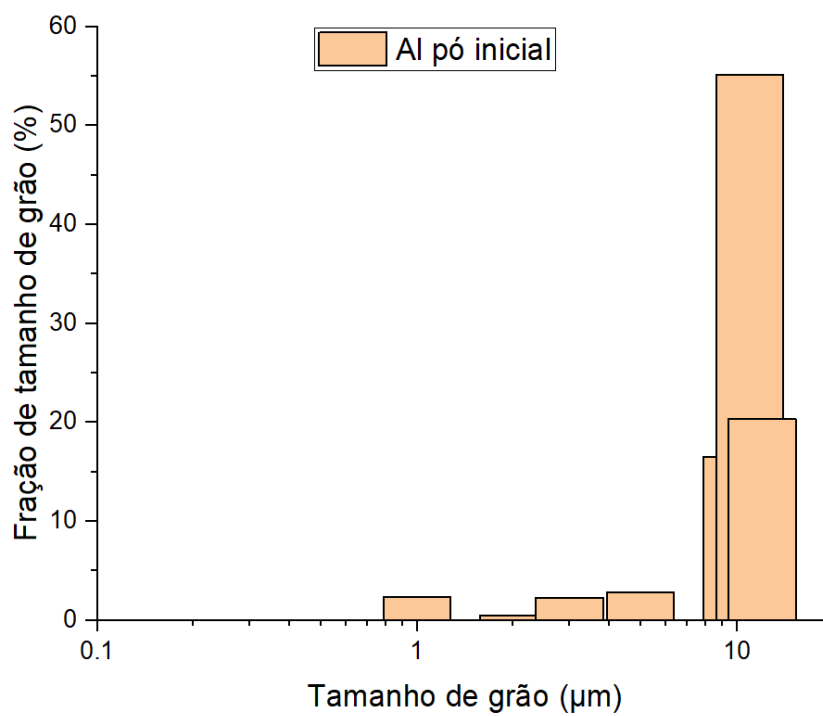


Fonte: O autor.

Assim como observado para o cobre, foi possível identificar um aparente alinhamento da microestrutura com a deformação imposta por ECA nas amostras RT1 e CT1, como indicado pelas setas brancas nas Figuras 80 e 82. Contudo, diferentemente do cobre, não se observou uma tendência de elipticidade nas medidas realizadas nestas amostras.

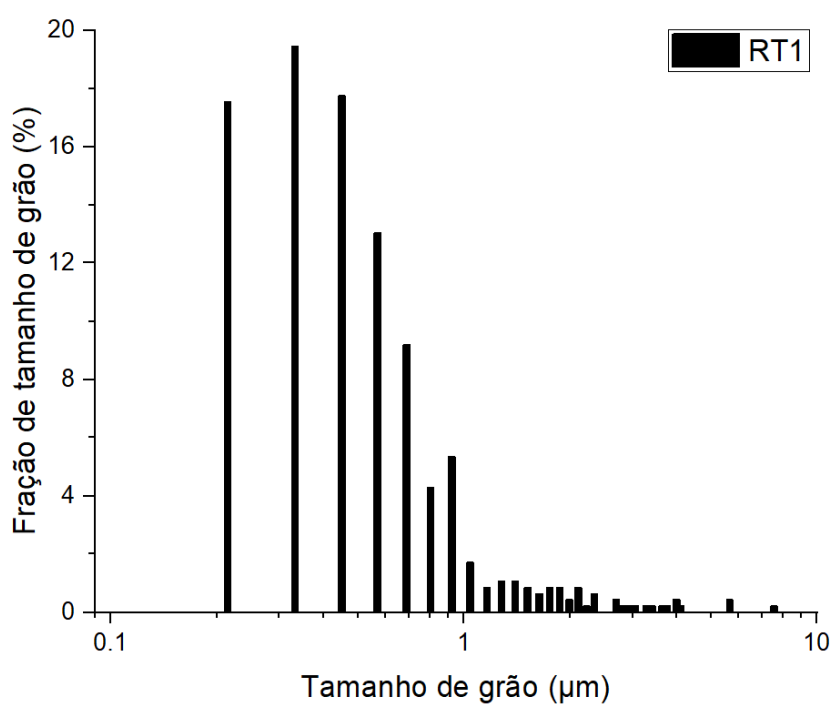
Para o pó inicial e para as amostras consolidadas, mediu-se pelo software “ATEX” a distribuição de tamanho de grão. O pó inicial apresentou, como pode ser observado na Figura 84, uma distribuição de tamanho de grão concentrada entre em aproximadamente 10 μm , com poucos grãos abaixo desse valor. Por outro lado, as amostras após consolidação apresentaram uma distribuição semelhante e estreita ao redor de valores entre 0,1 e 2 μm , como pode ser observado nas Figuras 85 a 88, onde os eixos “x” dos gráficos encontram-se em escala logarítmica.

Figura 84: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio no pó inicial.



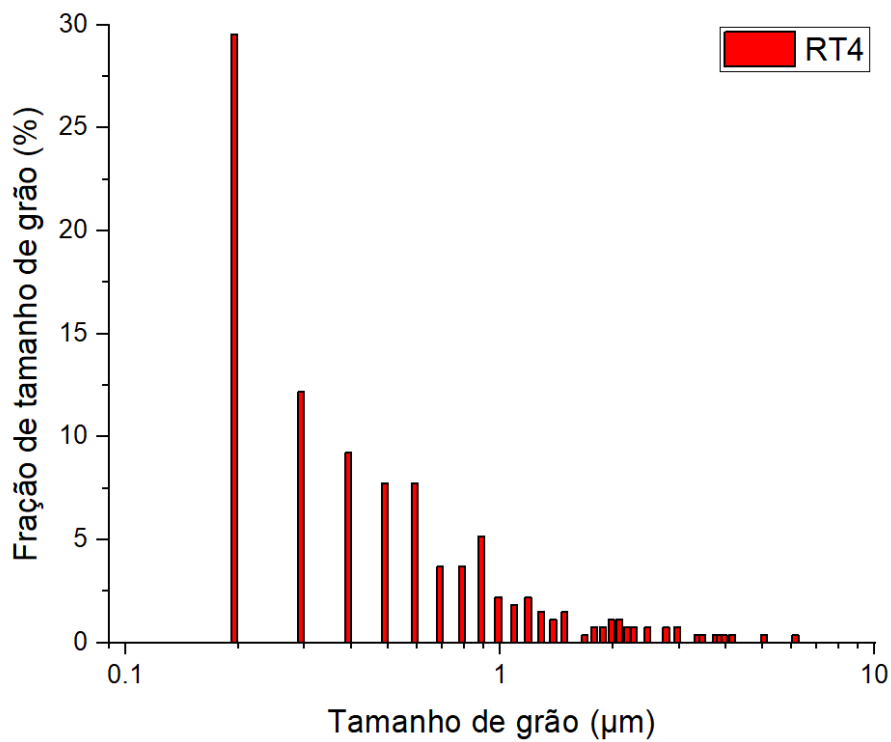
Fonte: O autor.

Figura 85: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra RT1.



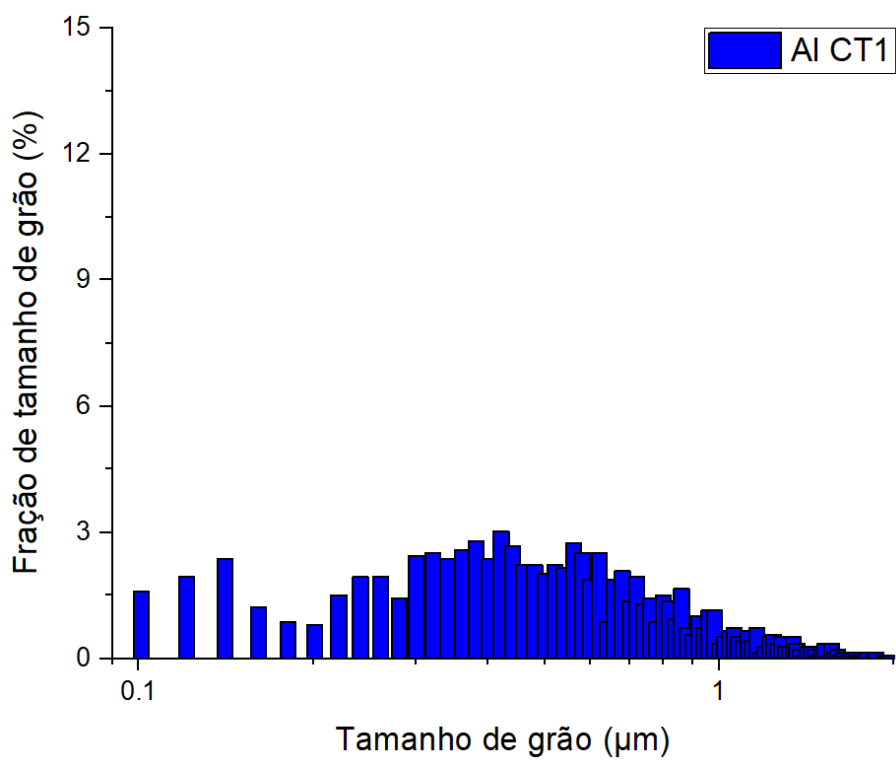
Fonte: O autor.

Figura 86: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra RT4.



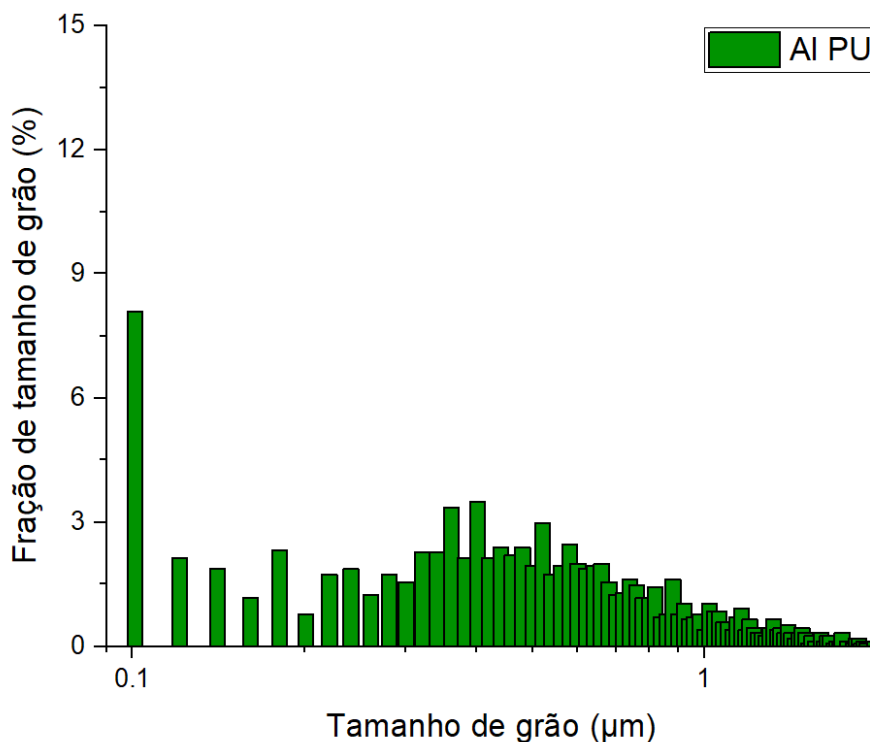
Fonte: O autor.

Figura 87: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra CT1.



Fonte: O autor.

Figura 88: Distribuição de tamanho de grão para o alumínio na amostra PU.

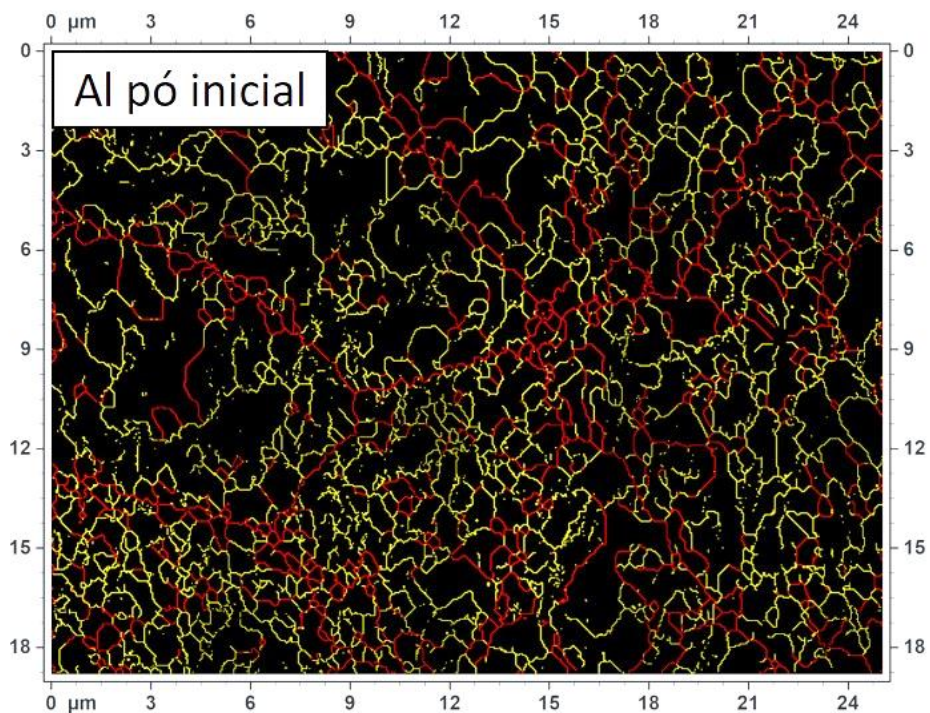


Fonte: O autor.

De forma adicional, o tamanho médio de grão de alumínio nas amostras foi medido por meio do método dos interceptos lineares, de acordo com a norma ASTM E 112-13 (134). Mais uma vez, utilizaram-se as imagens de IPF para a realização destas medidas e, portanto, contornos de grão de baixo ângulo foram contabilizados nas medidas. Por este método, mediu-se: $1,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$ para o pó inicial, $666 \pm 65 \text{ nm}$ para a amostra RT1, $551 \pm 46 \text{ nm}$ para a amostra RT4, $599 \pm 39 \text{ nm}$ para a amostra CT1 e $589 \pm 36 \text{ nm}$ para a amostra PU. Assim como para o cobre, observou-se um refino microestrutural substancial em todos os casos.

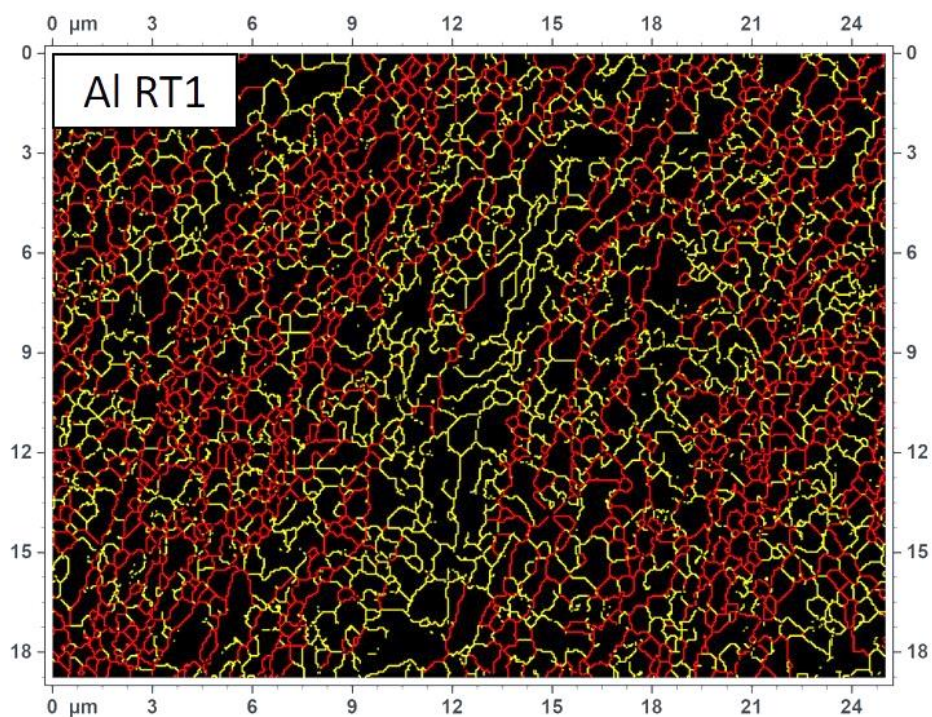
Sabendo-se a orientação individual de cada grão, mapeamentos foram obtidos para os contornos de grão, onde foi possível identificar o grau de desorientação entre grãos adjacentes. Nas Figuras 89 a 92, é possível observar de forma individualizada os contornos de grãos para as mesmas áreas apresentadas anteriormente nas IPFs, onde em amarelo estão os CGBA ($<15^\circ$) e em vermelho os CGAA ($>15^\circ$). Na Tabela 9, é apresentada a fração dos contornos de grão em função do seu comprimento é apresentada.

Figura 89: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio no pó inicial. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



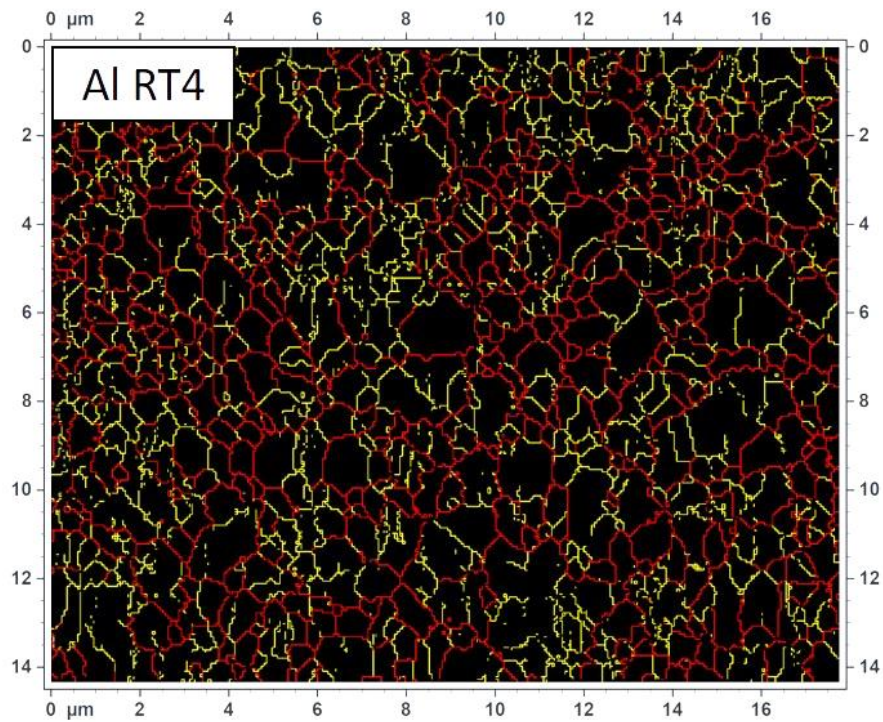
Fonte: O autor.

Figura 90: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra RT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



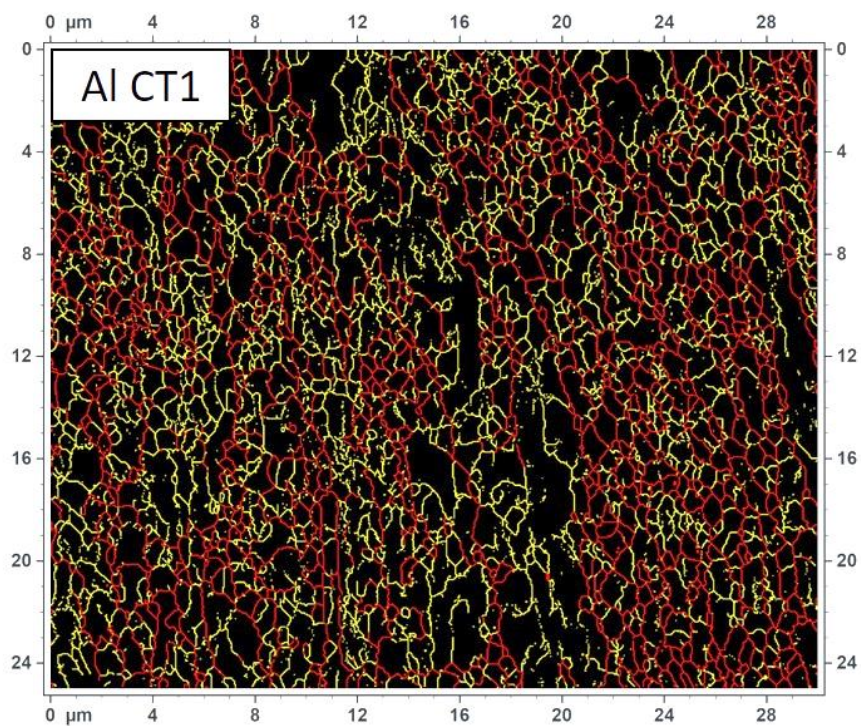
Fonte: O autor.

Figura 91: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra RT4. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



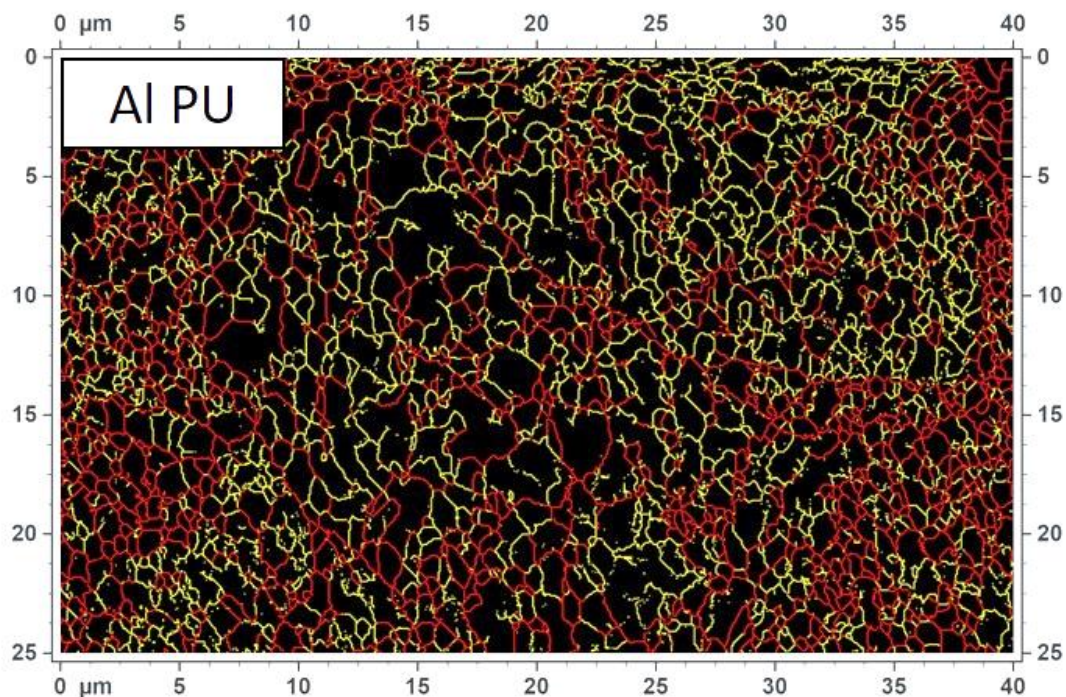
Fonte: O autor.

Figura 92: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra CT1. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



Fonte: O autor.

Figura 93: Mapeamento dos contornos de grão de baixo e alto ângulo para os grãos de alumínio na amostra PU. Em amarelo têm-se os CGBA e em vermelho os CGAA.



Fonte: O autor.

Tabela 9: Fração de contornos de grão em função de seu comprimento para o pó inicial de alumínio, e nas amostras PU, RT1, RT4 e CT1

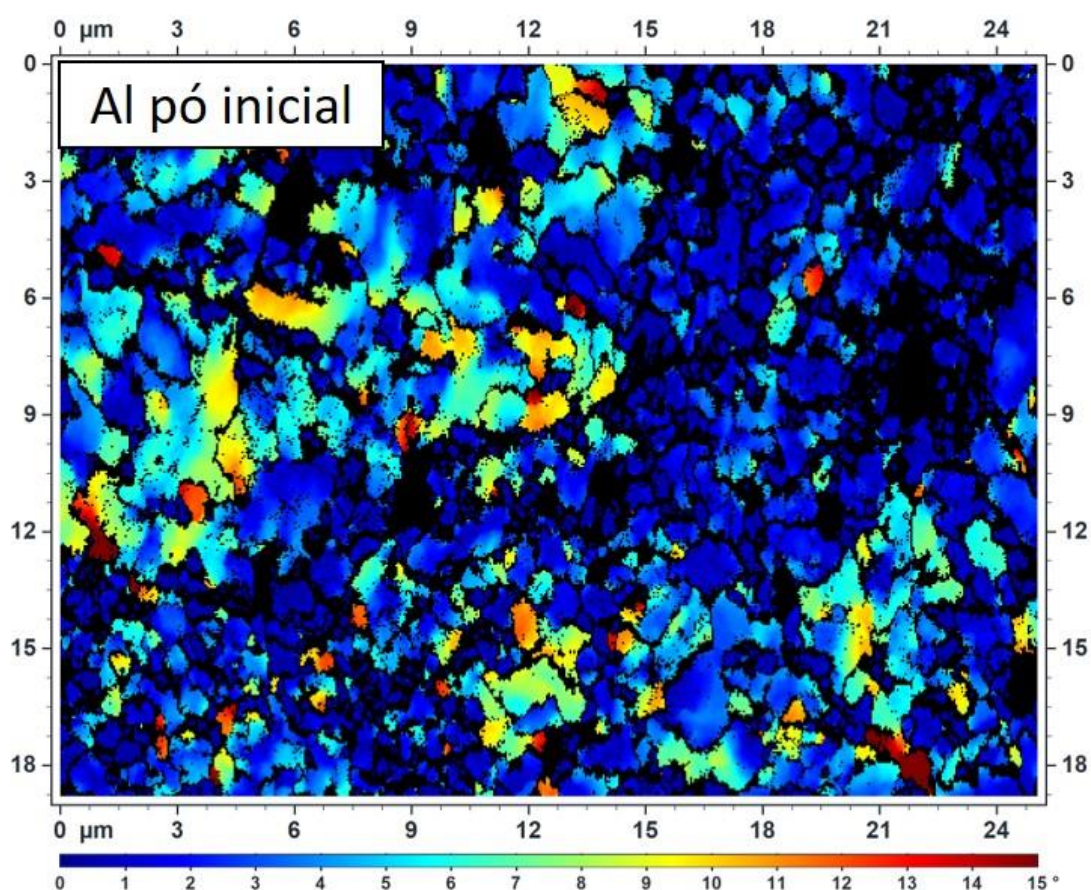
	CGBA (%)	CGAA (%)
Pó inicial	56,4	43,6
PU	43	57
RT1	39,5	60,5
CT1	43,1	56,9
RT4	36,1	63,9

Fonte: O autor.

Analisando os dados apresentados na Tabela 9, observa-se que a fração de CGBA e CGAA entre grãos de alumínio em todas as amostras consolidadas é semelhante e independente da temperatura e método de processamento, variando em, no máximo, 7%. Visto que este comportamento não foi observado no cobre, é possível que a alta EDE do alumínio tenha dificultado a evolução microestrutural no sentido da obtenção de uma maior fração de CGAA, possivelmente pela maior ocorrência de recuperação dinâmica e formação de diferentes subestruturas, como células de discordâncias.

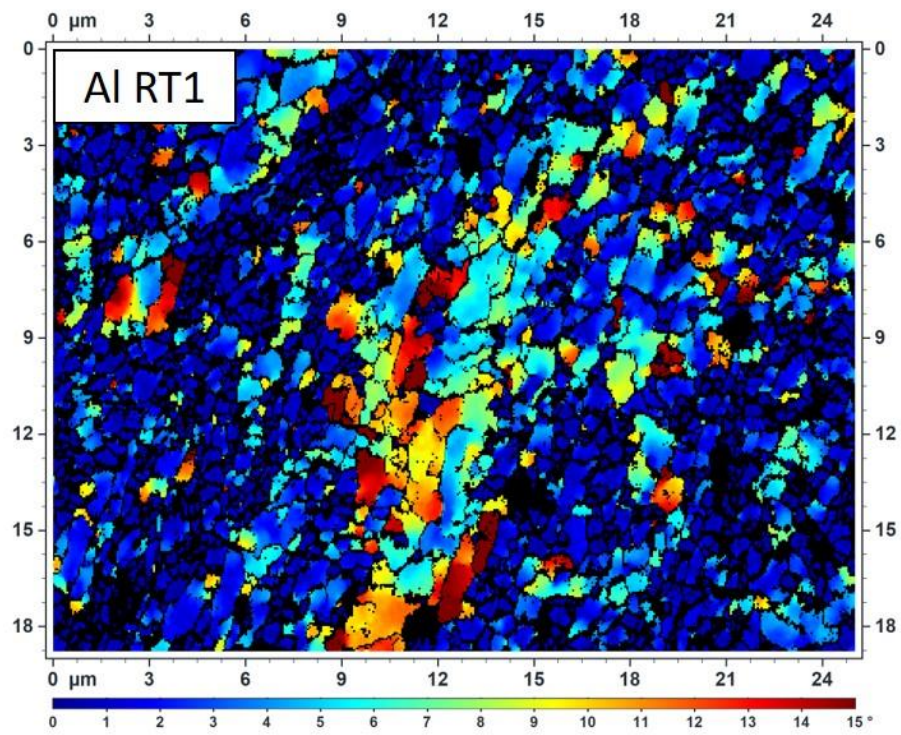
Para a avaliação da desorientação interna dos grãos (GOS), as Figuras 94 a 98 apresentam os mapeamentos obtidos para o pó inicial de alumínio e para o alumínio nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU. Nas Figuras 99 a 102, são apresentados gráficos que discretizam as distribuições de GOS observadas em seus respectivos mapeamentos e quantificam a proporção entre GOS maiores e menores que $2,5^\circ$. Nos mesmos gráficos, a distribuição de GOS do pó inicial também é apresentada para fins de comparação.

Figura 94: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio no pó inicial.



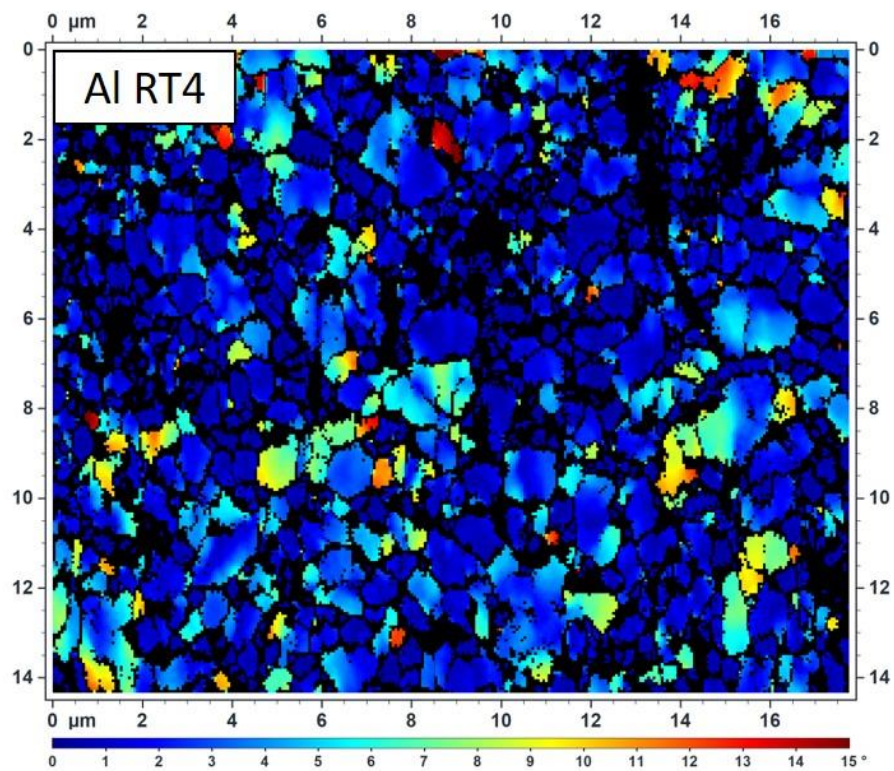
Fonte: O autor.

Figura 95: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra RT1.



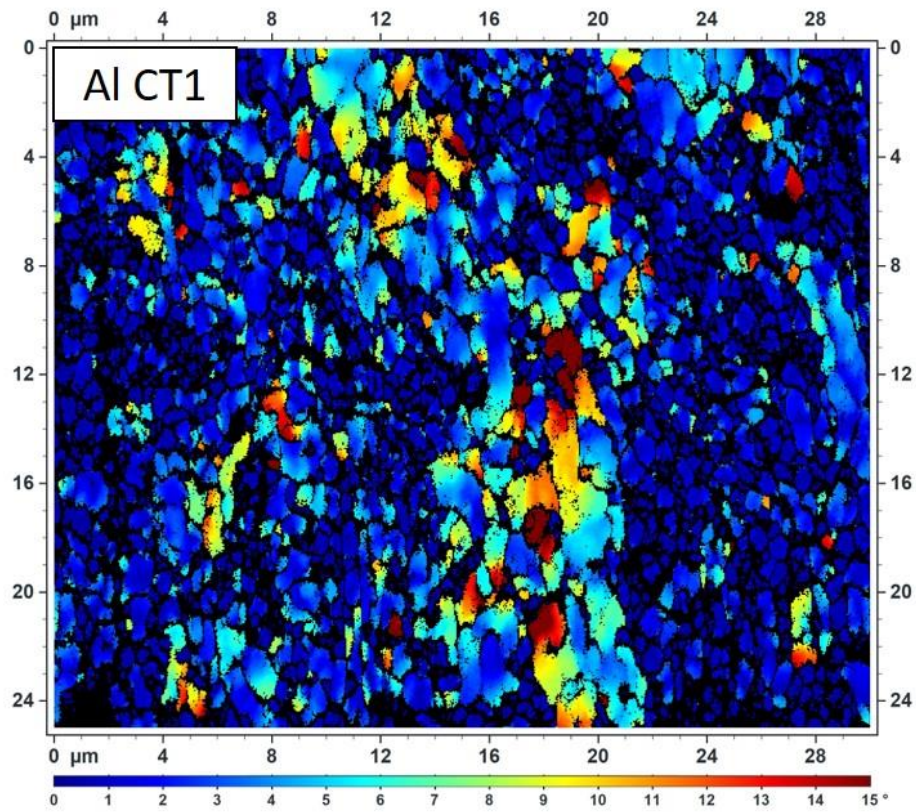
Fonte: O autor.

Figura 96: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra RT4.



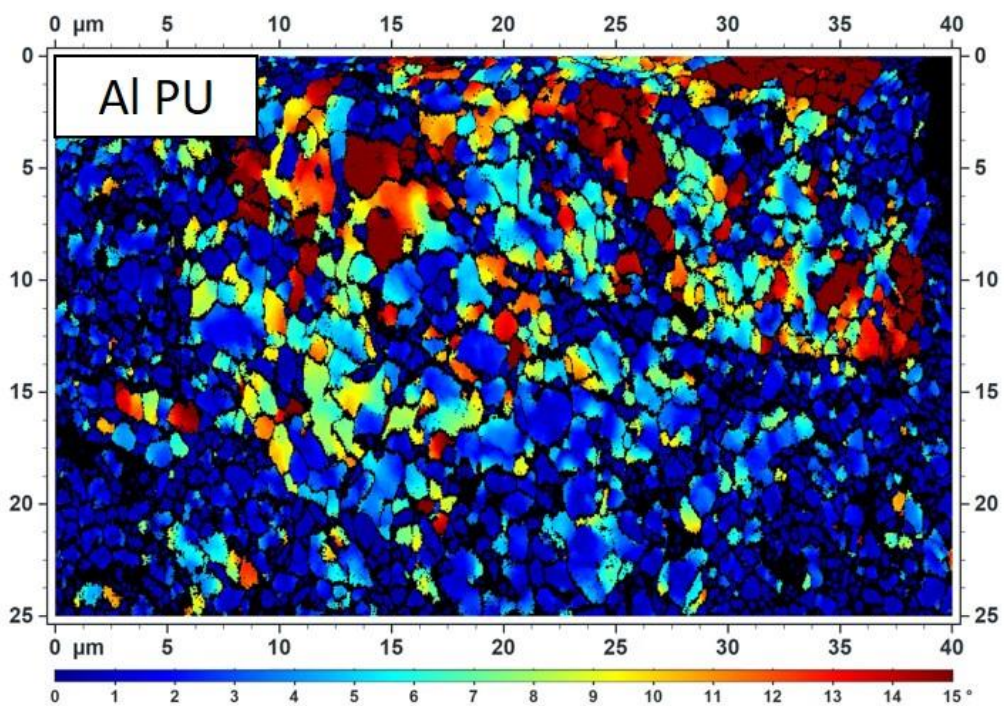
Fonte: O autor.

Figura 97: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra CT1.



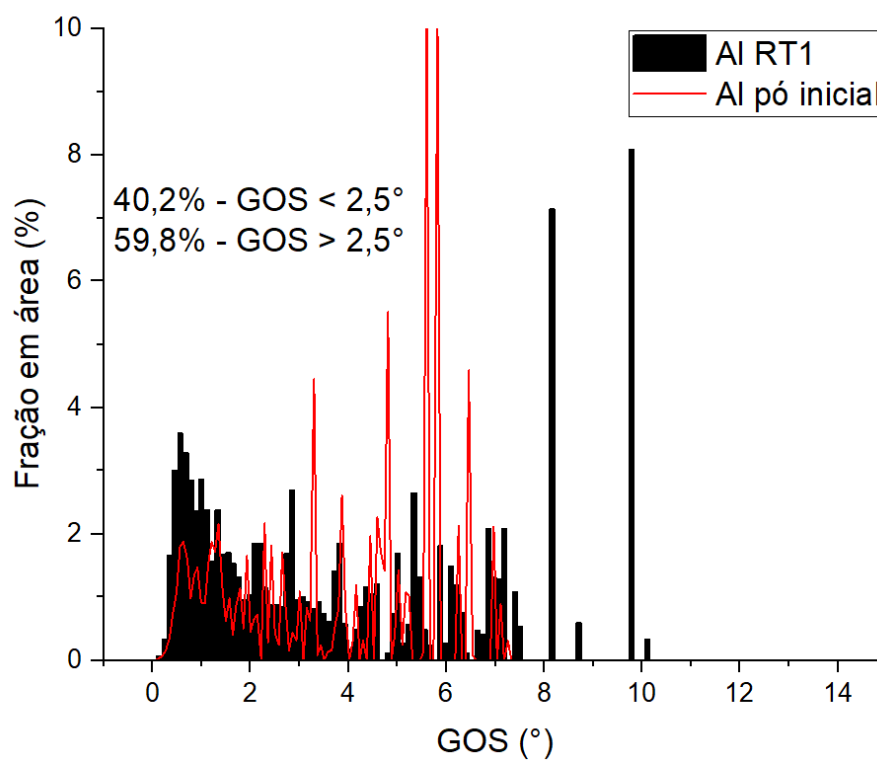
Fonte: O autor.

Figura 98: Mapeamento de GOS para os grãos de alumínio da amostra PU.



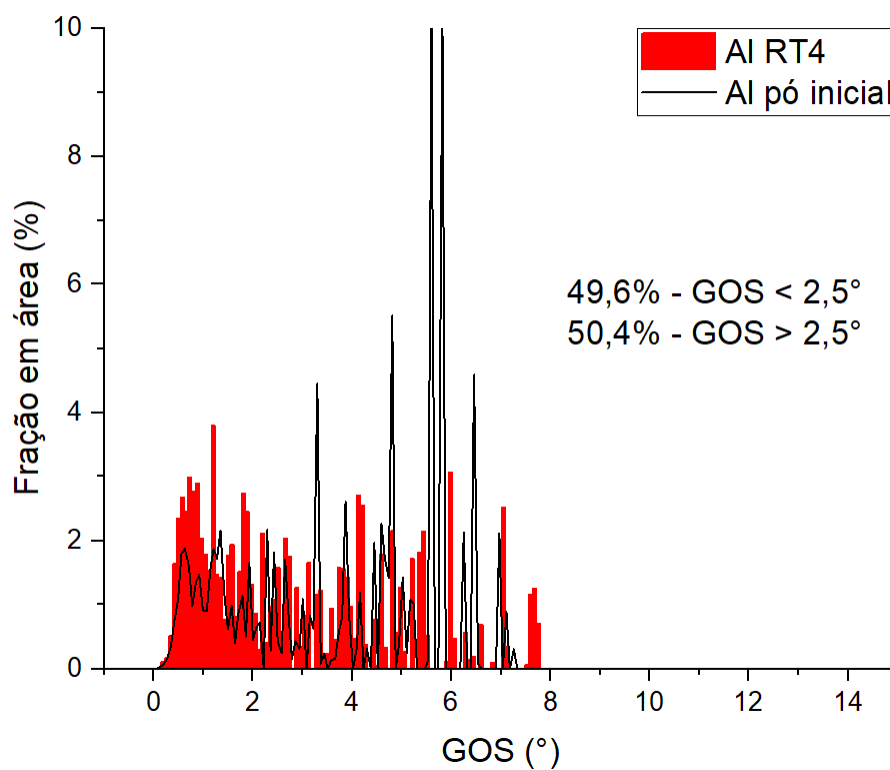
Fonte: O autor.

Figura 99: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra RT1.



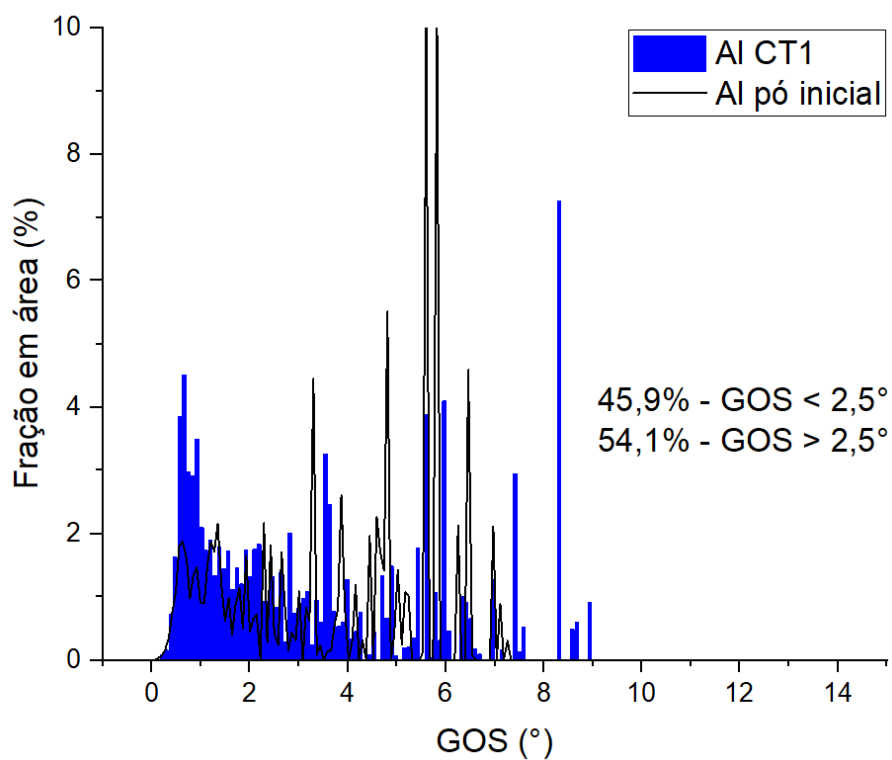
Fonte: O autor.

Figura 100: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra RT4.



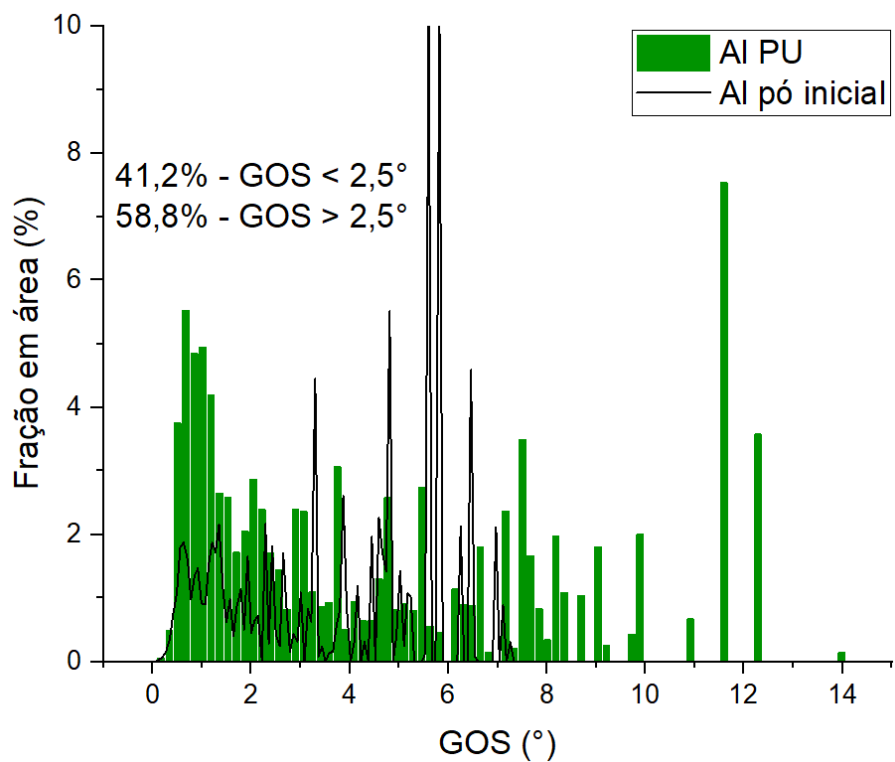
Fonte: O autor.

Figura 101: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra CT1.



Fonte: O autor.

Figura 102: Distribuição discretizada de GOS em grãos de alumínio na amostra PU.



Fonte: O autor.

No caso do pó inicial de alumínio, uma fração em área de 34%, apresenta GOS abaixo de $2,5^\circ$, enquanto que uma fração de 66% apresenta GOS acima de $2,5^\circ$. É possível observar que a fração em área de GOS neste pó é concentrada em alguns picos próximos entre 4° e 6° , representando 45% da fração em área de GOS medida. Também é possível observar que o maior valor de GOS medido foi de aproximadamente 7° . Em todas as amostras, após consolidação, observou-se um aumento considerável de fração em área de GOS medida em valores abaixo de $2,5^\circ$ e valores maiores que 7° , indicando um efeito de alargamento na distribuição de GOS após a deformação.

4.4 Conclusões

A mistura de pós elementares de alumínio e cobre, em iguais proporções de volume, foi consolidada por ECA com sucesso para a obtenção de um corpo a verde altamente denso. A realização de passes adicionais de ECA (4 passes pela rota Bc) levou à uma redução na porosidade das amostras.

A consolidação da mistura de pós também foi realizada com sucesso em temperatura criogênica, onde a eficiência de compactação foi otimizada com expressiva redução da fração volumétrica de porosidades e elevado aumento de resistência mecânica por encruamento e parcial inibição da recuperação dinâmica.

Um aumento simultâneo de resistência mecânica e ductilidade foi observado para corpos de prova de referência de alumínio e cobre comercialmente puros, corroborando os dados observados para as amostras processadas por ECA.

Análises de MEV/EDS foram realizadas, contudo, estas não revelaram a ocorrência de interdifusão substancial motivada por deformação em nenhum dos casos analisados. Análises de DRX não revelaram a formação de picos associados à intermetálicos cristalinos.

O refinamento dos dados de DRX permitiu identificar uma tendência de aumento da microdeformação média com o aumento do número de passes em ECA e com a redução da temperatura. Uma tendência similar foi observada para a variação da dureza das fases, comprovando que o aumento de resistência mecânica se deve majoritariamente ao encruamento sofrido pelo material.

Análises de EBSD revelaram pós iniciais de alumínio e cobre de microestrutura fina, com grãos de tamanho próximo a 10 μm . A deformação plástica severa imposta por ECA e compactação uniaxial permitiram a obtenção de uma estrutura de grãos mais fina, em aproximadamente uma ordem de grandeza, para ambos os pós. Também por EBSD, observou-se para ambos os metais uma evolução microestrutural no sentido da obtenção de uma maior fração de contornos de grãos de alto ângulo com maiores valores de deformação equivalente.

5 TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA MISTURA DE PÓS ELEMENTARES DE ALUMÍNIO E COBRE CONSOLIDADOS POR ECA, EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA

Neste estudo, investigou-se o efeito do tratamento térmico sob as amostras de Al-Cu consolidadas por ECA apresentadas no Capítulo 4. Para tanto, diferentes tempos de tratamento térmico foram utilizados nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU, buscando-se identificar possíveis modificações no comportamento termodinâmico e cinético após ECA.

5.1 Objetivos

Para esta pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Investigar o efeito do tempo sob a formação de intermetálicos nas interfaces Al-Cu nas diferentes amostras produzidas por ECA e compactação uniaxial;
- Analisar o comportamento geral de difusão das espécies químicas nas interfaces Al-Cu;
- Analisar a composição química e distribuição dos intermetálicos formados durante o tratamento térmico;

5.2 Materiais e Métodos

Neste estudo, tratamentos térmicos foram realizados nas amostras RT1, RT4, CT1 e PU, utilizando-se um forno do tipo mufla (EDG® 1800). Todas as amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em tubos de quartzo, juntamente com cavacos finos de titânio, visando reduzir os efeitos de oxidação sob as amostras. Todas as amostras foram tratadas a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, por 15, 30, 45 e 60 minutos, totalizando 16 amostras. O resfriamento das amostras foi realizado ao ar.

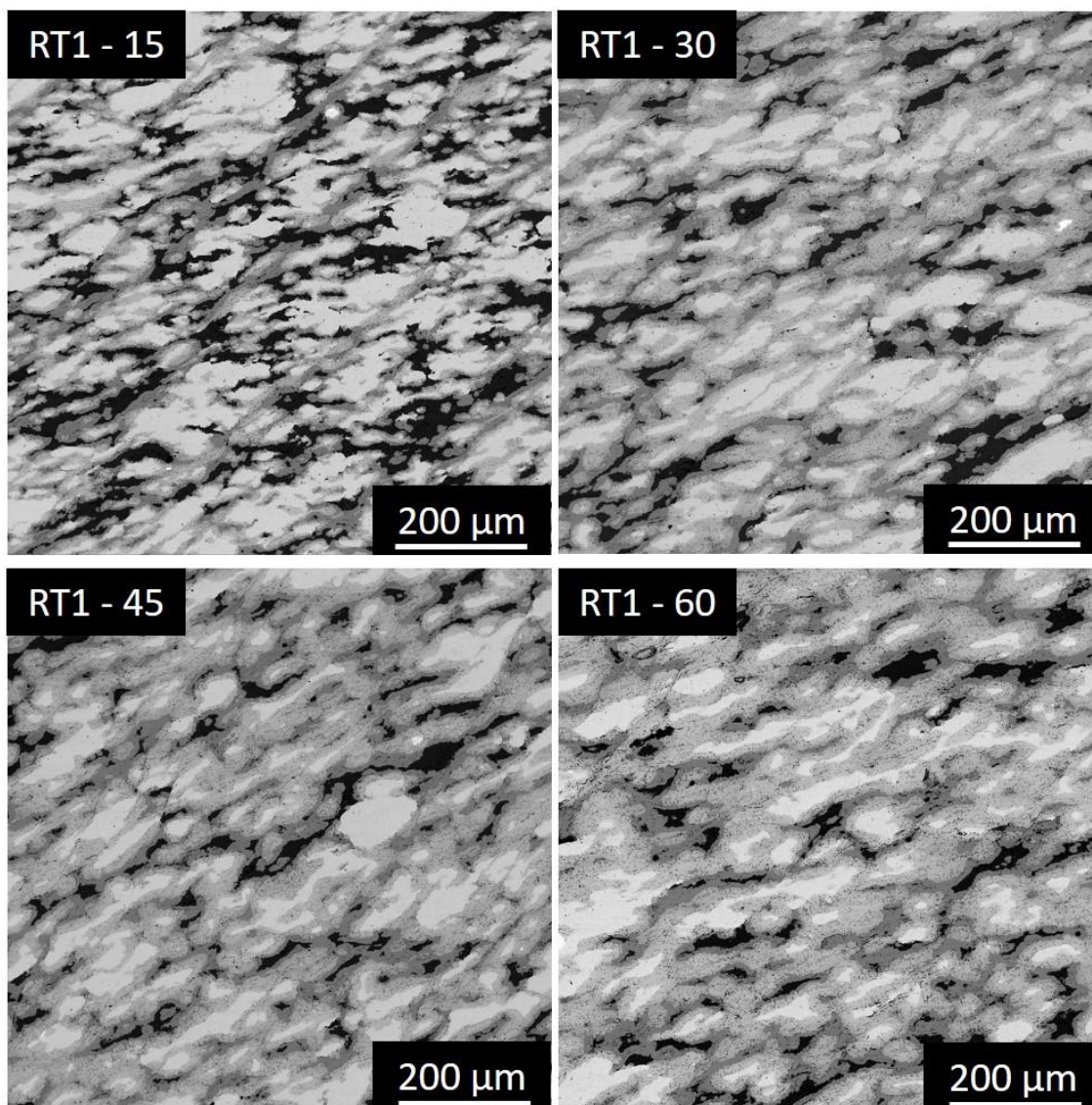
Após tratamento térmico, realizou-se novamente a preparação metalográfica das amostras, com lixamento com lixas d'água (600, 800, 1200, 1500, 2000, 2500 #) e polimento manual com suspensões diamantadas (3 µm, 1 µm, 0,3 µm) e sílica coloidal (0,05 µm).

Para a análise da microestrutura das amostras após tratamento térmico, em especial o comportamento de difusão dos elementos ao longo das interfaces, obtiveram-se imagens de MEV, utilizando elétrons retroespalhados. Optou-se pela utilização de elétrons retroespalhados pelo melhor contraste de composição química proporcionado por estes, facilitando a identificação visual de variações na composição química. As imagens obtidas foram utilizadas para o cálculo automatizado da fração volumétrica das fases após tratamento térmico, de acordo com a norma ASTM E-1245-03 (92). De forma semelhante, também se utilizou da técnica de MEV/EDS para caracterizar o comportamento de difusão das espécies ao longo da microestrutura, por meio de mapeamento, EDS de linha e análises pontuais.

5.3 Resultados e Discussões

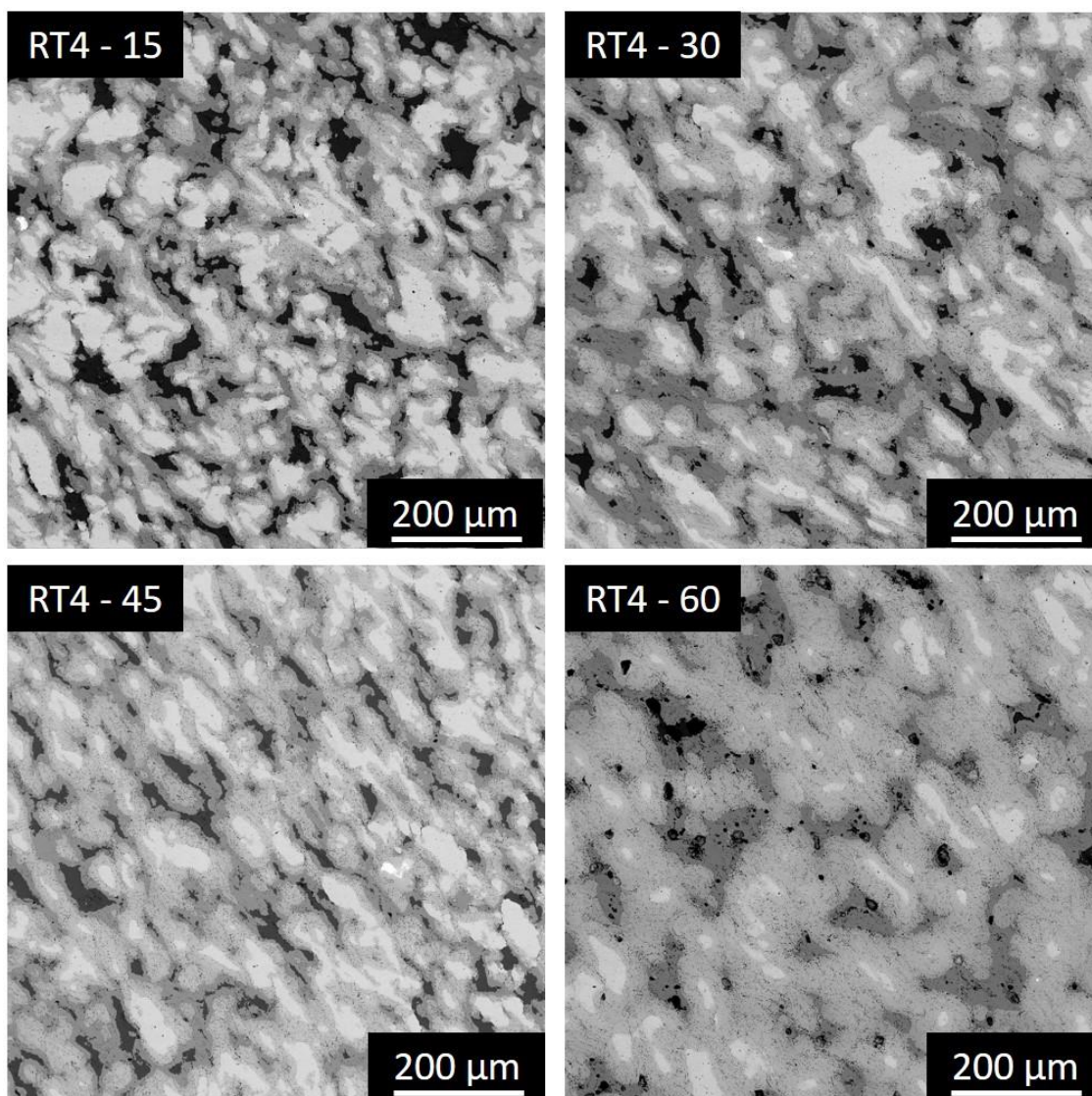
As imagens de MEV obtidas para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após os diferentes tempos de tratamentos térmicos são apresentadas nas Figuras 103 a 106, onde o número após o nome da amostra representa o tempo de tratamento térmico ao qual a amostra foi sujeita. Optou-se por apresentar a amostra PU-15 utilizando uma diferente escala para facilitar a visualização dos intermetálicos formados.

Figura 103: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra RT1 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.



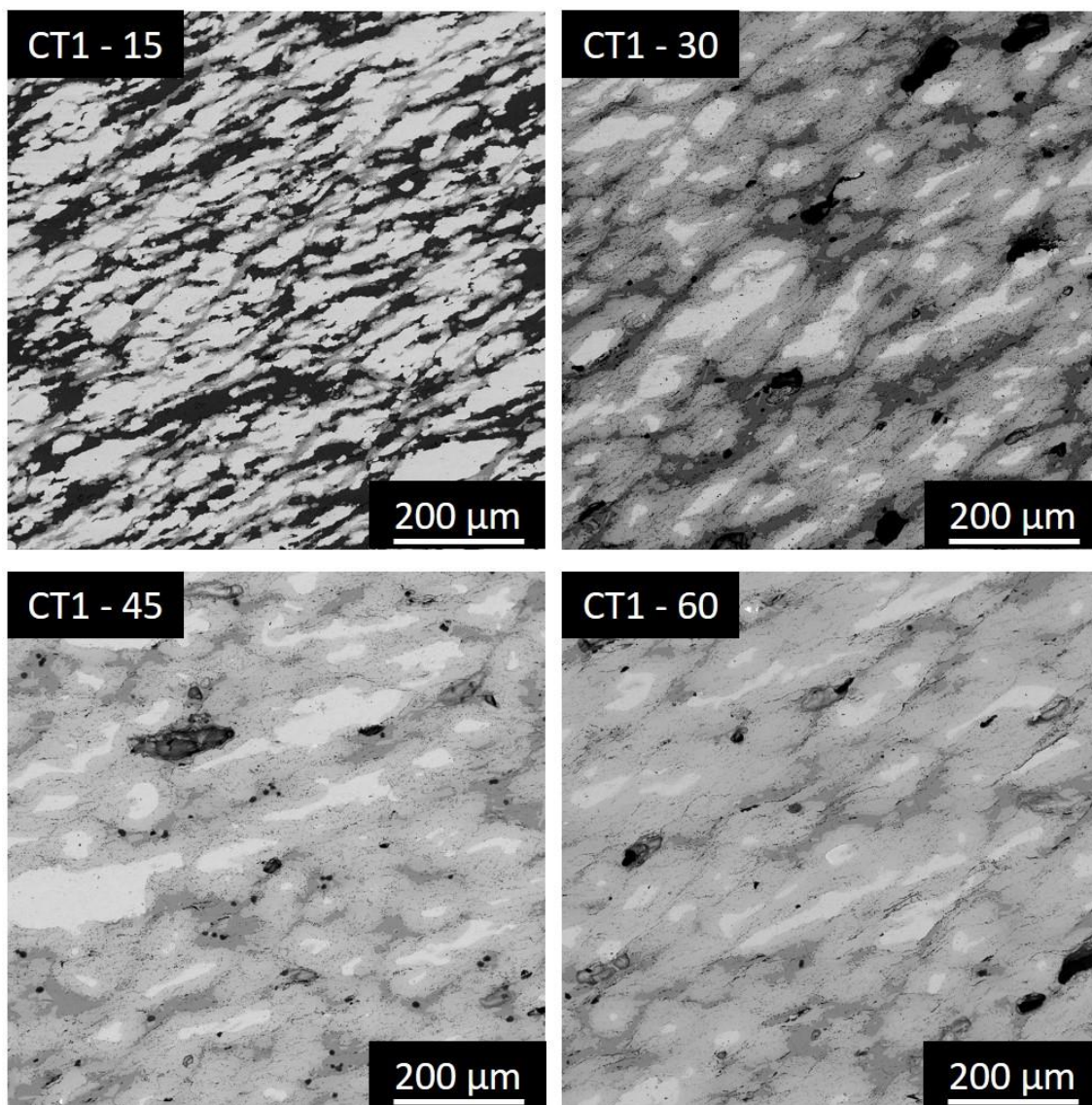
Fonte: O autor.

Figura 104: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra RT4 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.



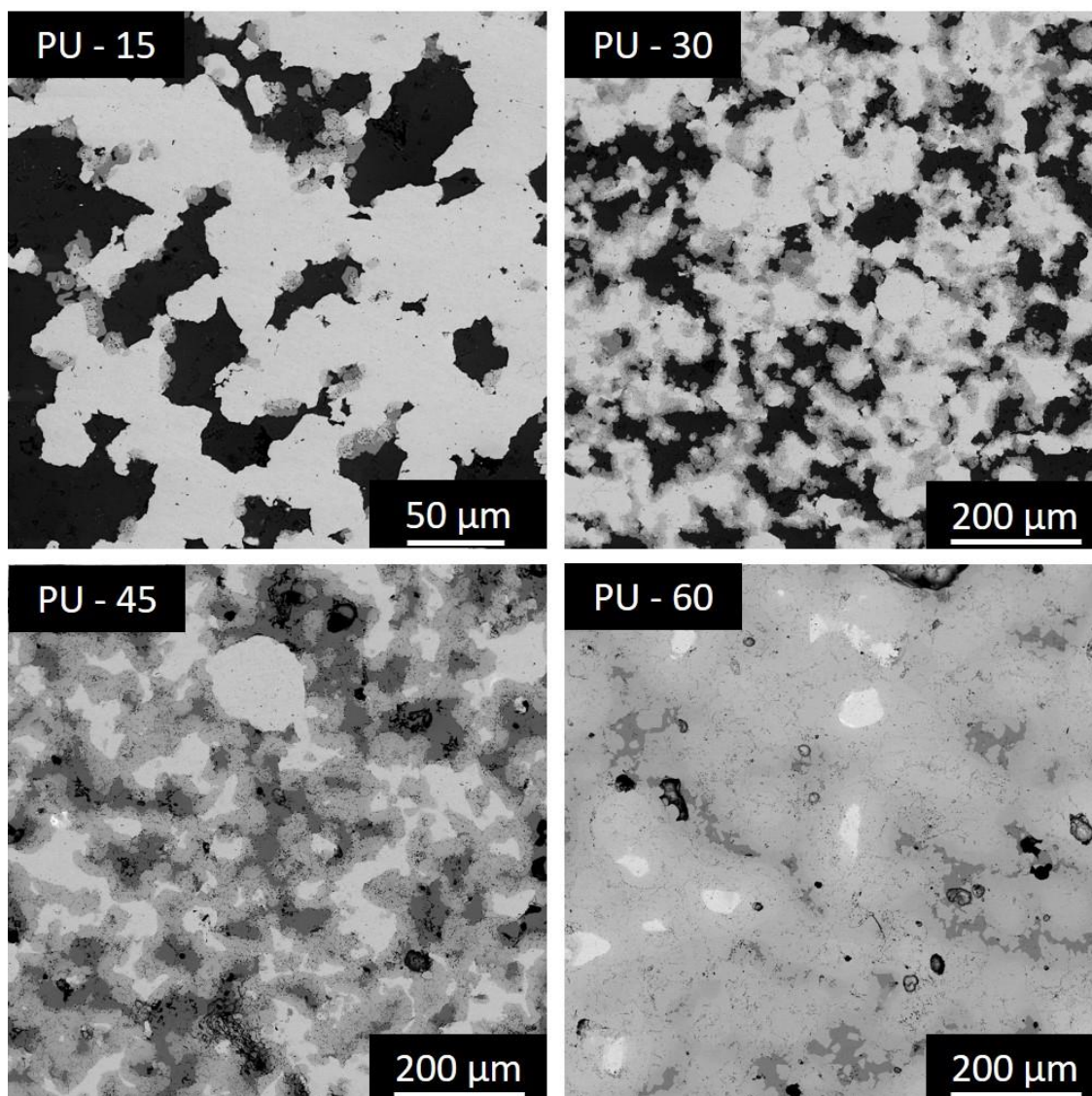
Fonte: O autor.

Figura 105: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra CT1 após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.



Fonte: O autor.

Figura 106: Imagens de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a amostra PU após 15, 30, 45 e 60 minutos de tratamento térmico a 500 °C.

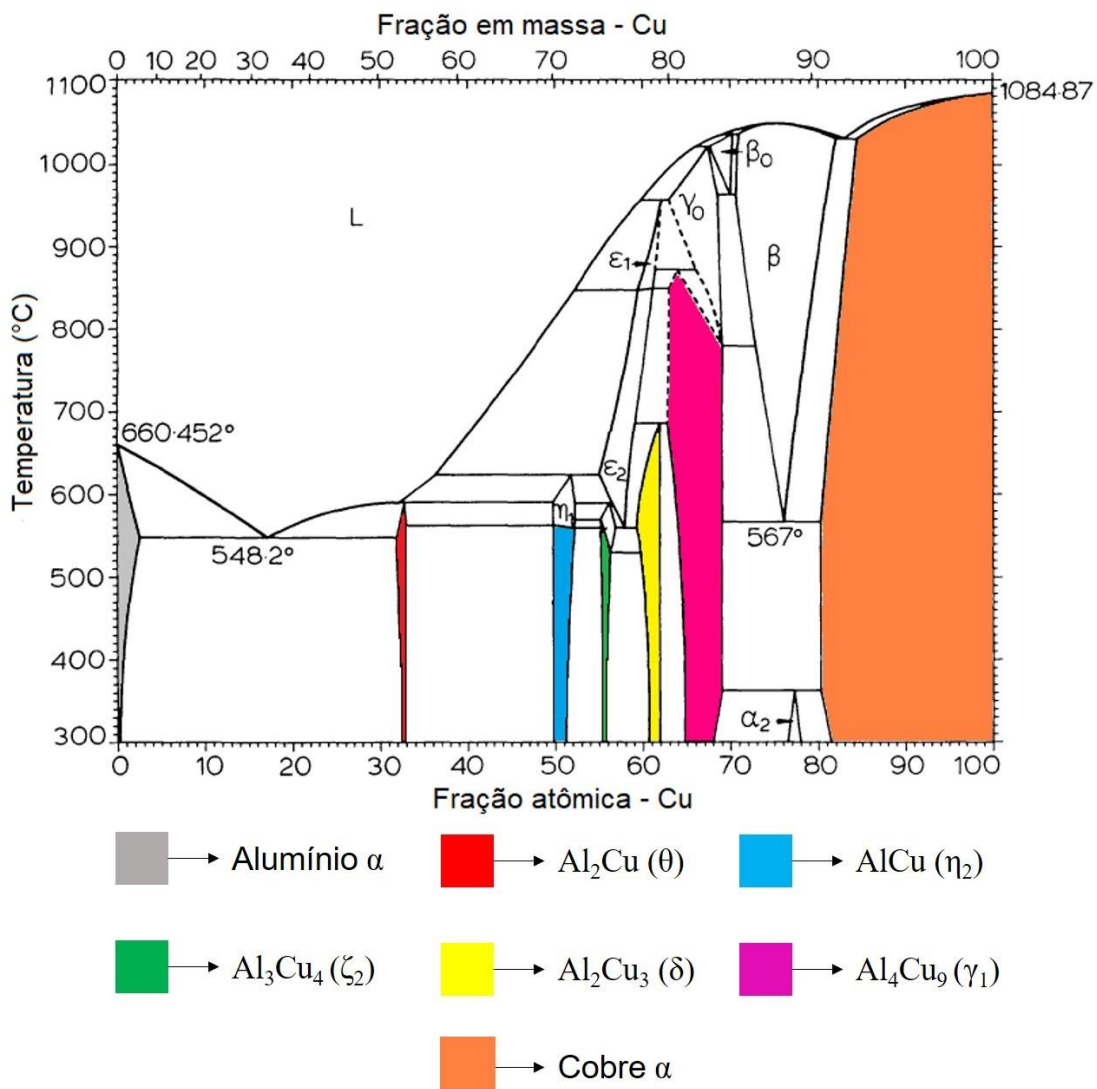


Fonte: O autor.

A análise dos diagramas de equilíbrio do sistema Al-Cu, apresentados na Figura 107, mostram que cinco fases intermetálicas diferentes podem ser encontradas na faixa de temperatura analisada, em condições de equilíbrio termodinâmico: Al_4Cu_9 (γ_1), Al_2Cu_3 (δ), Al_3Cu_4 (ζ_2), AlCu (η_2) e Al_2Cu (θ), além do alumínio α e do cobre α . Adicionalmente, é apresentado na Figura 108 o diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Al-Cu no software Thermo-Calc (Limited Version 2020a), utilizando a base de dados termodinâmica ALDEMO. Ao comparar os diagramas de ambas as Figuras, é possível verificar que algumas regiões monofásicas apresentadas no diagrama clássico de Murray (139) são representadas como linhas no diagrama calculado. Isso

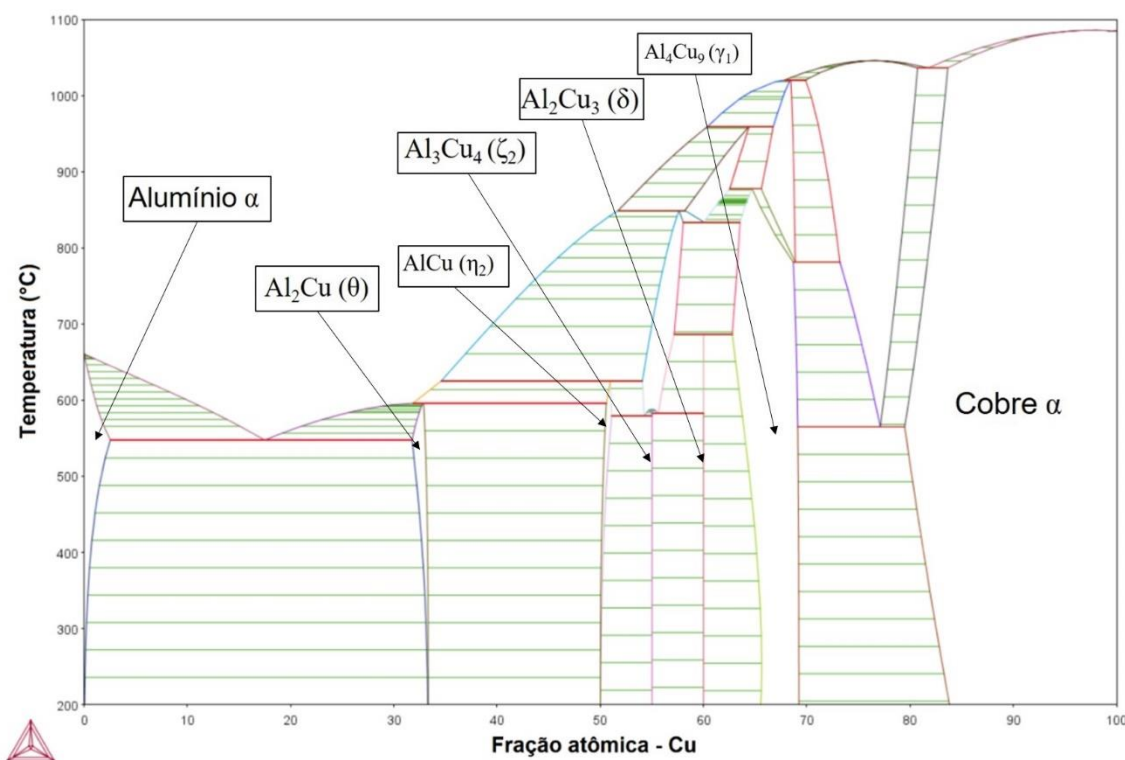
se deve ao fato de que o software Thermo-Calc considera estas fases como estequiométricas, não admitindo solução sólida de nenhum dos componentes.

Figura 107: Diagrama de equilíbrio para o sistema Al-Cu, indicando as regiões monofásicas estáveis na faixa de temperatura analisada.



Fonte: adaptado de (139)

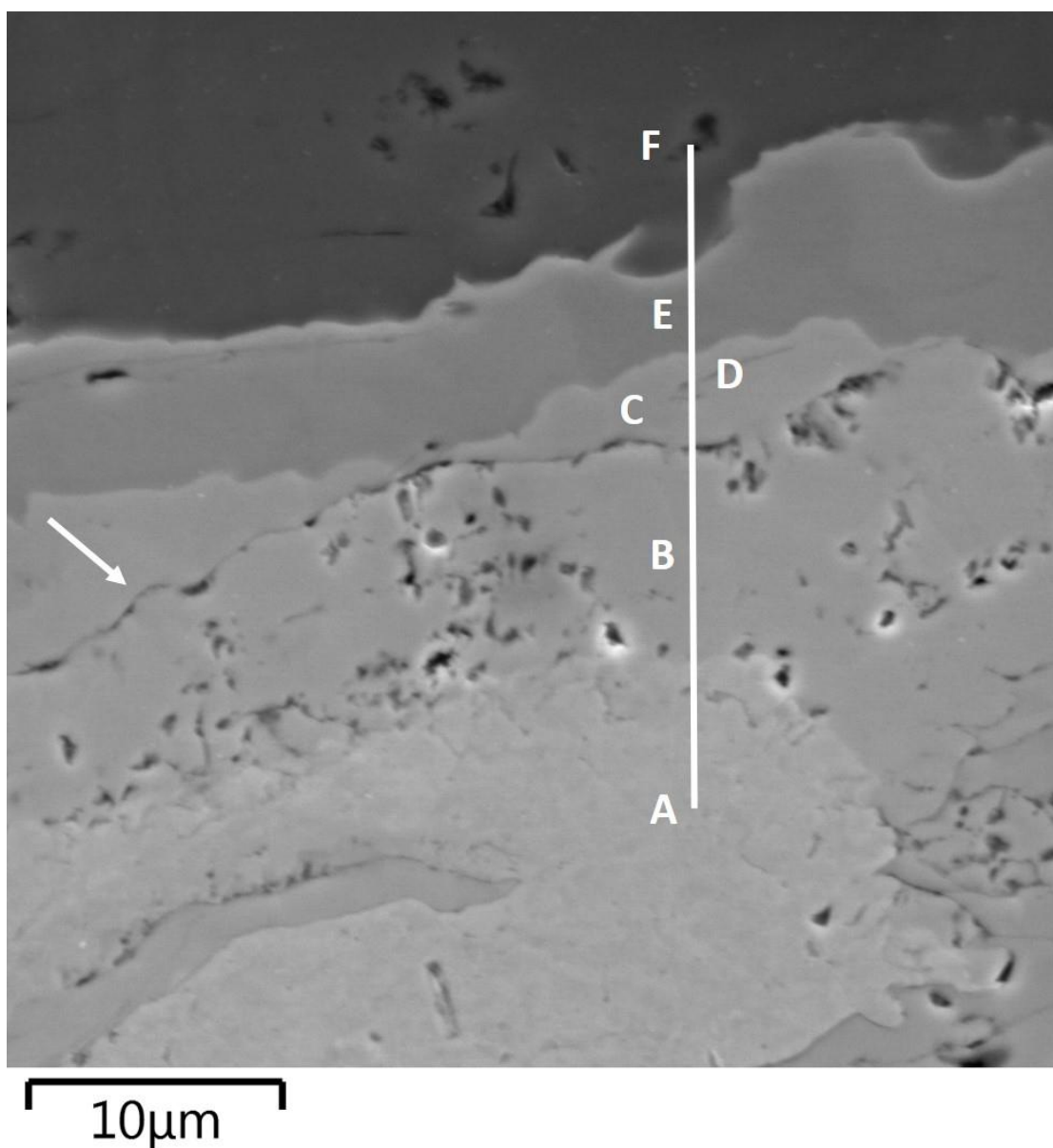
Figura 108: Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema Al-Cu.



Fonte: O autor.

Com o objetivo de identificar as fases formadas, a técnica de EDS foi utilizada para a quantificação da composição química das diferentes regiões identificadas. Na Figura 109, é apresentada a metodologia utilizada para a obtenção de quantificações de composição química pontuais ao longo da microestrutura. A linha branca na Figura 109 indica a região utilizada para a análise de EDS de linha.

Figura 109: Exemplo da metodologia utilizada para medidas de EDS pontuais realizadas para a identificação quantitativa da composição química ao longo das diferentes áreas observadas na microestrutura das amostras após tratamento térmico. A imagem usada como exemplo refere-se a amostra RT1-30.



Fonte: O autor.

Analisando a Figura 109, é possível observar que algumas regiões distintas puderam ser identificadas, devido à variação de contraste. A composição química medida para cada um dos pontos é apresentada na Tabela 10. A provável fase associada à composição química medida também é indicada na Tabela 10.

Tabela 10: Composição química medida para Al e Cu nos pontos A, B, C, D, E e F da Figura 118.

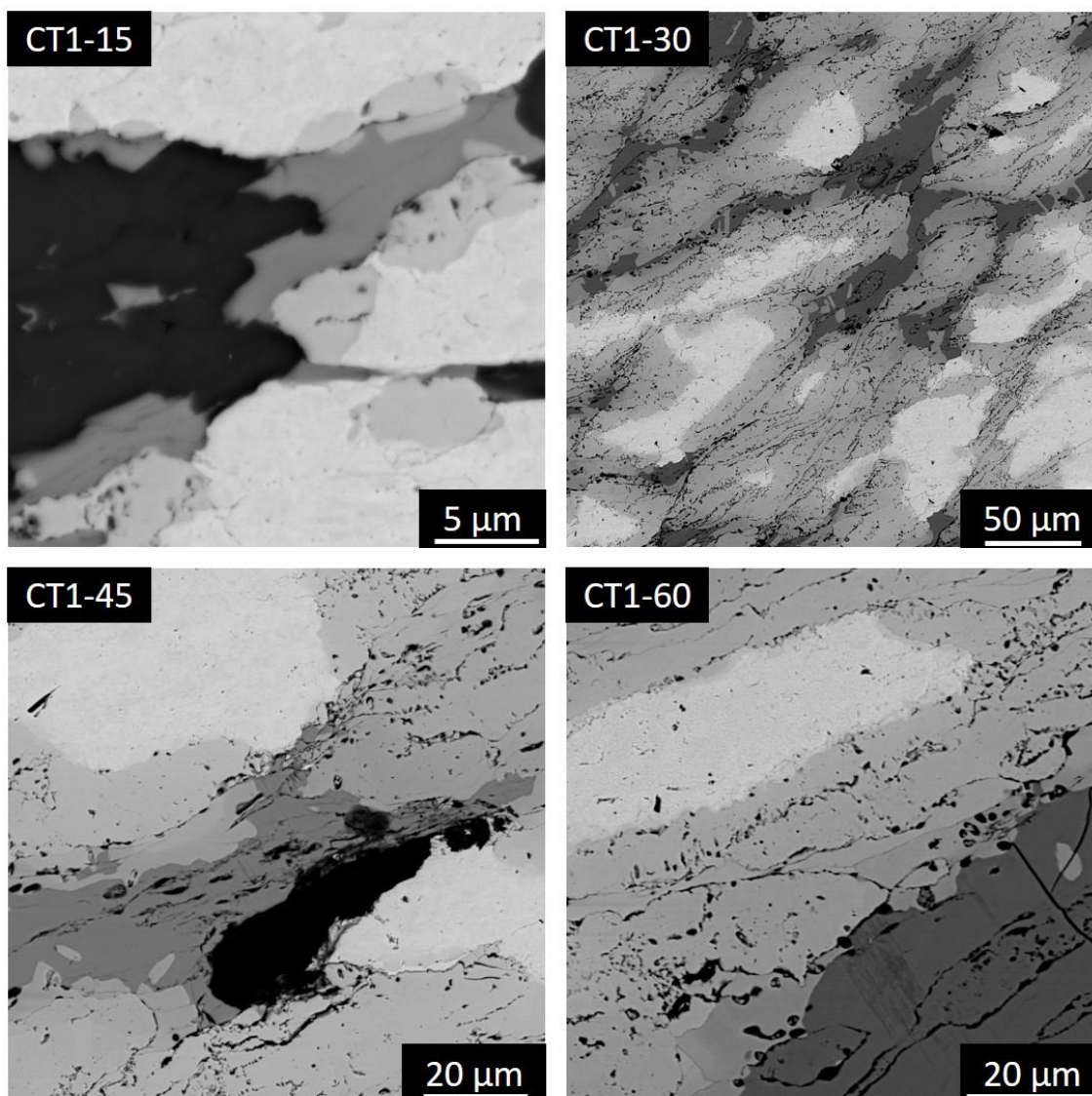
Ponto	Al %at.	Cu %at.	Provável fase formada
A	0,37	99,63	Cu α
B	33,64	66,36	Al ₄ Cu ₉ (γ_1)
C	39,99	60,01	Al ₂ Cu ₃ (δ)
D	44,84	55,16	Al ₃ Cu ₄ (ζ_2)
E	62,8	37,2	Al ₂ Cu (θ)
F	96,95	3,05	Al α

Fonte: O autor.

Comparando os dados apresentados na Tabela 10 com a Figura 109, é possível observar a tendência de aumento na intensidade de detecção dos elétrons retroespalhados (imagem mais clara) com o aumento da fração detectada de Cobre, sendo este o elemento com maior número atômico na mistura. Embora exista considerável contraste entre algumas regiões, como entre os pontos E e F, por exemplo, existem regiões que apresentam variação de composição química, mas pouca variação de contraste, como entre os pontos B, C e D.

Além da variação de composição química medida por EDS, outro indicativo de que a região onde os pontos C e D se encontram trata-se de outro intermetálico, é a presença de uma micro trinca separando-a da região adjacente de γ_1 . Kouters (140) e Fu (141) reportaram comportamento semelhante em tratamentos térmicos de interfaces Al-Cu, onde foi possível associar a formação de micro trincas à contração volumétrica de até 4% durante a formação de intermetálicos ricos em cobre, como o Al₄Cu₉. A formação de micro trincas, ou até a delaminação total destas camadas é favorecida pela menor ductilidade dos intermetálicos quando comparados com as matrizes de alumínio e cobre (141). Essa hipótese é corroborada pelo avanço das micro trincas com o aumento do tempo sob tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 110, onde as amostras CT1 são utilizadas como exemplo, embora trincas tenham sido observadas em todas as amostras.

Figura 110: Evolução das microtrincas com o tempo de tratamento térmico na amostra CT1.

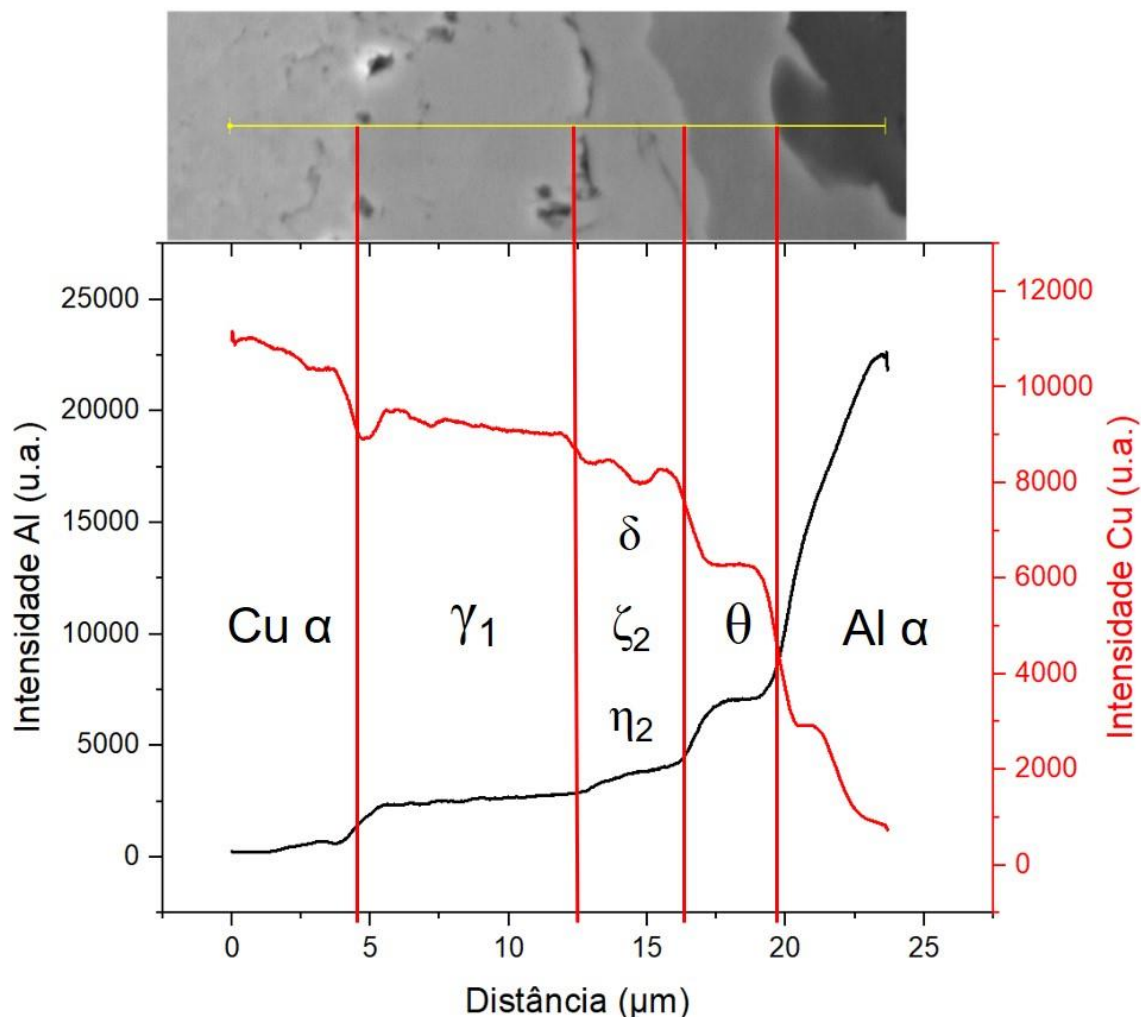


Fonte: O autor.

Na Figura 111, é apresentado o EDS de linha referente à linha da Figura 109. Comparando o EDS de linha com as análises pontuais realizadas, é possível observar cinco regiões distintas, onde da esquerda para a direita no gráfico tem-se as prováveis fases: $\text{Cu } \alpha \rightarrow \gamma_1 \rightarrow \delta, \zeta_2, \eta_2 \rightarrow \theta \rightarrow \text{Al } \alpha$. Ao comparar os dados obtidos em ambas as análises, observa-se que, mais uma vez, existe uma distinção entre a composição química (ou intensidade de detecção no caso do EDS de linha) entre a região onde o intermetálico γ_1 é possivelmente predominante e a região onde os intermetálicos δ, ζ_2 e η_2 possivelmente predominam. De forma complementar, ambas as análises

evidenciam a variação de composição química nesta camada, embora uma diferença de contraste não seja visível.

Figura 111: EDS de linha da amostra RT1-30. É possível observar o padrão de detecção do alumínio e do cobre nas diferentes regiões observadas por MEV.



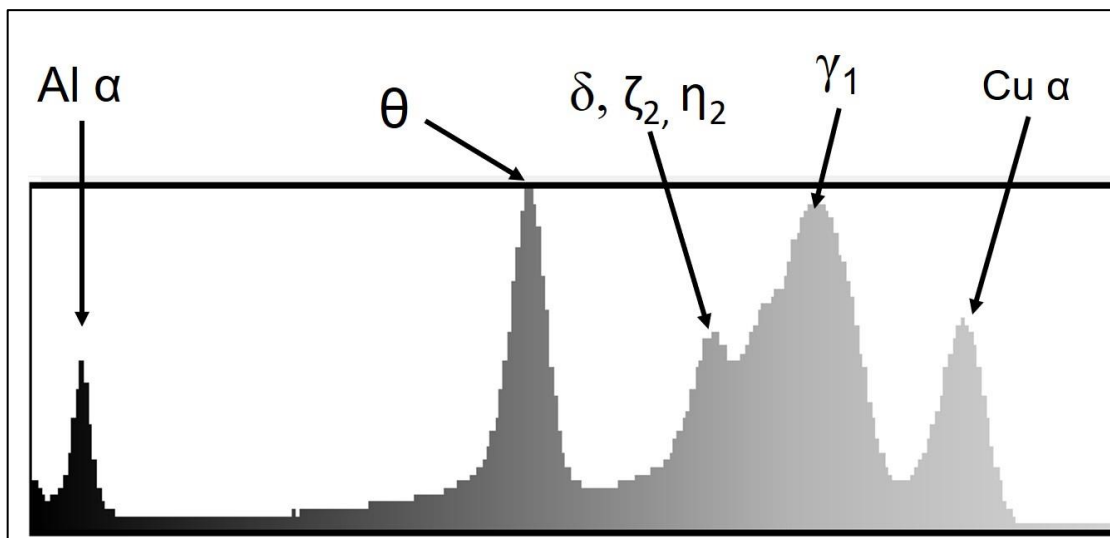
Fonte: O autor.

De forma semelhante, pesquisadores também identificaram regiões de uma possível coexistência dos intermetálicos δ , ζ_2 e η_2 . Hisatsune (142), em 1934, em um dos primeiros trabalhos de pesquisa acerca da termodinâmica do sistema Al-Cu, identificou por meio de difração de raios-X a coexistência destes mesmos intermetálicos. Funamizu e Watanabe (143), em 1971, em um estudo acerca da interdifusão em sistema Al-Cu, identificaram todos os cinco intermetálicos estáveis após 80 horas de tratamento térmico a 535 °C. Já em um trabalho bem mais atual, de 2019 por Zobac e colaboradores (144), buscou-se reinvestigar o diagrama Al-Cu de

forma experimental. Os pesquisadores observaram a possibilidade da coexistência dos intermetálicos δ , ζ_2 e η_2 em ligas solidificadas, seguido de recozimento a 500 °C por 625 horas, ao longo de uma faixa de composições de 55,5 a 64 % at Cu.

Com a intenção de calcular a fração volumétrica das diferentes áreas identificadas por MEV, utilizou-se o software ImageJ para a identificação e separação de cada uma das diferentes áreas pela sua coloração, ou contraste, em uma escala de cinza. Na Figura 112, é apresentado o comportamento geral de contraste interpretado computacionalmente pelo software. É possível observar na Figura 112 que, embora não fosse possível diferenciar contrastes entre as regiões γ_1 e δ , ζ_2 , η_2 , em uma simples análise visual, a sensibilidade do software ao contraste permite a detecção de uma região onde há sobreposição de picos de intensidade de cinza. Embora o pico menor, associado as possíveis fases δ , ζ_2 e η_2 , possa ser identificado, sua separação para a análise individualizada não é possível. Apesar disso, a menor intensidade deste pico indica uma menor contribuição deste para os cálculos de fração volumétrica. Por este motivo, nesta análise assumiram-se 4 regiões distintas, onde assumiu-se a soma dos dois picos de γ_1 , δ , ζ_2 e η_2 como uma região única. Uma abordagem semelhante foi utilizada por Chen e Hwang (145), também motivada pela dificuldade em separar regiões com contraste semelhante.

Figura 112: Comportamento geral de contraste para as amostras, observado pelo software ImageJ. As possíveis fases presentes nas diferentes faixas são indicadas pelas setas.



Fonte: O autor.

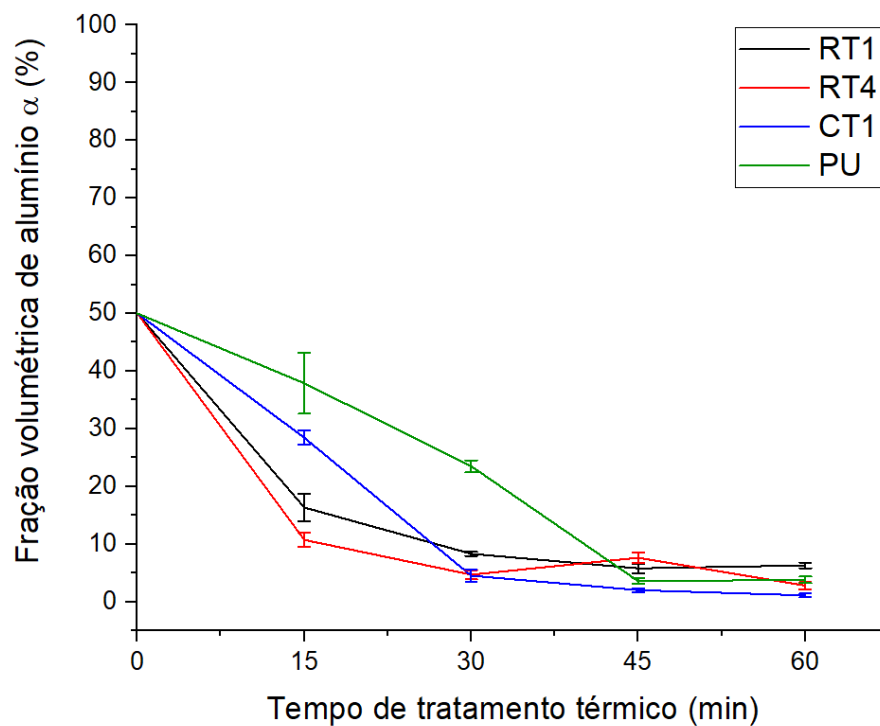
Desta forma, de acordo com a norma ASTM E-1245-03, calculou-se a fração volumétrica dos possíveis intermetálicos formados durante o tratamento térmico nas diferentes amostras. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 113 a 116. Na Tabela 11 foram compilados os dados apresentados nos gráficos de fração volumétrica.

Tabela 11: Frações volumétricas calculadas para as diferentes regiões após tratamento térmico.

Al				
Tempo (min)	RT1	RT4	CT1	PU
15	16,3 ± 0,4	10,7 ± 1,2	28,4 ± 1,2	37,8 ± 5,3
30	8,3 ± 0,3	4,7 ± 0,8	4,5 ± 1,0	23,5 ± 1,0
45	5,8 ± 0,8	7,6 ± 0,9	2,0 ± 0,3	3,5 ± 0,5
60	6,3 ± 0,5	2,8 ± 0,6	1,1 ± 0,3	3,78 ± 0,6
Cu				
Tempo (min)	RT1	RT4	CT1	PU
15	27,7 ± 2,4	24,6 ± 2,3	39,6 ± 1,2	50,7 ± 4,7
30	19,1 ± 4,0	11,8 ± 2,0	12,8 ± 2,9	35,3 ± 3,0
45	18,6 ± 1,9	13,2 ± 2,8	12,8 ± 2,3	30,6 ± 2,9
60	13 ± 2,3	6,6 ± 3,4	8,6 ± 2,1	4,4 ± 0,9
θ				
Tempo (min)	RT1	RT4	CT1	PU
15	26,3 ± 0,8	28,5 ± 1,1	17,1 ± 0,4	5,6 ± 1,2
30	27,1 ± 2,1	32,0 ± 2,7	17,9 ± 2,2	16 ± 0,7
45	25,5 ± 2,5	29,9 ± 2,6	18,0 ± 0,8	18,9 ± 2,9
60	26,7 ± 1,8	22,0 ± 3,9	19,1 ± 3,2	25,9 ± 1,9
$\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$				
Tempo (min)	RT1	RT4	CT1	PU
15	29,7 ± 0,9	36,2 ± 1,8	14,8 ± 0,6	5,8 ± 0,4
30	45,4 ± 2,6	51,4 ± 1,7	64,6 ± 2,2	25,2 ± 2,0
45	50,1 ± 1,9	49,3 ± 2,2	67,1 ± 1,8	56,9 ± 3,2
60	54 ± 1,0	68,6 ± 1,7	71,1 ± 1,7	65,9 ± 1,7

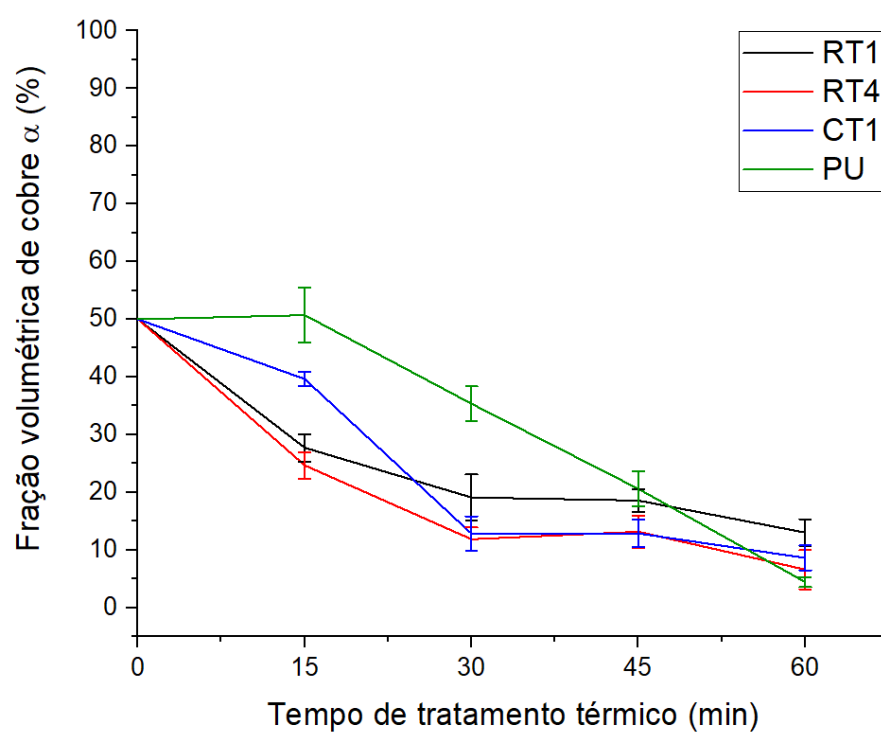
Fonte: O autor.

Figura 113: Fração volumétrica calculada de alumínio α para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.



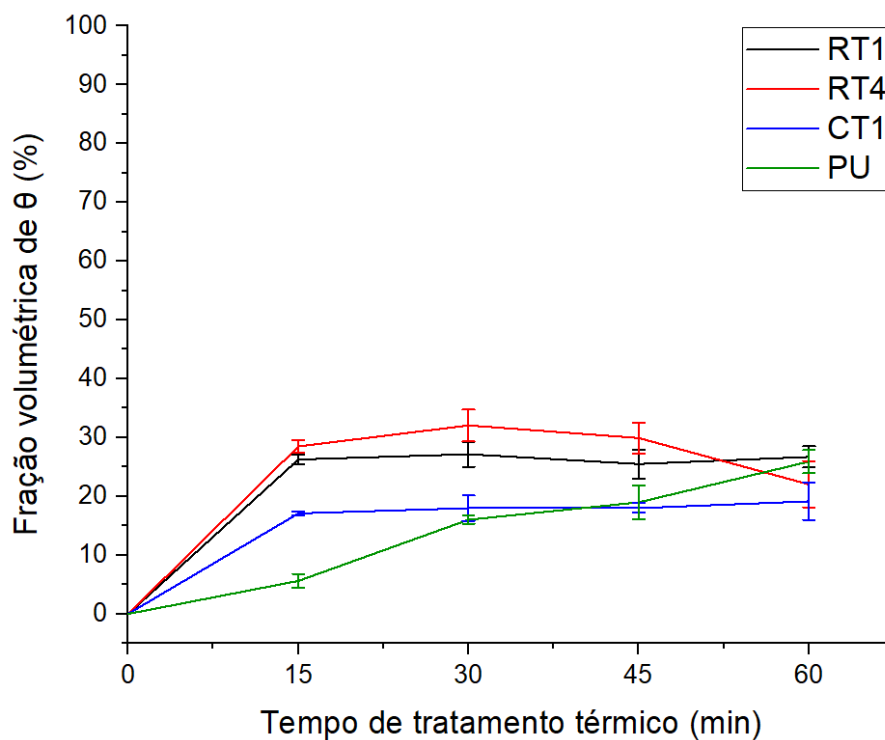
Fonte: O autor.

Figura 114: Fração volumétrica calculada de cobre α para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.



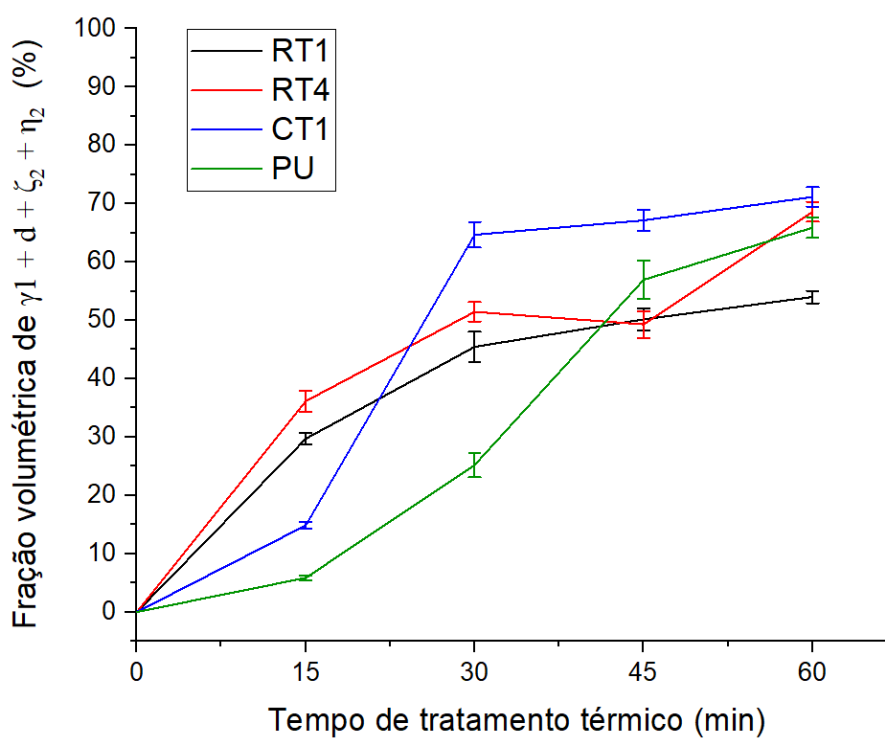
Fonte: O autor.

Figura 115: Fração volumétrica calculada de fase θ para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Figura 116: Fração volumétrica calculada das fases $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$ para as amostras RT1, RT4, CT1 e PU após diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: O autor.

Analisando as Figuras 113, 114 e a Tabela 11, é evidenciado um decréscimo nas frações volumétricas de alumínio α e do cobre α com o avanço do tempo de tratamento térmico. Naturalmente, este comportamento é justificado pelo consumo destas espécies para a formação de intermetálicos, via fenômenos difusivos. Desse modo, a compreensão da termodinâmica e cinética de formação de intermetálicos no sistema Al-Cu se faz necessária. Na Tabela 12 são apresentadas as entalpias de formação (ΔH°) dos intermetálicos estáveis a 500 °C no sistema Al-Cu.

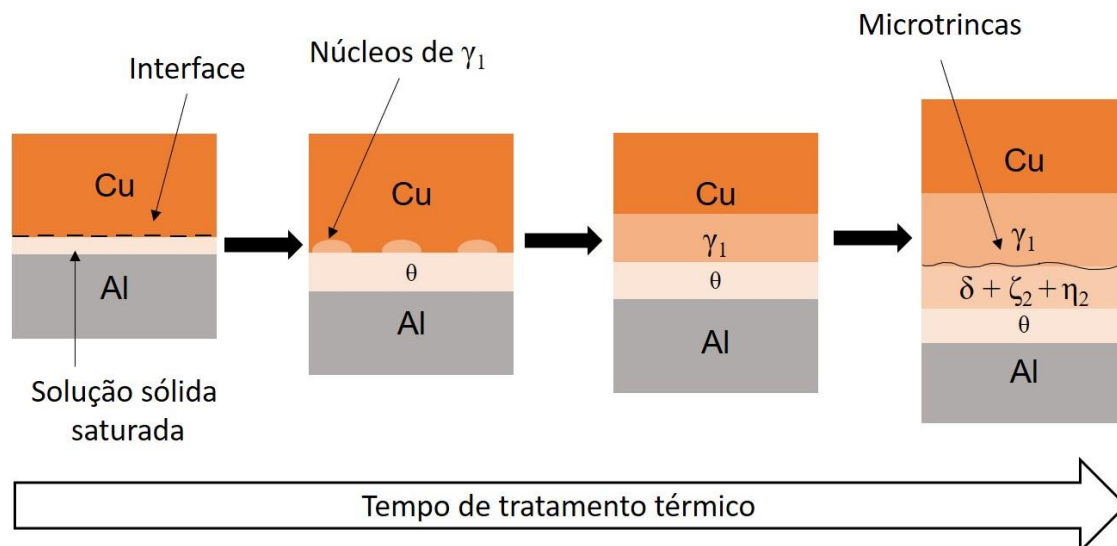
Tabela 12: Entalpias de formação dos intermetálicos estáveis no sistema Al-Cu a 500 °C.

	Al ₂ Cu (θ)	AlCu (η_2)	Al ₃ Cu ₄ (ζ_2)	Al ₂ Cu ₃ (δ)	Al ₄ Cu ₉ (γ_1)
ΔH° (kJ/mol)	-13,05	-19,92	-20,40	-20,67	-21,69

Fonte: Adaptado de Guo (146).

Analisando a Tabela 12, observa-se que o intermetálico γ_1 possui a menor entalpia de formação. Portanto, em uma análise puramente termodinâmica, a formação deste intermetálico seria favorecida inicialmente, em detrimento de outros intermetálicos. Entretanto, este comportamento não foi observado na prática por diversos pesquisadores. Jiang e colaboradores (147) estudaram fenômenos difusivos entre filmes finos de alumínio e cobre, e observaram primeiramente a formação do intermetálico θ e só então do γ_1 . De forma semelhante, Chen e Hwang (145) estudaram o efeito do recozimento em interfaces de alumínio e cobre unidas por laminação, e observaram experimentalmente a formação primária de θ , e só então de γ_1 . Em ambos os estudos, os autores associam a formação inicial de θ à maior difusividade do cobre no alumínio do que o contrário. Desta forma, em estágios iniciais dos processos difusivos, a formação do intermetálico θ se dá pela saturação da matriz de alumínio com átomos de cobre, especialmente pela baixa solubilidade do cobre no alumínio. A evolução do processo difusivo e de formação de novas fases, de acordo com Jiang e colaboradores (147), se daria pela reação $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$. Comportamentos semelhantes foram observados experimentalmente por Chen, Pelzer e colaboradores (148,149). Finalmente, as fases δ , ζ_2 e η_2 seriam formadas em um último estágio, na interface entre θ e γ_1 . Na Figura 117, é apresentado um diagrama esquemático de como se daria o processo descrito

Figura 117: Representação esquemática da formação de uma microestrutura de intermetálicos durante o tratamento térmico de uma interface entre alumínio e cobre em uma temperatura de 500 °C.



Fonte: O autor.

No mesmo trabalho de Chen e Hwang (145), os pesquisadores estudaram os intermetálicos interfaciais por medidas de dureza. Durezas entre 800 e 1000 HV foram medidas para os intermetálicos ζ_2 e η_2 , indicando uma baixa tenacidade à fratura e levando à formação de micro trincas, fragilizando a adesão entre as partes, como discutido anteriormente. Desta forma, acredita-se que tempos elevados de tratamento térmico podem ser deletérios à microestrutura, uma vez que a formação e espessamento destes intermetálicos pode ser diretamente associada à redução da tenacidade à fratura do material como um todo.

Por meio do modelo de formação de intermetálicos discutido e apresentado na Figura 117, interpretaram-se as Figuras 115 e 116. É possível observar, na Figura 115, que após apenas 15 minutos, uma fração apreciável de fase θ foi formada, em especial nas amostras RT1 e RT4. Após 30 minutos, todas as amostras apresentam um ponto de máxima fração volumétrica, indicando um balanço possivelmente neutro entre sua formação e consumo para a formação de outras fases. Em tempos mais avançados, é possível observar até mesmo um decréscimo em sua fração volumétrica na amostra PU. Na Figura 116, é possível observar a variação da fração volumétrica da região onde mediu-se a soma dos intermetálicos γ_1 , δ , ζ_2 e η_2 . De forma análoga, em estágios iniciais do tratamento térmico, a fração volumétrica dessa região mostrou um aumento apreciável, em especial para as amostras RT1 e RT4. Após 30 minutos,

é possível observar que a taxa de crescimento desta região decresce nas amostras RT1 e RT4, enquanto que na amostra CT1 tem-se um grande aumento de fração volumétrica. Após 45 minutos, as amostras analisadas atingem patamares semelhantes de fração volumétrica transformada, mantendo-se quase constantes, como leve aumento, até 60 minutos.

Em ambas as regiões (θ e $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$), observou-se que em menores tempos, ou seja, até 30 minutos, a fração volumétrica formada foi superior nas amostras consolidadas por ECA. Desta forma, para estimar e comparar a difusividade observada nas diferentes amostras, calculou-se o coeficiente de difusão médio dos elementos em ambas as regiões (θ e $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$). Para tanto, a relação entre a distância de difusão (x), e o coeficiente de difusão (D), é descrita em função do tempo de acordo com a equação 5. Os dados calculados para 15 e 30 minutos de tratamento térmico são apresentados na Tabela 13. Devido à dificuldade de definir consistentemente a distância de difusão após 30 minutos, visto a extensiva sobreposição de frentes de difusão, não realizaram-se medidas para tempos maiores.

$$x = \sqrt{D \cdot t} \quad (5)$$

Tabela 13: Coeficientes de difusão médios calculados para as espécies durante a formação das diferentes regiões de intermetálicos.

	15 minutos (900 s)		30 minutos (1800 s)	
	D (m ² .s ⁻¹) θ	D (m ² .s ⁻¹) $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$	D (m ² .s ⁻¹) θ	D (m ² .s ⁻¹) $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$
RT1	1,73.10 ⁻¹³	2,19.10 ⁻¹³	1,31.10 ⁻¹³	1,01.10 ⁻¹³
RT4	2,24.10 ⁻¹³	1,86.10 ⁻¹³	1,62.10 ⁻¹³	3,61.10 ⁻¹³
CT1	1,28.10 ⁻¹³	1,79.10 ⁻¹³	3,33.10 ⁻¹³	5,7.10 ⁻¹³
PU	8,47.10 ⁻¹⁴	3,01.10 ⁻¹⁴	9,22.10 ⁻¹⁴	9,12.10 ⁻¹⁴

Fonte: O autor.

É possível observar na Tabela 13 que os valores dos coeficientes de difusão médios calculados em todas as amostras consolidadas por ECA foram da ordem de 10^{-13} , enquanto que na amostra PU, esta foi de 10^{-14} . Embora uma ordem de grandeza de diferença tenha sido identificada nestas medidas, ambas as medidas apresentam valores comparáveis a coeficientes de difusão em superfície para estas espécies, como bem descrito por Oh-Ishi (90). Estes resultados mostram que, independente da fração volumétrica transformada, o coeficiente de difusão medido nas superfícies foi semelhante.

A maior fração volumétrica de intermetálicos formada em estágios iniciais do tratamento térmico das amostras consolidadas por ECA corrobora com os dados apresentados por Xia (8), onde a deformação plástica severa aplicada ao pó resultaria na quebra dos óxidos superficiais das partículas. No caso da amostra PU, a formação tardia dos intermetálicos (θ e $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$) em maior fração volumétrica pode estar associada à restrição da difusão nas interfaces entre partículas, visto que a deformação imposta pode não ter sido suficiente para a quebra dos óxidos superficiais de forma generalizada.

5.4 Conclusões

O tratamento térmico das amostras consolidadas de alumínio e cobre foi realizada com sucesso, permitindo a obtenção de microestruturas distintas ao longo dos tratamentos térmicos.

A difusão das espécies químicas levou a formação de uma estrutura de intermetálicos em camadas, onde inicialmente uma camada de alumínio saturada em cobre deu origem ao intermetálico Al_2Cu (θ).

Em um segundo estágio, o avanço da frente de difusão do cobre permitiu a formação do intermetálico Al_4Cu_9 (γ_1) a partir da reação entre o cobre e a camada prévia de Al_2Cu (θ).

Por fim, uma camada intermediária e de composição química variável ($\delta + \zeta_2 + \eta_2$) pode ter sido formada na interface entre Al_4Cu_9 (γ_1) e Al_2Cu (θ). A formação dessa camada é provável devido à característica formação de micro trincas entre intermetálicos adjacentes devido à contração volumétrica associada à sua formação.

A fração volumétrica transformada de intermetálicos Al_2Cu (θ) mostrou-se razoavelmente constante ao longo de todo o tempo de tratamento térmico, em todas as amostras. Este resultado indica a possibilidade de um equilíbrio entre as taxas de formação e consumo deste intermetálico para a formação de outros intermetálicos, como o Al_4Cu_9 (γ_1).

A fração volumétrica medida para a região dos intermetálicos $\gamma_1 + \delta + \zeta_2 + \eta_2$ apresentou tendência de aumento até o tempo final de tratamento térmico, indicando a sua formação preferencial ao invés do Al_2Cu (θ), principalmente por suas entalpias de formação mais negativa.

Embora coeficientes de difusão médios muito semelhantes tenham sido medidos em todas as amostras, as amostras consolidadas por ECA apresentaram frações volumétricas de intermetálicos mais elevadas em estágios iniciais dos tratamentos térmicos. Este resultado indica uma possível efetividade da deformação plástica severa na quebra dos óxidos superficiais das partículas, melhorando o contato metalúrgico entre elas e facilitando os processos difusivos.

REFERÊNCIAS

- 1 VALIEV, R.Z.; LANGDON, T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 7, p. 881-981, 2006.
- 2 SEGAL, V. Equal-Channel Angular Extrusion (ECAE): From a Laboratory Curiosity to an Industrial Technology. **Metals**, v.10, n. 244, p 1-15, 2020.
- 3 BRIDGMAN, P.W. Flow Phenomena in heavily stressed metals. **Journal of Applied Physics**. v. 8, n. 5, p. 328-336.
- 4 THE NOBEL FOUNDATION. **Percy W Bridgman – Facts**. Disponível em <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1946/bridgman/facts/>. Acesso em: 9 mar. 2020.
- 5 LANGDON, T.G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 462, p 3-11.
- 6 SEGAL, V. **Method and apparatus for intensive plastic deformation of flat billets**. Depositante: Texas A&M University System. U.S. Patent n. 5.850.755, 1995.
- 7 SEGAL, V.; REZNIKOV, S.V.; MURCHING, N.; HAMMOND, V.H.; KECCSKES, L.J. Semi-continuous equal-channel angular extrusion and rolling of AA5083 and AZ31 alloys. **Metals**, v. 9, n. 1035, p. 1-17.
- 8 XIA, K. Consolidation of particles by severe plastic deformation: Mechanism and applications in processing bulk ultrafine and nanostructured alloys and composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, n. 8, p. 724-729.
- 9 MIRACLE, D.B. Metal matrix composites – From Science to technological significance. **Composite Science and Technology**, v. 65, p. 2526-2540, 2005.
- 10 EDALATI, K.; CUBERO-SESIN, J.M.; ALHAMIDI, A.; MOHAMED, I.F.; HORITA, Z. Influence of severe plastic deformation at cryogenic temperature on grain refinement and softening of pure metals: Investigation using high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 613, n. 103-110, 2014.
- 11 MAGALHÃES, D.C.C.; HUPALO, M.F.; CINTHO, O.M. Natural aging behavior of AA7050 Al alloy after cryogenic rolling. **Materials Science and Engineering A**, v. 593, p. 1-7, 2014.
- 12 FRITSCH, S.; SCHOLZE, M.; WAGNER, M.F.X. Cryogenic forming of AA7075 by equal-channel angular pressing. **Materwiss Werksttech**, v. 43, n. 7, p. 561-566, 2012.
- 13 PODOLSKIY, A.V.; NG, H.P.; PSARUK, I.A.; TABACHNIKOVA, E.D.; LAPOVOK, R. Cryogenic equal channel angular pressing of commercially pure titanium:

Microstructure and properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 6803-6812, 2014.

14 MAEDA, M.Y.; QUINTERO, J.J.H.; IZUMI, M.T.; HUPALO, M.F.; CINTHO, O.M. Study of cryogenic rolling of FCC metals with different stacking fault energies. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 716-721, 2017.

15 KONKOVA, T.; MIRONOV, S.; KORZNIKOV, A.; SEMIATIN, S.L. Microstructural response of pure copper to cryogenic rolling. **Acta Materialia**, v. 58, n. 8, p. 5262-5273, 2019.

16 IZUMI, M.T.; QUINTERO, J.J.H.; CRIVOI, M.R.; MAEDA, M.Y.; NAMUR, R.S.; DE AGUIAR, D.J.M.; CINTHO, O.M. In Situ X-Ray Diffraction Analysis of Face-Centered Cubic Metals Deformed at Room and Cryogenic Temperatures. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 8, p. 4658-4666.

17 CRIVOI, M.R.; QUINTERO, J.J.H.; IZUMI, M.T.; DE AGUIAR, D.J.M.; NAMUR, R.S.; TERASAWA, A.L.T.; CINTHO, O.M. In situ analysis of cryogenic strain of AISI 316L stainless steel using synchrotron radiation. **Cryogenics**, v. 105, n. 103020, 2020.

18 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009.

19 KUHLMANN-WILSDORF, D. Questions you always wanted (or should have wanted) to ask about workhardening. **Materials Research Innovations**, v.1, n.4, p. 265-297, 1998.

20 KUHLMANN-WILSDORF, D. Chapter 59 The LES theory of solid plasticity. **Dislocation in Solids**, v. 11, p. 211-342, 2002.

21 MISES, R.V.; Mechanik der plastischen formänderung von kristallen. **ZAMM – Journal of Applied Mathematics and Mechanics**, v. 8, n. 3, 161-185, 1928.

22 ROLLETT, A.; HUMPHREYS, F.; ROHRER, G.S.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2004.

23 VALIEV, R.Z.; ISLAMGALIEV, R.K.; ALEXANDROV, I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in Materials Science**, v.45, p. 103-189, 2000.

24 AZUSHIMA, A.; KOPP, R.; KORHONEN, A.; YANG, D.Y.; MICARI, F.; LAHOTI, G.D.; GROCHE, P.; YANAGIMOTO, J.; TSUJI, N.; ROSOCHOWSKI, A.; YANAGIDA, A. Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. **CIRP Annals**, v. 57, n. 2, p. 716-735, 2008.

25 SAITO, Y.; UTSONOMIYA, H.; TSUJI, N.; SAKAI, T. Novel ultra-high straining process for bulk materials – development of the accumulative roll-bonding (ARB) process. **Acta Materialia**, v. 47, n. 2, p. 579-583, 1999.

26 JIANG, H.; ZHU, Y.T.; BUTT, D.P.; ALEXANDROV, I.V.; LOWE, T.C. Microstructural evolution, microhardness, and thermal stability of SPTS-processed Cu. **Materials Science and Engineering A**, v. 290, n. 1-2, p. 128-138, 2000.

27 EDALATI, K.; HORITA, Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. **Materials Science and Engineering A**, v. 652, p. 325-352, 2016.

28 ZHU, Y.T.; LOWE, T.C. Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process. **Materials Science and Engineering A**, v. 291, n. 1, p. 46-53, 2000.

29 SEGAL, V.M. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, n. 1-2, p. 322-333, 1999.

30 SEGAL, V.M. Materials processing by simple shear. **Materials Science and Engineering A**, v. 197, n. 2, p. 157-164, 1995.

31 SEGAL, V.M.; REZNIKOV, V.I.; DROBYSHEVSKII, A.E.; KOPYLOV, V.I. Plastic working of metals by simple shear. **Russian Metallurgy**, v.1, p. 99-105, 1981.

32 VALIEV, R.Z.; KRASILNIKOV, N.A.; TSENEV, N.K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure. **Materials Science and Engineering A**, v. 135, p. 35-40, 1991.

33 IWAHASHI, Y.; WANG, J.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 2, p. 143-146, 1996.

34 FURUNO, K.; AKAMATSU, H.; OH-ISHI, K.; FURUKAWA, M.; HORITA, Z.; LANGDON, T.G. Microstructural development in equal-channel angular pressing using a 60° die. **Acta Materialia**, v. 52, n. 9, p. 2497-2507, 2004.

35 FURUKAWA, M.; IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; LANGDON, T.G. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 257, n.2, p. 328-332, 1998.

36 NAKASHIMA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular processing to high total strains. **Materials Science and Engineering A**, v. 281, n. 1-2, p. 82-87, 2000.

37 OH-ISHI, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; FURUKAWA, M.; LANGDON, T.G. Optimizing the rotation conditions for grain refinement in equal-channel angular pressing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n.7, p. 2011-2013, 1998.

38 KOMURA, S.; FURUKAWA, M.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. Optimizing the procedure of equal-channel angular pressing for maximum superplasticity. **Materials Science and Engineering A**, v. 297, n. 1-2, p. 111-118, 2001.

- 39 STOLYAROV, V.V.; ZHU, Y.T.; ALEXANDROV, I.V.; LOWE, T.C.; VALIEV, R.Z. Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti. **Materials Science and Engineering A**, v. 299, n. 1-2, p. 59-67, 2001.
- 40 FURUKAWA, M.; HORITA, Z.; LANGDON, T.G. Factors influencing the shearing patterns in equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 332, n. 1-2, p. 97-109, 2002.
- 41 GHOLINIA, A.; PRANGNELL, P.B.; MARKUSHEV, M.V. Effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE. **Acta Materialia**, v. 48, n. 5, p. 1115-1130, 2000.
- 42 NAKASHIMA, K.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 46, n. 5, p. 1589-1599, 1998.
- 43 PRANGNELL, P.B.; HARRIS, C.; ROBERTS, S.M. Finite element modelling of equal channel angular extrusion. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 7, p. 983-989, 1997.
- 44 IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 45, n. 11, p. 4733-4741, 1997.
- 45 ALEXANDROV, I.V.; RAAB, G.I.; SHESTAKOVA, L.O.; VALIEV, R.Z.; DOWDING, R. **Tungsten, hard metals and refractory alloys**. Princeton – NJ: Metal Powder Industries Federation, 2000.
- 46 XU, C.; LANGDON, T.G. The development of hardness homogeneity in aluminum and an aluminum alloy processed by ECAP. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 5, p. 1542-1550
- 47 LAPOVOK, R.Y. The role of back-pressure in equal channel angular extrusion. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 341-346, 2005.
- 48 LANGDON, T.G. Influence of Pressing Speed on Microstructural Development in Equal-Channel Angular Pressing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 1989-1997, 1999.
- 49 IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 46, n. 9, p. 3317-3331, 1998.
- 50 SHIN, D.H.; PAK, J.J.; KIM, Y.K.; PARK, K.T.; KIM, Y.S. Effect of pressing temperature on microstructure and tensile behavior of low carbon steels processed by equal channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 323, n. 1-2, p. 409-415, 2002.
- 51 GLADMAN, T. **The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels**. Londres: The institute of Materials, Minerals and Mining, 1997.

52 McNELLEY, T.R.; CROOKS, R.; KALU, P.N.; ROGERS, S.A. Precipitation and recrystallization during processing of a superplastic Al10Mg0.1Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 166, n. 1-2, p. 135-143, 1993.

53 SAWTELL, R.R.; JENSEN, C.L. Mechanical properties and microstructures of Al-Mg-Sc alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 21A, n. 1, p. 421-430, 1990.

54 KOMURA, S.; BERBON, P.B.; FURUKAWA, M.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. High strain rate superplasticity in an Al-Mg alloy containing scandium. **Scripta Materialia**, v. 38, n. 12, p. 1851-1856, 1998.

55 CHATTERJEE, A.; SHARMA, G.; SARKAR, A.; SINGH, J.B.; CHAKRAVARTTY, J.K. A study on cryogenic temperature ECAP on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 556, p. 653-657, 2012.

56 SINGH, J.B.; SARKAR, A.; SHARMA, G.; BASAVARA, V.; CHAKRAVARTYY, J.K. Development of microstructure and texture in Al5052 alloy processed at room and cryogenic temperatures in an ECAP die. **Materials Science Forum**, v. 702-703, p. 89-92, 2011.

57 YAMAGUCHI, D.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G. Significance of adiabatic heating in equal-channel angular pressing. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 8, p. 791-796.

58 OH, S.J.; KANG, S.B. Analysis of the billet deformation during equal channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 343, n. 1-2, p. 107-115, 2003.

59 ALKORTA, J.; GIL SEVILIANO, J. A comparison of FEM and upper-bound type analysis of equal-channel angular pressing (ECAP). **Journal of Materials Processing Technology**, v. 141, n. 3, p. 313-318, 2003.

60 LAPOVOK, R. Damage evolution under severe plastic deformation. **International Journal of Fracture**, v. 115, p. 159-172, 2002.

61 McKENZIE, P.W.J.; LAPOVOK, R.; WELLS, P.; RAVIPRASAD, K. Removal of porosity in cast aluminium alloys by equal channel angular extrusion. **Materials Science Forum**, v. 426-432, p. 297-302, 2003.

62 STOLYAROV, V.V.; LAPOVOK, R.; BRODOVA, I.G.; THOMPSON, P.F. Ultrafine-grained Al-5 wt.% Fe alloy processed by ECAP with backpressure. **Materials Science and Engineering A**, v. 357, n. 1-2, p. 159-167, 2003.

63 MUNOZ, J.A.; HIGUERA-COBOS, O.F.; CABRERA, J.M. Microstructural and mechanical study in the plastic zone of ARMCO iron processed by ECAP. **Materials Science and Engineering A**, v. 697, p. 24-36, 2017.

64 HIGUERA-COBOS, O.F.; CABRERA, J.M. Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering A**, v. 571, p. 103-114, 2013.

65 RODRIGUEZ-CALVILLO, P.; FERRER, N.; CABRERA, J.M. Analysis of microstructure and strengthening in CuMg alloys deformed by equal channel angular pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 626, p. 340-348, 2015.

66 WANG, J.; IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; FURUKAWA, M.; NEMOTO, M.; VALIEV, R.Z.; LANGDON, T.G. An investigation of microstructural stability in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size. **Acta Materialia**, v. 44, n. 7, p. 2973-2982, 1996.

67 FURUKAWA, M.; IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; TSENEV, N.K.; VALIEV, R.Z.; LANGDON, T.G. Structural evolution and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg-Li-Zr alloy with ultra-fine grain size. **Acta Materialia**, v. 45, n. 11, p. 4751-4757, 1997.

68 VALIEV, R.Z.; IVANISENKO, Y.V.; RAUCH, E.F.; BAUDELET, B. Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 44, n. 12, p. 4705-4712, 1996.

69 KIM, W.J.; KIM, J.K.; CHOO, W.Y.; HONG, S.I.; LEE, J.D. Large strain hardening in Ti-V carbon steel processed by equal channel angular pressing. **Materials Letters**, v. 51, n. 2, p. 177-182, 2001.

70 ZAYNULLINA, L.; ALEXANDROV, I.; WEI, W. Effect of the stacking fault energy on the mechanical properties of pure Cu and Cu-Al alloys subjected to severe plastic deformation. **International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment**, v. 129, 2017.

71 QU, S.; AN, X.H.; YANG, H.J.; HUANG, C.X.; YANG, G.; ZANG, Q.S.; WANG, Z.G.; WU, S.D.; ZHANG, Z.F. Microstructural evolution and mechanical properties of Cu-Al alloys subjected to equal channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 57, n. 5, p. 1586-1601, 2009.

72 AN, X.H.; LIN, Q.Y.; WU, S.D.; ZHANG, Z.F.; FIGUEIREDO, R.B.; GAO, N.; LANGDON, T.G. Significance of stacking fault energy on microstructural evolution in Cu and Cu-Al alloys processed by high-pressure torsion. **Philosophical Magazine**, v. 91, p. 3307-3326, 2011.

73 HAOUAOU, M.; KARAMAN, I.; HARWIG, K.T.; MAIER, H.J. Microstructure evolution and mechanical behavior of bulk copper obtained by consolidation of micro- and nanopowders using equal-channel angular extrusion. **Metallurgical Materials Transactions A**, v. 35, p. 2935-2949, 2004.

74 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

75 XIANG, S.; MATSUKI, K.; TAKATSUJI, N.; TOKISAWA, M. Microstructure and mechanical properties of PM 2024Al - 3Fe - 5Ni alloy consolidated by a new process -

equal channel angular pressing. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 1725-1727, 1997.

76 MATSUKI, K.; AINDA, T.; TAKEUCHI, T.; KUSUI, J.; YOKOE, K. Microstructural characteristics and superplastic-like behavior in aluminum powder alloy consolidated by equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 48, n. 10, p. 2625-2632, 2000.

77 SENKOV, O.N.; SENKOVA, S.V.; SCOTT, J.M.; MIRACLE, D.B. Compaction of amorphous aluminum alloy powder by direct extrusion and equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, n. 1-2, p. 12-21, 2005.

78 XIA, K.; WU, X. Back pressure equal channel angular consolidation of pure Al particles. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 11, p.1225-1229, 2005.

79 SAUVAGE, X.; WETSCHER, F.; PAREIGE, P. Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite. **Acta Materialia**, v. 53, n. 7, p. 2127-2135, 2005.

80 YAVARI, A.R.; DESRÉ, P.J.; BENAMEUR, T. Mechanically driven alloying of immiscible elements. **Physical Review Letters**, n. 68, v. 14, p. 2235-2238, 1992.

81 STRAUMAL, B.B.; BARETZKY, B.; MAZILKIN, A.A.; PHILIPP, F.; KOGTENKOVA, O.A.; VOLKOV, M.N.; VALIEV, R.Z. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al-Zn and Al-Mg alloys. **Acta Materialia**, v. 52, v. 12, p. 4469-4478, 2004.

82 KIRITANI, M.; YASUNAGA, K.; MATSUKAWA, Y.; KOMATSU, M. Ilastic Deformation of Metal Thin Films without Involving Dislocations and Anomalous Production of Point Defects. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 157, n. 1-2, p. 3-24, 2002.

83 VAN PETEGEM, S.; DALLA TORRE, F.; SEGERS, D.; VAN SWYGENHOVEN, H. Free volume in nanostructured Ni. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 17-22, 2003.

84 BALLUFFI, R.W.; RUOFF, A.L. On Strain-Enhanced Diffusion in Metals. I. Point Defect Models. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 6, p. 1634-1647, 1963.

85 RUOFF, A.L.; BALLUFFI, R.W. Strain-Enhanced Diffusion in Metals. II. Dislocation and Grain-Boundary Short-Circuiting Models. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 7, p. 1848-1853, 1963.

86 AMOUYAL, Y.; DIVINSKI, S.V.; ESTRIN, Y.; RABKEN, E. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper-zirconium alloy produced by equal channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 55, n. 17, p. 5968-5979, 2007.

87 DIVINSKI, S.V.; JISKER, F.; KANG, Y.S.; LEE, J.S.; HERZIG, C. Ag diffusion and interface segregation in nanocrystalline γ -FeNi alloy with a two-scale microstructure. **Acta Materialia**, v. 52, n. 3, p. 631-645, 2004.

88 KLINGER, L.; RABKIN, E. Beyond the Fisher model of grain boundary diffusion: effect of structural inhomogeneity in the bulk. **Acta Materialia**, v. 47, n. 3, p. 725-734, 1999.

89 SWIATNICKI, W.A.; LOJKOWSKI, W.; GRABSKI, M.W. Investigation of grain boundary diffusion in polycrystals by means of extrinsic grain boundary dislocations spreading rate. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 4, p. 599-605, 1986.

90 OH-ISHI, K.; EDALATI, K.; KIM, H.S.; HONO, K.; HORITA, Z. High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum-copper system. **Acta Materialia**, v. 61, n. 9, p. 3482-3489, 2013.

91 SHEWMON, P. **Diffusion in Solids**. Suíça: Springer International Publishing, 2016.

92 The American Society for Testing and Materials. **ASTM E1245-03 Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. Pennsylvania: ASTM International: 2016.

93 DIVINSKI, S.V.; REGLITZ, G.; ROSNER, H.; ESTRIN, Y.; WILDE, G. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 59, n. 5, p.1974-1985, 2011.

94 LAPOVOK, R.; TOMUS, D.; MUDDLE, B.C. Low-temperature compaction of Ti-6Al-4V powder using equal channel angular extrusion with back pressure. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, n. 1-2, p. 171-180, 2008.

95 NG, H.P.; HAASE, C.; LAPOVOK, R.; ESTRIN, Y. Improving sinterability of Ti-6Al-4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 565, p. 396-404, 2013.

96 HAASE, C.; LAPOVOK, R.; NG, H.P.; ESTRIN, Y. Production of Ti-6Al-4V billet through compaction of blended elemental powders by equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 550, p. 263-272, 2012.

97 HUANG, J.Y.; YASUDA, H.; MORI, H. Deformation-induced amorphization in ball-milled silicon. **Philosophical Magazine Letters**, v. 79, n. 6, p. 305-314, 2010.

98 KIMURA, H.; HONGO, K. Solid state amorphization and electric discharge consolidation of oxide ceramics. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 63, n. 5, p. 649-655, 1998.

99 AHN, B.; ZHILYAEV, A.P.; LEE, H.J.; KAWASAKI, M.; LANGDON, T.G. Rapid synthesis of an extra hard metal matrix nanocomposite at ambient temperature. **Materials Science and Engineering A**, v. 635, p. 109-117, 2015.

100 AHN, B.; LEE, H.J.; CHOI, I.C.; KAWASAKI, M.; JANG, J.I.; LANGDON, T.G. Micro-Mechanical Behavior of an Exceptionally Strong Metal Matrix Nanocomposite Processed by High-Pressure Torsion. **Advanced Engineering Materials**, v. 18, n. 6, p. 1001-1008, 2016.

101 EDALATI, K.; MIRESMAEILI, R.; HORITA, Z.; KANAYAMA, H.; PIPPAN, R. Significance of temperature increase in processing by high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7301-7305, 2011.

102 MINAMINO, Y.; YAMANE, T.; SHIMOMURA, A.; SHIMADA, M.; KOIZUMI, M.; OGAWA, N.; TAKAHASHI, J.; KIMURA, H. Effect of high pressure on interdiffusion in an Al-Mg alloy. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 9, p. 2679-2687, 1983.

103 MINAMINO, Y.; YAMANE, T.; UENO, S.; KOIZUMI, M.; OGAWA, N.; SHIMADA, M. Effect of high pressure on react diffusion in Al-Ag system. **Metal Science**, v. 18, n. 8, p. 419-426, 2013.

104 YAMANE, T.; MORI, N.; MINAMINO, Y.; MIYAMOTO, Y.; KOIZUMI, M.; TAKAHASHI, T. Effect of High Pressure on Interdiffusion in Cu-Zn Alloys at Temperatures near the Melting Point. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, p. 467-471, 1988.

105 TAKAHASHI, T.; YAMANE, T.; ARAKI, H.; MINAMINO, Y.; MIYAMOTO, Y. Effect of high pressure on interdiffusion in Al-Zn-Mg alloys. **Defect and Diffusion Forum**, v. 143-147, p. 473-478, 1997.

106 MILLION, B.; RUZICKOVÁ, J.; VRESTAL, J. Diffusion in FeNiCr alloys with an F.C.C. lattice. **Materials Science and Engineering**, v. 72, n. 1, p. 85-100, 1985.

107 MEHRER, H. **Diffusion in Solids**. Berlin: Springer-Verlag, 2007.

108 ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping**. 2nd ed. Florida: CRC Press, 2009.

109 BEAUSIR, B.; FUNDENBERGER, J.J. Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX - software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz, 2017.

110 American Society for Metals. **ASM Handbook v.4 – Heat Treating**. Ohio: ASM, 2004.

111 FURUKAWA, M.; IWAHASHI, Y.; HORITA, Z.; NEMOTO, M.; LANGDON, T.G.; The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering A**, v. 257, n. 2, p. 328-332, 1998.

112 HOLLOMON, J.H. Tensile Deformation. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**, v. 162, p. 268-290, 1945.

113 KULA, E.B.; DESISTO, T.S. Plastic Behavior of Metals at Cryogenic Temperatures. **Behavior of Materials at Cryogenic Temperatures – ASTM STP 387**, ASTM, 1966.

114 SARMA, V.S.; WANG, J.; JIAN, W.W.; KAUFFMANN, A.; CONRAD, H.; FREUDENBERGER, J.; ZHU, Y.T. Role of stacking fault energy in strengthening due

to cryo-deformation of FCC metals. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 29-30, p. 7624-7630, 2010.

115 GONG, Y.L.; WEN, C.E.; WU, X.X.; REN, S.Y.; CHENG, L.P.; ZHU, X.K. The influence of strain rate, deformation temperature and stacking fault energy on the mechanical properties of Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 583, p. 199-204, 2013.

116 WANG, Y.; CHEN, M.; ZHOU, F.; MA, E. High tensile ductility in a nanostructured metal. **Nature**, v. 419, n. 6910, p. 912-915, 2002.

117 ZHAO, Y.H.; BINGERT, J.F.; LIAO, X.Z.; CUI, B.Z.; HAN, K.; SERGUEEVA, A.V.; MUKHERJEE, A.K.; VALIEV, R.Z.; LANGDON, T.G.; ZHU, Y.T. Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper. **Advanced Materials**, v. 18., p. 2949-2953, 2006.

118 KONKOVA, T.; MIRONOV, S.; KORZNIKOV, A.; SEMIATIN, S.L. Microstructure instability in cryogenically deformed copper. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 9, p. 921-924, 2010.

119 YASNIKOV, I.S.; VINOGRADOV, A.; ESTRIN, Y. Revisiting the Considère criterion from the viewpoint of dislocation theory fundamentals. **Scripta Materialia**, v. 76, p. 37-40, 2014.

120 GLAZER, J.; VERZASCONI, S.L.; SAWTELL, R.R.; MORRIS, J.W. Mechanical behavior of aluminum-lithium alloys at cryogenic temperatures. **Metallurgical Transactions A**, v. 18, n. 10, p. 1695-1701, 1987.

121 GREGSON, P.J.; FLOWER, H.M. Microstructural control of toughness in aluminium-lithium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 3, p. 527-537, 1985.

122 ASM. **ASM Handbook v. 2 – Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. ASM, 2004.

123 NIINOMI, M.; HATOORI, T.; NIWA, S. Material Characteristics and Biocompatibility of Low Rigidity Titanium Alloys for Biomedical Applications. **Biomaterials in Orthopedics**. 2004.

124 MARTIN, C.L.; BOUVARD, D. Study of the cold compaction of composite powders by the discrete element method. **Acta Materialia**, v.51, n. 2, p. 373-386, 2003.

125 KRISHNA, S.C.; GANGWAR, N.K.; JHA, A.K.; PANT, B. On the Prediction of Strength from Hardness for Copper Alloys. **Journal of Materials**, p.1-6, 2013.

126 SURENDARNATH, S.; SANKARANARAYANASAMY, K.; RAVISANKAR, B. A comparative study of commercially pure aluminum processed by ECAP using conventional and new die. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 29, n. 10, p. 1172-1178, 2014.

127 PRADOS, E.F.; SORDI, V.L.; FERRANTE, M. Microstructural development and tensile strength of an ECAP - Deformed Al-4 wt. (%) Cu alloy. **Materials Research**, v. 11, n. 2, p. 199-205, 2008.

128 VIJAYASHAKTHIVEL, A.T.; SRIKANTHA DATH, T.N.; KRISHNAMURTHY, R. Response of copper to Equal Channel Angular pressing with different processing temperature. **Procedia Engineering**, v. 97, p. 56-63, 2014.

129 PURCEK, G.; SARAY, O.; NAGIMOV, M.I.; NAZAROV, A.A.; SAFAROV, I.M.; DANILENKO, V.N.; VALIAKHMETOV, O.R.; MULYUKOV, R.R. Microstructure and mechanical behavior of UFG copper processed by ECAP following different processing regimes. **Philosophical Magazines**, v. 96, n. 6, p. 690-704, 2011.

130 MISHRA, A.; KAD, B.K.; GREGORI, F.; MEYERS, M.A. Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis. **Acta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 13-28, 2007.

131 MOUSAVI, T.; DAI, J.; BAZARNIK, P.; PEREIRA, P.H.P.; HUANG, Y.; LEWANDOWSKA, M.; LANGDON, T.G. Fabrication and characterization of nanostructured immiscible Cu-Ta alloys processed by high-pressure torsion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 832, p. 1-8, 2020.

132 DARLING, K.A.; HUSKINS, E.L.; SCHUSTER, B.E.; WEI, Q.; KECSKES, L.J. Mechanical properties of a high strength Cu-Ta composite at elevated temperature. **Materials Science and Engineering A**, v. 638, p. 322-328, 2015.

133 STOKES, A.R.; WILSON, A.J.C. The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society**, v. 56, n. 3, p. 174-181, 1944.

134 The American Society for Testing and Materials. **ASTM E112-13, Standard Test Method for Determining Average Grain Size**. Pennsylvania: ASTM International, 2013.

135 CAO, Y.; DI, H.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; MA, T.; MISRA, R.D.K. An electron backscattered diffraction study on the dynamic recrystallization behavior of a nickel-chromium alloy (800H) during hot deformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 585, p. 71-85, 2013.

136 VIGNAL, V.; BA, D.; ZHANG, H.; HERBST, F.; LE MANCHET, S. Influence of the grain orientation spread on the pitting corrosion resistance of duplex stainless steels using electron backscatter diffraction and critical pitting temperature test at the microscale. **Corrosion Science**, v. 68, p. 275-278, 2013.

137 LINS, J.F.C.; SANDIM, H.R.Z.; KESTENBACH, H.J.; RAABE, D.; VEECHIO, K.S. A microstructural investigation of adiabatic shear bands in an interstitial free steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 457, n. 1-2, p. 205-218, 2007.

138 BERNARDI, H.H.; SANDIM, H.R.Z.; ZILNYK, K.D.; VERLINDEN, B.; RAABE, D. Microstructural stability of a niobium single crystal deformed by equal channel angular pressing. **Materials Research**, v. 20, n. 5, p. 1238-1247, 2017.

139 MURRAY, J.L. The aluminium-copper system. **International Metals Reviews**, v. 30, n. 5, p. 211-234, 1985.

140 KOUTERS, M.H.M.; GUBBELS, G.H.M.; FERREIRA, O.S. Characterization of intermetallic compounds in Cu-Al ball bonds: Mechanical properties, interface delamination and thermal conductivity. **Microelectronics Reliability**, v. 53, p. 1068-1075, 2013.

141 FU, X.; WANG, R.; ZHU, Q.; WANG, P.; ZUO, Y. Effect of annealing on the interface and mechanical properties of Cu-Al-Cu laminated composite prepared with cold rolling. **Materials**, v. 13, n. 369, 2020.

142 HISATSUNE, C. On the equilibrium diagram of copper-aluminum alloy system. **Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University**, v. 8, n. 2, p. 74, 1934.

143 FUNAMIZU, Y.; WATANABE, K. Interdiffusion in Al-Cu system. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 12, n. 3, p. 147-152, 1971.

144 ZOBAC, O.; KROUPA, A.; ZEMANOVA, A.; RICHTER, K.W. Experimental description of the Al-Cu binary phase diagram. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50A, p. 3805-3815, 2019.

145 CHEN, C.Y.; HWANG, W.S. Effect of annealing on the interfacial structure of aluminum-copper joints. **Materials Transactions**, v. 48, n. 7, p. 1938-1947, 2007.

146 GUO, Y.; LIU, G.; JIN, H.; SHI, Z.; QIAO, G. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2467-2473, 2011.

147 JIANG, H.G.; DAI, J.Y.; TONG, H.Y.; DING, B.Z.; SONG, Q.H.; HU, Z.Q. Interfacial reactions on annealing Cu/Al multilayer thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 10, p. 6165-6169, 1993.

148 CHEN, J.; LAI, Y.S.; WANG, Y.W.; KAO, C.R. Investigation of growth behavior of Al-Cu intermetallic compounds in Cu wire bonding. **Microelectronics Reliability**, v. 51, n. 1, p. 125-129, 2011.

149 PELZER, R.; NELHIEBEL, M.; ZINK, R.; WOHLERT, S.; LASSNIG, A.; KHATIBI, G. High temperature storage reliability investigation of the Al-Cu wire bond interface. **Microelectronics Reliability**, v. 52, n. 9-10, p. 1966-1970, 2012.