



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

JOÃO RODRIGUES DE BARROS NETO

**MICROESTRUTURA, TEXTURA CRISTALOGRÁFICA E PROPRIEDADES DE
LIGAS DE MAGNÉSIO PROCESSADAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ÂNGULAR**

FORTALEZA

2020

JOÃO RODRIGUES DE BARROS NETO

**MICROESTRUTURA, TEXTURA CRISTALOGRÁFICA E PROPRIEDADES DE
LIGAS DE MAGNÉSIO PROCESSADAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, como requisito para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B278m Barros Neto, João Rodrigues de.

Microestrutura, textura cristalográfica e propriedades de ligas de magnésio processadas por extrusão em canal angular / João Rodrigues de Barros Neto. – 2020.
156 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Coorientação: Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva.

1. Ligas de Magnésio. 2. Textura Cristalográfica. 3. Microestrutura. 4. Armazenamento de hidrogênio. I. Título.

CDD 620.11

JOÃO RODRIGUES DE BARROS NETO

MICROESTRUTURA, TEXTURA CRISTALOGRÁFICA E PROPRIEDADES DE
LIGAS DE MAGNÉSIO PROCESSADAS POR EXTRUSÃO EM CANAL ANGULAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais, como requisito para a obtenção do
título de Doutor.

Aprovada em: 17 / 07 / 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva (Coorientador)
Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

Prof. Dr. Miloslav Béréš
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Erenilton Pereira da Silva
Universidade Federal dos Vales do Jaquetinha e Mucuri (UFVJM)

DEDICATÓRIA

Ao meu filho Pedro, com amor.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Dedicia Rodrigues, por acreditar na educação e ter me dado todo o suporte necessário desde sempre.

Aos meus irmãos Luiz, Airton, Francisco das Chagas e Denise, fontes de inspiração e apoio.

À Joana Karla de Assis Pinheiro, minha esposa. Obrigado pelos conselhos, suporte, paciência, amizade e compreensão durante essa jornada. Feliz em vê-la Mestra.

Ao meu filho, Pedro Pinheiro Rodrigues, que chegou em meio a um mestrado da mamãe e doutorado do papai. Desculpa nossa ausência em alguns momentos, mas foi necessário. Te amo.

Aos meus sogros, Ofélia de Assis Pinheiro e Carlos Pinheiro Rodrigues que me apoiaram e acolheram para que esse desafio do doutorado fosse concluído. Obrigado por cuidarem do meu filho enquanto eu e Joana produzíamos.

À Janaina de Assis Pinheiro, minha cunhada, a melhor cunhada do mundo, a quem agradeço também pelo cuidado com meu filho.

Aos amigos do LACAM. Marcos Natan, Francisco Oliveira, Tathiane Caminha, Breno Rabelo, Amilton Filho, Jean Jefferson, Venceslau, Rodrigo Lourero, Pablo, Luis Paulo, Miloslav, entre vários.

Ao colegiado do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí pela liberação para cursar o doutorado.

Ao nosso querido Flávio Herculano pelas conversas, prosas e conselhos em todas as esferas de conhecimento.

Ao Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, orientador, por suas valiosas contribuições não somente técnicas, mas também de vida. Me incentivando desde o início a graduação.

Ao Prof. Daniel Rodrigo Leiva, coorientador, por acreditar nessa jornada e compartilhar suas experiências e conhecimentos comigo.

Ao Prof. Tomaz Ishikawa por ter me atendido de forma tão solícita e fornecedor de material para essa pesquisa.

Ao corpo administrativo do Programa pelo apoio.

Aos docentes do Programa, pelos ensinamentos durante o doutorado.

Aos amigos da Universidade Federal de São Carlos. Em especial ao Wagner Batista e Erenilton Pereira que me acolheram com simpatia e disponibilidade.

“Se consegui enxergar mais longe é porque procurei ver acima dos ombros dos gigantes.” Isaac Newton

RESUMO

Atualmente, existe um grande esforço dos pesquisadores para o desenvolvimento de novas tecnologias mais limpas, como o uso de combustíveis renováveis com a finalidade de diminuir as emissões de gases poluentes. A utilização do hidrogênio como vetor energético tem se mostrado muito atraente, pois o produto de sua combustão é a água e sua energia por unidade de massa é pelo menos 3 a 5 vezes maior do que qualquer outro combustível químico. Contudo, um dos principais desafios do seu uso está no seu armazenamento seguro e eficaz, atendendo a vários critérios simultâneos, tais como obter a maior densidade volumétrica e gravimétrica possível, com elevada ciclabilidade e baixos custos de material e processamento. Hidretos metálicos como o MgH_2 são considerados formas promissoras de armazenagem de hidrogênio no estado sólido, sendo mais seguros e efetivos do que o uso de hidrogênio gasoso sob alta pressão (em torno de 700 bar) ou líquido (21 K). Para conseguir melhorar as propriedades de materiais armazenadores de H_2 , em particular os à base de Mg, têm-se estudado os processos de deformação plástica severa, como o ECAP (*equal channel angular pressing ou extrusão em canal angular*), que refinam consideravelmente a microestrutura, tornando-a mais favorável para a reação com o hidrogênio. Outra característica do material processado que pode contribuir de forma decisiva é o desenvolvimento de uma textura cristalográfica adequada. Neste trabalho foram processados Mg comercialmente puro e a liga EZ33 em diversas condições do ECAP. Realizou-se análises microestruturais, estudo da textura cristalográfica, levantamento de propriedades de hidrogenação e de propriedades mecânicas. Os resultados demonstraram que o material para hidrogenação retirado de seções diferentes (do mesmo corpo de prova processado) apresentou diferentes propriedades, mesmo após o processo de limagem. As seções que possuíram menor refino de grão, menor densidade de discordâncias e texturas cristalográfica próximas da basal $\{0002\}$, demonstraram ter as melhores propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio. Os resultados de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio se mostraram promissores quando comparados a outros processos de preparação como HEBM (*high-energy ball milling ou moagem de alta energia*).

Palavras-chave: Ligas de Magnésio, Textura Cristalográfica, Microestrutura, Armazenamento de Hidrogênio

ABSTRACT

Currently, there is a great research effort to develop new and cleaner technologies, such as the use of renewable fuels in order to reduce emissions of polluting gases. The use of hydrogen as an energy carrier has been shown to be very attractive, since the product of its combustion is only water and its energy per unit mass is at least 3 to 5 times greater than any other chemical fuel. However, one of the main challenges of its use is in its safe and effective storage, taking into account several simultaneous criteria, e. g. how to obtain the highest possible volumetric and gravimetric density, and enable its reversibility with high cyclability and low material and processing costs. Metal hydrides such as MgH_2 are considered promising ways of storing hydrogen in the solid state, being safer and more effective than using hydrogen gas under high pressure (around 700 bar) or liquid (21 K). In order to improve the properties of hydrogen storage materials, particularly those based on Mg, severe plastic deformation processes have been studied, such as ECAP (equal channel angular pressing), which refines considerably the microstructure, making easier its reaction with hydrogen. Another characteristic of the processed material that can contribute markedly is the development of an adequate crystallographic texture. In this work, commercially pure Mg and EZ33 alloy were processed under different ECAP conditions. Microstructural analyzes, study of the crystallographic texture, measurement of hydrogenation and mechanical properties were carried out. The results showed that the material taken from different sections (from the same processed specimen) had different hydrogen storage properties, even after the filing process. The sections that had less grain refining, less density of defects and crystallographic textures closer to the basal $\{0002\}$, showed to have the best hydrogen absorption and desorption properties. The results of hydrogen absorption/desorption kinetics were promising when compared to other preparation processes such as HEBM (high-energy ball milling).

Keywords: Magnesium Alloys, Crystallographic Texture, Microstructure, Hydrogen Storage

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Densidade volumétrica e gravimétrica de hidrogênio de alguns hidretos.	22
Figura 2 – Etapas principais na formação de um hidreto metálico.....	23
Figura 3 – Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtido por moagem.	24
Figura 4 – Curvas de cinéticas (a) absorção e (b) dessorção de limalhas grossas, média e finas de Mg puro fundido.....	25
Figura 5 – Desenhos esquemáticos mostrando os mais comuns processos SPD: (a) HPT, (b) ARB e (c) ECAP.	28
Figura 6 – (a) Desenho esquemático do processo de SPD por ECAP e (b) Plano de cisalhamento no cruzamento dos canais.....	29
Figura 7 – A dependência de (a) o tamanho de grão e (b) a fração de HAGBs no número de passagens ECAP (N) a 220 e 250 °C.....	30
Figura 8 – Princípio do ECAP, onde Φ é o ângulo de interseção dos dois canais e Ψ é o ângulo subtendido pelo arco de curvatura no ponto de interseção (a) $\Psi = 0$ (zero), (b) $\Psi = \pi - \Phi$, (c) um valor arbitrário de Ψ entre 0 (zero) e $\pi - \Phi$	30
Figura 9 – Rotas possíveis do material no processo ECAP	32
Figura 10 – Imagem virtual 3D de cada rota do processo ECAP mostrando o processo de forma contínua para 4 passes	32
Figura 11 – Planos de cisalhamento para cada rota aplicada no processo ECAP em matrizes de ângulo $\Phi 90^\circ$ e 120°	33
Figura 12 – Desenho esquemático com os principais sistemas de deslizamento e maclagem em estrutura HCP. Legenda das siglas ver Tabela 2.	34
Figura 13 – Amostras de liga de magnésio AZ31 processadas por ECAP a (a) 150°C , (b) 200°C e (c) 250°C a uma taxa de deformação de $0,01$ a $0,25\text{s}^{-1}$	35
Figura 14 – Influência da temperatura de deformação na tensão de cisalhamento crítica resolvida (CRSS).	36
Figura 15 – Mecanismo para o refinamento de grãos durante o ECAP de Mg: (A) microestrutura de grão grosseiros antes do ECAP; (B) logo após a deformação por cisalhamento; (C) após a deformação, recuperação contínua; (D) crescimento estático.	38
Figura 16 – Desenho esquemático da descontínua recristalização dinâmica (DDRX).....	40
Figura 17 – Mecanismos ativos em Mg em função da temperatura de trabalho (473K (200°C) – 773K (500°C)) e a deformação aplicada.	41
Figura 18 – Curva de cinética de absorção de hidrogênio a 375°C para liga AZ31 depois de processada por ECAP em diretas rotas aplicando 8 passes	43
Figura 19 – Textura de laminação a frio simulada para metais com diferentes relações c/a: (a) c/a aproximadamente igual a 1.633, (b) c/a >1.633 e (c) c/a < 1.633	44
Figura 20 – Seção φ_2 de ODF representando as principais componentes encontras em materiais hexagonais para uma simetria ortorrômbica.	45
Figura 21 – Orientações ideais do magnésio deformado por cisalhamento simples mostrado esquematicamente nas figuras de polos dos planos (a) (0002) e (b) (1010).	46

Figura 22 – Desenho esquemático dos eixos externos mais comumente usados na medida de textura em materiais processado por ECAP. (a) amostra de seção quadrada e eixos, (b) desenho bidimensional da matriz, (c) sistema de coordenadas da amostra e do plano de cisalhamento.	47
Figura 23 – Localizações das orientações ideais em texturas de ECAP de magnésio sob cisalhamento simples rotacionado a 45° nas figuras de polos (a) (0002) e (b) (1010) e (c) seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° da ODF. As principais fibras são identificadas com linhas grossas.	47
Figura 24 – Figuras de polos da liga Mg–Zn–Ca: (a) como extrudada, ECAP para 4 passes usando a (b) rota A, (c) rota Bc, e (d) rota C	48
Figura 25 – Gráficos da capacidade máxima em função da quantidade de textura basal: (a) o teor máximo de H para amostras de ECAP, (b) o teor máximo de H para amostras de ECAP e CR.	49
Figura 26 – Desenho esquemático com a geometria e as dimensões do corpo de prova usado no ECAP.	52
Figura 27 – À esquerda, a matriz e o punção montados e a direita pode-se observar a matriz desmontada.	53
Figura 28 – Corpo de prova apresentando fraturas ao ser processado a temperatura ambiente	54
Figura 29 – (a) Representação do sistema de referência externo para a medição e cálculos da textura cristalográfica mostrando os eixos ED (direção de extrusão), ND (direção normal a de extrusão) e TD (direção transversal a de extrusão), (b) desenho esquemático da região da meia espessura, onde é realizada a medição da macrotextura e microtextura.	58
Figura 30 – Perfil de impressões nas medições de dureza. Erro! Marcador não definido.	
Figura 31 – Corpo de prova reduzido do ensaio de tração. Erro! Marcador não definido.	
Figura 32 – Micro e macrografia da amostra de magnésio puro no estado como fundido.	60
Figura 34 – Microestrutura da liga EZ33 (como fundida) (a) micrografia ótica amostra somente polida destacando os precipitados e podendo ser vistas as dendritas, (b) micrografia ótica em modo de luz polarizada mostrando os grãos com diferentes tonalidades de cores, (c) micrografia em MEV modo BSE (elétrons retroespalhados (“backscattering electron”) e (d) destacando uma estrutura eutética.	61
Figura 35 – Perfil de difração de raios-X de amostras de Mg e EZ33 ambas no estado fundido.	62
Figura 36 – Micrografias óticas das amostras processadas por ECAP mantendo constante a temperatura (300°C) e a velocidade de prensagem (5 mm/min) e variando o número de passes (a) 1 passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes, (d) 4 passes, (e) 8 passes.	63
Figura 37 – Grãos recristalizados (indicados pelas setas vermelhas) nas bandas de deformação da amostra de 1 passe.	64
Figura 38 – Micrografias óticas do Mg processado por ECAP a 300°C em (a) 60, (b) 35, (c) 15, (d) 5 e (e) 1 mm/min - velocidades de deslocamento do punção.	65

Figura 39 – Mg processado por ECAP a 5 mm/min em diferentes temperaturas. (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C e (e) condição M.....	66
Figura 40 – Tamanho de grão médio em amostras processadas por ECAP. A temperatura variável (linha preta) e a velocidade variável (linha azul)....	68
Figura 41 – Micrografias de amostras de EZ33 processadas por ECAP a 300°C na rota Bc aplicando (a) 1 passe e (b) 4 passes.....	69
Figura 42 – Imagem da amostra da liga EZ33 processada por ECAP, 4 passes, rota Bc, 300°C e 5 mm/min. As setas vermelhas apontam os grãos recristalizados na região ao redor dos precipitados.....	70
Figura 43 – Figuras de polo 0002 para amostras processadas por ECAP a 300°C, rota Bc em diferentes números de passes.....	70
Figura 44 – Odf's nas seções $\varphi_2=0^\circ$ e 30° , mostrando o desenvolvimento da textura cristalográfica em Mg puro processado por ECAP a 300 °C, 5 mm/min de 1 a 8 passes.....	72
Figura 45 – Seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° da ODF do Mg processado por ECAP a 300 °C, 4 passes e (a) 1 mm/min, (b) 5 mm/min, (c) 15 mm/min, (d) 35 mm/min e (e) 60 mm/min.....	74
Figura 46 – (a) fator de Schmidt calculado a partir da ODF dos principais sistemas de deslizamento em Mg. Direção da carga alinha com ED. (b) desenho esquemático mostrando os ângulos ϕ para os planos 1011 e 0002 quando a célula unitária na alinhado ao plano de cisalhamento da matriz.....	75
Figura 47 – Gráfico da fração volumétrica para as fibras B, C ₁ , C ₂ e M (10-11) nas amostras processadas a 300°C e de 1 a 4 e 8 passes.....	76
Figura 48 – Desenho esquemático mostrando a rotação da célula unitário HCP a cada passe.....	76
Figura 49 – Mapas de figuras de orientação (IPF), KAM e GND para as amostras processadas por ECAP a 300°C de 1 a 4 passes na seção longitudinal (plano ED – ND).....	78
Figura 50 – Mapas de figuras de orientação (IPF), KAM e GND para as amostras processadas por ECAP a 300°C de 1 a 4 passes na seção a 55°.....	79
Figura 51 – Figuras de polos inversa para amostras processadas de 1 a 4 passes nas seções longitudinal (a) 1passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes, (d) 4 passes e na seção 55° (e) 1 passe, (f) 2 passes, (g) 3 passes, (h) 4 passes.....	80
Figura 52 – Ângulo de desorientação para as amostras processadas a 300 °C e 4 passes (a) seção longitudinal (b) seção 55°.....	81
Figura 53 – Destaque para os grãos com orientação prismáticas 1011 – grãos azuis e 1012 – grãos magenta. Seção longitudinal: (a) 1 passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes e (d) 4 passes. Seção 55°: (e) 1 passe, (f) 2 passes, (g) 3 passes e (h) 4 passes.....	82
Figura 54 – Figuras de polo (0002) recalculadas para as amostras processadas por ECAP 4 passes e nas temperaturas (a) 225°C, (b) 250°C, (c) 275°C e (d) 300°C e (e) condição M.....	85
Figura 55 – Seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° das amostras processadas por ECAP 4 passes em 225°C, 250°C, 275°C e 300°C.....	87
Figura 56 – Histograma mostrando a evolução das fibras B, C ₁ C ₂ e piramidal I para as amostras processadas em várias temperaturas.....	87

Figura 57 – Mapas IPF e KAM das amostras processadas nas temperaturas de 300°C, 275°C, 250°C, 225°C e na condição M na seção longitudinal. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.	88
Figura 58 – Mapas IPF e KAM das amostras processadas nas temperaturas de 300°C, 275°C, 250°C, 225°C e na condição M na seção 55°. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.	89
Figura 59 – Figuras de polos inversa para amostras processadas em diferentes temperaturas nas seções longitudinal (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C, (e) Condição M e na seção 55° (f) 300°C, (g) 275°C, (i) 250°C, (h) 225°C, (j) Condição M	91
Figura 60 – Mapas de GND na seção longitudinal nas amostras processadas nas temperaturas (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C, (e) condição M e (f) gráfico resumindo os valores calculados das frações de GND. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.	93
Figura 61 – Mapas de GND na seção a 55° nas amostras processadas nas temperaturas (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C, (e) condição M e (f) gráfico resumindo os valores calculados das frações de GND. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.	94
Figura 62 – (a) relação do GND médio e máximo em função da temperatura, (b) relação de LAGB e GND para as amostras processadas em diferentes temperaturas nas seções longitudinal e 55°	95
Figura 63 – Grão destacado da amostra processada a 300°C para exemplificar o efeito do GND na rotação do grão. (a) mapa IPF completo, (b) mapa IPF (c) mapa de KAM, (c) mapa de GND da região destacada e (d) perfil de <i>desorientação</i> seguindo a linha preta	96
Figura 64 – Curva de cinéticas de absorção e dessorção de amostras da Condição M na forma lâminas das seções longitudinal e 55°	99
Figura 65 – Limalhas de magnésio puro retirado dos corpos de provas processados por ECAP e como fundida	100
Figura 66 – Curvas de cinéticas de ativação (direita) e primeira dessorção (esquerda) de amostras como fundida 1, 4 e 8 passes no ECAP a 300°C, limalha retirado da seção longitudinal. Também foi analisada a seção 55° da amostra de 4 passes	101
Figura 67 – Curvas de cinética de ativação (direita) e dessorção (esquerda) das amostras processadas por ECAP a 4 passes, rota Bc e nas temperaturas 300°C, 225°C e condição M e limadas. Em ambas as amostras foram analisadas as seções longitudinais e 55°	103
Figura 68 – Relação das temperaturas 225°C, 300°C e condição M com o (a) tempo de incubação, (b) taxa de absorção na ativação e (c) capacidade.....	104
Figura 69 – Curvas de cinéticas de (a) absorção e (b) segunda dessorção para as amostras processadas a 225°C e condição M nas seções longitudinal e 55°	105
Figura 70 – Curvas cinéticas de (a) ativação e (b) dessorção para amostras da condição M sem exposição ao ar (período muito curto), exposta durante 7 dias e 30 dias	107
Figura 71 – Relações de densidade de discordâncias (GND) com as taxas de absorção e capacidade de armazenamento de hidrogênio em até 20h	110

- Figura 72 – Relação do fator de Kearns com a capacidade e taxa de absorção das amostras processadas por ECAP 114
- Figura 73 – Curvas tensão-deformação verdadeira dos ensaios de tração dos corpos de prova das amostras como fundida (CF), 300°C e condição M.....**Erro! Marcador não definido.**
- Figura 74 – (a) relação das propriedades de tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento pelas condições e (b) levantamento na literatura da relação tamanho de grão e tensão de escoamento**Erro! Marcador não definido.**
- Figura 75 – Curvas de taxa de encruamento – deformação verdadeira (com gráfico de 300°C em escala reduzida) (a) e taxa de encruamento e tensão – deformação verdadeira (ponto azul destaca o encontro das curvas) (b) das três condições (CF, 300°C e condição M) ensaiadas**Erro! Marcador não definido.**
- Figura 76 – (a) relação $d\sigma/d\varepsilon(\sigma - \sigma_{0.2})$ vs $(\sigma - \sigma_{0.2})$ e (b) estimativa da evolução da densidade de discordância em relação a tensão efetiva das amostras CF, 300°C e condição M.....**Erro! Marcador não definido.**
- Figura 77 – Mapas dos fatores Schmidt basal, prismático e piramidal I a partir dos dados de EBSD correspondentes as amostras 300°C e condição M.**Erro! Marcador não definido.**
- Figura 78 – Histograma de frequência relativa dos fatores de Schmidt das amostras processadas a 300°C e condição M**Erro! Marcador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os principais métodos de armazenagem de hidrogênio. ρ_m é densidade gravimétrica, ρ_v é a densidade volumétrica, T temperatura de trabalho e P pressão.	17
Tabela 2. Principais sistemas de deslizamentos em ligas de magnésio.	35
Tabela 3. Relação de orientações entre as maclas e a matriz comumente encontrada em ligas de magnésio.	37
Tabela 4. Tamanho de Grão e propriedades mecânicas em amostras de AZ31 sem e processada por ECAP.	41
Tabela 5. Propriedades mecânicas e tamanho de grão em amostra processadas por extrusão convencional e ECAP nas rotas A, Bc e C.	42
Tabela 6. Orientações ideais para materiais hexagonais compactos durante ECAP em matriz de $\Phi = 90^\circ$	48
Tabela 7. Composição química do magnésio puro e da liga EZ33 medida com a técnica de fluorescência de raios-X.	51
Tabela 8. Tabela resumindo as condições escolhidas.	54
Tabela 9 Composição dos reagentes usados para o polimento eletrolítico e ataque químico.	55
Tabela 10. Principais componentes de textura cristalográfica encontradas nas amostras processadas por ECAP a 300 °C de 1 a 8 passes.	72
Tabela 11. Tabela mostrando as orientações ideais (BEAUSIR <i>et al.</i> , 2008) e as encontradas para as fibras B, P, Y, C ₁ e C ₂	73
Tabela 12. Densidade de discordância necessárias (GND) e fração de LAGB nas seções longitudinal e 55° das amostradas processadas a 1, 2, 3 e 4 passes.	83
Tabela 13. Fração de HAGB e LAGB nas amostras processadas em diferentes temperaturas.	92
Tabela 14. Tempo de Incubação, taxa de absorção e saturação das limalhas retiradas das amostras processadas por ECAP a 300°C por 1, 4 e 8 passes durante a ativação.	101
Tabela 15. Tempo de Incubação, taxa de absorção/dessorção e capacidade das amostras processadas a 300°C, 225°C e condição M.	103
Tabela 16. Tempo de incubação e fator de Kearns para as amostras processadas a 225°C e condição M, possuem tamanho de grão semelhantes.	113
Tabela 17 - Material, processos e seus parâmetros e parâmetros do ensaio de hidrogenação.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- SPD – Deformação Plástica Severa (*Severe Plastic Deformation*)
- HEBM – Moagem de Alta Energia (*High Energy Ball Milling*)
- UFG – Grãos Ultra Refinados (*Ultra-Fined Grain*)
- HPT – Torção sob Elevada Pressão (*High Pressure Torsion*),
- ARB – União por Laminação Acumulativa (*Accumulative Roll-Bonding*),
- ECAP – Extrusão de Canais Iguais (*Equal Channel Angular Processes*)
- HAGB – Contornos de Grãos de Alto Ângulo (*High Angle Grain Boundary*)
- LAGB – Contornos de Grãos de Baixo Ângulo (*Low Angle Grain Boundary*),
- HCP – Hexagonal Compacta
- CFC – Cubica de Face Centrada
- CRSS – Tensão de Cisalhamento Resolvida (*Critical Resolved Shear Stress*)
- DRX – recristalização dinâmica
- CDRX – Contínuo DRX
- DDRX – Descontínuo DRX
- TDRX – DRX de macla
- LTDRX – DRX em baixa temperatura
- ODF – Função de Distribuição de Orientações Cristalinas (*Orientation Density Function*)
- ED – Direção de extrusão
- TD – Direção transversal a de extrusão
- ND – Direção normal a de extrusão
- LF – Laminação a frio
- TR – Terras raras
- SSD – Relé de estado sólido
- EBSD – Difração de elétrons retro-espalhados (*electron backscattered diffraction*)
- GND – Densidade de Discordância Necessária (*Geometric Necessary Dislocations*).
- KAM – Desorientação média do kernel (*Kernel Average of Misorientation*).
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDX – raios – X por energia dispersiva
- PSN – Nucleação estimuladas por partículas (*particle-stimulated nucleation*)

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_m – Densidade gravimétrica

ρ_v – Densidade volumétrica

Φ – ângulo entre os canais

Ψ – Curvatura externa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Contextualização e definição do problema.....	16
2	OBJETIVO DO TRABALHO.....	20
2.1	Objetivo Geral.....	20
2.2	Objetivos Específicos.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Hidretos metálicos e complexos.....	21
3.2	Deformação plástica severa.....	26
3.3	Extrusão Angular em Canais Iguais - ECAP.....	28
3.4	Mecanismo de deformação, recristalização de Mg e ligas processadas por ECAP para Armazenamento de Hidrogênio.....	34
3.5	Textura Cristalográfica.....	43
3.5.1	Textura Cristalográfica em Mg e suas Ligas Processadas por ECAP.....	46
3.5.2	Influência da textura no armazenamento de hidrogênio.....	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1	Materiais.....	51
4.2	Métodos.....	52
4.2.1	Extrusão por Canais Iguais – ECAP.....	52
4.3	Análise Microestrutural.....	55
4.4	Difração de Raios – X (DRX).....	56
4.5	Textura cristalográfica.....	56
4.5.1	Textura – Difração de raios-X.....	57
4.5.2	Textura – EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhado).....	57
4.6	Análise da Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1	Análise Microestrutural.....	60
5.1.1	Mg e Liga EZ33 – Como Fundidas.....	60
5.1.2	Influência do número de passes, velocidade e temperatura na microestrutura.....	63
5.2	Textura cristalográfica.....	70
5.2.1	Influência da temperatura na textura.....	85
5.3	Análise da Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio.....	98
5.3.1	Propriedades de Hidrogenação nas Lâminas.....	98

5.3.2 Propriedades de Hidrogenação das Limalhas	100
6 CONCLUSÕES	116
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	118
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
ANEXO I – PROPRIEDADES MECÂNICAS – ENSAIO DE TRAÇÃO.....	135
ANEXO II – CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTOS DO ECAP TESTADAS DURANTE A PESQUISA.....	149
ANEXO III – LEVANTAMENTO DA LITERATURA.....	151

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo contextualiza e define o problema de pesquisa a ser investigado.

1.1 Contextualização e definição do problema

Atualmente, existe um grande esforço dos pesquisadores para o desenvolvimento de novas tecnologias limpas, como o uso de combustíveis renováveis com a finalidade de diminuir as emissões de gases poluentes. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, o gás e o carvão, agravantes de fenômenos como o aquecimento global, além de liberarem gases poluentes, emitem partículas sólidas, a exemplo dos fumos, poeiras e pós. Como alternativa, o uso de hidrogênio como combustível mostra-se muito atraente, pois o produto de sua combustão é a água (não poluente), e sua energia por unidade de massa é pelo menos 3 a 5 vezes maior que de qualquer outro combustível químico (LIMA, 2010). Por exemplo, a combustão do hidrogênio gera em torno de $2,3 \times 10^5$ kJ/kg, enquanto a gasolina gera $4,00 \times 10^4$ kJ/kg (DORNHEIM *et al.*, 2007).

No entanto, cabe ressaltar que um dos grandes desafios encontrados no uso do hidrogênio como combustível está no seu armazenamento. Atualmente, há três diferentes formas de armazená-lo, de acordo com o estado físico: i) Armazenamento no estado gasoso - comprimido sob alta pressão em tanques (~700 bar); ii) Armazenamento no estado líquido: gás de hidrogênio resfriado a -253°C para liquefação; iii) Armazenamento em materiais avançados (ou em estado sólido): dentro da estrutura ou na superfície de certos materiais e na forma de precursores químicos que, por meio de uma reação química, liberam hidrogênio (ZÜTTEL, 2003).

A terceira maneira apresentada mostra-se mais eficiente e segura devido sua maior concentração de massa de hidrogênio por unidade de volume, pois alguns metais (Al, Mg, Ti, TiCr, LiB, etc.) podem absorver hidrogênio na forma atômica, agindo com uma espécie de “esponja” de hidrogênio e formando compostos, chamados hidretos metálicos. Este armazenamento é possível pelo uso de metalurgia do pó (moagem de alta energia) e/ou por meio de processos de deformação plástica severa (SPD – *Severe Plastic Deformation*) (DORNHEIM *et al.*, 2007; ZÜTTEL,

2003). A Tabela 1 apresenta um resumo das características de cada tipo de armazenamento.

Tabela 1. Os principais métodos de armazenagem de hidrogênio. ρ_m é densidade gravimétrica, ρ_v é a densidade volumétrica, T temperatura de trabalho e P pressão.

Métodos de Armazenamento	ρ_m (% massa)	ρ_v (kg de H ₂ /m ³)	T(°C)	P(bar)
Cilindro de gás sobre altas pressões	13	<40	25	700
Hidrogênio líquido (tanques criogênicos)	Depende do tamanho	70,8	-252	1
Componentes (hidretos)	<18	150	25	1

Fonte: Adaptada de (ZÜTTEL, 2003)

Os materiais empregados nesse tipo de finalidade apresentam-se na forma fracionada (pó) ou na forma maciça, sendo que na primeira opção existe o problema da perda por oxidação e até ignição (NIE; SCHOENITZ; DREIZIN, 2016). Já na forma maciça possui menor reatividade com o oxigênio (resistência a oxidação) e maior facilidade de manuseio, portanto, apresenta-se em uma alternativa promissora. Para que os materiais possam ser utilizados na armazenagem de hidrogênio, são necessárias características apropriadas, como a capacidade de aprisionar (absorção) e liberar (dessorção), o elemento supracitado de forma rápida (cinética), e a temperatura que o processo ocorre (YARTYS *et al.*, 2019). No caso dos materiais na forma maciça terem essas características, estes necessitam conter uma grande quantidade de defeitos cristalinos (vacâncias, discordâncias e contornos de grão), pois tais locais são sítios preferenciais de hidrogênio, uma vez que são pontos de alta energia. Dentre os defeitos cristalinos citados, o contorno de grão é um dos mais interessantes, pois são as principais vias de difusão do hidrogênio. Sendo assim, quanto mais contorno de grão (grãos refinados), mais eficiente é o material para armazenar hidrogênio (LEIVA, D. R. *et al.*, 2011; PUNDT; KIRCHHEIM, 2006; SINGH *et al.*, 2007).

Mesmo obtendo grandes avanços na melhoria das propriedades de armazenamento de hidrogênio por meio de hidretos, a sua utilização em aplicações

dinâmicas ainda é limitada. Portanto, as principais formas de aplicação seriam estacionárias, tais como transporte, armazenamento em tanques, purificação e separação de hidrogênio, fixadores de hidrogênio (moderadores e materiais de blindagem de hidrogênio em reatores nucleares), eletrodos de bateria, conversor de energia térmica e mecânica, etc. (YARTYS *et al.*, 2019).

Deste modo, tem-se estudado os processos de deformação plástica severa (ARB, ECAP, HTP, HEBM, etc.) (LEIVA, D. *et al.*, 2009), nos quais é possível aplicar altas deformações e, por consequência, introduzir defeitos e refinamento de grãos após poucos passes, sendo muito difícil obter tal resultado em processos de conformação convencionais (BOUREZG *et al.*, 2018; LI, H. *et al.*, 2008; PÉREZ-PRADO; DEL VALLE; RUANO, 2004; SEENUVASAPERUMAL *et al.*, 2018; VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006; WU *et al.*, 2015).

Entretanto, sabe-se que ao refinar os grãos pode-se também aprimorar as propriedades mecânicas, como previsto na relação Hall-Petch. Assim, além de melhorar as propriedades de armazenamento de hidrogênio, os processos SPD (*Severe Plastic Deformation*) aprimoram as propriedades mecânicas. Nos últimos anos houve o ressurgimento de pesquisas em ligas de magnésio, geradas pelo interesse de redução de peso pela possível substituição das ligas de alumínio e aço por ligas de magnésio. Baixa conformabilidade, em relação a ligas de alumínio e aços, em baixas temperaturas, propriedades assimétricas de tração e compressão e altos níveis de anisotropia são três dos principais desafios enfrentados pelas atuais ligas de magnésio. (ROBSON; HENRY; DAVIS, 2009) (PAN; YANG; CHEN, 2016).

Um dos processos SPD mais usados é o ECAP (Extrusão de Canais Iguais) pois, a exemplo da laminação, apresenta simplicidade de manuseio e de aplicação, além da possibilidade de combinação com outros processos de conformação (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006). Assim, pelo exposto, este estudo tem por objetivo entender a evolução microestrutural, comportamento mecânico, introdução e desenvolvimento de textura cristalográfica e capacidade de hidrogenação (absorção

e desorção de hidrogênio) em ligas de Magnésio (magnésio comercialmente puro e EZ33).

2 OBJETIVO DO TRABALHO

2.1 Objetivo Geral

Estudar os efeitos dos parâmetros do processo ECAP na evolução microestrutural, comportamento mecânico, introdução e desenvolvimento de textura cristalográfica e capacidade de hidrogenação (absorção e dessorção de hidrogênio) em magnésio comercialmente puro e EZ33.

2.2 Objetivos Específicos

Para que o objetivo geral deste trabalho seja alcançado, alguns objetivos específicos traçados são descritos a seguir.

- a) Investigar a influência de variáveis do processo (número de passes e temperatura) na textura cristalográfica;
- b) Pesquisar a influência de variáveis do processo (número de passes e temperatura) na microestrutura e propriedades mecânicas;
- c) Buscar a influência das variáveis do processo (número de passes e temperatura) na capacidade de armazenar hidrogênio e nas cinéticas de absorção e dessorção em magnésio comercialmente puro;
- d) Correlacionar as propriedades de armazenamento de hidrogênio com as propriedades microestruturais e a textura cristalográfica;
- e) Estabelecer relações entre as propriedades de armazenamento de hidrogênio das limalhas com as propriedades microestruturais e a textura cristalográfica;
- f) Relacionar as propriedades mecânicas com as propriedades microestruturais e a textura cristalográfica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para armazenar o hidrogênio é necessário atender a dois critérios: (i) o primeiro se refere à obtenção da maior densidade volumétrica e gravimétrica de hidrogênio possível, e (ii) o segundo diz respeito à reversibilidade da captação (absorção) e liberação (disorção) do hidrogênio. Por possuírem ligações covalentes, o critério de reversibilidade exclui todos os compostos de hidrogênio e carbono, isso porque o hidrogênio somente se dissociará em temperaturas acima de 800°C, ou seja, o carbono é oxidado (ZÜTTEL, 2003). No entanto, para que o material armazenador de hidrogênio seja considerado viável (econômica e ambientalmente), é necessário ter uma capacidade mínima de armazenamento de 6,5% em massa e 65 g/L de hidrogênio disponível, em uma temperatura de decomposição entre 60 e 120 °C (SAKINTUNA; LAMARI-DARKRIM; HIRSCHER, 2007).

Como visto na Introdução (1), o hidrogênio é armazenado de acordo com seu estado físico e onde o armazenamento em materiais avançados apresenta a maior capacidade. Esse tipo de armazenamento mostra-se como uma das mais promissoras formas de armazenar hidrogênio, pois consegue altos valores de densidade e certa reversibilidade em comparação aos outros métodos. Ver Figura 1. O armazenamento em materiais avançados se deve aos processos de fisissorção do hidrogênio, difusão, formação de solução sólida e de hidretos (DORNHEIM *et al.*, 2007; SAKINTUNA; LAMARI-DARKRIM; HIRSCHER, 2007; ZÜTTEL, 2003).

3.1 Hidretos metálicos e complexos

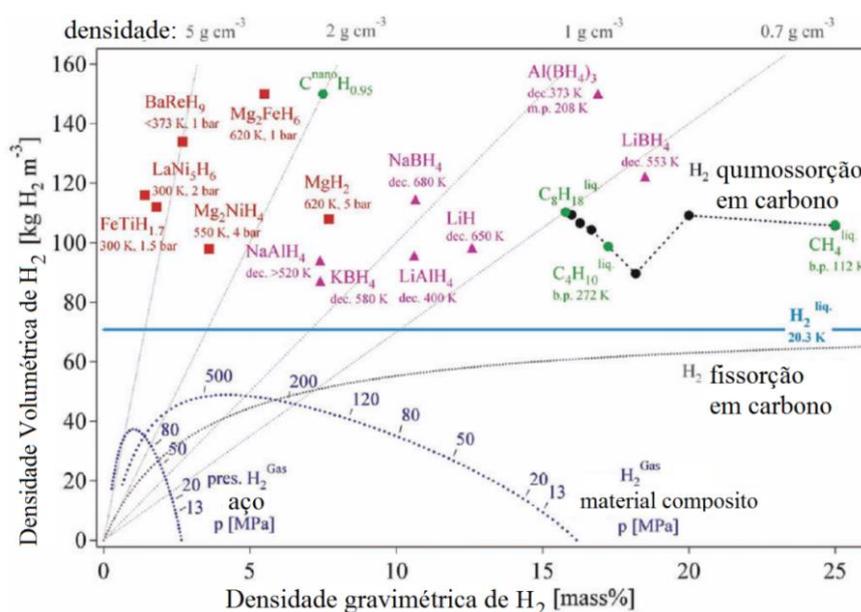
Os metais leves, tais como Li, Be, Na, Mg, B e Al, formam uma grande variedade de hidretos. Eles são particularmente interessantes devido ao seu baixo peso e ao número de átomos de hidrogênio por átomo de metal, geralmente na ordem de 2 (dois). Metais mais pesados, denominados também de metais de transição, podem entrar em sistema de múltiplos componentes apenas como um aditivo para alterar as propriedades ou agir como um catalisador (SAKINTUNA; LAMARI-DARKRIM; HIRSCHER, 2007).

Os hidretos podem ser classificados em: (i) hidretos metálicos (MH_x) (simples) formados por metais de transição ou do grupo 2A, onde se caracterizam pela ocupação dos interstícios na estrutura cristalina do material, e (ii) hidretos

complexos (M_xBH_n) formados pelos elementos do grupo 1A e 2A com os metais de transição ou com os elementos do grupo 3A (SANDROCK, 1999).

Cabe ressaltar que diversos sistemas podem ser criados com a finalidade de armazenar hidrogênio. Atualmente, um dos mais estudados são os materiais a base de magnésio (MgH_2 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 e Mg_2NiH_4), soluções sólidas com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) Ti-Cr-V, Ti-V-Mn e compostos intermetálicos das famílias AB (FeTi), A_2B (Mg_2Ni), AB_2 (ZrV_2) e AB_5 ($LaNi_5$) (BANGER; NAYAK; U.P.VERMA, 2018; CHEN *et al.*, 2018; FLORIANO, RICARDO *et al.*, 2016; LI, Y. *et al.*, 2017) A Figura 1 mostra a relação entre as densidades volumétrica e gravimétrica de vários compostos encontrado na literatura.

Figura 1 – Densidade volumétrica e gravimétrica de hidrogênio de alguns hidretos.



Fonte: Adaptada de (ZÜTTEL, 2003).

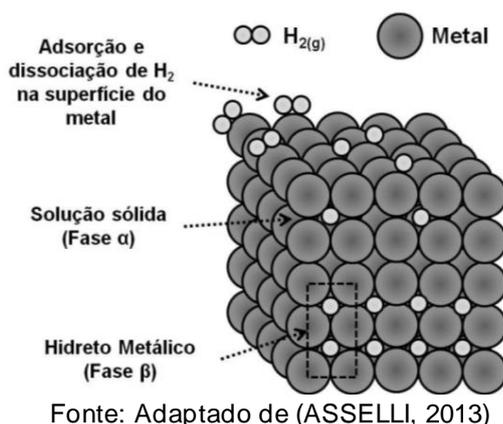
Os compostos a base de Mg, tais como MgH_2 e Mg_2FeH_6 , destacam-se devido às suas capacidades gravimétrica e volumétrica. Os hidretos MgH_2 e o Mg_2FeH_6 possuem uma capacidade teórica de armazenamento de 7,6% em massa de hidrogênio. Em termos volumétricos, o MgH_2 armazena teoricamente 107 kg/m³, isto é, sua capacidade de armazenamento é duas vezes maior do que em tanque de hidrogênio gasoso, ver Tabela 1 (ZÜTTEL, 2003).

Cabe destacar que um dos maiores desafios a serem superados para utilização desse tipo de armazenamento diz respeito às altas temperaturas de absorção (formação) e dessorção (decomposição) do hidrogênio (acima de 200 °C). Isso ocorre devido às altas estabilidades termodinâmicas desses hidretos, a exemplo do MgH_2 , que possui entalpia de formação (ΔH_f) de -78 kJ/mol (DORNHEIM *et al.*, 2007).

A formação dos hidretos ocorre por etapas, e o mecanismo de formação dos hidretos metálicos simples e complexos possuem naturezas distintas, sendo o primeiro formado pela adsorção física (fissorção) do hidrogênio gasoso na superfície do metal. Logo após, há uma dissociação na forma atômica e irradiação para os interstícios do metal, formando uma solução sólida (fase α). Ao ocorrer saturação da solução, formam-se os hidretos metálicos (fase β), ver Figura 2 (ASSELLI, 2013).

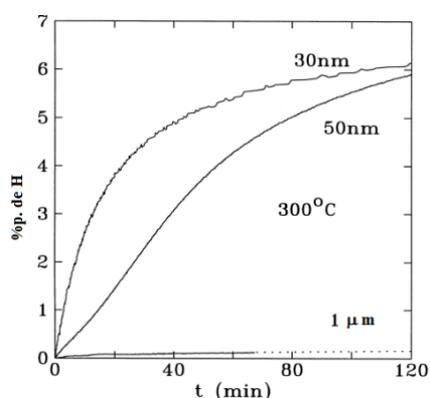
Os hidretos complexos ainda possuem a sua formação pouco compreendida, mas sabe-se que se trata de uma reação química e existe uma pequena formação de solução sólida. Tal formação ocorre porque o hidrogênio forma íons complexos que logo são estabilizados pela formação do composto, não exigindo a etapa de saturação para formação dos hidretos (ASSELLI, 2013). Devido a essa necessidade de adsorção do hidrogênio gasoso, o fenômeno de passivação ou oxidação do metal compromete a formação dos hidretos, ou seja, a formação, nucleação e crescimento destes depende do fluxo de hidrogênio que atravessa a camada passivadora (LIMA, 2010). Por isso, o manuseio do material na forma em “pó” requer uma atmosfera controlada, por ser altamente reativo com o oxigênio presente no ar.

Figura 2 – Etapas principais na formação de um hidreto metálico.



O surgimento dos hidretos em metais ocorre em locais preferenciais (maior concentração de energia), como a superfície externa do metal, contornos de grãos e defeitos cristalinos (lacunas e discordâncias). Ao aplicar processos que aumentem a concentração desses locais, principalmente discordâncias e contornos de grãos (refinamento de grãos), aumenta-se a cinética de formação/decomposição dos hidretos. Ver Figura 3 (LIU, Y.; PAN, 2013).

Figura 3 – Efeito do tamanho de grão na absorção de hidrogênio em função do tempo em pós de magnésio obtido por moagem.



Fonte: Adaptado de (ZALUSKA; ZALUSKI; STROM-OLSEN, 1999)

Outro fenômeno que, além de aumentar a cinética de formação/decomposição dos hidretos, melhora os efeitos negativos da oxidação é a adição de elementos catalisadores como o paládio, o níquel e o ferro em ligas de magnésio. Em alguns casos, agem também como refinador de grãos (ZALUSKA; ZALUSKI; STROM-OLSEN, 1999).

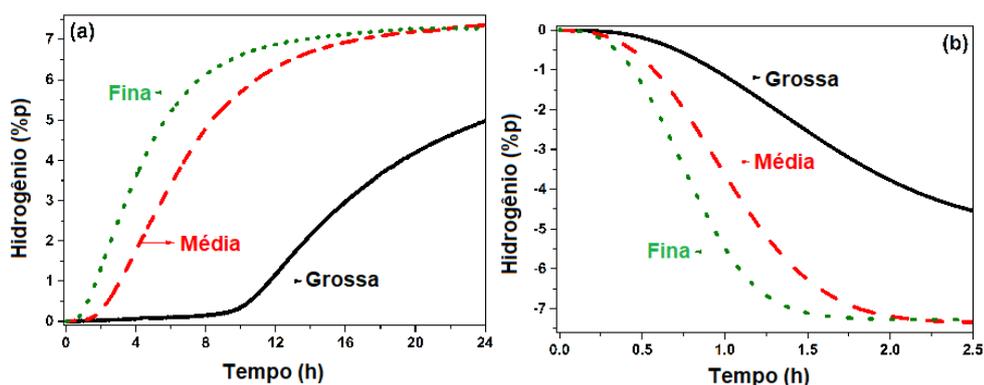
Outra forma de melhorar as propriedades de hidrogenação é através da modificação microestrutural por meio de conformação mecânica e processo conhecido como elaboração mecânica de ligas (Moagem de Alta Energia (*High Energy Ball Milling*) – HEBM). Atualmente, os processos de conformação mecânica mais estudados para a finalidade de armazenamento de hidrogênio são os SPD's, devido a sua capacidade de refinar grãos e introduzir defeitos na rede.

A influência do ECAP em ligas a base de Mg no armazenamento de hidrogênio teve as primeiras investigações realizadas por Skripnyuk *et al.* (2004). Uma liga ZK60 foi processada através de HEBM, ECAP e a combinação de ECAP e HEBM. O processamento do ECAP foi realizado através da rota A, com oito passagens entre

250 e 300°C e uma passagem adicional à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que as amostras processadas pelo ECAP possuíam uma cinética maior em relação às amostras fundidas e recozidas. Por sua vez, as ligas processadas por ECAP, HEBM e ECAP/HEBM absorveram hidrogênio aproximadamente na mesma taxa, mas sendo superior à taxa da liga recozida.

Outra alternativa ao processamento seria a produção de limalhas (ou cavacos) utilizando limas, sendo uma abordagem simples para obtenção de amostras de magnésio para o armazenamento de hidrogênio. Asseli, *et al.* (2016) usou três tipos de limas, denominadas bastarda, de segundo corte (bastardinha) e murça, obtendo limalhas de diferentes tamanhos, grossas, médias e finas, respectivamente. Demonstrou que a absorção e dessorção do hidrogênio são influenciadas pela geometria da ferramenta, pois as limalhas com relação “área/volume” maior facilitam sua captação e liberação, conforme ilustrado na Figura 4. Assim, as limalhas mais finas apresentaram melhor cinética em relação às mais grosseiras. Outra característica importante é sua resistência à oxidação mesmo exposta ao ar (ASSELLI; SANTOS; HUOT, 2016). Portanto, a relação “área/volume” tem uma forte influência nas propriedades de hidrogenação e quanto maior melhores serão os resultados.

Figura 4 – Curvas de cinéticas (a) absorção e (b) dessorção de limalhas grossas, média e finas de Mg puro fundido.



Fonte: Adaptada de (ASSELLI; SANTOS; HUOT, 2016)

Silva *et al.* (2019) realizou ensaio de hidrogenação na liga ZK60 adicionada 2.5% de mischmetal (55%Ce, 24%La, 15%, Nd, 4%Pr) como fundida, processada por laminação frio (LF) e a combinação com limagem. Concluiu, primeiramente, que a fase $Ce(Mg_{1-x}Zn_x)_{11}$ tem efeito catalítico durante a absorção/dessorção de hidrogênio. As

limalhas apresentaram excelente cinética de absorção e dessorção na primeira absorção (ativação). Após ativação as limalhas produzidas a partir da amostra CF mantiveram as melhores cinéticas de absorção e principalmente de dessorção, atribuído à quebra e pulverização dos compostos intermetálicos durante o processo de laminação.

No entanto, na literatura não foram encontrados estudos que mostrem o efeito dos parâmetros do processo de deformação nas propriedades de hidrogenação das limalhas. Neste estudo foi utilizado o ECAP e a combinação ECAP e limagem, buscando identificar a influência das características microestruturais e textura cristalográfica impostas pelo ECAP nas propriedades de absorção e dessorção das limalhas.

3.2 Deformação plástica severa

Os processos de deformação plástica severa (*Severe Plastic Deformation*, SPD) constituem técnicas nas quais são aplicadas grandes deformações com a finalidade de refinamento do grão, podendo atingir estruturas ultra-refinadas (AZUSHIMA *et al.*, 2008). Os métodos convencionais de conformação mecânica (laminação extrusão, por exemplo) são limitados na capacidade de aplicar deformações totais devido à redução nas dimensões da seção transversal do material e à baixa conformabilidade de algumas ligas metálicas em temperatura ambiente, por exemplo, ligas de magnésio. Também, as temperaturas relativamente baixas nas deformações impostas são insuficientes para introduzir estruturas ultrafina (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006).

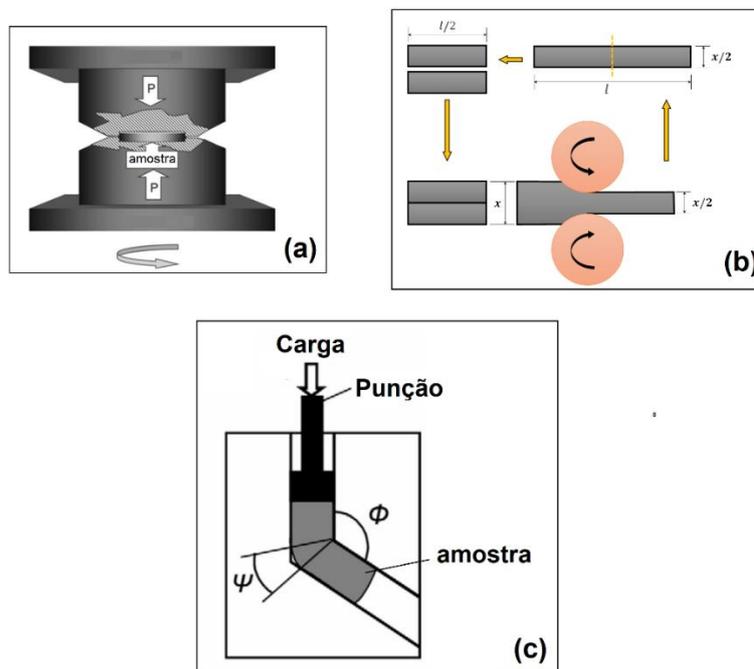
Nos processos SPD os grãos podem chegar à escala nanométrica, o que promove um aumento da resistência mecânica e a ocorrência de super-plasticidade. Para ser considerado SPD faz-se necessário atender a três critérios (VALIEV, R.Z.; ALEXANDROV, 2002):

- I. Obtenção de estruturas apresentando contornos de grão de alto ângulo (HAGB - *high angle boundaries*);
- II. Formação uniforme de estruturas no volume da peça;
- III. As peças, embora sujeitas à intensa deformação plástica, não devem apresentar danos mecânicos ou fissuras.

Os processos SPD mais comuns são (MA, 2011):

- a) Torção Sob Elevada Pressão (HPT - *High Pressure Torsion*): o HPT se trata de um disco localizado em uma matriz fechada onde é comprimido por uma pressão muito alta, e a tensão de torção plástica é obtida pela rotação de uma das partes da matriz, ver Figura 5a;
- b) União por Laminação Acumulativa (ARB - *Accumulative Roll-Bonding*): seu princípio consiste em laminar o material na forma de chapa até reduzir à metade da espessura e depois corta-se em duas metades que são empilhadas juntas. Suas interfaces são previamente tratadas com superfície para aumentar a resistência de união. As metades empilhadas são então laminadas novamente até a metade da espessura e seccionadas em duas metades novamente. O processo é repetido para que uma grande quantidade de deformação plástica possa ser acumulada na chapa, ver Figura 5b;
- c) Extrusão em Canais Iguais Angular (ECAP- *Equal Channel Angular Pressing*): atualmente, é umas das técnicas de processamento de SPD mais desenvolvida. Durante o ECAP, o material no formato de tarugo (seção quadrada ou circular) ou chapa é extrudado através de uma matriz contendo um canal restritivo que muda de direção em determinado ângulo (Figura 5c). Como as dimensões da seção transversal do material deformado permanecem inalteradas, o processo pode ser repetido para atingir deformações excepcionalmente altas.

Figura 5 – Desenhos esquemáticos mostrando os mais comuns processos SPD: (a) HPT, (b) ARB e (c) ECAP.



Fonte: (a) adaptada de (XU, C.; HORITA; LANGDON, 2008), (b) e (c) adaptado de (MA, 2011)

Nessa proposta de trabalho o SPD do tipo ECAP foi utilizado devido a simplicidade de manuseio e disponibilidade do ferramental necessário.

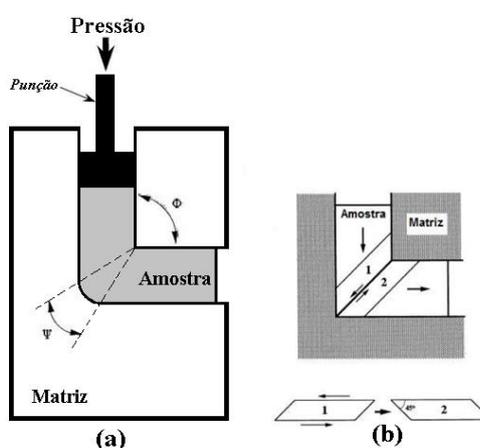
3.3 Extrusão Angular em Canais Iguais - ECAP

O processo ECAP consiste em um fluxo de metal operando em cisalhamento simples e caracterizado por vários parâmetros fundamentais, como a deformação imposta em cada passagem separada através da matriz, os sistemas deslizantes que operam durante a operação de pressão e os padrões de cisalhamento presentes dentro da pressão dos tarugos (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006). Esse processo foi inicialmente desenvolvido por Segal (1977), tendo como objetivo introduzir grandes deformações plásticas sem que houvesse mudança nas dimensões da amostra, podendo assim repetir o processo várias vezes (chamado de passe) e acumulando deformações.

O processo usa como ferramenta uma matriz que consiste em um bloco metálico contendo dois canais de seção transversal idênticos e interceptados. Essa interceptação é caracterizada pela formação do ângulo entre os canais (Φ) e uma curvatura externa definida pelo ângulo (Ψ), conforme ilustra a Figura 6. A amostra bem

lubrificada de mesma seção transversal é colocada em um dos canais e com um punção é pressionada no segundo canal, (Figura 6a). Sob essas condições, o material se move como um corpo rígido e a deformação é obtida idealmente por simples cisalhamento em um plano onde os canais se cruzam (Figura 6b). Quando o punção chega ao fim de curso, ele é recuado e o tarugo é uniformemente deformado, exceto por uma pequena zona na parte inferior da amostra e nas regiões finais (WERENSKIOLD, 2004).

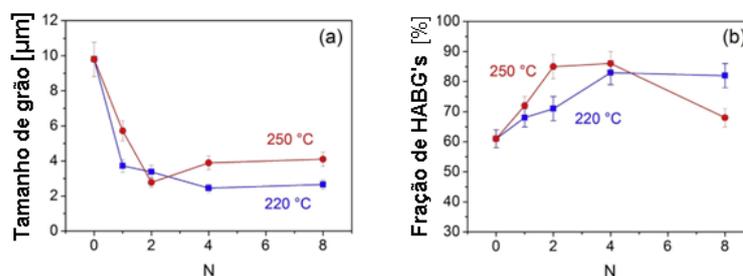
Figura 6 – (a) Desenho esquemático do processo de SPD por ECAP e (b) Plano de cisalhamento no cruzamento dos canais.



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

O ECAP é uma das técnicas de SPD mais efetivas, pois proporciona refinamento de grão, grandes densidades de discordâncias e produção de contornos de grãos de alto ângulo. No entanto, nas amostras processadas a quente, a exemplo do magnésio e suas ligas, há um limite para a ocorrência dos fenômenos citados anteriormente, conforme relatado por Krajnák *et al.* (2019) (KRAJŇÁK *et al.*, 2019), ao processar por ECAP uma liga de magnésio AX41 a 200 e 250°C. De acordo com os autores, o tamanho do grão sofre reduções até o quarto passe, mas nos passes adicionais verificou-se que não houve mudanças significativas. No entanto, a fração de HAGB foi afetada pela temperatura de processamento, conforme ilustrado na Figura 7.

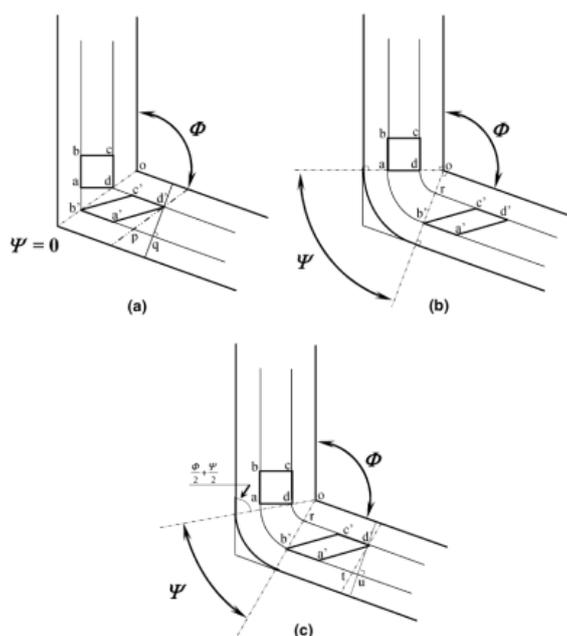
Figura 7 – A dependência de (a) o tamanho de grão e (b) a fração de HAGBs no número de passagens ECAP (N) a 220 e 250 °C.



Fonte: Adaptado de (KRAJŇÁK *et al.*, 2019)

No ECAP, a deformação é imposta na amostra em cada passagem (passe). A magnitude desta deformação pode ser estimada usando uma abordagem analítica com base nas várias configurações de matrizes (IWAHASHI *et al.*, 1996). Três condições são apresentadas na Figura 8: (i) a Figura 8a corresponde a uma situação em que $\Psi = 0^\circ$; (ii) a Figura 8b corresponde a uma segunda situação de limitação em que $\Psi = (\pi - \Phi)^\circ$ e (iii) a Figura 8c representa uma condição intermediária onde $0^\circ < \Psi < (\pi - \Phi)^\circ$. A deformação é estimada assumindo uma amostra totalmente lubrificada para que quaisquer efeitos do atrito possam ser negligenciados (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006).

Figura 8 – Princípio do ECAP, onde Φ é o ângulo de interseção dos dois canais e Ψ é o ângulo subtendido pelo arco de curvatura no ponto de interseção (a) $\Psi = 0$ (zero), (b) $\Psi = \pi - \Phi$, (c) um valor arbitrário de Ψ entre 0 (zero) e $\pi - \Phi$.



Fonte: (IWAHASHI *et al.*, 1996)

Por exemplo, na condição $\Psi=0^\circ$ o elemento quadrado no canal de entrada, ao passar pelo plano de cisalhamento teórico, sofrerá uma distorção para um paralelogramo, ou seja, o quadrado inicial sofre uma deformação por cisalhamento γ e é dada pela equação 1 (IWAHASHI *et al.*, 1996):

$$\gamma = 2 \cot (\Phi/2) \quad \text{Eq. 1}$$

Na condição de $\Psi = (\pi - \Phi)$, temos: $\gamma = \Psi$

$$\gamma = \Psi \quad \text{Eq. 2}$$

Para a situação intermediária obtemos:

$$\gamma = 2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

A deformação equivalente ε_{eq} vindo da deformação por cisalhamento baseado no critério de Von Mises pode ser descrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad \text{Eq. 4}$$

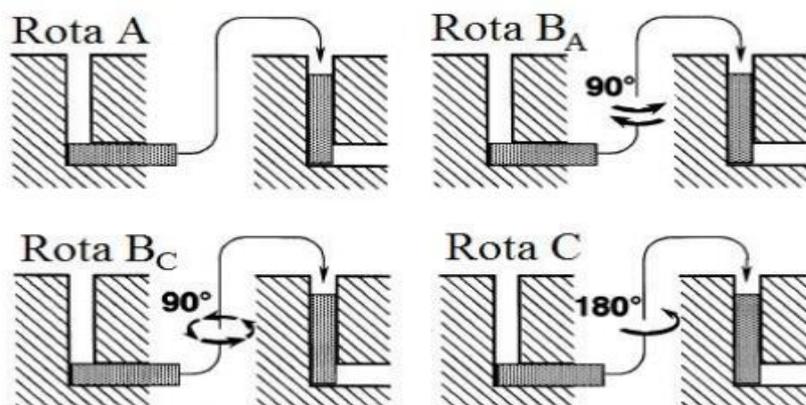
Como as amostras podem ser passadas N vezes por meio da matriz, haverá um acúmulo adicional da mesma quantidade de deformação. Então, a deformação ε_N após N passes pode ser descrita como:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad \text{Eq. 5}$$

Segal (1977) observou que repetindo o processo, mas girando a amostra entre passes consecutivos, haveria uma modificação dos planos e direções de cisalhamento e conseqüentemente da microestrutura. As diferentes formas de girar a amostra entre cada passe são conhecidas como rotas. Em função do processo, as rotas possíveis são A, B_A, B_C e C (Figura 9 e Figura 10). Na rota A o corpo de prova não sofre rotação em relação ao seu eixo longitudinal, na Rota B_A a amostra é girada em 90° no sentido horário ou anti-horário com a inversão do sentido de rotação, na rota B_C a amostra é girada de 90° entre os passes no sentido horário ou anti-horário

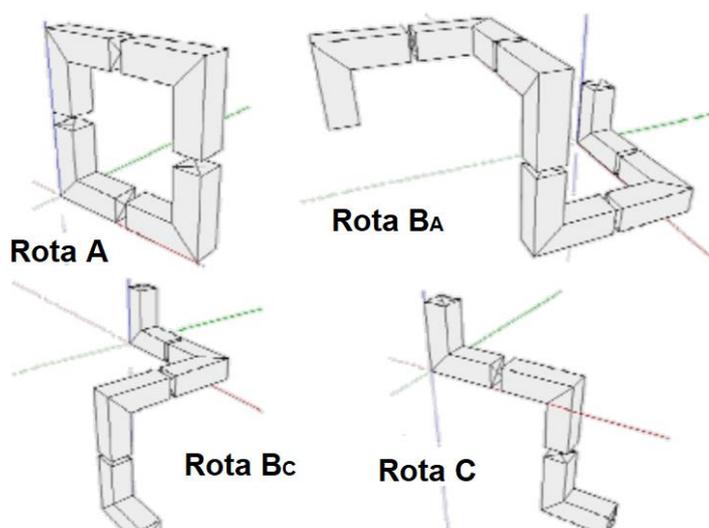
sem a inversão do sentido como ocorre na rota B_A e na rota C o material é girado em 180° (NAKASHIMA *et al.*, 2000).

Figura 9 – Rotas possíveis do material no processo ECAP



Fonte: (VALIEV, R.Z.; ALEXANDROV, 2002)

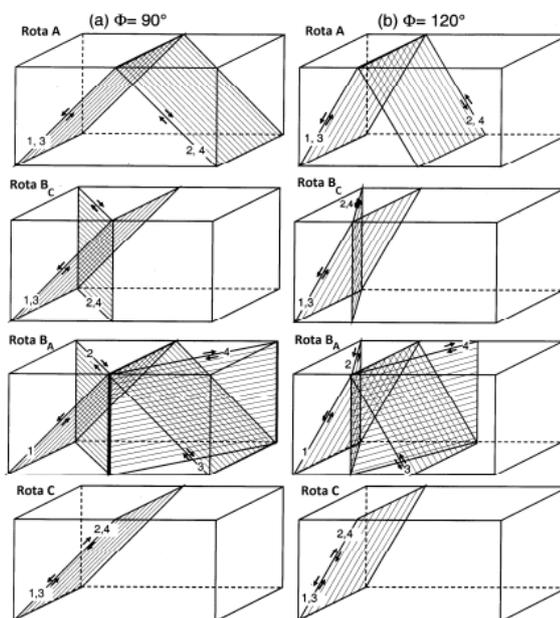
Figura 10 – Imagem virtual 3D de cada rota do processo ECAP mostrando o processo de forma contínua para 4 passes



Fonte: Adaptado de (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006)

A Figura 11 demonstra os planos de cisalhamento ativados durante cada rota em matrizes com ângulos entre canais de 90° e 120°. Os planos enumerados de 1 a 4 obedecem aos quatro primeiros passes sofridos pela amostra durante o processamento do ECAP.

Figura 11 – Planos de cisalhamento para casa rota aplicada no processo ECAP em matrizes de ângulo $\Phi = 90^\circ$ e 120° .



Fonte: Adaptado de (IWAHASHI *et al.*, 1996)

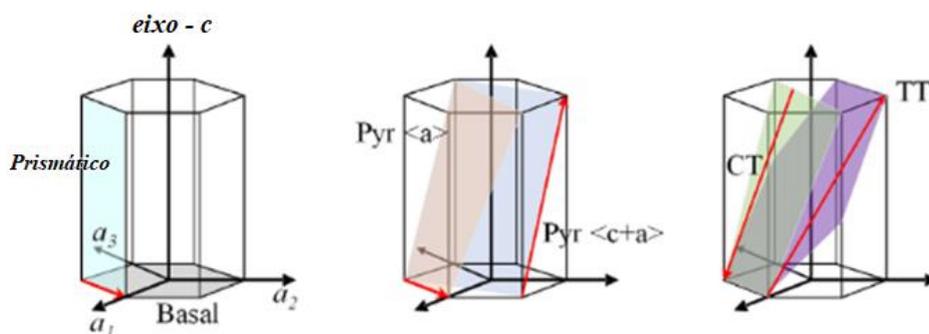
No Mg e suas ligas, sempre que conformado mecanicamente ocorrem mudanças na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na textura cristalográfica, e o ECAP não é uma exceção. Conforme mencionado, as diferentes rotas de processamento do ECAP aplicam diferentes percursos de deformação. Portanto, espera-se que diferentes características sejam impostas ao material final após cada rota. Contudo, Agnew *et al.* (2005) (AGNEW *et al.*, 2005) indicaram que diferentes rotas de processamento aplicariam somente pequenas mudanças na textura final e que esta seria afetada principalmente pela textura adquirida pelo passe final. Mas pesquisas recentes demonstram que diferentes rotas podem introduzir diferentes texturas.

Na literatura (SUWAS; MONDAL, 2019) existem relatos divergentes sobre a resistência mecânica, introdução de textura e mecanismos de deformação em Mg e suas ligas processadas por ECAP. As divergências entre os resultados podem ser explicadas pelos diferentes estados iniciais do material, disparidades entre elementos de ligas, presença de precipitados entre outros. Na presente pesquisa foi utilizado um mesmo estado inicial do material.

3.4 Mecanismo de deformação, recristalização de Mg e ligas processadas por ECAP para Armazenamento de Hidrogênio

O magnésio possui uma estrutura cristalina HCP (hexagonal compacta). Essas estruturas são caracterizadas por suportarem poucas deformações, principalmente em temperatura baixa, pois apresentam uma anisotropia intrínseca e assim contam com poucos sistemas de deslizamento (apenas 3), enquanto as estruturas CFC (Cúbica de Face Centrada) são 12 (CHO; KANG, 2013). Na Figura 12, demonstra-se uma célula unitária da estrutura HCP e os seus principais planos de deslizamento.

Figura 12 – Desenho esquemático com os principais sistemas de deslizamento e maclagem em estrutura HCP. Legenda das siglas ver Tabela 2.



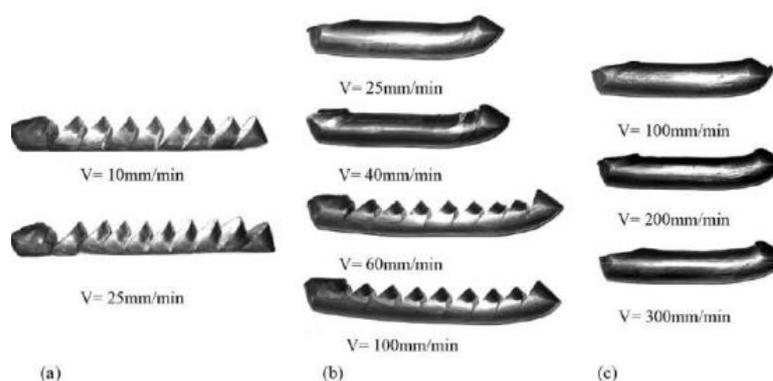
Fonte: Adaptado de (LIU, Q.; ROY; SILBERSCHMIDT, 2017)

Por possuir uma estrutura HCP, a deformação do Mg à temperatura ambiente é predominantemente restrita ao deslizamento do sistema basal $\{0002\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ e a maclagem em $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ (YOO, 1981). A ativação de outros planos de deslizamento depende de vários parâmetros, como a relação dos parâmetros de rede (c/a) e principalmente da temperatura de processamento. Assim, os sistemas de deslizamentos prismáticos, piramidais e outros de maclas são geralmente ativados em temperaturas mais altas. Então, as ativações de sistemas de deslizamento adicionais e/ou maclagem em temperatura ambiente (ou baixa) requer uma tensão de cisalhamento resolvida (CRSS) muito elevada. Por isso, os materiais HCP normalmente comportam-se de maneira frágil (baixa conformabilidade) na temperatura ambiente.

Por exemplo, Kang, *et al.* (2008), (KANG; WANG; PENG, 2008), submeteram amostras da liga de magnésio AZ31 ao ECAP, em que a temperatura

variava entre 150 e 250°C e a taxa de deformação de 0,01 a 0,25 s⁻¹(corresponde a 10 a 300 mm/min). Para isso usaram uma matriz de ângulo Φ de 90°, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Amostras de liga de magnésio AZ31 processadas por ECAP a (a) 150°C, (b) 200°C e (c) 250°C a uma taxa de deformação de 0,01 a 0,25s⁻¹.



Fonte: (KANG; WANG; PENG, 2008)

Pode-se verificar que tanto a temperatura quanto a taxa de deformação influenciam a ocorrência de fratura. Ao processar a 150 °C ocorre fratura em todas as taxas de deformação, mas em 200 °C acontece fratura somente em taxas de deformações mais elevadas. Contudo, ao elevar a temperatura para 250°C não houve fratura, independente da taxa de deformação. Os autores concluíram que medidas que elevam a temperatura de processamento ativam outros sistemas de deslizamento, conseguindo suportar as deformações aplicadas. Os sistemas normalmente ativados em ligas de magnésio são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais sistemas de deslizamentos em ligas de magnésio.

Modo de Deformação	$\{hkil\}\langle uvtw \rangle$
Basal $\langle a \rangle$	$\{0002\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Prismático $\langle a \rangle$	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Piramidal $\langle a \rangle$ – Pira $\langle a \rangle$	$\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$
Piramidal I $\langle c+a \rangle$ – Pira I $\langle c+a \rangle$	$\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$

Piramidal II $\langle c+a \rangle$ – Pira II $\langle c+a \rangle$ $\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$

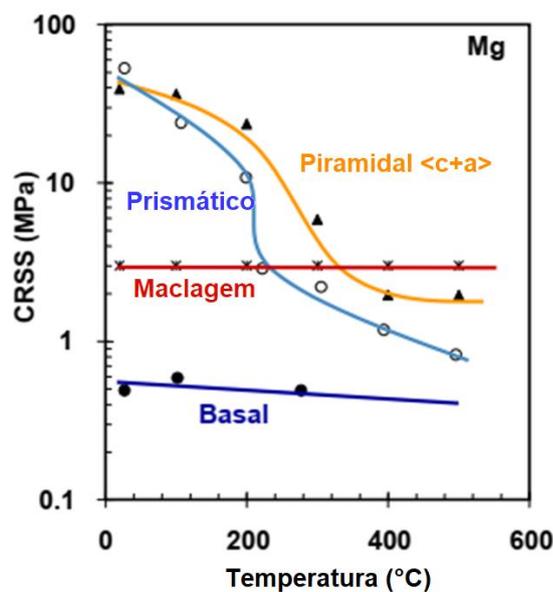
Maclas de tração – TT $(10\bar{1}2)[10\bar{1}1]$

Maclas de compressão – CT $(10\bar{1}1)[10\bar{1}2]$

Fonte: Adaptada de (CHAPUIS; DRIVER, 2011)

Na temperatura ambiente o sistema basal $\langle a \rangle$ é ativado, mas não acomoda totalmente a deformação, embora a maclagem ofereça uma reorientação da rede e ajuste adicional do grau de deformação. Em Mg e ligas, o CRSS dos sistemas de deslizamento geralmente varia com a temperatura, principalmente os sistemas não-basais. Estes sistemas são mais sensíveis às mudanças de temperaturas, diferentemente dos mecanismos de maclagem que não sofrem este tipo de influência. Com a ativação de sistemas não-basais em temperaturas elevadas foi possível melhorar a conformabilidade sem ocorrência de fraturas ou trincas. Barnett et al (2003) (BARNETT, 2003), realizaram uma compilação da literatura e desenvolveram um diagrama de CRSS em função da temperatura, demonstrado na Figura 14.

Figura 14 – Influência da temperatura de deformação na tensão de cisalhamento crítica resolvida (CRSS).



Fonte: Adaptado de (BARNETT, 2003)

A maclagem é um importante mecanismo de deformação em Mg e suas ligas. As relações de orientação entre a matriz e as maclas mais comuns, que ocorrem durante a evolução microestrutural das ligas de Mg, encontram-se resumidas na Tabela 3 (CHO; KANG, 2013).

Tabela 3. Relação de orientações entre as maclas e a matriz comumente encontrada em ligas de magnésio.

$\{khl\}$	Relação de Orientação	Tipo de Maclas
$\{10\bar{1}1\}$	$56^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$	Macla de compressão
$\{10\bar{1}2\}$	$86^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$	Macla de tração
$\{10\bar{1}3\}$	$64^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$	
$\{10\bar{1}1\} - \{10\bar{1}2\}$	$38^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$	Macla dupla

Fonte: (CHO e KANG, 2013)

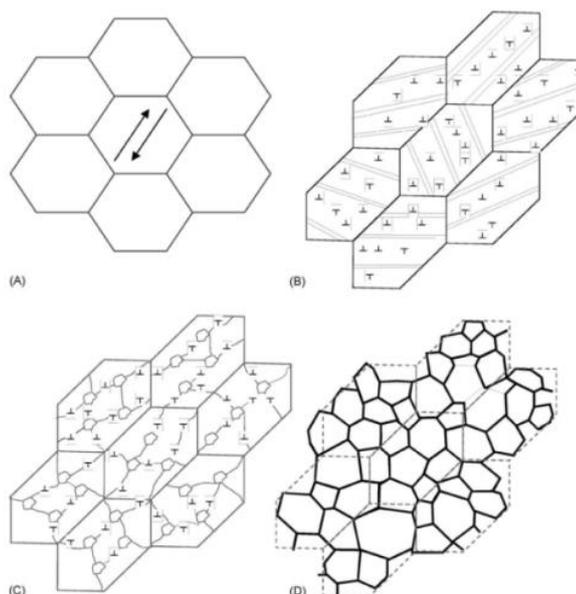
Ao conseguir a ativação de outros sistemas de deslizamento no Mg e suas ligas e não apenas nos planos basal e de macla (TT), pode-se aplicar grandes deformações plásticas, como as impostas pelo processo ECAP. Contudo, as temperaturas de deformação são estipuladas acima da temperatura necessária para a recristalização e crescimento de grão, sendo esse o motivo de não se conseguir reduções do tamanho de grão para a obtenção de grãos ultra refinados (UFG - Ultra-Fined Grain) (NEMOTO *et al.*, 2002). Krajnák *et al.*, relatam que no processamento por ECAP da liga AX41 a 220°C nas rotas A, Bc e C, o mecanismo predominante na deformação foi uma combinação de cisalhamento mecânico, maclagem e subsequente recuperação contínua, recristalização e crescimento de grão e de subgrão (KRAJNÁK, MINÁRIK, *et al.*, 2017).

A Figura 15 ilustra de forma esquemática a sequência de deformação e recristalização do Mg (AZ31) processado por ECAP e proposto por Su *et al.* (SU; LU; LAI, 2006). Na Figura 15B é possível observar os efeitos do cisalhamento, ou seja, a formação de bandas de deformação e o emaranhado de discordância dentro dos grãos, estando limitada ao grão original. A força motriz para a recuperação e recristalização vem do elevado acúmulo de defeitos. Por estar aquecida, a matriz

promove um recozimento na amostra, resultando na nucleação e crescimento de grãos livres de defeitos e tensão, possibilitando a continuidade do processo. Este é o motivo de não ser possível aplicar ECAP em Mg à temperatura ambiente, assim como a maioria dos experimentos por ECAP de múltiplos passes são realizados acima de 200°C.

A nucleação de novos grãos ocorre principalmente dentro das bandas de cisalhamento e nos contornos de grãos, como também por consequência do rearranjo das discordâncias, formando subgrãos e gradualmente levando à formação de novos contornos de grão, conforme ilustrado na Figura 15C. A taxa de recristalização ainda é incerta, mas pode-se presumir que ela seja relativamente alta, ocorrendo logo após a deformação e parcialmente atribuída à energia de falha de empilhamento do Mg, que promove fácil recuperação. Com o progresso do fenômeno, a estrutura da zona de deformação é completamente substituída por novos grãos equiaxiais no final de cada passe do ECAP, como ilustrado na Figura 15D.

Figura 15 – Mecanismo para o refinamento de grãos durante o ECAP de Mg: (A) microestrutura de grão grosseiros antes do ECAP; (B) logo após a deformação por cisalhamento; (C) após a deformação, recuperação contínua; (D) crescimento estático.



Fonte: (SU, LU, *et al.*, 2006)

Este processo é repetido para o próximo passe a partir da deformação de cisalhamento dos grãos equiaxiais do passe anterior. Embora seja difícil estimar a

taxa de crescimento de subgrão e grãos recristalizados, depois de passar pela zona de cisalhamento é certo que a temperatura de processamento e a duração que o corpo de prova gasta na matriz durante o processo tem um efeito sobre a eficácia do refinamento do grão. Baixas temperaturas de processamento e curto tempo de permanência na matriz podem ser mais eficazes no controle do crescimento excessivo de grãos para manter uma microestrutura geral mais fina, mas isso pode causar a fratura do material (SU; LU; LAI, 2006) .

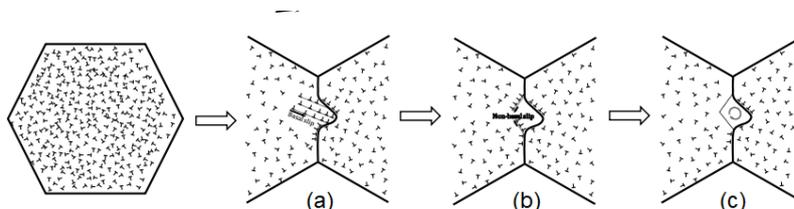
Portanto, o ECAP de Mg com o único objetivo de refinar grãos é um problema dinâmico. Isso também explica as disparidades relatadas sobre a eficácia do ECAP no refinamento de grãos e o tamanho mínimo de grão obtido por diferentes estudos sobre Mg, já que os parâmetros de processamento em cada investigação não são idênticos. Esta é mais uma razão pela qual há dificuldade em abordar a questão do mecanismo de refinamento de grãos para o ECAP, já que o foco dos esforços passados tem acontecido principalmente no aspecto mecanicista do problema, produzindo diferentes níveis de refinamento de grão, mesmo que uma rota de processamento mecânico similar seja empregado. Além disso, reconhece-se que fatores como interação de planos de cisalhamento, rotação de grãos e textura desempenham um papel importante no refinamento do grão após múltiplos passares. A variação dos planos de cisalhamento fornece considerações adicionais que podem aumentar o nível de refinamento do grão (SU; LU; LAI, 2006).

Na literatura foram relatados quatro mecanismos diferentes de recristalização dinâmica (DRX), que depende da temperatura, taxa de deformação e deformação aplicada (A. GALIYEV, R. KAIBYSHEV, 2001; FATEMI-VARZANEH; ZAREI-HANZAKI; BELADI, 2007). São eles:

- a) CDRX – Contínuo DRX é considerado um fenômeno de recuperação estendida, pois a rotação e a migração dos contornos de grãos de baixo ângulo ocorrem homogeneamente em toda a microestrutura.
- b) DDRX – Descontínuo DRX: corresponde ao rearranjo das discordâncias nas regiões de contorno de grão, e geralmente ocorre através do mecanismo de abaulamento. A Figura 16 mostra um desenho esquemático desse processo. Iniciando-se pela movimentação de discordâncias basais (Figura 16a), sendo ajudado pelo deslizamento não-basal próximo aos contornos para formar

contornos de baixo ângulo (LAGB's) (Figura 16b). Posteriormente, os LAGB's desenvolvem-se para HAGB's devido a absorção de discordâncias e rotação da rede (Figura 16c) (YU *et al.*, 2017).

Figura 16 – Desenho esquemático da descontínua recristalização dinâmica (DDRX).



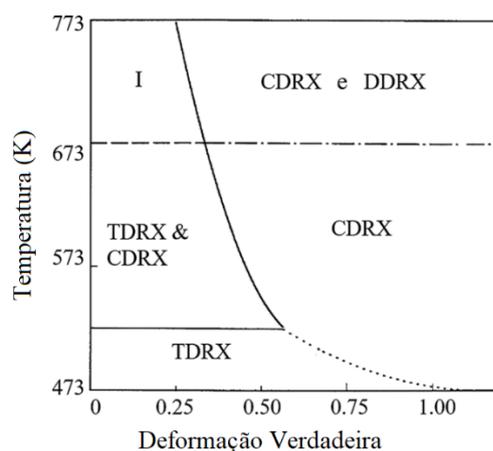
Fonte: Adaptado de (YU *et al.*, 2017).

O ciclo repetitivo de CDRX e/ou DDRX pode potencialmente desenvolver uma estrutura do tipo colar, ou seja, forma de pequenos grãos recristalizados nos contornos dos grãos preexistentes. (SITDIKOV, O.; KAIBYSHEV; SAKAI, 2003).

- c) TDRX – DRX de macla: essa nomenclatura deve-se ao seu mecanismo de nucleação. Ao ocorrer, a maclagem promove a fragmentação do grão e os contornos de macla se tornam barreiras ao movimento das discordâncias, acontecendo acúmulo até possuir energia suficiente para a recuperação e recristalização dinâmica. Dependendo da composição química das ligas de Mg, o TDRX pode ocorrer através de diferentes mecanismos em que CDRX ou DDRX começam dentro das maclas. Esse tipo de mecanismo foi mapeado em baixas temperaturas de deformações (<250°C) e alta deformação (parâmetros de Zener–Holloman acima de $7.9 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ – parâmetro Zener–Hollomon é a taxa de deformação compensada pela temperatura (tensão de fluência). (FATEMI-VARZANEH; ZAREI-HANZAKI; BELADI, 2007; SHENG; SHIVPURI, 2006; SITDIKOV, OLEG; KAIBYSHEV, 2001).
- d) LTDRX – DRX em baixa temperatura: foi dado esse nome devido à temperatura em que esse mecanismo age. A deformação, ao ocorrer em temperaturas mais baixas, por exemplo, 150 a 200°C, criará alta densidade de discordância na rede, garantindo a formação e crescimento dos núcleos de DRX. No entanto, o pequeno tamanho de grão reduz a ação de maclagem (SITDIKOV, OLEG; KAIBYSHEV, 2001). Como resultado da alta densidade de discordância nos contornos de grãos e energia de deformação armazenada levará ao LTDRX.

Esses mecanismos foram mapeados por Sitdikov *et al.* (2001) em um diagrama de temperatura *versus* deformação real, representado na Figura 17. Na região I está localizada a transformação das maclas em grãos recristalizados.

Figura 17 – Mecanismos ativos em Mg em função da temperatura de trabalho (473K (200°C) – 773K (500°C)) e a deformação aplicada.



Fonte: Adaptada de (SITDIKOV, OLEG; KAIBYSHEV, 2001).

Conforme relatado, o ECAP promove um bom refino de grão. Esse refino proporciona melhorias nas propriedades mecânicas, principalmente em relação a ductilidade (principal desvantagem do magnésio e suas ligas), chamada de superplasticidade. A Tabela 4 mostra a influência do refino de grão na ductilidade em uma liga AZ31 processada por ECAP em 3 diferentes temperaturas (280 °C, 250°C e 290 °C) e rota Bc, a uma taxa de deformação de 4 mm/s e 6 passes (KIM, W. J.; JEONG, 2005).

Tabela 4. Tamanho de Grão e propriedades mecânicas em amostras de AZ31 sem e processada por ECAP.

Nº de Passes	Temperatura (K)	Tamanho de Grão (µm)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Expoente de encruamento	Alongamento Total (%)
0	–	24	202	271	0.17	21
1	553	6.4	142	260	0.38	36
2	553	5.8	132	258	0.43	50
6	553	4.8	110	240	0.54	55

6	523	3.2	130	241	0.42	58
6	493	3.2	144	254	0.45	60

Fonte: Adaptada de (KIM, W. J.; JEONG, 2005).

O material consegue suportar maior deformação devido ao aumento do efeito de acomodação de tensões pelo movimento dos contornos de grão, causando o relaxamento delas (KIM, W. J.; JEONG, 2005). É bem aceito que o ECAP de passes múltiplos seja capaz de proporcionar um bom refino do grão em Mg e suas ligas, principalmente em materiais no estado fundido ou que inicialmente possuem grãos grosseiros.

No entanto, como explanado anteriormente, pode-se aplicar diferentes caminhos de deformação no ECAP (chamado de rotas). Essas rotas conseguem implantar diferentes características no material processado. Na Tabela 5 pode-se observar a influência das rotas nas propriedades de uma liga Mg-Zn-Ca processadas através das rotas A, Bc e C, todas com 4 passes. Observa-se, ainda, que a rota Bc obteve os melhores resultados para refinamento de grão (TONG *et al.*, 2010).

Tabela 5. Propriedades mecânicas e tamanho de grão em amostra processadas por extrusão convencional e ECAP nas rotas A, Bc e C.

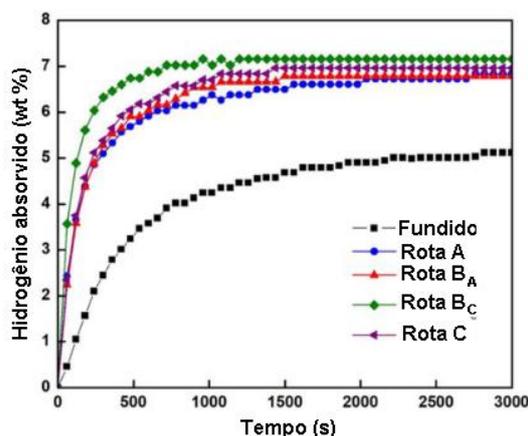
	Tamanho de grão (μm)	Fator de Schimdt	Escoamento (MPa)	Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
Extrudada	3.9	0.230	178	276	25.9
ECAP – A	1.0	0.234	246	332	15.5
ECAP – Bc	0.7	0.283	180	287	21.9
ECAP – C	0.8	0.363	131	228	12.6

Fonte: Adaptada de (TONG, ZHENG, et al., 2010)

De acordo com Langdon *et al.* (2000) (LANGDON *et al.*, 2000), a rota Bc é preferível em relação às demais para alcançar uma microestrutura homogênea e mais refinada em metais CFC e HC. Tal fato a torna muito interessante quando se visa a aplicação em materiais avançados para o armazenamento de hidrogênio. A Figura 18 mostra as curvas de cinética de absorção de hidrogênio para uma liga AZ31

processada nas rotas A, B_A, B_C e C, aplicados 8 passes. Demonstra que a rota B_C obteve a cinética mais rápida (menor inclinação) e atingindo a saturação em menor tempo, portanto, chegando em torno de 7% em peso (CHIU *et al.*, 2018).

Figura 18 – Curva de cinética de absorção de hidrogênio a 375 °C para liga AZ31 depois de processada por ECAP em direntes rotas aplicando 8 passes



Fonte: Adaptada de (CHIU *et al.*, 2018)

De acordo com o mecanismo ativo durante a deformação, pode-se inferir diferentes características às microestruturas do Mg e suas ligas. Assim, adquirindo propriedades variadas, umas podem ser mais benéficas do que outras ao processo de hidrogenação.

3.5 Textura Cristalográfica

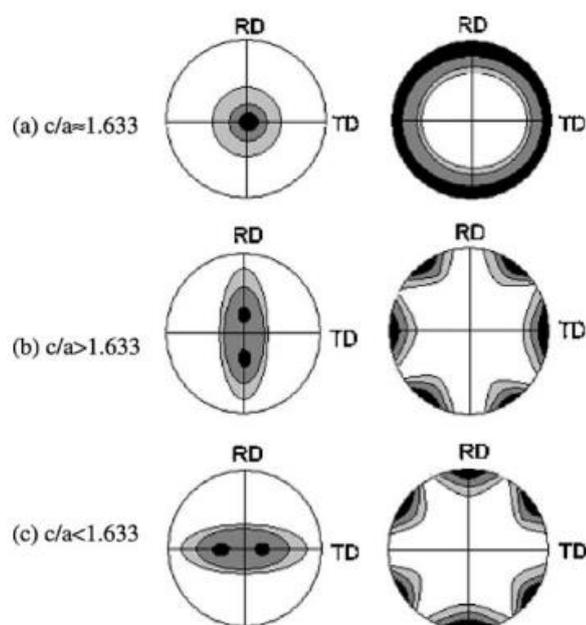
As orientações dos grãos raramente são distribuídas de forma aleatória. Em muitos deles há um padrão de orientação e uma tendência para a ocorrência de certas orientações em relação a um sistema de referência, o que pode ser causado pela solidificação ou por tratamentos termomecânicos (processos de conformação). Esta tendência de orientação dos grãos é conhecida como Textura Cristalográfica. Então, textura pode ser definida como uma condição na qual a distribuição de orientações não é aleatória (PADILHA; SICILIANO JUNIOR, 2005).

A textura cristalográfica pode ser representada na forma de figuras de polos diretas, que são projeções estereográficas bidimensionais, com uma orientação especificada em relação ao corpo de prova. Nela é mostrada a variação da densidade do polo (direção perpendicular ao plano), com orientação para um conjunto

selecionado de planos de cristal $\{hkil\}$. Uma das maneiras mais comuns de se obter a figura de polos direta é o método de reflexão de raios-X (RANDLE; ENGLER, 2000).

Com relação aos materiais que possuem estruturas cristalinas hexagonais, existe uma variedade de relações dos parâmetros de redes (c/a) e o mesmo é um fator importante na ativação dos sistemas de deslizamento. Com isso, haverá diferenças nas projeções estereográficas $\{hkil\}$. A Figura 19 apresenta figuras de polos, (0002) e $(10\bar{1}0)$, simuladas para as texturas de material laminado a frio com diferentes relações c/a (WANG, Y. N.; HUANG, 2003).

Figura 19 – Textura de laminação a frio simulada para metais com diferentes relações c/a : (a) c/a aproximadamente igual a 1.633, (b) $c/a > 1.633$ e (c) $c/a < 1.633$.



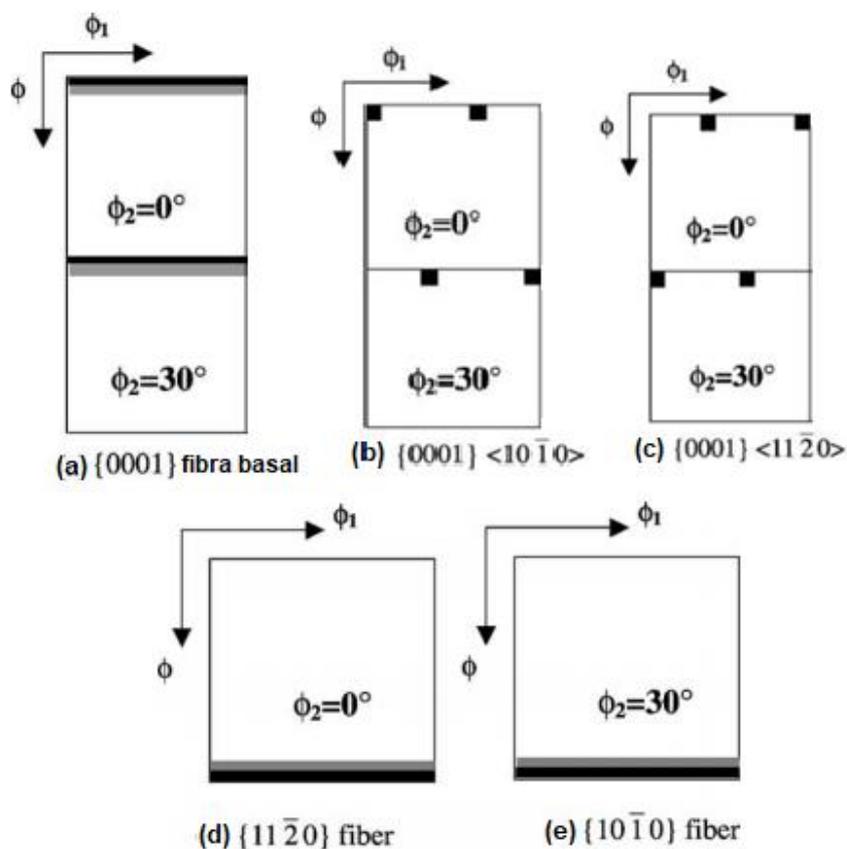
Fonte: (WANG, Y. N.; HUANG, 2003).

Outra forma de representar a textura cristalográfica é por meio da Função de Distribuição de Orientações Cristalinas (FODC ou ODF – *Orientation Distribution Function*), onde pode-se calcular a densidade de probabilidades de se encontrar determinadas orientações (ou componentes $\{hkil\}\langle uvw \rangle$) dos grãos de uma amostra em um espaço tridimensional. Esta densidade de probabilidade num material sem textura é igual a 1. Uma intensidade 2 em uma determinada orientação, por exemplo, diz que esta orientação é duas vezes mais provável de estar presente na amostra do que a aleatoriedade (RANDLE; ENGLER, 2000). Na ODF, a orientação de um grão é definida segundo ângulos, denominados ângulos de Euler, em que se descreve um

conjunto mínimo de rotações que podem trazer uma orientação em coincidência com outra. Existem algumas convenções e desenvolvimentos matemáticos para o cálculo da FDOC, sendo mais utilizados os métodos de séries desenvolvidos por Roe (1965) e Bunge (1982) (BUNGE, 1982). As convenções de Bunge diferem das de Roe na definição dos ângulos de Euler, já que Roe (1965) adota uma rotação (Ψ, θ e ϕ) e Bunge, (ϕ_1 , Φ e ϕ_2). Durante esse estudo foram utilizadas as convenções desenvolvidas por Bunge.

As ODFs são representações tridimensionais de difícil visualização e compreensão. Para facilitar a interpretação dos resultados, as ODF's são normalmente representadas em seções de ϕ_2 . Por exemplo, em materiais hexagonais as principais seções usadas são $\phi_2 = 0^\circ$ e 30° . Na Figura 20 pode-se observar a representação das principais texturas ideais em materiais hexagonais.

Figura 20 – Seção ϕ_2 de ODF representando as principais componentes encontradas em materiais hexagonais para uma simetria ortorrômbica.



Fonte: (WANG e HUANG, 2003)

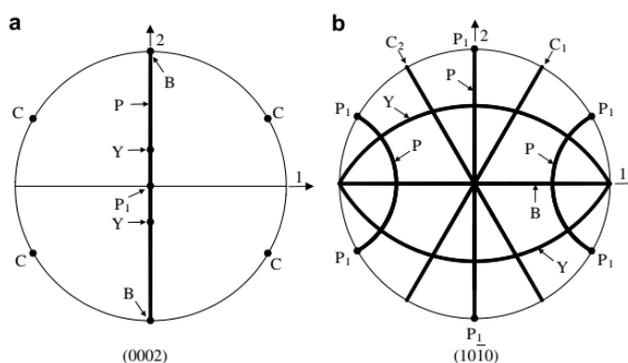
3.5.1 Textura Cristalográfica em Mg e suas Ligas Processadas por ECAP

No ECAP considera-se que a tensão aplicada durante a deformação seja de cisalhamento puro. Desta forma, Beausir *et al.* (2007) determinaram as orientações ideais de materiais HCP ao serem submetidos a tal tensão. Elas são nomeadas e definidas a seguir.

- A fibra B ($0^\circ, 90^\circ, 0$ a 60°): plano basal || plano de cisalhamento.
- A fibra P ($0^\circ, 0$ a $90^\circ, 30^\circ$): $\langle a \rangle$ || direção de cisalhamento. A orientação final desta fibra é chamada P₁.
- A fibra Y ($0^\circ, 30^\circ, 0$ a 60°): uma fibra "c", significando que o eixo da fibra é o eixo c da célula unitária, que é girado em direção ao plano de cisalhamento em 30° .
- A fibra C₁ ($60^\circ, 90^\circ, 0$ a 60°) e fibra C₂ ($120^\circ, 90^\circ, 0$ a 60°): também são fibras "c", onde o eixo c da célula unitária é girado primeiro 90° na direção de cisalhamento, então $\pm 30^\circ$ na direção do plano de cisalhamento.

As representações dessas fibras são mostradas no espaço de orientação e plotadas nas figuras de polo (0002) e $(10\bar{1}0)$ na Figura 21.

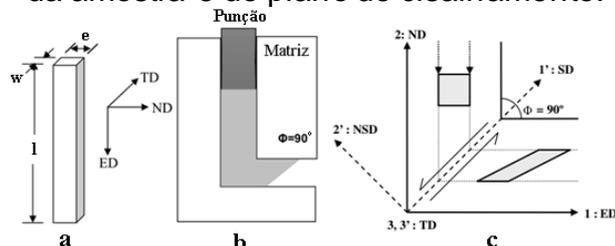
Figura 21 – Orientações ideais do magnésio deformado por cisalhamento simples mostrado esquematicamente nas figuras de polos dos planos (a) (0002) e (b) $(10\bar{1}0)$.



Fonte: (BEAUSIR; TÓTH; NEALE, 2007)

Para medir a textura é necessário um sistema de referência relacionado ao processo. Geralmente usa-se ED (direção de extrusão), TD (direção transversal a de extrusão) e ND (direção normal a de extrusão), conforme ilustrado na Figura 22.

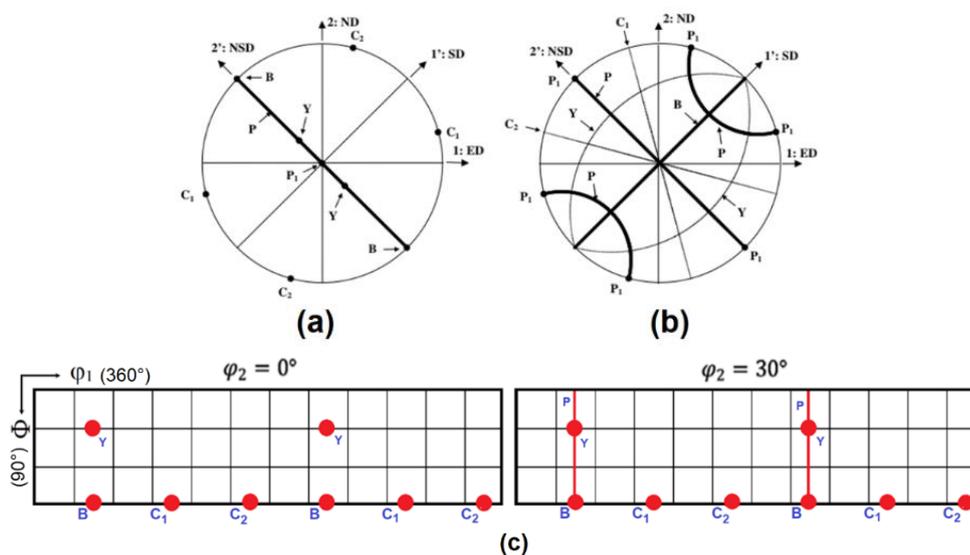
Figura 22 – Desenho esquemático dos eixos externos mais comumente usados na medida de textura em materiais processado por ECAP. (a) amostra de seção quadrada e eixos, (b) desenho bidimensional da matriz, (c) sistema de coordenadas da amostra e do plano de cisalhamento.



Fonte: Adaptada de (BEAUSIR *et al.*, 2008)

Então, as orientações apresentadas na Figura 21 foram giradas de acordo com a inclinação do plano de cisalhamento da matriz e isso está relacionado com o ângulo Φ . Por exemplo, no caso da matriz ter $\Phi = 90^\circ$, as orientações ideais são as mesmas mostradas, exceto que o sistema de referência é girado por 45° na direção de rotação positiva ao redor do eixo TD, como ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Localizações das orientações ideais em texturas de ECAP de magnésio sob cisalhamento simples rotacionado a 45° nas figuras de polos (a) (0002) e (b) $(10\bar{1}0)$ e (c) seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° da ODF. As principais fibras são identificadas com linhas grossas.



Fonte: Adaptada de (BEAUSIR *et al.*, 2008)

Portanto, as posições ideais para cisalhamento simples em materiais que possuem estrutura hexagonal compacta (HCP) que foram processadas por ECAP na rota Bc em uma matriz de $\Phi = 90^\circ$ são mostradas na Tabela 6.

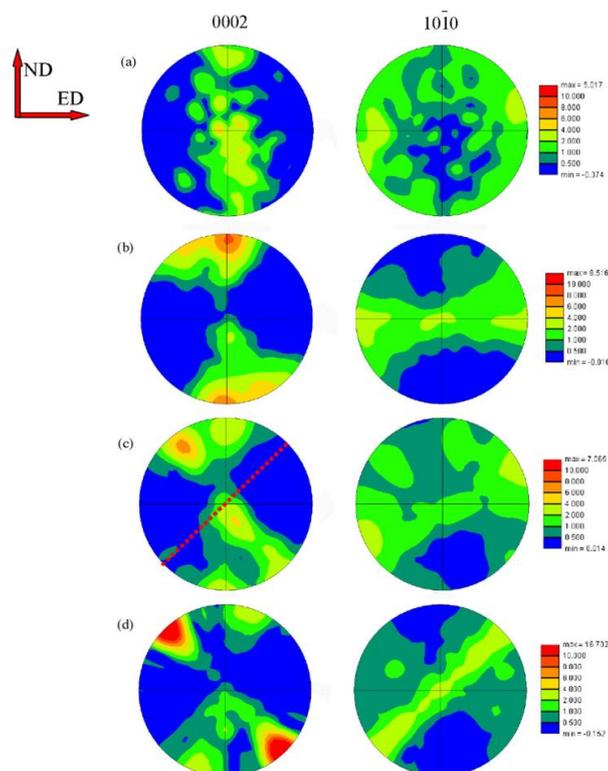
Tabela 6. Orientações ideais para materiais hexagonais compactos durante ECAP em matriz de $\Phi = 90^\circ$

Fibra	ϕ_1 (°)	Φ (°)	ϕ_2 (°)	$\{hkil\}\langle uvtw \rangle$
B	45	90	0 – 60	$\{11\bar{2}0\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$
P	45	0 – 90	30	$\{hkil\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$
Y	45	30	0 – 60	$\{11\bar{2}6\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$
C ₁	105	90	0 – 60	$(11\bar{2}0)[1\bar{1}02]$
C ₂	165	90	0 – 60	$(11\bar{2}0)[\bar{1}102]$

Fonte: (BEAUSIR *et al.*, 2008)

Tong *et al.* (2010), ao processarem uma amostra da liga Mg-Zn-Ca por ECAP e aplicar 4 passes nas rotas A, Bc e C obtiveram uma textura típica de cisalhamento simples em magnésio com o plano de cisalhamento rotacionado a 45° em relação a TD.

Figura 24 – Figuras de polos da liga Mg–Zn–Ca: (a) como extrudada, ECAP para 4 passes usando a (b) rota A, (c) rota Bc, e (d) rota C



Fonte: (TONG *et al.*, 2010)

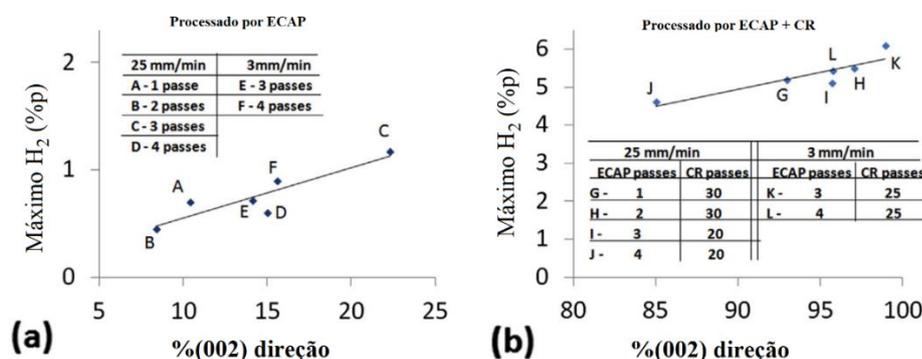
A modificação da textura durante o ECAP tem uma grande influência na resistência das ligas de Mg, pois os metais do HCP têm um número limitado de sistemas de deslizamento. Como o deslizamento é mais propenso a ocorrer em planos basais a temperatura ambiente, a rotação da alta fração dos planos basais para as direções favoráveis ao escorregamento durante o ECAP diminui consideravelmente a tensão de escoamento. A resistência das ligas de magnésio pode aumentar com a diminuição do tamanho dos grãos e a textura permanece constante, embora o histórico de deformação do ECAP possa ser diferente (KRAJNÁK, MINÁRIK, *et al.*, 2017).

3.5.2 Influência da textura no armazenamento de hidrogênio

Em ligas a base de magnésio a textura basal (0002) se mostrou a mais interessante para a aplicação em armazenamento de hidrogênio. Também mostrou ser capaz de elevar a capacidade de armazenamento e melhorar as cinéticas de absorção e dessorção, principalmente na primeira fase de hidrogenação, chamada de ativação, reduzindo assim o tempo de transformação Mg em MgH₂ (JORGE *et al.*, 2014; LEIVA, D. *et al.*, 2009).

Por exemplo, a Figura 25 mostra a evolução da capacidade máxima de armazenamento em função da fração do plano basal (0002) do Mg comercial puro processado somente por ECAP, e a combinação ECAP e laminação a frio (LF) (JORGE *et al.*, 2014). Pode-se verificar que quanto maior a presença do plano basal paralelo à superfície melhor sua capacidade de absorção.

Figura 25 – Gráficos da capacidade máxima em função da quantidade de textura basal: (a) o teor máximo de H para amostras de ECAP, (b) o teor máximo de H para amostras de ECAP e CR.



Fonte: Adaptada de (JORGE *et al.*, 2014)

Ao revisarem a utilização de processos de deformação plástica severa, Huot *et al.* (2012) (HUOT; SKRYABINA; FRUCHART, 2012) relataram que ECAP e CR conseguem melhorar as propriedades de hidrogenação de Mg e suas ligas. O desempenho da absorção de hidrogênio foi relacionado de acordo com a rota de processamento, tamanho de grão e tipo de textura. Essa interferência positiva do tamanho de grão pequeno e textura, principalmente basal (0001), nas propriedades de absorção de hidrogênio foi relatado por Botta *et al.* (2013).

O ECAP consegue modificar a textura cristalográfica ao longo dos passes, mas não para texturas basais, (Figura 24). Entretanto, Suwas *et al.* (2007) mostraram que a textura formada durante o ECAP na rota Bc seria adequada para processos de deformação plástica adicionais. Por exemplo, a laminação a frio conseguindo deformações de até 80%. Ou seja, uma textura mais afastada da fibra basal é a mais adequada para obter grandes reduções em processos de deformação adicionais. E como visto em vários trabalhos na literatura (GZYL; ROSOCHOWSKI; *et al.*, 2015; SUWAS; GOTTSTEIN; KUMAR, 2007), a textura gerada na laminação de magnésio e suas ligas é predominantemente a fibra basal.

Leiva *et al.* (2009), ao aplicarem combinação de três processos de deformação plástica severa, ECAP, laminação a frio (LF) e moagem de alta energia (HEBM) na liga AZ31, verificaram que a combinação de ECAP, LF e HEBM em ligas Mg resultou em uma microestrutura com textura controlada e refinamento de grãos com boa capacidade de absorção de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as técnicas e os procedimentos experimentais usados na tese. Os procedimentos experimentais foram planejados de acordo com os padrões reconhecidos internacionalmente a fim de obter resultados precisos, confiáveis e consistentes.

4.1 Materiais

O material usado nesse estudo consiste em magnésio comercial puro (Mg) e uma liga EZ33 (3%p Zn – 3%p mishmetal (TR – terras raras)). O mishmetal é uma composto que contém diferentes proporções de terras raras, como cério, lantânio, neodímio e praseodímio. Suas composições químicas estão disponíveis na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química do magnésio puro e da liga EZ33 medida com a técnica de fluorescência de raios-X.

	Composição (%p)									
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mischmetal				Mg
						La	Ce	Pr	Nd	
Mg puro	0.011	0.005	0.006	0.125	0.018	-	-	-	-	balanço
EZ33	-	3.602	-	-	-	0.873	1.45	0.407	1.044	balanço

Fonte: Elaborado pelo autor

A liga EZ33 comercial contém o Zr em sua composição, com o objetivo de refino do grão. No entanto, desenvolveu essa liga sem a presença de Zr, pois, na presença de Terras Raras (RE), Zn e Zr podem formar um rede de precipitados (MgZnREZr) que deteriora as propriedades mecânicas (WANG, Y. *et al.*, 2014).

Ambos os materiais foram fornecidos na condição fundido e doado por colegas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – SP. A liga EZ33 foi fornecida na forma de lingote de seção circular de diâmetro de 180 mm, fundida em um forno a vácuo

localizado no Laboratório de Fundição da Escola de Engenharia de São Carlos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP). Maiores detalhes sobre o processo de fundição ver SILVA, E. P. (2018).

4.2 Métodos

Aqui serão descritos os métodos utilizados para a caracterização dos materiais e dos ensaios propostos.

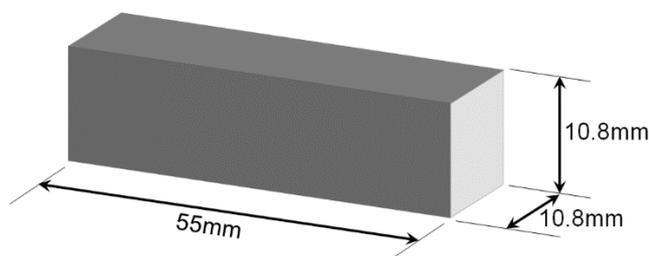
4.2.1 Extrusão por Canais Iguais – ECAP

O ECAP foi o processamento SPD usado nesse estudo devido sua simplicidade de operação e resultados comprovadamente promissores.

4.2.1.1 Confecção dos corpos de prova

A matriz de ECAP utilizada no processo contém um canal de seção transversal quadrada. Portanto, os corpos de provas possuem uma geometria prismática de seção quadrada de dimensões 55x10.8x10.8mm. Na Figura 26 pode-se observar uma ilustração esquemática.

Figura 26 – Desenho esquemático com a geometria e as dimensões do corpo de prova usado no ECAP



Fonte: Elaborado pelo autor

As usinagens dos corpos de prova foram realizadas na oficina mecânica do Curso de Engenharia Mecânica da UFPI.

4.2.1.2 Processamento

Inicialmente, vários fatores dificultaram o processamento, como falta de experiência do operador, lubrificante inadequado, quebra do punção e criação de rebarbas no corpo de prova (prendendo o punção dentro da matriz). No entanto, após algumas consultas a especialistas (UFSCar) e à literatura (MENDES FILHO *et al.*, 2011), os problemas foram sanados. O processamento do ECAP foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM), do

Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Ceará. Utilizou-se uma máquina de ensaios universal DL 2.000 EMIC (com força máxima de 100kN e velocidade do travessão (*ram speed*) de 0.001 até 100 mm/min).

Utilizou-se uma matriz bipartida de aço H13, com dois canais retangulares contendo ângulos entre eles $\Phi = 110^\circ$ e $\Psi = 80^\circ$ capaz de atingir uma deformação de 0.8 por passe, e um punção também de aço H13, ver Figura 27. O lubrificante usado para reduzir o atrito entre o corpo de prova e a parede do canal da matriz foi a base de MoS_2 , da marca Molykote.

A matriz foi aquecida por meio de um sistema constituído por 4 (quatro) resistências elétricas do tipo cartucho, inseridas em locais próximos ao canal de prensagem. O controle da temperatura foi mantido por um controlador digital em conjunto com o relé de estado sólido (SSD) e um termopar tipo k.

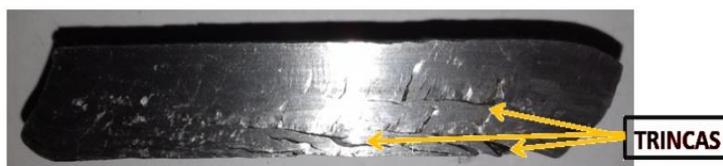
Figura 27 – À esquerda, a matriz e o punção montados e a direita pode-se observar a matriz desmontada.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para ter uma homogeneidade da temperatura ao longo de todo o corpo de prova durante o ensaio, eles foram mantidos dentro do canal da matriz por 10 minutos antes de cada passe na temperatura do processo. Houve algumas tentativas de processamento na temperatura ambiente, 150°C e 200°C , mas como era de se esperar ocorreram fraturas no primeiro passe, ver Figura 28.

Figura 28 – Corpo de prova apresentando fraturas ao ser processado a temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pelo autor

Em um primeiro momento o material foi processado usando a rota Bc, a uma temperatura constante de 300°C, com velocidade de prensagem de 5 mm/min e 1 a 8 passes. Verificou-se que não houve refino de grão como esperado. Por esse motivo, foram realizadas consultas à literatura e verificou-se que um dos melhores meios de refinar o grão seria que houvesse diminuição da temperatura e da velocidade de prensagem a cada passe realizado (DING, S. X. *et al.*, 2008; FOLEY *et al.*, 2011; KIM, W. J.; JEONG, 2005; KRAJŇÁK *et al.*, 2019; MOSTAED *et al.*, 2014)

No intuito de determinar a melhor relação de parâmetros do processo para o refinamento de grão, foram realizadas várias combinações de temperatura, velocidade de prensagem (taxa de deformação) e número de passes (Anexo I). Em várias condições, a amostra apresentou trincas nos primeiros passes e não foi possível obter refino de grão satisfatório. Assim, foram escolhidas condições que seguiram a seguinte lógica: variação do número de passes, variação da temperatura, variação da velocidade e variação da temperatura a cada passe (Tabela 8).

Tabela 8. Tabela resumando as condições escolhidas

CONDIÇÕES	Nº de Passes	Temperatura (°C)	Velocidade (mm/min)
Como fundido (CF)	-	-	-
A	1	300	5
	2	300	5
	3	300	5
	4	300	5
	8	300	5
M	1	300	5
	2	275	5

	3	250	5
	4	225	5
	1 a 4	300	60
	1 a 4	300	35
N	1 a 4	300	15
	1 a 4	300	5
	1 a 4	300	1
	1 a 4	300	5
O	1 a 4	275	5
	1 a 4	250	5
	1 a 4	225	5

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a caracterização posterior, as extremidades da amostra foram descartadas por conterem deformações irregulares, introduzindo, assim, características (microestrutural e textura cristalográfica) que não refletem o restante do corpo de prova (SILVA, F. R. F. *et al.*, 2009).

4.3 Análise Microestrutural

Para a preparação metalográfica foi efetuado o corte usando uma *cut-off*, lixamento mecânico (com lixas de granulometrias de 600 a 2500), polimento mecânico com alumina 1 μ m (até que inicie a revelação da microestrutura) e polimento eletrolítico (logo após limpar a amostra com algodão umedecido com ácido nítrico diluído em água destilada (5%)), e posterior ataque químico com o intuito de revelar a microestrutura. Os reagentes usados para o ataque químico e polimento eletrolítico são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Composição dos reagentes usados para o polimento eletrolítico e ataque químico.

TIPO	REAGENTE	OBS
Polimento Eletrolítico	40% de ácido fosfórico e 60% álcool etílico (10V, 2min e temperatura ambiente)	Cátodo de inox 304L
Ataque Químico	5g ácido pícrico, 5ml ácido acético, 1ml ácido nítrico e 100ml água destilada.	

Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises microestruturais foram realizadas utilizando microscópio ótico Carl Zeiss, modelo AxioCam ICc 5 com câmera digital acoplada e o software AxioVs40x64 V 4.9.1.0 para aquisição das imagens. Além do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) da marca PHILIPS modelo XL 30 e Quanta 450 FEG – FEI com microanálise EDX (raios-X por energia dispersiva) e Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) acoplados.

O tamanho do grão (d) foi realizado usando o método do intercepto linear, de acordo com a ASTM E 112 (2005), que usa a Eq. 6,

$$\bar{d} = \frac{n \times L}{N \times M} \quad \text{Eq. 6}$$

Na equação 6, n corresponde ao número de linhas usadas, L ao comprimento da linha (mm), N ao número de intersecções dos contornos de grão com as linhas e M à ampliação usada na micrografia. Na contagem do valor N , contornos triplíces equivalem a 1.5 e se o segmento apenas tangenciar um contorno de grão, conta-se 0.5.

4.4 Difração de Raios – X (DRX)

As análises dos padrões de difração (identificação de fases) e da macrotextura foram realizadas em um difratômetro de raios – X (marca PHILIPS – modelo X'PERT), localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), junto ao departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará. Foi utilizada radiação $K\alpha$ de cobalto ($\lambda_{CoK\alpha} = 1.789$ nm), com tensão de 40kV e corrente de 45mA. O *software* utilizado para aquisição dos dados foi o *X'pert Data Collector* da PHILIPS.

Foi realizado o refinamento Rietveld utilizando o *software* GSAS/EXPGUI (2012) afim de verificar as possíveis alterações dos parâmetros de rede da estrutura cristalina. Utilizou-se uma amostra padrão de LaB_6 para obtenção dos dados de referência para obter dos parâmetros instrumentais.

4.5 Textura cristalográfica

As texturas cristalográficas foram determinadas através de duas técnicas diferentes, por meio da medição direta das figuras de polos por difração

de raios-X e por medidas pontuais (microtextura) das orientações cristalográficas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

4.5.1 Textura – Difração de raios-X

Com o objetivo de analisar a macrotextura cristalográfica do material processado por ECAP, foi analisada a seção longitudinal a meia espessura contendo a direção de extrusão (plano ED-ND), (Figura 29b), de dimensões 10,8 x20 mm. O sistema de referência externo adotado para a medição pode ser visto na Figura 29a.

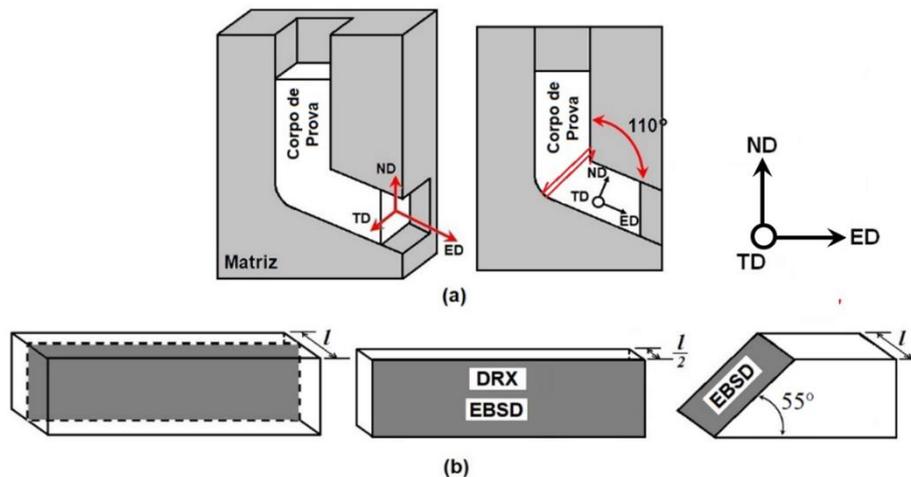
A preparação da superfície analisada foi a mesma realizada para análise da microestrutura. O processamento dos dados de textura e a construção das FDOC's foram feitos por meio do *toolbox (software) MTEX*.

Foram determinadas seis figuras de polos: uma no plano basal $\{0002\}$, duas nos planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ e $\{11\bar{2}0\}$; três nos planos piramidais $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, para todas as amostras. As figuras de polos foram medidas no plano ED-ND até uma de inclinação de 75°. As funções de distribuição de orientação (FDOC) foram calculadas utilizando o método de direto *zero range (threshold de 5°)*, com notação de Bunge sem aplicar quaisquer restrições na simetria da amostra (simetria triclinica).

4.5.2 Textura – EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhado)

Amostras retangulares foram preparadas segundo o roteiro da Análise Microestrutural (4.3), no entanto, sem a realização do ataque químico. Feito isso, as amostras foram submetidas à técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para análise da orientação individual dos grãos (microtextura). Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (PHILIPS – modelo XL 30 e FEG Quanta 450), equipado com sistema de EBSD acoplado. O *software* utilizado nas aquisições foi o *Channel 5* da Oxford e o processamento dos dados gerados foi realizado no *toolbox (software) MTEX*. Foram analisadas as seções longitudinal e a 55° com ND, ver Figura 29b.

Figura 29 – (a) Representação do sistema de referência externo para a medição e cálculos da textura cristalográfica mostrando os eixos ED (direção de extrusão), ND (direção normal a de extrusão) e TD (direção transversal a de extrusão), (b) desenho esquemático da região da meia espessura, onde é realizada a medição da macrotextura e microtextura.



Fonte: Elaborado pelo autor

A preparação de amostras para EBSD mostrou-se dificultosa, pois, devido à baixa densidade de Mg, os padrões de difração de Kikuchi têm intensidade muito baixa. Além disso, o magnésio sofre deformações durante o processo metalográfico, principalmente durante o lixamento e polimento. Podendo haver formação de maclas de deformação. Devido a isso, aplicar o polimento eletrolítico é crucial para obtenção de dados confiáveis. Portanto, uma boa e cuidadosa preparação de superficial é primordial.

Os dados do EBSD foram usados para medir características microestruturais como tamanho de grão, fração de contornos de grão de ângulo alto (HAGB) e baixo (LAGB). Os HAGB's foram definidos com desorientações superiores a 15° e os LAGB's (subgrãos) foram definidos com desorientações entre 2° e 15° .

Para examinar a deformação incorporada no material após processada por ECAP, a desorientação média de cada ponto com todos os pontos vizinhos foi calculada com a condição de que desorientações que excedessem algum valor de tolerância ($>5^\circ$) fossem excluídas do cálculo da média. Sendo conhecido como desorientação média do kernel (KAM – *Kernel Average of Misorientation*), neste cálculo a desorientação entre um grão no centro do núcleo e todos os pontos no perímetro do núcleo é medida. O valor da desorientação local atribuído ao ponto central é a média dessas desorientações.

Os mapas construídos usando esse método são úteis para visualizar a distribuição da desorientação local dentro de um grão (BISWAS; DHINWAL; SUWAS, 2010; WRIGHT; NOWELL; FIELD, 2011).

4.5.2.1 Densidade de discordâncias

Como a capacidade de armazenar hidrogênio está ligada à presença de defeitos cristalinos, estimou-se a densidade de discordâncias por meio do GND (Densidade de Discordância Necessária – *Geometric Necessary Dislocations*). O cálculo do GND utilizou o método desenvolvido por Pantleon (2008) (PANTLEON, W, 2008), implementado no *toolbox (software)* MTEX e utilizando os dados do EBSD (BACHMANN; HIELSCHER; SCHAEFEN, 2010).

4.6 Análise da Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio

As cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram obtidas em um aparato do tipo Sievert's, com volumes calibrados, localizado no Laboratório de Hidrogênio do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O instrumento foi usado a uma temperatura de 350°C, pressão de hidrogênio de 20 bar para absorção e a dessorção feita após evacuada a linha iniciando em 1 bar. A preparação das amostras foi realizada de duas maneiras:

- 1) finas lâminas com espessura ~0.1 mm: obtidas por lixamento até ~0.3mm e o restante do desbaste foi realizado por meio de polimento eletrolítico. Com o intuito de remover qualquer deformação proveniente do lixamento;
- 2) limalhas com espessuras de ~0.5µm: obtidas por meio de usinagem usando lima murça.

Foram retiradas amostras nas regiões longitudinal (plano ED-ND) e na seção a 55° a fim de determinar a influência da textura cristalográfica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelos ensaios descritos no capítulo 4, “Materiais e Métodos”, como também as discussões acerca dos dados obtidos.

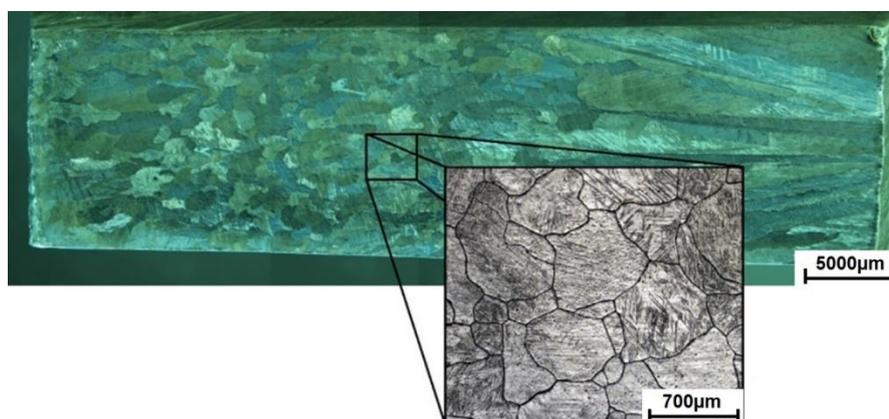
5.1 Análise Microestrutural

Serão descritos a análise microestrutural, por meio da microscopia ótica e MEV (microscopia eletrônica de varredura) do Mg comercialmente puro e da liga EZ33. A identificação das fases presente foi realizada através de difratograma de raios-X.

5.1.1 Mg e Liga EZ33 – Como Fundidas

O magnésio comercialmente puro (Mg) e a liga EZ33 foram recebidos na forma de lingote fundido em coquilha. Na Figura 30 demonstra-se a macro e micrografia do Mg como recebido.

Figura 30 – Micro e macrografia da amostra de magnésio puro no estado como fundido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

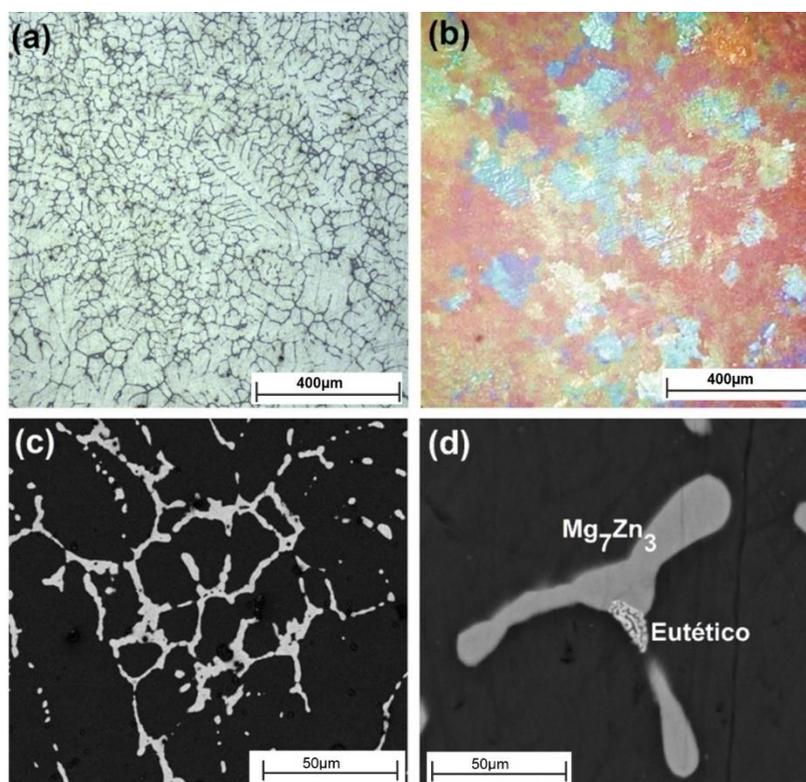
Verifica-se uma estrutura típica de metal no estado fundido (*as cast*), contendo regiões de grãos colunares e equiaxiais. Os tamanhos de grão variaram de 1600 a 150 μm , podendo ser observados a olho nu. O material é constituído apenas por uma única fase $\alpha\text{-Mg}$.

Ao observar a microestrutura da liga EZ33 (como fundida) (Figura 31), nota-se uma matriz de $\alpha\text{-Mg}$ e a presença de precipitados ($16\% \pm 1,2\%$). Em uma primeira análise, pode ser induzido a falsa impressão de que os precipitados estão localizados somente nos contornos de grãos, levando a uma afirmação

errônea de que os grãos são reduzidos (para um estado fundido). Contudo, ao verificar no microscópio ótico através do modo de luz polarizada, confere-se que os grãos são maiores ($800\mu\text{m}$) e formados por uma matriz e compostos intermetálicos.

Nas imagens obtidas por MEV modo BSE (Figura 31c) e microanálise por EDX verificou que a matriz é constituída por uma solução sólida (Mg – solvente e principalmente Zn - soluto) e compostos intermetálicos. Esses compostos estão localizados nos contornos de grãos e das dendritas, que ramificam para o interior dos grãos. Os intermetálicos referem-se a Mg_7Zn_3 e um eutético (Figura 31d) formado por Mg_7Zn_3 e fase – T, com fórmula $\text{RE}(\text{Mg},\text{Zn})_{12}$ (ROGAL *et al.*, 2019), (KOCUREK; ADAMIEC, 2013). Microestrutura semelhante foi encontrada por Silva (2019), *et al.* (SILVA, E. P. *et al.*, 2019), na liga ZK60 com 2,5%p de mischmetal.

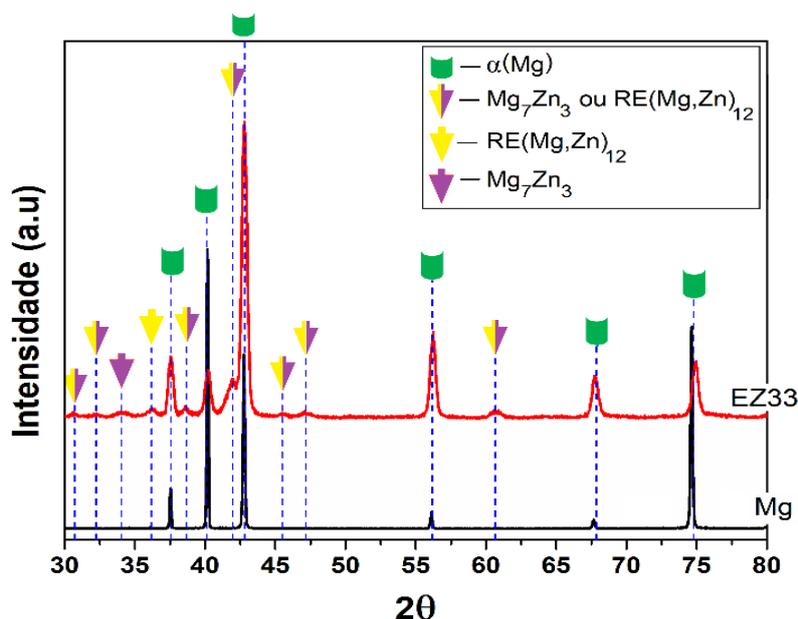
Figura 31 – Microestrutura da liga EZ33 (como fundida) (a) micrografia ótica amostra somente polida destacando os precipitados e podendo ser vistas as dendritas, (b) micrografia ótica em modo de luz polarizada mostrando os grãos com diferentes tonalidades de cores, (c) micrografia em MEV modo BSE (elétrons retroespalhados (“*backscattering electron*”) e (d) destacando uma estrutura eutética.



Fonte: Elaborado pelo autor

Como o EDX nos fornece uma microanálise, foram realizadas avaliações do perfil de difração (difratograma) de raios-X. Os difratogramas dos lingotes são demonstrados na Figura 32.

Figura 32 – Perfil de difração de raios-X de amostras de Mg e EZ33 ambas no estado fundido.



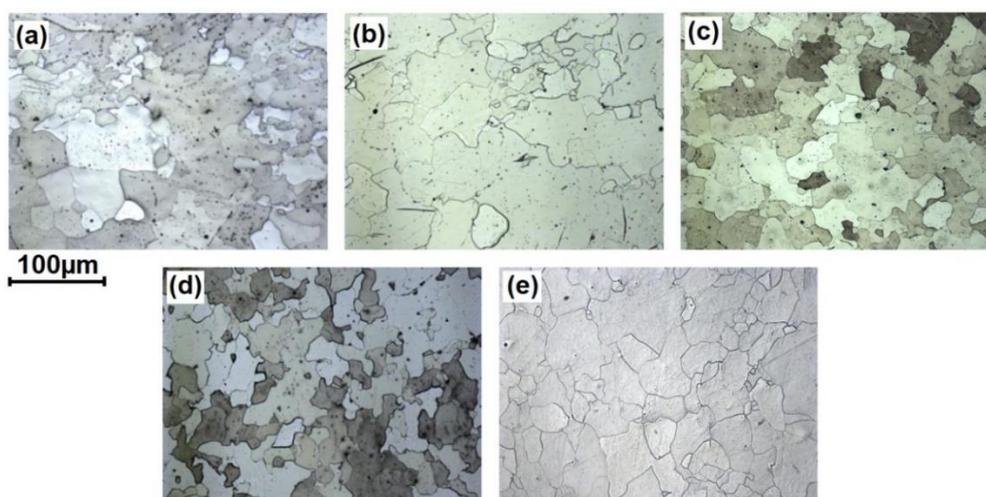
Fonte: Elaborado pelo autor

O difratograma do Mg (linha sólida preta) mostra que consiste em uma única fase (α -Mg), com os picos dos planos (002), (101) e (110) sendo os mais intensos e possuindo intensidades relativamente próximas, dando indícios de que a textura é randômica. Ao aplicar o refinamento Rietveld, os parâmetros de rede foram determinados em $a = 3.2089 \text{ \AA}$, $c = 5.2101 \text{ \AA}$ e uma relação $c/a_{\text{Mg}} = 1.6236$. O difratograma para a liga EZ33 (linha vermelha) mostrou uma matriz (α -Mg) e fases intermetálicas (Mg_7Zn_3 e fase T – $\text{RE}(\text{Mg},\text{Zn})_{12}$), (IMANDOUST *et al.*, 2016; ROGAL *et al.*, 2019; SILVA, E. P. *et al.*, 2019). A maioria dos picos de difração das fases intermetálicas se sobrepõe, portanto, a identificação exata a qual fase cada pico pertence torna-se difícil. O resultado do refinamento Rietveld da fase α -Mg sofreu uma pequena redução nos parâmetros ($a = 3.2049 \text{ \AA}$, $c = 5.1963 \text{ \AA}$ e $c/a_{\text{EZ33}} = 1.6213$) devido a alguns poucos elementos dissolvidos, mas foram mudanças pouco significativas.

5.1.2 Influência do número de passes, velocidade e temperatura na microestrutura

No primeiro momento foram processados corpos de prova de Mg de 1 a 8 passes a 300°C. Os resultados da evolução microestrutural podem ser observados na Figura 33.

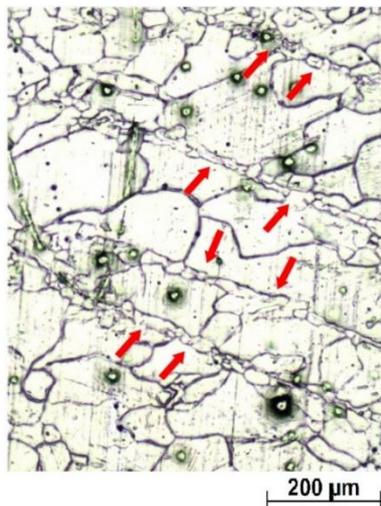
Figura 33 – Micrografias óticas das amostras processadas por ECAP mantendo constante a temperatura (300°C) e a velocidade de prensagem (5 mm/min) e variando o número de passes (a) 1 passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes, (d) 4 passes, (e) 8 passes.



Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar na micrografia de 1° passe (Figura 33a) que a distribuição dos grãos segue uma característica bimodal em seus tamanhos, em alguns pontos seguindo uma estrutura do tipo colar, ou seja, ocorrendo simultaneamente CDRX (recristalização dinâmica contínua) e DDRX (recristalização dinâmica descontínua) (SITDIKOV, OLEG; KAIBYSHEV, 2001). Como já é de conhecimento, o refino de grãos em ligas de magnésio processadas por ECAP se inicia pela nucleação de grãos nos contornos dos grãos pré-existentes e nas bandas de deformação (Figura 34) (A. GALIYEV, R. KAIBYSHEV, 2001; FIGUEIREDO; LANGDON, 2009; HUANG *et al.*, 2018; TAN; TAN, 2003).

Figura 34 – Grãos recristalizados (indicados pelas setas vermelhas) nas bandas de deformação da amostra de 1 passe.



Fonte: Elaborado pelo autor

No 2º passe (Figura 33b), essa característica praticamente se manteve, ou seja, os grãos grosseiros (~100 μm) são contornados por conjuntos de grãos de dimensões bem menores (~20 μm). Figueiredo e Langdon (2009) (FIGUEIREDO; LANGDON, 2009), relatam que para obter um refino completo e homogêneo da estrutura, o tamanho de grão médio (d) do material a ser processado por ECAP teria que ser menor ou igual a um tamanho crítico (d_c). Com isso, o tamanho de grão médio (d) produzido no 1º passe não é o exigido para formação de uma estrutura homogênea no 2º passe, ou seja, $d > d_c$.

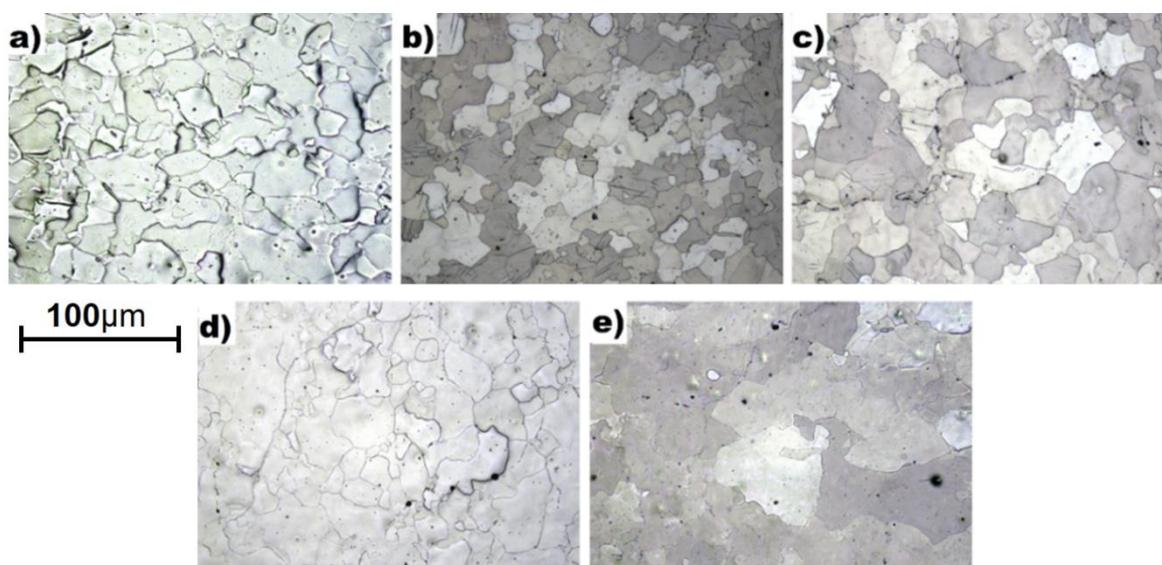
Portanto, durante a recristalização produziu-se novos grãos que ocuparam apenas uma parte do volume, deixando de consumir áreas mais internas dos grãos grosseiros. Nas microestruturas do material submetido a 4 passes, 29(± 11) μm , (Figura 33c,d) produziu-se grãos mais homogêneos, demonstrando que o tamanho de grão médio produzido no 3º passe (36(± 15) μm) é suficiente para que ocorra uma recristalização de forma homogênea ao longo de todo o volume, ou seja, 36(± 15) μm é menor ou igual ao tamanho crítico. Portanto, a partir do 4º passe, a 300°C, há a formação de novos grãos ao longo dos contornos de grãos e a completa substituição da estrutura anterior, sendo suficiente para obter uma microestrutura refinada e homogênea (XU, B. *et al.*, 2020), (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006).

Contudo, o refinamento tem um limite, pois a partir do 4º passe os grãos sofreram um crescimento. Tal fato ocorreu devido à alta temperatura que

o processamento do magnésio necessita, do tempo entre passes e do acúmulo de deformação (energia) dentro de sua estrutura. Com isso, houve tempo e energia necessária para que ocorresse o crescimento dos grãos. Assim, o número de passes foi limitado a 4 e, como será demonstrado adiante, a textura cristalográfica não sofreu alterações significativas após o 4º passe.

A influência da velocidade de prensagem na microestrutura é demonstrada na Figura 35.

Figura 35 – Micrografias óticas do Mg processado por ECAP a 300°C em (a) 60, (b) 35, (c) 15, (d) 5 e (e) 1 mm/min - velocidades de deslocamento do punção.



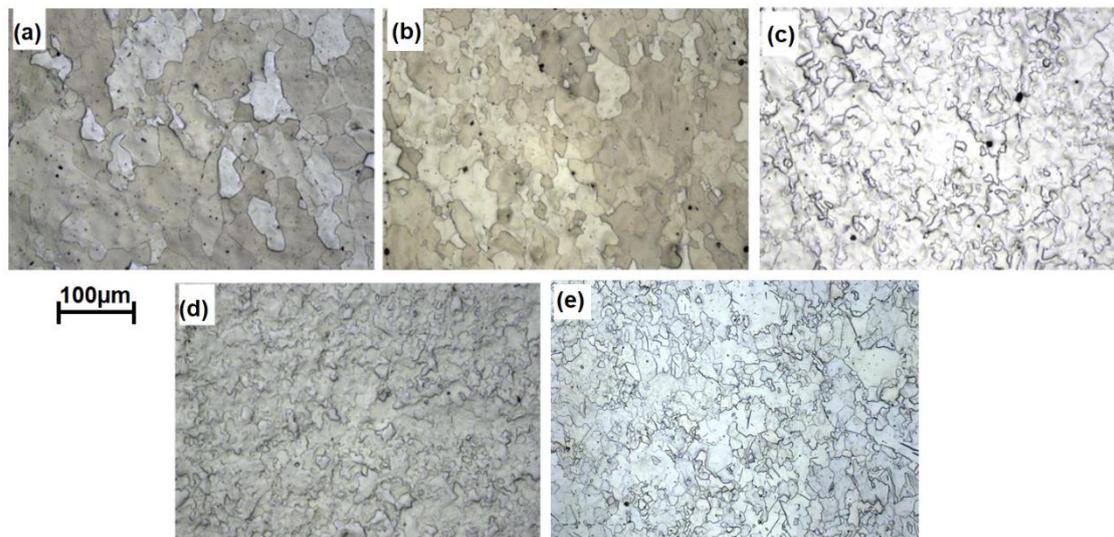
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a influência desse parâmetro, verificou-se que o aumento do tamanho de grão estava relacionado ao tempo de exposição que a amostra ficava a altas temperaturas. Por exemplo, ao processar em 300°C e com velocidade de 1 mm/min, a amostra permaneceu dentro da matriz por cerca de 1 hora, fornecendo energia e tempo suficiente para a ocorrência da recristalização e, principalmente, o crescimento dos grãos. Estudos anteriores (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006) com Al puro e Al – 1% Mg afirmaram que o refinamento de grão era livre da influência da velocidade de prensagem em ECAP, no entanto, cabe ressaltar que o processamento citado ocorreu em temperatura ambiente e não levou-se em consideração a influência da temperatura.

Na tentativa de aplicar essas velocidades de prensagem em temperaturas menores (275, 250 e 225°C), somente as velocidades de 5 e 1 mm/min proporcionaram amostras isentas de fraturas. Kang, *et al.* (KANG; WANG; PENG, 2008) realizaram ECAP em amostras de AZ31 extrudadas a 150, 200 e 250°C em diversas velocidades de prensagem (10 a 300 mm/min) e concluíram que para evitar a ocorrência de fraturas, o fluxo de deformação deveria ser uniforme ao longo do volume do material. Corroborando com a referência, ao aplicar velocidades de prensagem maiores (15, 30, 60 mm/min) em temperaturas menores, ocorreram fraturas. Portanto, não houve um fluxo de deformação uniforme ao longo do volume. Em velocidades menores (1 e 5 mm/min), ocorreram fraturas apenas em algumas amostras processadas a 225°C. Assim, a velocidade de 5mm/min foi escolhida como a padrão.

A Figura 36 apresenta as microestruturas das amostras processadas em diferentes temperaturas (300, 275, 250 e 225°C) e a condição M, cada uma submetida a 4 passes e velocidade prensagem de 5mm/min.

Figura 36 – Mg processado por ECAP a 5 mm/min em diferentes temperaturas. (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C e (e) condição M



Fonte: Elaborado pelo aturo.

Pode-se verificar que ao diminuir a temperatura de processamento, o tamanho de grão médio reduz significativamente (Figura 37). Conforme relatado em trabalhos anteriores, a temperatura é um importante parâmetro controlável no ECAP (senão o mais importante) para o refino de grão em ligas de magnésio (LI, S., 2008; VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006). Dentre outros fatores que

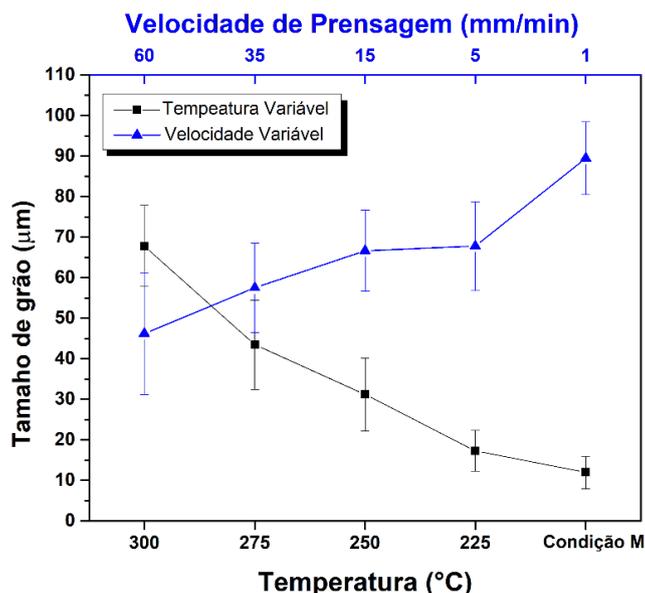
explicam o refino de grão, podemos destacar que o refinamento dos grãos ocorre devido à recristalização dinâmica e ao crescimento mais lento dos grãos (DUMITRU; HIGUERA-COBOS; CABRERA, 2014; XU, B. *et al.*, 2020). Grãos menores necessitam de menos energia de ativação para seu crescimento (MIAO *et al.*, 2010), assim, ao diminuir-se a temperatura ocorrerá a redução dessa energia.

Os mecanismos de deformação também interferem no processo de refinamento de grãos. Em temperaturas mais baixas, a maclagem se torna um influente mecanismo de deformação, e o interior das maclas torna-se local de nucleação de novos grãos durante a recristalização dinâmica. Sitdikov e Kaibyshev (2001) denominaram esse mecanismo de TDRX (Twin DRX) que ocorre em temperatura abaixo de 250°C. Kamado *et al.* (2000) observaram refino de grão e maclas de deformação, com o consequente efeito na taxa de recristalização dinâmica, após o processamento de ECAP nas ligas AZ31, AM30 e ZK31 na faixa de temperatura de 200–250°C.

Cepeda-Jiménez *et al.* (2015) demonstraram que em Mg puro (99,96%) os mecanismos de acomodação de deformações nos contornos de grão (“efeitos não Schmid”) sofrem uma transição de não-basal para basal, quando o tamanho de grão diminui de 36 µm (não-basal) para 19 µm (basal). No mesmo trabalho, verificou-se que em tamanhos de grão maiores (36 µm) os mecanismos de deformação por maclagem e piramidal $\langle c+a \rangle$ dominam e que em grãos menores, o mecanismo de maclagem diminui, prevalecendo basal e piramidal $\langle c+a \rangle$. Portanto, esse fato explica o refino de grão em temperaturas menores (abaixo de 250°C). TDRX ocorre nos primeiros passes, mas o avanço do refino de grão reduz o surgimento de maclas, aumenta a densidade de discordância nos contornos de grão e armazenamento de deformação, levando a recristalização em baixa temperatura (LDRX).

A estrutura inicial também deve ser levada em conta no refinamento de grão em ligas de magnésio, visto que o tamanho de grão inicial é um importante fator no controle e desenvolvimento do refinamento durante ECAP. Ou seja, uma estrutura inicial de grãos grosseiros pode dificultar o processo de refinamento devido à baixa densidade dos contornos de grãos (MOSTAED *et al.*, 2014), que são, inicialmente, o principal local de recristalização dinâmica.

Figura 37 – Tamanho de grão médio em amostras processadas por ECAP. A temperatura variável (linha preta) e a velocidade variável (linha azul).

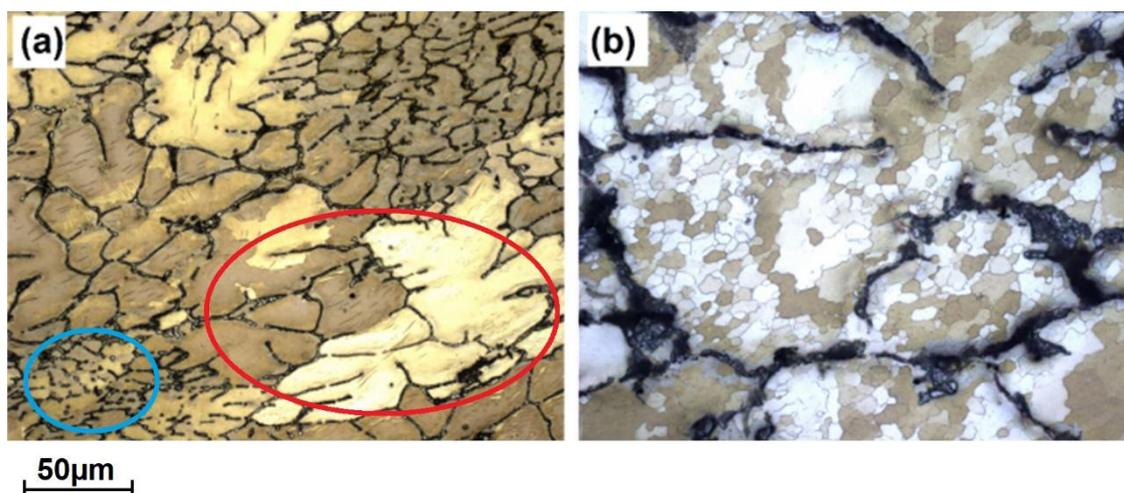


Fonte: Elaborado pelo aturo.

Na tentativa de obter parâmetros que resultassem no menor refino de grão possível, foram realizados processos em que se variava a temperatura e a velocidade de prensagem a cada passe (Anexo I). Constatou-se que o tamanho de grão diminuiu à medida que a temperatura do último passe fosse menor. Com isso a condição M foi a que obteve o melhor refino. Ao diminuir a temperatura a cada passe, foi possível processar amostras até 225°C sem qualquer fratura significativa. Esse método foi relatado na literatura (BISWAS; DHINWAL; SUWAS, 2010; FOLEY *et al.*, 2011; KIM, H. K.; KIM, 2004) para processamento de materiais difíceis de trabalhar a frio (materiais hexagonais). O método em questão confere um refinamento incremental a cada passe por recristalização dinâmica em temperaturas mais baixas (LTDRX) (IMANDOUST *et al.*, 2016; TAN; TAN, 2003) e um menor acúmulo de defeitos, conforme ilustrado na Figura 46 (BISWAS; DHINWAL; SUWAS, 2010). Portanto, com este método foi possível conseguir uma microestrutura uniforme e um maior envolvimento de mecanismos de deformações não basais (subcapítulo 5.2.1), suprimindo assim a ocorrência de fraturas.

A Figura 38 apresenta as micrografias obtidas por microscopia ótica da liga EZ33, processadas a 300°C variando o número de passes de 1 a 4.

Figura 38 – Micrografias de amostras de EZ33 processadas por ECAP a 300°C na rota Bc aplicando (a) 1 passe e (b) 4 passes.

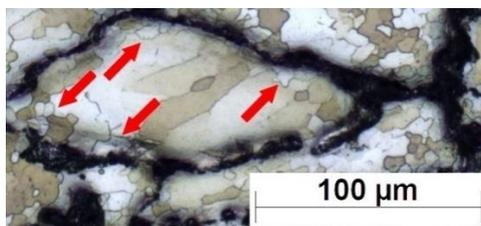


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38a apresenta a micrografia da liga EZ33 após 1 passe de ECAP, em que houve uma permanência da morfologia e quantidade dos precipitados em relação ao material como fundido (Figura 31). As redes de precipitados alongaram na direção do plano de cisalhamento e os grãos estão com uma distribuição bimodal do tamanho. Observa-se que nas regiões onde há uma maior concentração de precipitados (círculo azul), houve um refino de grão mais acentuado, quando comparado com as regiões com menores concentrações (círculo vermelho). Tal constatação sinaliza que os precipitados facilitaram a recristalização dinâmica e promoveram o efeito de refinamento de grãos devido à criação de zonas de alta concentração de deformação (discordâncias), principalmente ao redor dos precipitados, como concentradores de deformações, efeito chamado de PSN (*particle-stimulated nucleation*) (MOSTAED *et al.*, 2014; ROBSON; HENRY; DAVIS, 2009). Assim, difere do observado com o Mg, onde a recristalização concentrou-se nos contornos de grão pré-existent (ver Figura 33a) e nas bandas de deformação.

Ao aplicar 4 passes (Figura 38b), a microestrutura tornou-se mais homogênea, mesmo ainda sendo possível encontrar grãos com diferença de tamanho considerável. Os grãos maiores concentram-se no centro das regiões delimitadas pelos precipitados, enquanto os grãos menores, provenientes da recristalização dinâmica, estão presentes nos contornos dos precipitados (Figura 39, setas vermelhas), confirmando o efeito PSN no refino de grão.

Figura 39 – Imagem da amostra da liga EZ33 processada por ECAP, 4 passes, rota Bc, 300°C e 5 mm/min. As setas vermelhas apontam os grãos recristalizados na região ao redor dos precipitados.



Fonte: Elaborado por autor

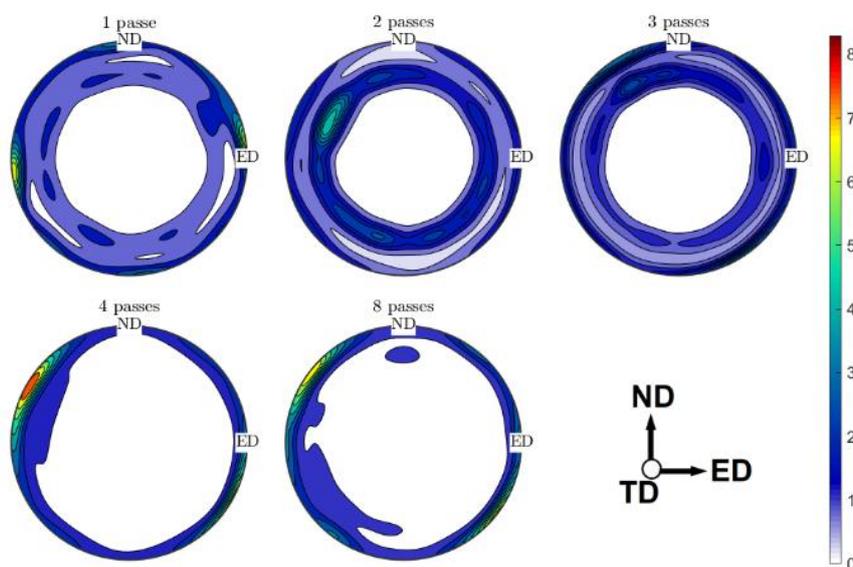
Ding *et al.* (2010), (DING, R. G.; CHUNG; CHIU, 2010), processaram amostras cilíndricas da liga EZ41 (4 wt% Zn, 0.7 wt% Zr e 1.4 wt% La+Ce) por ECAP a 320 °C e, rotacionando 120° entre passes, observaram que para obter uma microestrutura homogênea necessitavam mais de 5 passes.

5.2 Textura cristalográfica

Serão apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados para mensuração da textura cristalográfica e propriedades relacionadas no magnésio puro processado por ECAP. Influência do número de passes na textura

A Figura 40 apresenta as figuras de polos (0002) para as amostras de Mg processadas por ECAP a 300° em diferentes números de passes.

Figura 40 – Figuras de polo (0002) para amostras processadas por ECAP a 300°C, rota Bc em diferentes números de passes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar o alinhamento do polo basal (0002) com a direção normal ao plano de cisalhamento do processo de deformação, ou seja, o plano basal paralelo ao plano de cisalhamento, fibra Basal (B). No entanto, por meio das figuras de polos pode-se extrair informações semi-quantitativas acerca da textura do material, visto que a obtenção de dados a partir de certo número de figuras de polos, em geral, não é suficiente para descrever completamente a textura (RANDLE; ENGLER, 2000). Então, foram calculadas as ODF's das amostras que são apresentadas na Figura 41. As figuras de polos foram obtidas pela técnica de difração de raios-X. São apresentadas as seções φ_2 em 0° e 30° , que contêm os principais sistemas de deslizamento em estruturas HCP (hexagonal compactada) (BEAUSIR *et al.*, 2008; TÓTH *et al.*, 2004).

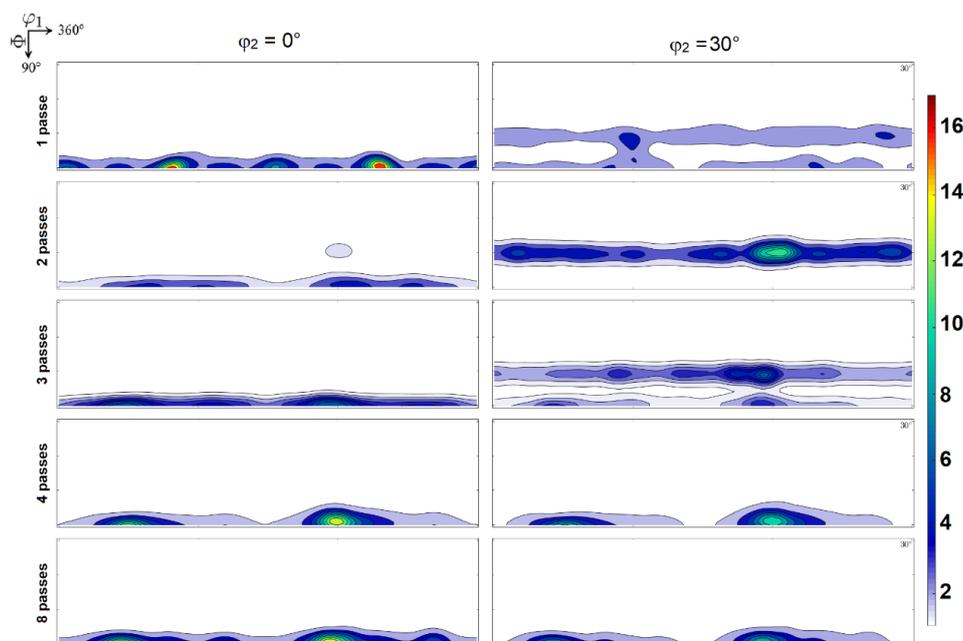
Para amostra de 1 passe na seção $\varphi_2 = 30^\circ$, há uma fraca fibra piramidal $\{10\bar{1}1\}$ de intensidade de 2.5 localizada em $\varphi_1 = 0 - 360^\circ$, $\Phi = \sim 60^\circ$, $\varphi_2=30^\circ$, correspondendo ao polo $\{10\bar{1}1\}||TD$ com componente mais intensa, localizada em $\varphi_1 = 115^\circ$, $\Phi = \sim 60^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$ e intensidade 5.7. No entanto, a orientação mais intensa situa-se na seção $\varphi_2=0^\circ$, nas posições $\varphi_1 = 98^\circ$ e 278° , $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$, com a intensidade máxima de 15. Na amostra de 2 passes, essa orientação sofreu rotação em φ_1 de -38° , passando para $\varphi_1=70^\circ$ e 250° , $\Phi=90^\circ$ e $\varphi_2=0^\circ$ (seção $\varphi_2=0^\circ$) e uma forte redução na intensidade 4.7. Na seção $\varphi_2=30^\circ$, a intensidade da fibra prismática $\{10\bar{1}1\}$ praticamente se manteve (2.7), mas a componente mais intensa mudou para $\varphi_1=245^\circ$, $\Phi=60^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$ e intensidade de 8.8.

A textura do 3º passe sofreu uma nova mudança nas orientações mais intensas, passando para as posições $\varphi_1=35^\circ$ e 215° , $\Phi=90^\circ$ e $\varphi_2=0^\circ$, ou seja, φ_1 rotacionou -35° (seção $\varphi_2=0^\circ$), agora com intensidade 8.8. Na seção $\varphi_2=30^\circ$, foi observada uma rotação de 32.5° em φ_1 na componente mais intensa da fibra piramidal $\{10\bar{1}1\}$, transferindo-se para posição $\varphi_1=212.5^\circ$, $\Phi=60^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$ e diminuindo a intensidade para 7.1.

Após 4 passes, a fibra piramidal $\{10\bar{1}1\}$ desapareceu completamente da seção $\varphi_2=30^\circ$, decompondo-se em duas novas orientações $\varphi_1=55^\circ$ e 235° , $\Phi=90^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$. Na seção $\varphi_2=0^\circ$, verifica-se rotação da orientação mais intensa

de 20° em φ_1 , orientação $\varphi_1 = 55^\circ$ e 235° , $\Phi = 90^\circ$ e $\varphi_2 = 0^\circ$, próxima a da amostra de 2 passes, mas com intensidade superior (13).

Figura 41 – Odf's nas seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° , mostrando o desenvolvimento da textura cristalográfica em Mg puro processado por ECAP a 300°C , 5 mm/min de 1 a 8 passes.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 10 apresenta, de forma resumida, os principais componentes de textura com as respectivas intensidades. Tais intensidades, observadas isoladamente nas ODF's, poderiam levar à conclusão de que houve diminuição na intensidade da textura. Entretanto, devido ao tamanho de grão muito grande presente nos primeiros passes, há uma amostragem estatística pequena que causa uma alta intensidade da função $f(g)$.

Tabela 10. Principais componentes de textura cristalográfica encontradas nas amostras processadas por ECAP a 300°C de 1 a 8 passes.

N° Passes	Componente Principal			Componente Secundária		
	$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	$(hkl)[uvw]$	$f(g)$	$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	$(hkl)[uvw]$	$f(g)$
1	98° e $278^\circ, 90^\circ, 0^\circ$	$(\bar{1}2\bar{1}0)[\bar{1}018]$	15	$115^\circ, 60^\circ, 30^\circ$	$(01\bar{1}1)[\bar{1}\bar{1}23]$	5.7
2	$245^\circ, 60^\circ, 30^\circ$	$(10\bar{1}1)[22\bar{1}3]$	8.8	70° e $250^\circ, 90^\circ, 0^\circ$	$(12\bar{1}0)[10\bar{1}3]$	4,7
3	35° e $215^\circ, 90^\circ, 0^\circ$	$(01\bar{1}1)[40\bar{4}3]$	8.8	$212.5^\circ, 60^\circ, 30^\circ$	$(01\bar{1}1)[\bar{4}31\bar{2}]$	7.1
4	55° e $235^\circ, 90^\circ, 0^\circ$	$(\bar{1}2\bar{1}0)[10\bar{1}2]$	13	55° e $235^\circ, 90^\circ, 30^\circ$	$(01\bar{1}0)[2\bar{1}\bar{1}3]$	9.8
8	55° e $235^\circ, 90^\circ, 0^\circ$	$(\bar{1}2\bar{1}0)[10\bar{1}2]$	9.9	55° e $235^\circ, 90^\circ, 30^\circ$	$(01\bar{1}0)[2\bar{1}\bar{1}3]$	7.1

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 10 descreve as componentes mais intensas nas seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° , mas a maneira usual para representar a textura de materiais HCP processados por ECAP é através das fibras B, P, Y, C₁ e C₂. As orientações ideais definidas por Beausir *et al* (2008), (BEAUSIR *et al.*, 2008), para uma matriz de $\Psi = 90^\circ$ são descritas na Tabela 11. Juntamente, estão as orientações dessas fibras encontradas durante a etapa experimental desta pesquisa. A diferença nas orientações se dá pela disparidade entre os ângulos de interseção dos canais, pois a matriz usada possui $\Psi = 110^\circ$. As fibras P e Y não foram encontradas nas medidas realizadas.

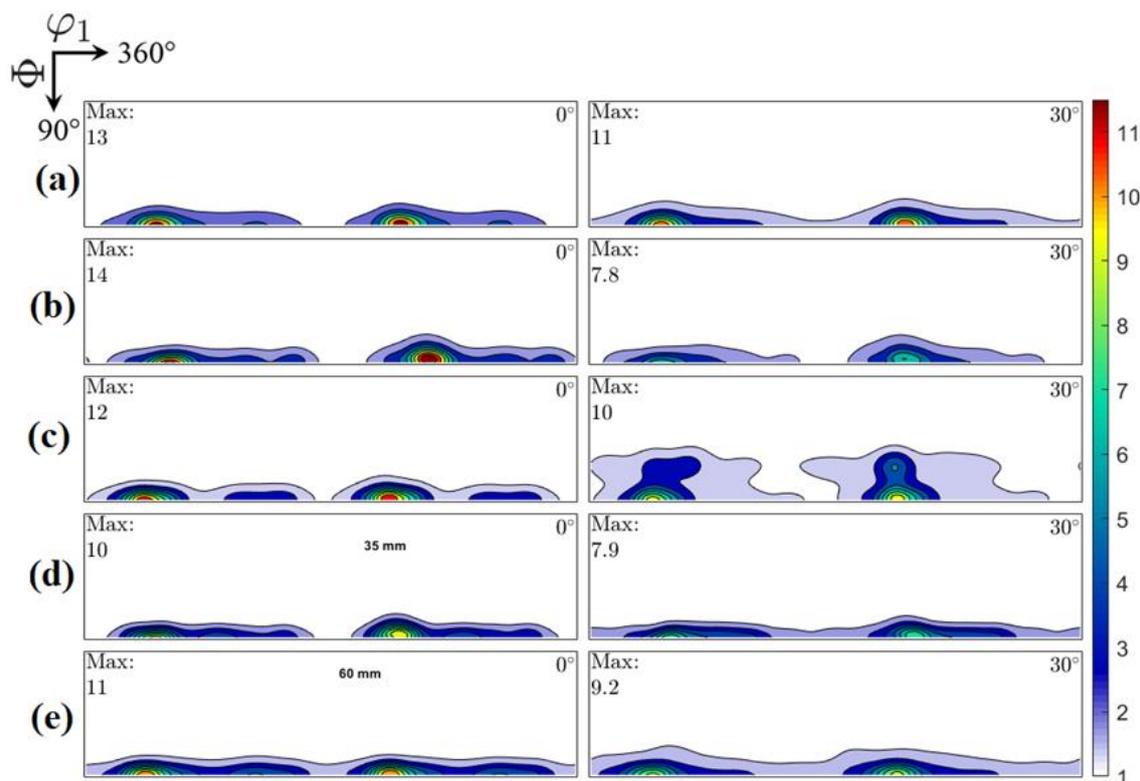
A partir do 4º passe, as componentes $(\bar{1}2\bar{1}0)[10\bar{1}2]$ e $(01\bar{1}0)[2\bar{1}\bar{1}3]$ (fibra B) tornaram-se predominantes, resultando nos planos prismáticos paralelos ao plano ED-ND, mas pode-se observar uma fraca presença das fibras C₁ e C₂. A mesma situação é observada nas amostras processadas a 300°C, 4 passes e variando a velocidade de prensagem, conforme ilustrado na Figura 42.

Tabela 11. Tabela mostrando as orientações ideais (BEAUSIR *et al.*, 2008) e as encontradas para as fibras B, P, Y, C₁ e C₂.

Fibra	φ_1 (°)	φ_1 (°)	Φ (°)	Φ (°)	φ_2 (°)	φ_2 (°)	$\{hki\}\langle uvw \rangle$
	ideal	medida	ideal	medida	ideal	medida	
B	45	55	90	90	0 – 60	0 – 60	$\{11\bar{2}0\}\langle 10\bar{1}2 \rangle$
P	45	-	0 – 90	-	30	-	$\{hkil\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$
Y	45	-	30	-	0 – 60	-	$\{11\bar{2}6\}\langle 1\bar{1}00 \rangle$
C₁	105	110	90	90	0 – 60	0 – 60	$\{11\bar{2}0\}\langle 1\bar{1}02 \rangle$
C₂	165	142	90	90	0 – 60	0 – 60	$\{11\bar{2}0\}\langle \bar{1}012 \rangle$
Piramidal I		0 – 360		60		30	$\{10\bar{1}1\}\langle uvw \rangle$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 – Seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° da ODF do Mg processado por ECAP a 300°C , 4 passes e (a) 1 mm/min, (b) 5 mm/min, (c) 15 mm/min, (d) 35 mm/min e (e) 60 mm/min.



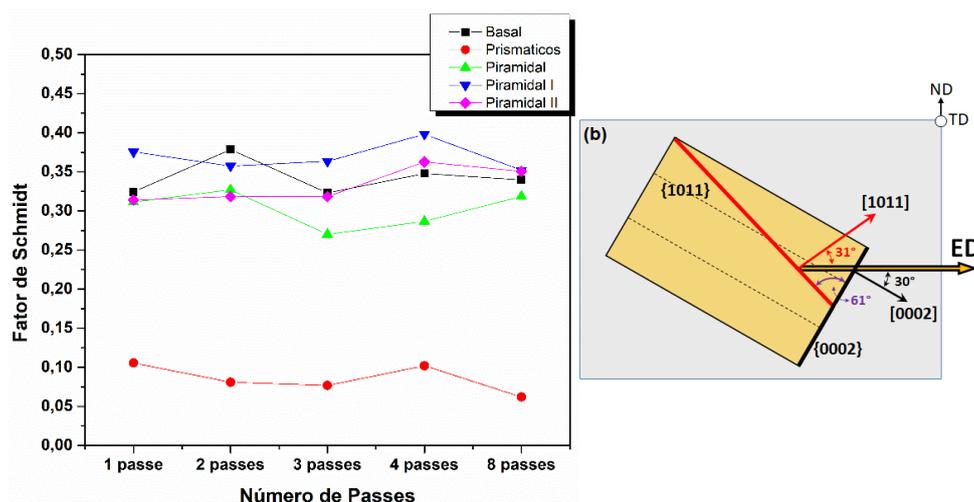
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar a textura observada em ECAP e cisalhamento simples (BEAUSIR; TÓTH; NEALE, 2007), a principal diferença é a inclinação do plano de cisalhamento do ECAP em relação ao sistema de referência da amostra (Figura 29), (eixo vermelho representa os eixos do plano de cisalhamento). Essa inclinação está ligada ao ângulo de interseção dos canais da matriz (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006). Pelos resultados obtidos, esse plano situa-se a 55° em relação a ND.

Nos primeiros passes (1° , 2° e 3° passe) observa-se a formação de componentes do tipo piramidal I $\langle c+a \rangle$, atribuída ao cisalhamento dos grãos grosseiros (Figura 33a,b,c), cujos planos estão próximos ao plano de cisalhamento da matriz, levando a um alto fator de Schmidt, em torno de ~ 0.35 (Figura 43). Esse valor é levemente maior do que o sistema basal, mesmo nas amostras de 4 e 8 passes. Tal fato se explica devido ao fator Schmidt ser o produto dos cossenos dos ângulos entre a tensão e o polo do plano cristalográfico (ϕ), e a direção (λ) do sistema de deslizamento e valor máximo é

atingido quando esses ângulos forem a 45° . O fator de Schmidt para o sistema basal se manteve quase constante, próximo de 0.35, semelhante ao encontrado para o sistema piramidal I $\langle c+a \rangle$. Como visto, o plano de cisalhamento da matriz está situado a 35° com a ED (ou 55° com ND) e usando-o como eixo da tensão para o cálculo do fator. E então, os ângulos ϕ dos sistemas piramidal I $\langle c+a \rangle$ e basal serão 30° e 31° , respectivamente, pois a angulação entre esses planos é de 61° , (Figura 43b). Apesar do sistema piramidal I $\langle c+a \rangle$ possuir um alto valor de CRSS, pode ser ativado em altas temperaturas, diminuindo até 3 vezes na faixa de 150°C a 350°C (CHAPUIS; DRIVER, 2011) e deformações elevadas (CEPEDA-JIMÉNEZ; MOLINA-ALDAREGUIA; PÉREZ-PRADO, 2015).

Figura 43 – (a) fator de Schmidt calculado a partir da ODF dos principais sistemas de deslizamento em Mg. Direção da carga alinha com ED. (b) desenho esquemático mostrando os ângulos ϕ para os planos $\{10\bar{1}1\}$ e $\{0002\}$ quando a célula unitária na alinhado ao plano de cisalhamento da matriz

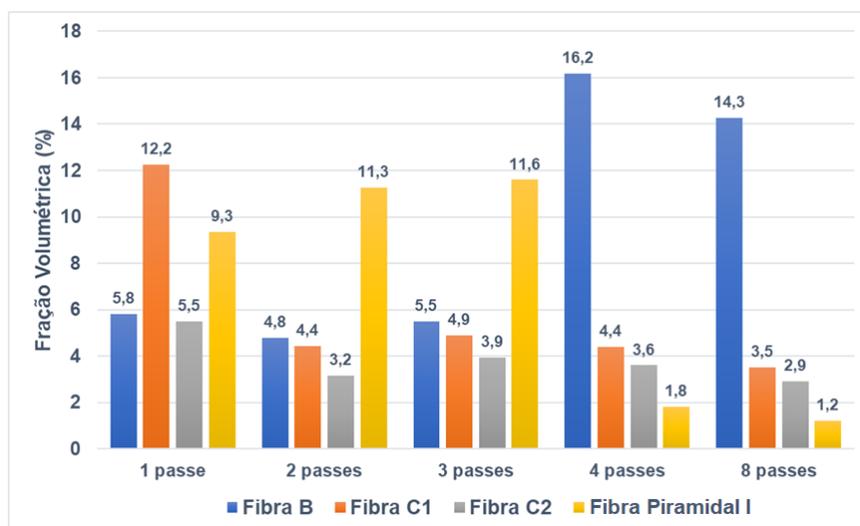


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do 4º passe, a textura não sofre mudanças significativas, apresentando-se, assim, de acordo com a literatura (BISWAS; DHINWAL; SUWAS, 2010)(BISWAS *et al.*, 2008) (KRAJŇÁK; MINÁRIK; GUBICZA; *et al.*, 2017). A componente piramidal I $\langle c+a \rangle$ $(10\bar{1}1)[\bar{1}\bar{1}23]$ desaparece, indicando que o sistema piramidal I $\langle c+a \rangle$ deixou de agir. Dentre os motivos, pode-se mencionar que os grãos estão com os planos basais alinhados com o plano de cisalhamento e a diminuição do tamanho dos grãos, que aumenta a dificuldade de ocorrer esse mecanismo (efeito não Schmid) (DOBROŇ *et al.*, 2011; FOLEY *et al.*, 2011; LENTZ *et al.*, 2016).

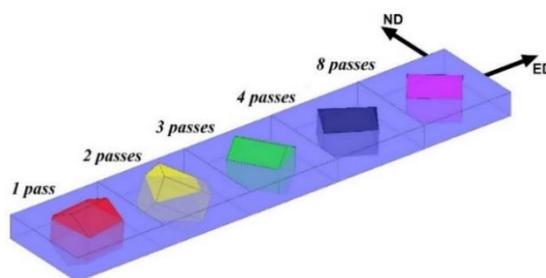
Ao verificar a Figura 43, nota-se que o fator de Schmidt do sistema piramidal I $c+a$ continua elevado (0.35), podendo levar a contradições com os argumentos expostos no parágrafo anterior. Entretanto, deve-se destacar que o fator de Schmidt é um parâmetro geométrico e não prevê outros agentes que dificultem a ativação (fatores não Schmidt). Por exemplo, o efeito do tamanho de grão e o CRSS do sistema basal podem ser até 10 vezes menor que o do piramidal I $c+a$. Assim, o sistema de deslizamento basal torna-se predominante. Portanto, os grãos rotacionam de forma que o plano basal fica paralelo ao plano de cisalhamento da matriz de ECAP ao final de 4 passes, conforme ilustra a Figura 45. A Figura 44 mostra a fração volumétrica das fibras B, C₁, C₂ e M em função do número de passes. Pode-se verificar que a fibra B torna-se a principal a partir do 4º passe em detrimento das outras, confirmando o exposto acima.

Figura 44 – Gráfico da fração volumétrica para as fibras B, C₁, C₂ e M (10-11) nas amostras processadas a 300°C e de 1 a 4 e 8 passes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Desenho esquemático mostrando a rotação da célula unitário HCP a cada passe.



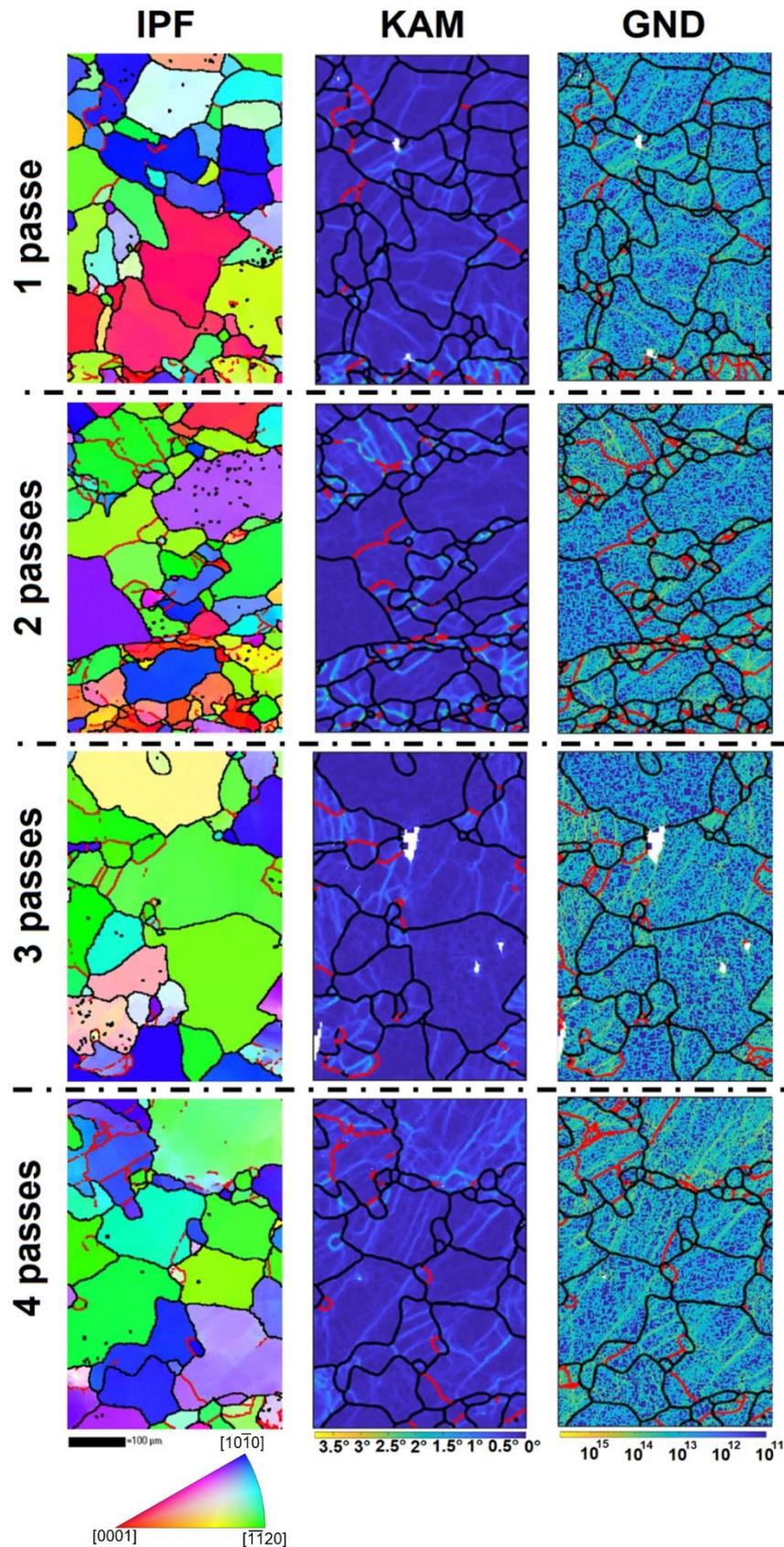
Fonte: Elaborado pelo autor

A análise da textura medida por difração de raios-X indicou que os planos basais tornavam-se quase paralelos ao plano a 55° após 4 passes. Por isso, foram realizadas medidas nessa seção, ou seja, realizadas medidas de EBSD nas seções longitudinal e a 55° . As Figura 46 e Figura 47 apresentam os mapas de orientação (IPF), KAM e GND das amostras processadas de 1 a 4 passes a 300°C nas seções longitudinal e 55° , permitindo verificar a orientação de cada grão, ou seja, sua microtextura. Pode-se observar uma estrutura bimodal em todas as amostras, contradizendo as observações realizadas na análise de microscopia ótica, o que é explicado pelo fato de que a área observada no EBSD ter sido muito restrita. Os mapas de IPF mostram a existência de grãos com contornos de grãos serrilhados, indicação de recristalização dinâmica (DRX).

Em relação à orientação cristalográfica, há uma clara mudança, iniciando com uma orientação randômica em 1 passe (grãos com várias cores) em ambas as seções. Na amostra de 4 passes a seção longitudinal apresenta uma predominância de grãos prismáticos (grãos com tonalidades verde e azul), (Figura 46 – IPF), confirmada pelas figuras de polos inversa, ver Figura 48a,b,c,d. As medidas realizadas na seção 55° podem ser vistas nas Figura 47 – IPF, e seguem a mesma tendência observada para as amostras da região longitudinal, mas mudando de orientação randômica (1º passe) para uma orientação predominantemente basal (4º passe), (grãos vermelhos), conforme demonstrado na figura de polos inversa (Figura 48e,f,g,h).

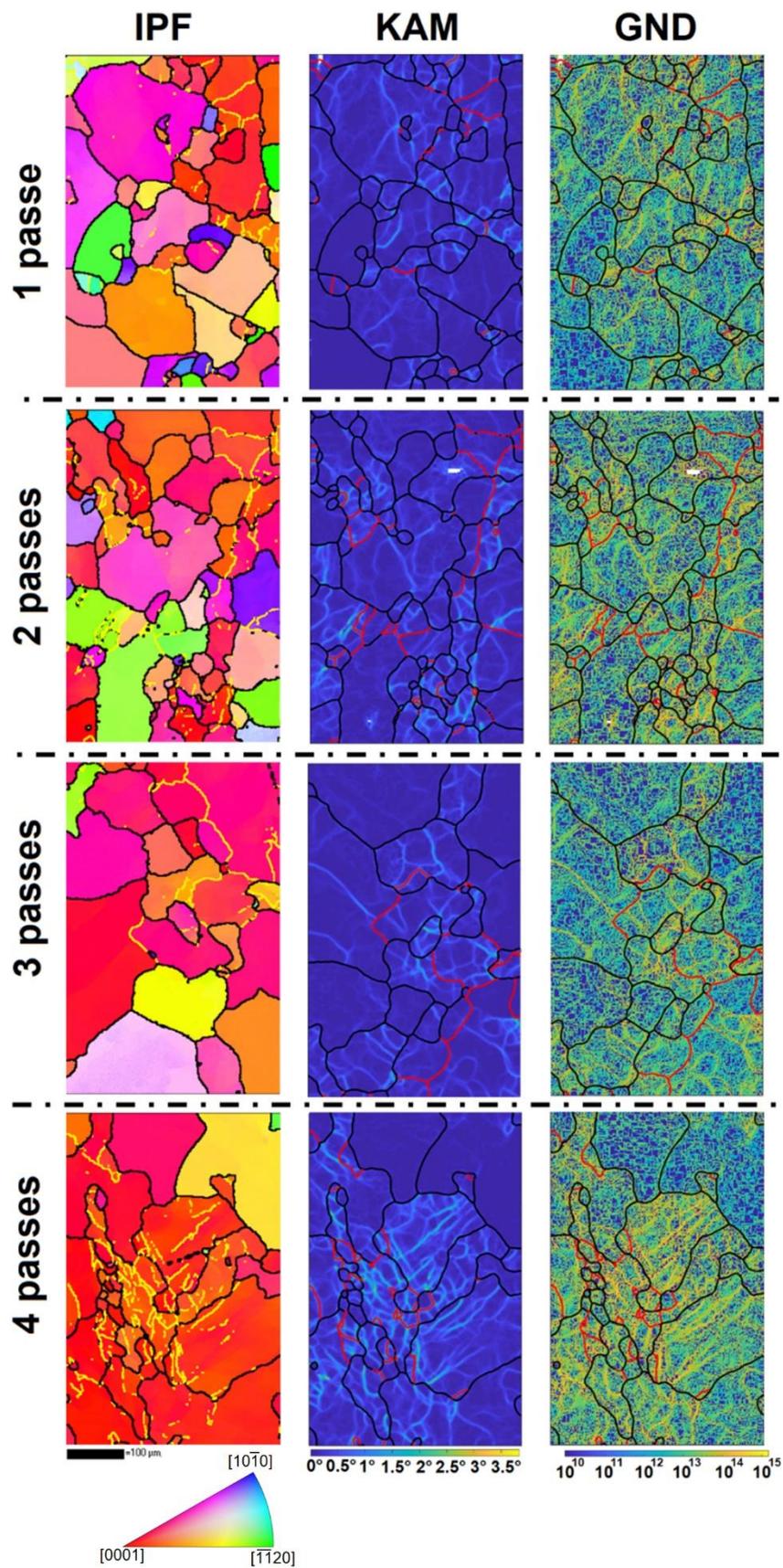
Fato interessante observado na seção 55° é a presença de vários grãos com orientação $\{10\bar{1}2\}$, sendo indício de que além dos sistemas de escorregamento basal e piramidal I $\langle c+a \rangle$, a maclagem do tipo tração $\{10\bar{1}2\}\{10\bar{1}1\}$ também atuou. Al-samman *et al.* (2012) relatam que os grãos formados por recristalização dentro das maclas de tração (TDRX) nucleiam continuamente, seguido por extensa recuperação e possuem a mesma orientação da macla de origem. Então, nos primeiros 3 passes de ECAP a 300°C em Mg, a maclagem seria mecanismo de deformação e local de recristalização dinâmica.

Figura 46 – Mapas de figuras de orientação (IPF), KAM e GND para as amostras de magnésio puro processadas por ECAP a 300°C de 1 a 4 passes na seção longitudinal (plano ED – ND).



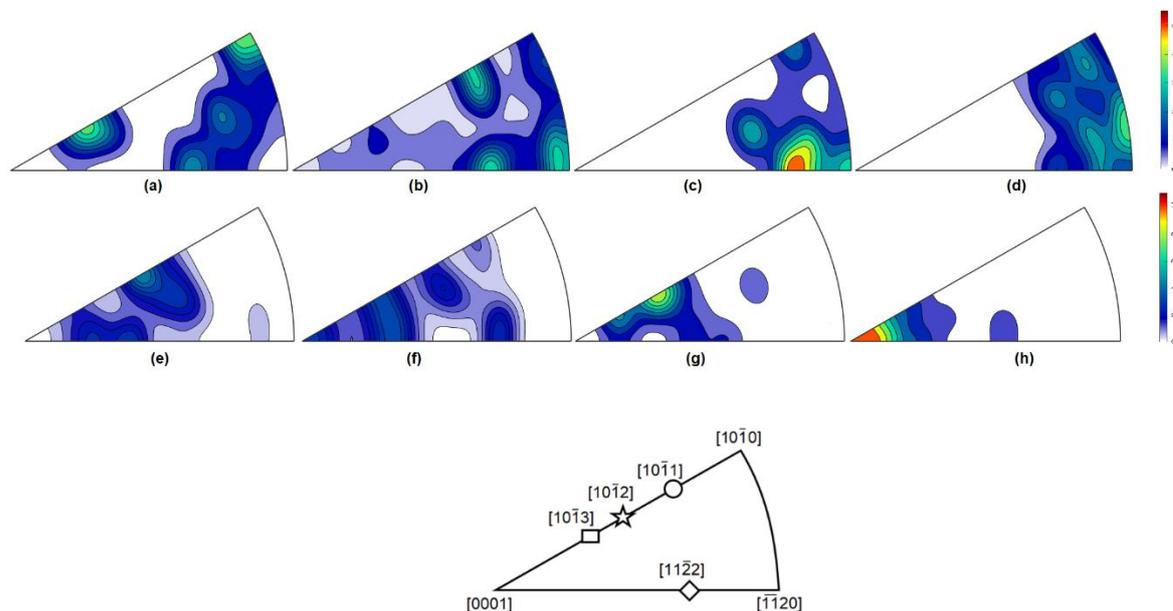
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Mapas de figuras de orientação (IPF), KAM e GND para as amostras processadas por ECAP a 300°C de 1 a 4 passes na seção a 55°.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Figuras de polos inversa para amostras processadas de 1 a 4 passes nas seções longitudinal (a) 1passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes, (d) 4 passes e na seção 55° (e) 1 passe, (f) 2 passes, (g) 3 passes, (h) 4 passes



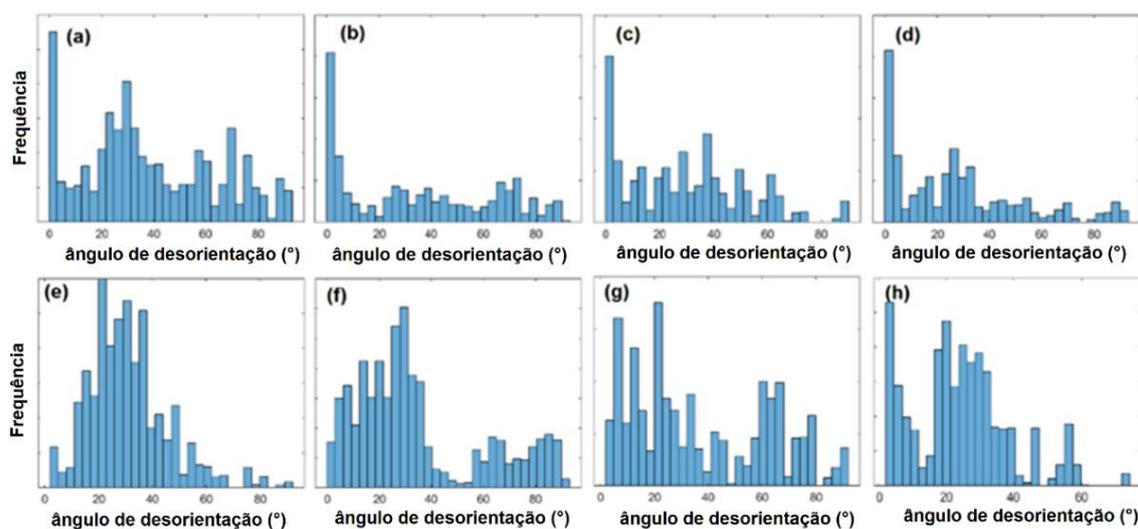
Fonte: Elaborado pelo autor.

A distribuição da desorientação (*misorientation*) dos contornos de grãos para a seção longitudinal, obtida a partir dos mapas de EBSD é demonstrada na Figura 49. Todas as distribuições possuem um pico maior na região de baixo ângulo (<5°), indicando uma grande quantidade de LAGB e de estrutura bimodal. A distribuição para a amostra de 1 passe mostra um pico na região entre 20° e 35°, disseminada para ângulos maiores. Em 2 passes há uma distribuição ao longo dos ângulos maiores acima de 15°. Nas amostras de 3 e 4 passes para desorientação acima de 15°, há uma maior frequência na faixa de 20° a 40°.

Ainda nas amostras de 1, 2 e 3 passes (seção longitudinal - Figura 49a,b,c), ao analisar os ângulos acima de 40°, estes correspondem às posições de contornos entre grãos prismáticos ($\{10\bar{1}0\}$ e $\{11\bar{2}0\}$) e grãos piramidais $\{10\bar{1}2\}$, enquanto os ângulos na faixa de 20° a 40° correspondem aos contornos de entre os grãos prismáticos. A amostra de 4 passes apresenta sua maior frequência situada na região de 20° a 30°, excluindo o pico abaixo do ângulo. Como visto anteriormente, a partir do 4° passe a textura não sofre alterações.

Isso acontece devido ao sistema basal tornar-se o sistema de escorregamento predominante e a recristalização dos grãos prismáticos ocorrerem pela rotação de aproximadamente 30° em torno do polo [0002] dos grãos anteriores a recristalização (BARRETT *et al.*, 2017). Comportamento semelhante ocorre nas amostras na seção 55° , mas destaca-se pelo fato de não haver a presença do pico abaixo ângulo ($<5^\circ$) nas amostras 1, 2 e 3 passes, estando presente apenas na amostra de passes, indicando que a presença de LAGB está ligada a textura basal.

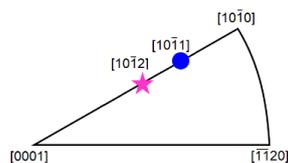
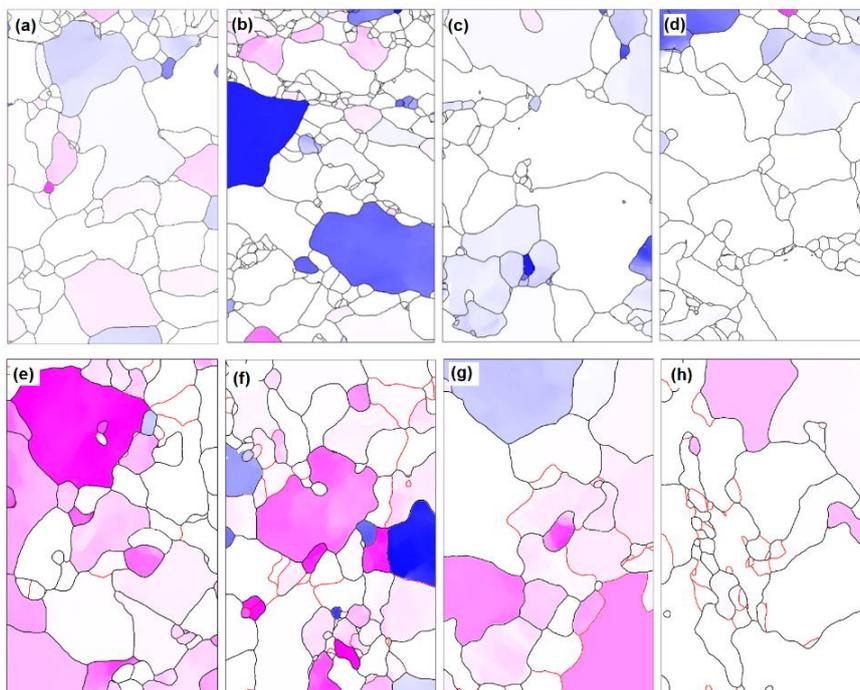
Figura 49 – Ângulo de desorientação para as amostras processadas a 300°C e 4 passes (a) seção longitudinal (b) seção 55°



A Figura 50 representa, em cores, os grãos com orientações piramidal I $\{10\bar{1}1\}$ (grãos azuis) e macla de tração $\{10\bar{1}2\}$ (grãos magenta), das amostras processadas de 1 a 4 passes de ECAP e nas seções longitudinal e 55° .

Observou-se que na seção longitudinal, a fração de grãos com orientação $\{10\bar{1}1\}$ passou de $\sim 23,5\%$ no 1° passe (Fig. 44a) para $\sim 9,6\%$ após o 4° passe (Fig. 44d). Na seção 55° houve uma redução da fração de grãos com orientação $\{10\bar{1}2\}$, passando de $\sim 70\%$ no 1° passe para $\sim 4\%$ no 4° passe.

Figura 50 – Destaque para os grãos com orientação prismáticas $\{10\bar{1}1\}$ – grãos azuis e $\{10\bar{1}2\}$ – grãos magenta. Seção longitudinal: (a) 1 passe, (b) 2 passes, (c) 3 passes e (d) 4 passes. Seção 55°: (e) 1 passe, (f) 2 passes, (g) 3 passes e (h) 4 passes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que nas amostras de 1, 2 e 3 passes, tanto na seção longitudinal quanto na seção 55°, houve a presença das duas orientações, confirmando que os sistemas piramidal I e macla de tração são atuantes. No 4° passe essa atuação praticamente cessa.

O cálculo das densidades de discordâncias (GND) foi realizado utilizando o método desenvolvido por Pantleon (2008)(PANTLEON, W, 2008)(PANTLEON, W, 2008)(PANTLEON, W, 2008), implantado no software Mtex, para dados de EBSD. Para o cálculo, foram adotados os sistemas de deslizamento basal $\langle a \rangle \{0001\}\{11\bar{2}0\}$, prismático $\langle a \rangle \{\bar{1}100\}\{\bar{1}1\bar{2}0\}$ e dois tipos de piramidal: $\langle a \rangle \{10\bar{1}1\}\{11\bar{2}0\}$ e $\langle c+a \rangle \{10\bar{1}1\}\{\bar{1}1\bar{2}3\}$ (ARDELJAN; BEYERLEIN; KNEZEVIC, 2014). Os resultados são apresentados nas Figura 46 e Figura 47 (mapas GND) e na Tabela 12.

Tabela 12. Densidade de discordância necessárias (GND) e fração de LAGB nas seções longitudinal e 55° das amostradas processadas a 1, 2, 3 e 4 passes

	Seção longitudinal		Seção 55°	
	Densidade de Discordâncias (10^{13}m^{-2})	Fração de LAGB	Densidade de Discordâncias (10^{13}m^{-2})	Fração de LAGB
1 passe	1,69	0,17	1,79	0,19
2 passes	2,16	0,29	2,37	0,33
3 passes	2,04	0,27	2,13	0,30
4 passes	2,17	0,33	4,18	0,48

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas seções longitudinal e 55°, ocorreu um aumento gradual do GND nas amostras de 1 a 4 passes, mas nas amostras da seção 55°, os valores sempre foram maiores em relação aos da seção longitudinal, além do seu aumento em função do número de passes ser mais expressivo, passando de $1,79 \times 10^{13}\text{m}^{-2}$ (1 passe) para $4,18 \times 10^{13}\text{m}^{-2}$ (4 passe). Observa-se o aumento de GND em função da orientação. A orientação basal (4 passes na seção 55°) apresentou uma maior densidade comparada a das orientações prismática e piramidal (4 passes longitudinal). Também, podemos observar que os grãos com orientação de $\{10\bar{1}2\}$ possuem um GND inferior ao de grãos com outras orientações. Essa observação indica que são provenientes de TRDX, pois esse tipo de recristalização promove uma extensa recuperação (aniquilação de discordâncias) (AL-SAMMAN *et al.*, 2012).

Uma forma de validar esse resultado seria verificando a fração de contornos de grãos de baixo ângulo (LAGB), pois essa fração está relacionada à quantidade de grãos recristalizados e deformados (POLKOWSKI; JÓZWIK; BOJAR, 2014). Ao correlacionar a fração de LAGB's presente na seção 55°, nota-se que a fração de LAGB's é proporcional ao aumento da fração de grãos basais, passando de 0.19 (1 passe) para 0.48 (4 passes). Essa tendência não foi observada para o aumento das orientações prismática e piramidal na seção longitudinal, nas quais ocorreu um aumento considerável de 0.17 (1 passe) para 0.29 (2 passes), mas nos outros passes (3 e 4 passes) se manteve constante.

Outro parâmetro que pode ser obtido dos dados de EBSD e que está relacionado à deformação incorporada no material é a desorientação média de cada ponto (pixel) com os vizinhos, usualmente calculada utilizando-se o KAM (*Kernel Average Misorientation*). No cálculo, utilizou-se uma tolerância de 5° , ou seja, desorientações acima desse valor são descartadas para retirar a influência dos contornos de grãos e maclas caso existam (LI, H. *et al.*, 2008). Assim, pode-se verificar a disposição da desorientação no interior dos grãos.

Os resultados do cálculo do KAM são mostrados nos mapas nas Figura 46 e Figura 47. As áreas que possuem baixo valor ($KAM < 1^\circ$) estão na tonalidade de cor azul escuro, sendo áreas de baixa densidade de discordância e estando compatíveis com os mapas de GND. As regiões com tonalidade de cor azul claro mostram as áreas de valores elevados de KAM ($> 1^\circ$), estando associadas à maior densidade de discordância ($\sim 10^{14} m^{-2}$), áreas em amarelo nos mapas de GND. Nos mapas de KAM das amostras de 1 a 4 passes nas seções longitudinal e a 55° , observa-se que os valores de KAM, *misorientation intragranular*, foram distribuídos heterogeneamente ao longo da microestrutura.

Alguns grãos apresentam “linhas” de tonalidade azul claro, indicando uma concentração de elevado KAM ($> 2^\circ$) e presença de emaranhados de discordâncias (ver mapas de GND, Figura 46 e Figura 47). Essas características indicam a localização de grãos contendo deformações, como pode ser observado no mapa (grão contorno amarelo) da amostra de 4 passes (seção 55°). Já os grãos que apresentam tonalidade azul escuro e sem presença dessas “linhas” mostram baixo KAM ($< 1^\circ$), relacionado à baixa densidade de discordância ($GND < 10^{11} m^{-2}$), indicando os grãos recristalizados, como o grão destacado no mapa da amostra de 3 passes (Figura 46).

Ao correlacionar os mapas de IPF, KAM e GND, pode-se ver que os grãos com orientação $\{10\bar{1}2\}$ possuem baixo KAM ($< 1^\circ$) e indicam baixa densidade de discordância ($GND < 10^{11}$) e devido à extensa recuperação, conforme mencionado anteriormente. Por sua vez, os grãos com orientações prismática e piramidal apresentam regiões com baixo KAM e “linhas” de KAM elevado, indicando que, durante a etapa de recuperação, não ocorreu aniquilação completa das discordâncias no interior desses grãos. Já os grãos

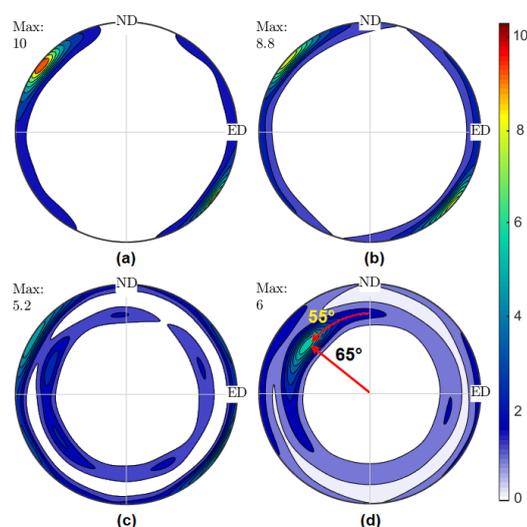
com orientação basal, principalmente na seção 55° , apresentaram os maiores valores de KAM ($>2^\circ$) corresponde à alta densidade de discordância (Figura 47), demonstrando uma maior ativação das discordâncias pertencentes ao sistema basal $\{0002\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de vetor Burguers $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$. Esses resultados corroboram com os anteriores no sentido de que os grãos de orientação de macla possuem extensa recuperação, portanto baixa densidade de discordância, enquanto grãos com orientação basal concentram as maiores densidades de discordâncias.

Conclui-se que o processo de refinamento e formação da textura nas amostras processadas a 300°C consiste em (i) formação de LAGB através da primeira, segunda e terceira passagens e processo de recristalização que ocorre nos contornos de grão, isto é, recristalização dinâmica CDRX e TDRX nos 3 primeiros passes, (ii) CDRX a partir do 4° passe, e (iii) crescimento de grãos durante o intervalo de tempo entre passes (DUMITRU; HIGUERA-COBOS; CABRERA, 2014).

5.2.1 Influência da temperatura na textura

A Figura 51 demonstra as figuras de polos (0002) das amostras de magnésio puro processadas por ECAP a 4 passes, nas temperaturas 300°C , 275°C , 250°C e 225°C , nos planos ND e ED.

Figura 51 – Figuras de polo (0002) recalculadas para as amostras processadas por ECAP 4 passes e nas temperaturas (a) 225°C , (b) 250°C , (c) 275°C e (d) 300°C e (e) condição M



Fonte: Elaborado pelo autor.

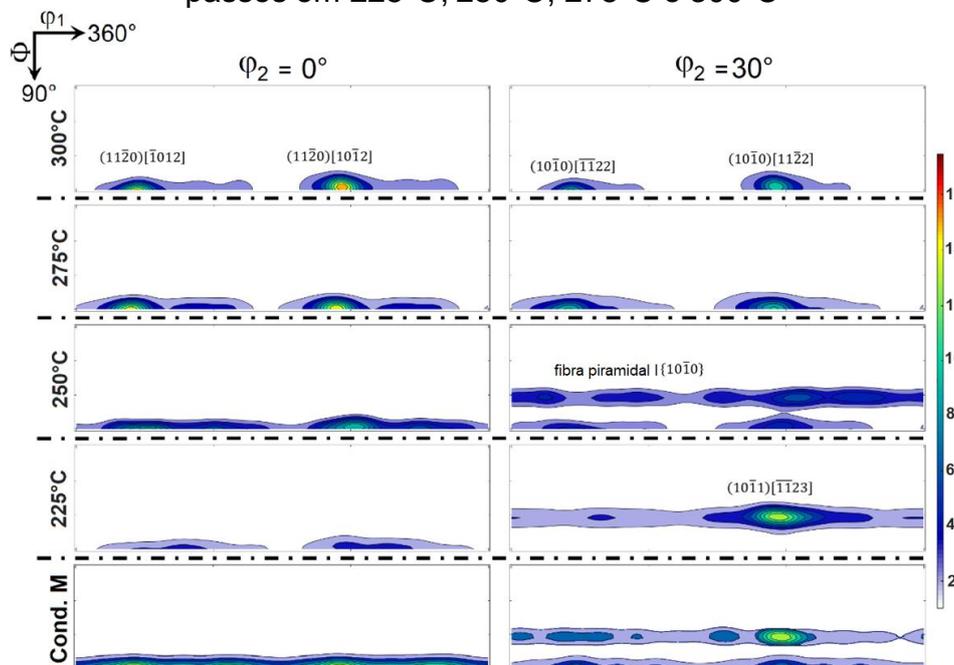
Após processamento a 300°C (Figura 51a), o polo basal apresenta uma angulação de ~55° em relação ND e intensidade máxima de 10, conforme ilustrado na Figura 40. A figura de polos da amostra a 275°C apresenta um comportamento praticamente igual, sendo que neste caso apenas houve uma redução na intensidade, passando para 8.8. Na amostra 250°C, a posição de maior intensidade manteve-se a 55° com ND, mas pode verificar uma maior dispersão e o surgimento de componentes secundários, reduzindo sua intensidade máxima para 5.2, ou seja, ocorrendo divisão da textura em outras componentes. Ao reduzir a temperatura para 225°C, a posição principal altera completamente, possuindo agora uma angulação de ~55° com ND e ~65° com TD e um leve aumento em sua intensidade (6). Nessa condição, a posição do plano basal não está alinhada com o plano de cisalhamento da matriz de ECAP.

Para ter uma visão mais assertiva sobre a textura cristalográfica na Figura 52, são apresentadas as seções $\varphi_2=0^\circ$ e $\varphi_2=30^\circ$ da ODF's. As seções das amostras processadas a 300°C e 275°C demonstram as mesmas características, possuindo as fibras B (basal rotacionado no ângulo de cisalhamento da matriz de ECAP), C₁ e C₂, e máxima intensidade de 11. Ao verificar a fração volumétrica (Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53) se confirma a predominância da fibra B com valor elevado ~16.8% e 16.3% e frações menores das fibras C₁, C₂, além de uma pequena quantidade da fibra M demonstrando que poucos grãos possuem essa orientação. Nas amostras processadas a 250°C e 225°C, a seção $\varphi_2=0^\circ$ exibe as mesmas fibras B, C₁ e C₂, mas as posições estão levemente rotacionadas de 10° em φ_1 em relação às amostras processadas a 275°C e 300°C com intensidades menores 9 e 6, respectivamente. Na seção $\varphi_2=30^\circ$, tanto da amostra 250°C quanto 225°C, percebe-se o surgimento de uma fibra piramidal I em $\Phi = 60^\circ$ menos intensa (3), mas na amostra 225°C essa fibra possui uma componente $(10\bar{1}1)[\bar{1}123]$ com intensidade elevada (10), demonstrando que entre 275°C e 250°C há um início de transição/divisão de parte das fibras B, C₁ e C₂ para uma fibra piramidal I $\{10\bar{1}1\}$ e entre 250°C e 225°C essa transição se consolida. As frações volumétricas, (Figura 53), confirmam essa inversão, pois em 250°C as frações estão praticamente iguais para fibras principais ~10% e em

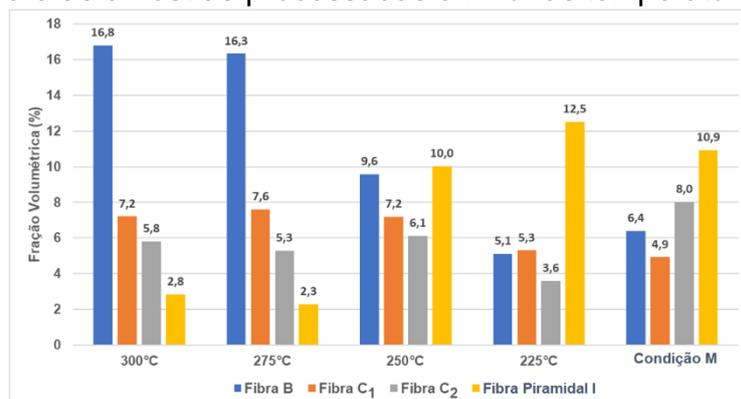
225°C a fibra piramidal I torna-se predominante 12,5%, sendo superior a ~5% das fibras B, C₁ e C₂. Mesmo fato foi observado para amostra da condição M, mas com uma pequena redução na fração volumétrica.

Figura 52 – Seções $\varphi_2 = 0^\circ$ e 30° das amostras processadas por ECAP 4 passes em 225°C, 250°C, 275°C e 300°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

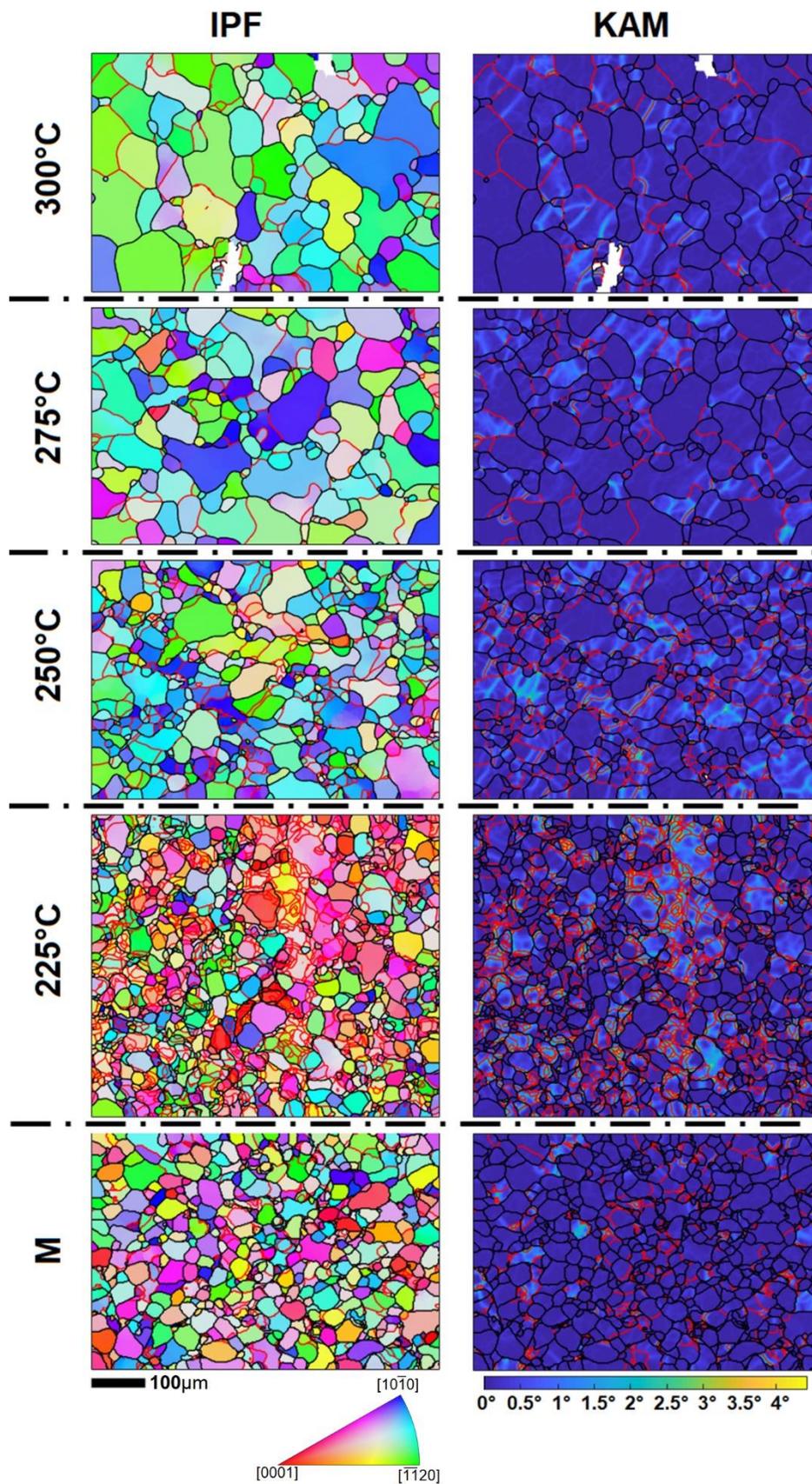
Figura 53 – Histograma mostrando a evolução das fibras B, C₁, C₂ e piramidal I para as amostras processadas em várias temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

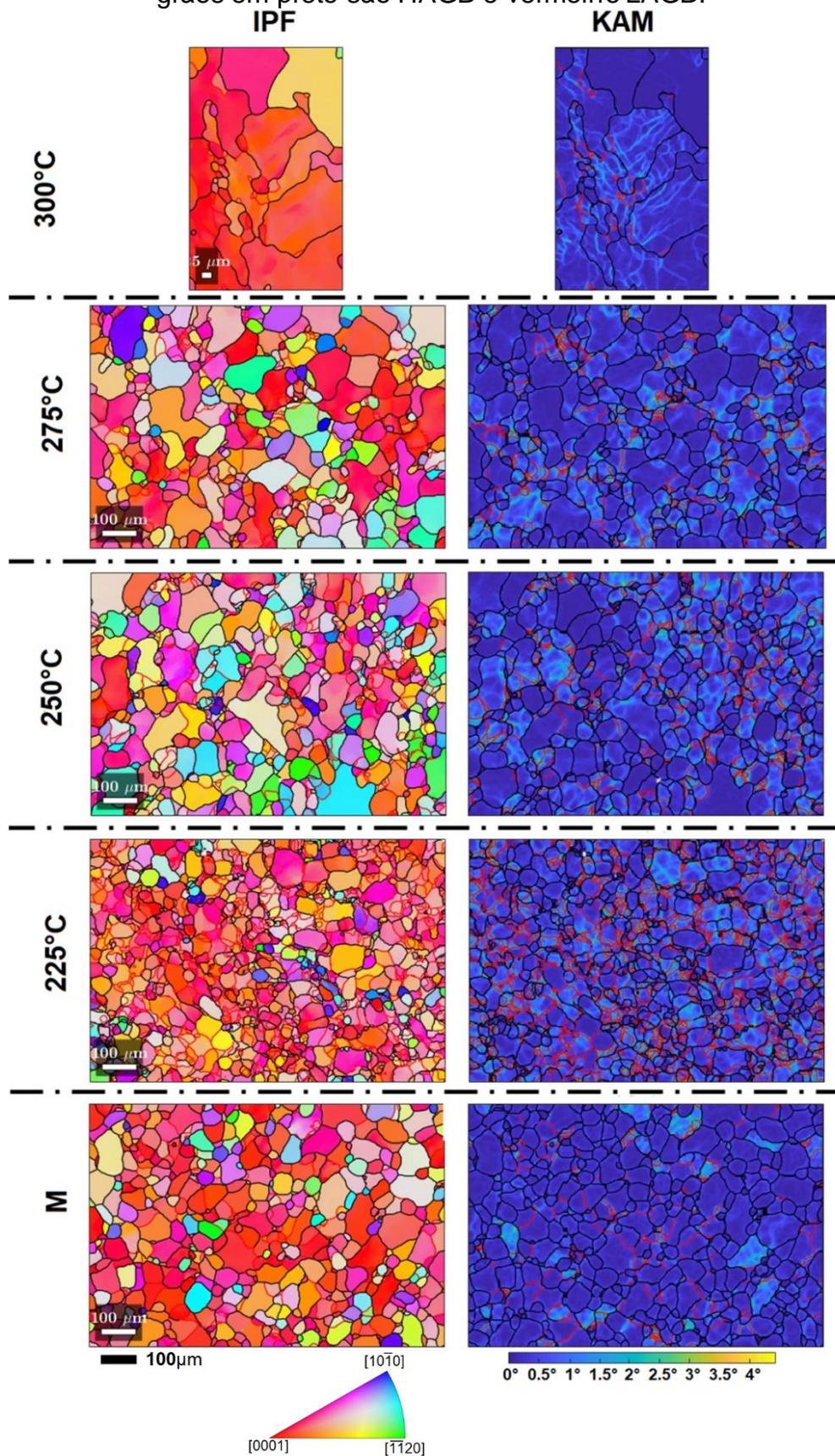
Para obter uma visão mais aprofundada acerca da textura e outros fenômenos que possam estar associados, realizaram-se medidas de EBSD nas seções longitudinais (plano ND-ED) e a 55° (plano de cisalhamento da matriz). Os mapas de IPF e KAM das amostras processadas por ECAP em diferentes temperaturas e na condição M nas seções longitudinal (plano ED-ND) e 55° , podem ser observadas nas Figura 54 e Figura 55, respectivamente.

Figura 54 – Mapas IPF e KAM das amostras de magnésio puro processadas nas temperaturas de 300°C, 275°C, 250°C, 225°C e na condição M na seção longitudinal. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.



Fonte: Elaborado pelo auto

Figura 55 – Mapas IPF e KAM das amostras processadas nas temperaturas de 300°C, 275°C, 250°C, 225°C e na condição M na seção 55°. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se as diferentes microestruturas, dando destaque à redução do tamanho de grão e homogeneidade, à medida que diminui a temperatura de processamento, passando de $300\mu\text{m}$ em 300°C (± 250) para 12 (± 24) μm em 225°C e 16 (± 10) μm para condição M.

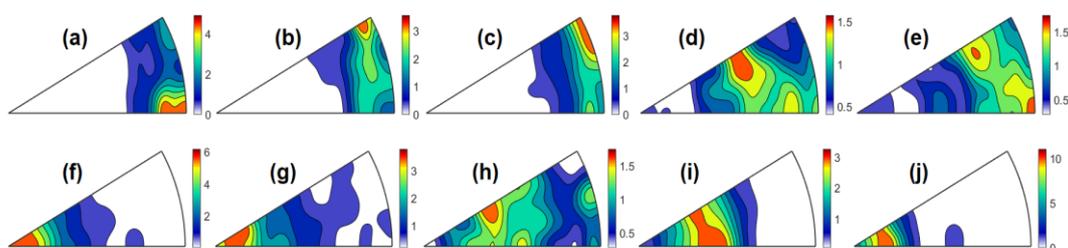
Nos mapas IPF das amostras processadas a 300°C nas seções longitudinais e 55° apresentam uma estrutura de grãos bimodal com suas orientações predominantemente prismáticas $\{10\bar{1}0\}$ (grãos azuis) e $\{11\bar{2}0\}$ (grãos verdes) e basal $\{0002\}$ (grãos vermelhos), respectivamente, (Figura 56d,h). Ao reduzir a temperatura de processamento para 275°C , continua com estrutura bimodal, mas o tamanho médio de grão sofreu uma pequena redução, $293\mu\text{m}$ (± 170). As orientações prismáticas $\{10\bar{1}0\}$ e $\{11\bar{2}0\}$ e basais $\{0002\}$ mantiveram-se como predominantes nas seções, conforme figuras de polos inversa (Figura 56a,b,e,f).

Após processar a 250°C (Figura 54), o tamanho médio de grão seguiu reduzindo, 91 (± 55) μm . Esse valor é maior quando comparado ao encontrado na literatura (GZYL *et al.*, 2014; KANG; WANG; PENG, 2008; KRAJŇÁK; MINÁRIK; STRÁSKÁ; *et al.*, 2017; MIAO *et al.*, 2010; TONG *et al.*, 2010). No entanto, a diferença em si trata-se principalmente pelo tamanho de grão inicial, pois a microestrutura inicial possui uma forte influência no refino de grão em amostras processadas por ECAP até 4 passes (KRAJŇÁK *et al.*, 2019; KRAJŇÁK; MINÁRIK; STRÁSKÁ; *et al.*, 2017). O presente trabalho partiu do material fundido, tamanho de grãos variando de 16000 a $2000\mu\text{m}$. Em relação à orientação na seção longitudinal, apresenta grãos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ e $\{11\bar{2}0\}$, mas pode-se observar presença de grãos com orientações piramidal I $\{10\bar{1}1\}$ (grãos roxo), e na seção 55° pode-se observar o surgimento de grãos com orientação $\{10\bar{1}2\}$ (grãos rosa), caracterizando-se, assim, por uma mudança na textura cristalográfica com o aparecimento de novas componentes. Tais resultados podem ser observados nas figuras de polos inversa (Figura 56b,f), indicando que o sistema de deslizamento piramidal I $\langle c+a \rangle$ tornou-se relevante.

Na amostra processada a 225°C , obteve-se uma microestrutura bastante refinada com grão médio de $16\mu\text{m}$ ($\pm 10\mu\text{m}$). A orientação cristalográfica mudou significativamente (Figura 56), na seção longitudinal apresentou poucos

grãos com orientação prismática e houve um aumento dos grãos com orientação piramidal I $\{10\bar{1}1\}$, fato semelhante observado na seção 55° com o surgimento de grãos $\{10\bar{1}2\}$ em detrimento dos grãos basais, igualmente observado na con. M, ver Figura 56.

Figura 56 – Figuras de polos inversa para amostras processadas em diferentes temperaturas nas seções longitudinal (a) 300°C , (b) 275°C , (c) 250°C , (d) 225°C , (e) Condição M e na seção 55° (f) 300°C , (g) 275°C , (i) 250°C , (h) 225°C , (j) Condição M



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas amostras processadas a 300°C e 275°C , ocorreu uma predominância de HAGB (Tabela 13), não havendo mudanças significativas entre as seções analisadas. Esse fenômeno ocorre no 4º passe devido ao processo de CDRX ser o principal método de recristalização dinâmica e o sistema de deslizamento basal ser o principal durante o processo ECAP. Além disso, por terem temperaturas mais altas, houve um fornecimento de energia para o crescimento dos grãos entre passes. O processo CDRX ocorre pela formação de novos contornos de grão através da subdivisão de grãos maiores em blocos celulares, separados por uma parede de discordância que, com maiores temperaturas e tensão (4 passes), serão transformados em HAGB.

Nota-se que o desenvolvimento das frações de LAGB aumenta gradativamente à medida que diminui a temperatura de processo (Tabela 13), chegando a quase uma igualdade em 225°C , demonstrando o acúmulo de deformação. Na condição M temos a maior relação HAGB/LAGB, sendo sinônimo de menor deformação acumulada e indicando que a diminuição da temperatura a cada passe proporciona uma maior acomodação e aniquilação das discordâncias. A fração de LAGB não altera significativamente entre as seções longitudinais e 55° .

Tabela 13. Fração de HAGB e LAGB nas amostras processadas em diferentes temperaturas.

	Seção Longitudinal		Seção 55°	
	HAGB	LAGB	HAGB	LAGB
300°C	0.70	0.3	0.75	0.25
275°C	0.79	0.21	0.72	0.28
250°C	0.66	0.34	0.67	0.33
225°C	0.59	0.41	0.51	0.49
CONDIÇÃO M	0.84	0.16	0.81	0.19

Fonte: Elaborada pelo autor.

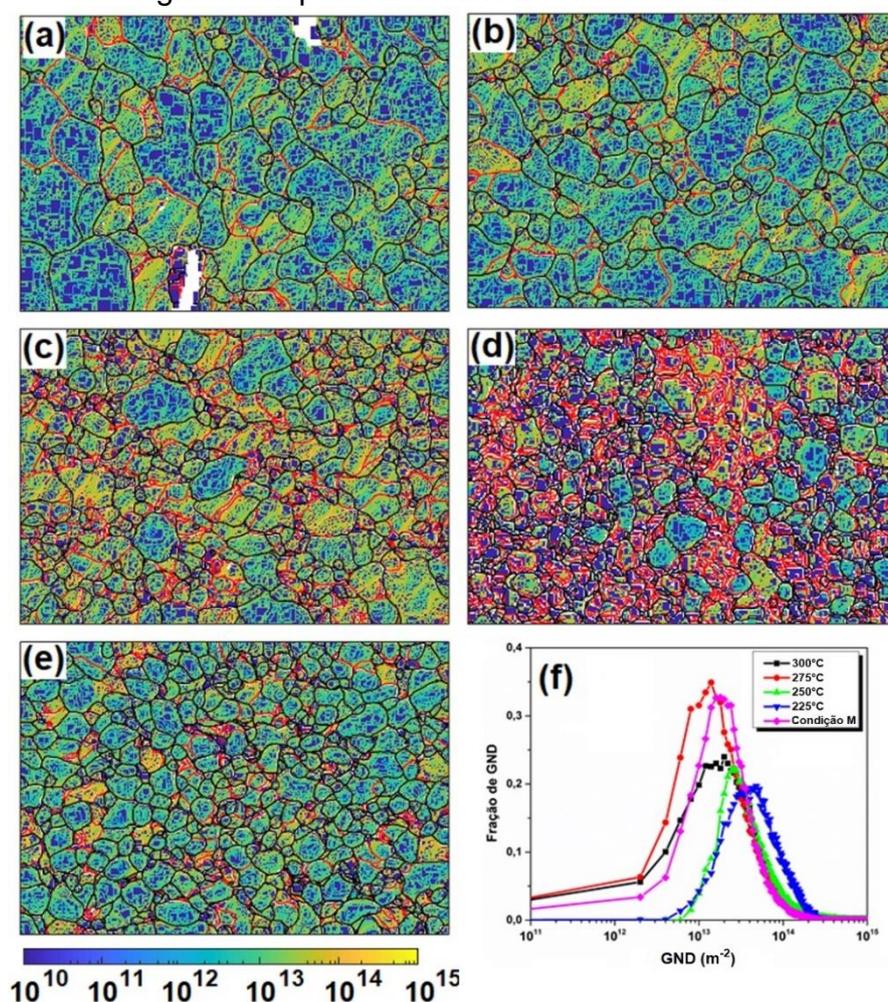
Por meio dos dados do EBSD é possível obter outras informações importantes, dando a possibilidade de uma análise mais aprofundada. Algumas são acerca da desorientação local, como o método de KAM. As Figura 54 e Figura 55 apresentam os mapas de KAM das seções longitudinal e 55°, respectivamente. Nota-se que a quantidade de grãos com valores de KAM elevados ($>2^\circ$) variam de forma crescente à medida que diminui a temperatura, resultado do progresso da CDRX e consequência do aumento do número de defeitos (discordância e contornos de grãos LAGB, por exemplo). Alguns grãos com valores mais altos de KAM (tonalidade de azul claro) aparecem ao redor de grãos com valores baixos (cor azul escuro).

Outra propriedade interessante que se pode retirar dos dados de EBSD é a densidade de discordâncias geometricamente necessárias (GND) (PANTLEON, W, 2008). Os GND's produzem um gradiente de orientação na estrutura cristalina, portanto, pode-se estimar sua densidade a partir da diferença de orientação entre os pontos (pixels) vizinhos (PANTLEON, W, 2008).

As Figura 57 e Figura 58 mostram os mapas de GND calculados a partir dos dados de EBSD para amostras processadas em diferentes temperaturas na seção longitudinal e 55°, respectivamente. Para a amostra processada a 300°C (Figura 57a), os valores de GND são em média $1.69 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ tendo um máximo de $3.2 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$. Na Figura 57b é possível observar o mapa GND da amostra processada a 275°C. A média teve um pequeno aumento $1.6 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ e máximo de $3.4 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$. O processamento a 250°C (Figura 57c) seguiu a tendência de elevação dos valores, passando para máximo de

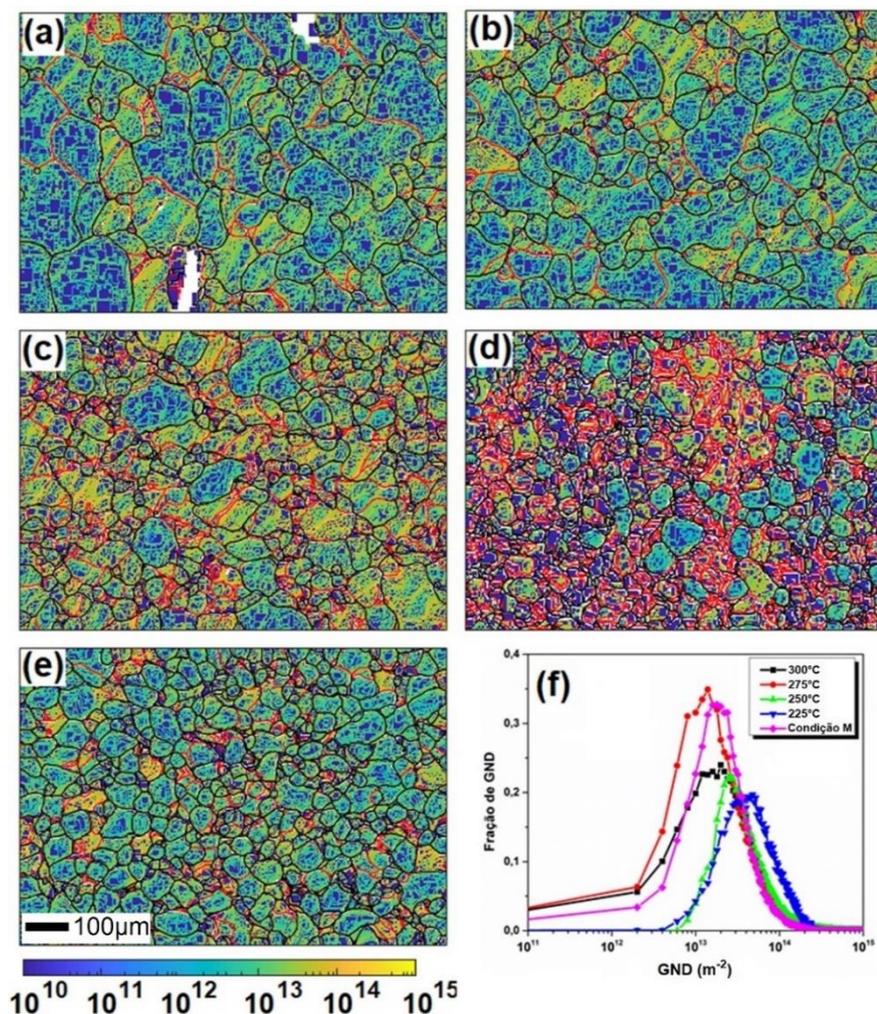
$4.1 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ e média de $1.8 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$. Já em 225°C , ver Figura 57d, obteve-se os maiores valores, mas próximos aos encontrados para 250°C , sendo máximo de $4.5 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ e um valor médio de $2.2 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$. A condição M (Figura 57e), foi a amostra que obteve os menores valores, $1.2 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ em média e máximo valor de $3,1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Em todas as amostras foi verificado que as maiores concentrações estavam delimitadas por LAGB, ou seja, a elevação da quantidade de subgrãos e/ou LAGB aumenta as áreas de maior densidades de GNDs (cor amarela), (Figura 59).

Figura 57 – Mapas de GND na seção longitudinal nas amostras processadas nas temperaturas (a) 300°C , (b) 275°C , (c) 250°C , (d) 225°C , (e) condição M e (f) gráfico resumindo os valores calculados das frações de GND. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

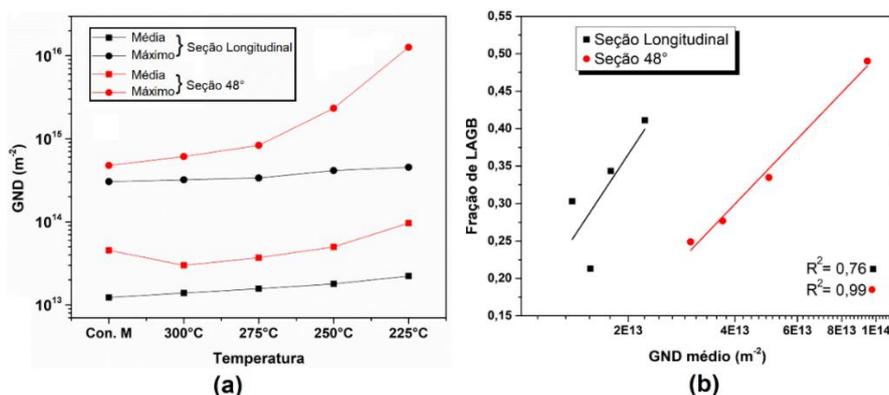
Figura 58 – Mapas de GND na seção a 55° nas amostras processadas nas temperaturas (a) 300°C, (b) 275°C, (c) 250°C, (d) 225°C, (e) condição M e (f) gráfico resumindo os valores calculados das frações de GND. Os contornos de grãos em preto são HAGB e vermelho LAGB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 59a pode-se observar a evolução do GND médio e máximo para as seções longitudinal e 55°. A seção longitudinal (linhas pretas) teve um pequeno aumento em seus valores com a diminuição da temperatura. Contudo, nas seções a 55° a elevação dos valores em função da temperatura aconteceu de maneira mais rápida, além de que, em todas as temperaturas e na condição M possuem valores mais elevados em relação as seções longitudinais. Fato interessante foi que a condição M apresentou valores próximos à amostra a 300°C, sendo mais uma evidência de que, ao diminuir a temperatura a cada passe, ocorre uma melhor acomodação da deformação. Essa mesma tendência segue de forma inversamente proporcional ao comportamento do tamanho do grão e proporcional a fração de LAGB, mostrado na Figura 59b.

Figura 59 – (a) relação do GND médio e máximo em função da temperatura, (b) relação de LAGB e GND para as amostras processadas em diferentes temperaturas nas seções longitudinal e 55°



Fonte: Elaborado pelo autor.

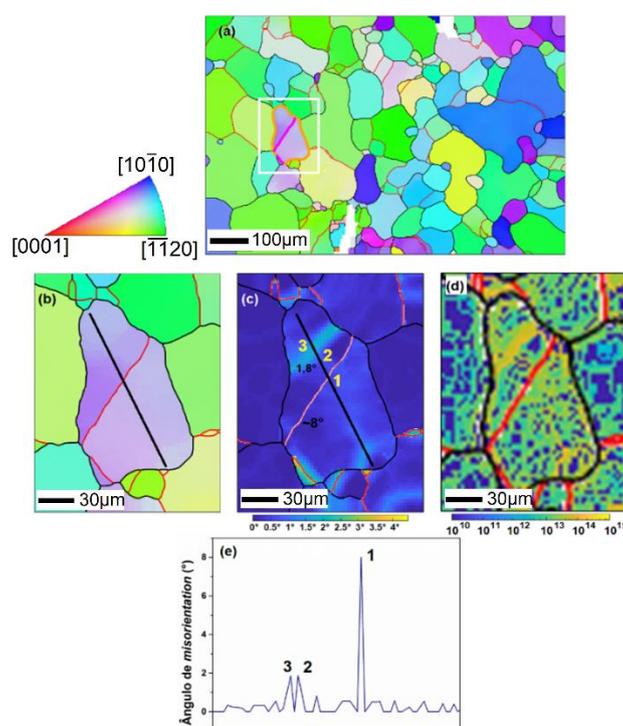
Ao analisar a aglomeração de GND's, verifica-se que as regiões com maiores concentrações estão localizadas na parte interna do grão, de forma que a cadeia atravessa sua extensão. Em alguns pontos formam LAGB e outros não, mostrando que algumas regiões do grão sofreram rotação acima de 2° (adotado com LAGB) e outras o GND não foi suficiente para rotacionar a estrutura cristalina acima desse valor. A Figura 60 mostra um exemplo desse fenômeno em um grão da amostra processada a 300°C . Pode-se verificar ainda que o grão possui uma orientação de $\{10\bar{1}1\}$ e está dividido por um LAGB ($\sim 8^\circ$, ponto 1 na Figura 60c), e nos pontos 2 e 3 tem-se uma faixa de acúmulo de discordâncias que provoca uma rotação de $\sim 1,8^\circ$.

Observando o mapa de KAM e GND (Figura 60c,d), verifica-se que o grão possui valor maior quando comparado aos vizinhos, dando indícios de que trata-se de uma região que concentra deformação na forma de GND. Com isso, o grão sofreu uma rotação de $\sim 8^\circ$ em torno de $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, formando um LAGB e em $\sim 1,8^\circ$ formando um subgrão. Barret *et al.* (2017) verificaram que grãos originados pela rotação gradual da rede ao redor do polo $[0001]$ é um fenômeno característico do mecanismo CDRX. Então, pode-se afirmar que essa rotação não ocorre somente ao redor do polo basal, mas também em outros eixos.

De acordo com Hutchinson e Barnett (2010), ocorre uma grande diminuição da razão $\text{CRSS}_{\text{não-basal}}/\text{CRSS}_{\text{basal}}$ quando a densidade de discordâncias aumenta. Por exemplo, para materiais recozidos, com valores

típicos da ordem de 10^{12} m^{-2} houve uma diminuição de 40 (cristal único) para 7 (policristalino). Observou-se um efeito mais drástico em materiais deformados moderadamente, possuindo valores da ordem de 10^{14} m^{-2} a razão $\text{CRSS}_{\text{não-basal}} / \text{CRSS}_{\text{basal}}$ cai para apenas 2. Cepeda-Jiménez, Molina-Aldareguia e Pérez-Prado (2015) relatam que a razão $\text{CRSS}_{\text{não-basal}} / \text{CRSS}_{\text{basal}}$ aumenta ao acréscimo de contornos de grãos (*grain boundary strengthening*), ou seja, ao refinar o grão favorece o sistema de escorregamento basal. No entanto, verificou-se que o sistema deslizamento piramidal I $\langle c+a \rangle$ também foi ativado. Indicando que em grandes deformações imposta pelo ECAP, conseqüentemente eleva-se a densidade de discordância, consegue ativar sistemas de deslizamentos não-basal.

Figura 60 – Grão destacado da amostra de magnésio puro processada a 300°C para exemplificar o efeito do GND na rotação do grão. (a) mapa IPF completo, (b) mapa IPF (c) mapa de KAM, (c) mapa de GND da região destacada e (d) perfil de *desorientação* seguindo a linha preta



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em magnésio e suas ligas, sabe-se que a evolução do HAGB para o LAGB pode ser associada a uma diminuição do efeito do processo de recristalização dinâmica contínua (CDRX) e maior influência de outros processos de recristalização dinâmica como o LDRX e/ou TDRX (JANEČEK *et al.*, 2010;

TOTH; GU, 2014). Alguns mecanismos de produção de novos contornos foram propostos na literatura (AL-SAMMAN; GOTTSTEIN, 2005; BEAUSIR *et al.*, 2009; SEREBRYANY *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012). Novos contornos podem ser obtidos a partir da formação de paredes de discordâncias, convertendo LAGB em HAGB por um processo estocástico de discordâncias, promovendo rotações diferentes nos dois lados dos contornos (ESTRIN *et al.*, 2006; PANTLEON, WOLFGANG, 2004). As diferenças nos processos de escorregamento entre os dois lados de um contorno podem aumentar a desorientação progressivamente pela absorção de discordâncias (PANTLEON, WOLFGANG, 2005). Uma curvatura contínua da rede devido às restrições no contorno de grão, que pode ser removida agrupando as discordâncias geometricamente necessárias (GND) correspondentes em novas paredes (SU; LU; LAI, 2006; TÓTH *et al.*, 2010).

Portanto, o refinamento de estruturas em Mg no ECAP em função da temperatura pode estar relacionada aos fenômenos: diminuição do efeito do CDRX (BARRETT *et al.*, 2017; IMANDOUST *et al.*, 2016), que também foi corroborado pelas abordagens de desorientação local (KAM), formação e evolução de uma estrutura celular de discordâncias, cuja dimensão diminui à medida que a temperatura de processo reduz devido ao maior refino de grão.

O desenvolvimento microestrutural se inicia devido ao rearranjo das discordâncias, formando cadeias que deslizaram após a deformação (ativação térmica), agindo como barreiras e proporcionando rotação do grão. Portanto, as discordâncias preferem diferentes combinações de sistemas de deslizamento para acomodar outras deformações. Ao aumentar a deformação acumulada (GND), à medida que diminui a temperatura, cada subestrutura gira em direção à orientação estável mais próxima, resultando na geração de novos contornos de grão, enquanto os contornos pré-existentes giram para os principais ângulos de diferença de orientação. Barret *et al.* (2017), ao verificarem o efeito do contorno de grão na textura da liga AM30 extrudada, observaram que a energia e mobilidade dos contornos de grão possuíam uma grande importância na formação da textura durante a recristalização dinâmica. Por exemplo, grãos com a textura de fibra $\langle 1010 \rangle$ (eixo), se formam a partir de subgrãos que se acumulam pelo acúmulo de GND com o eixo de Taylor $[10\bar{1}0]$, provavelmente correspondendo a discordâncias $\langle a \rangle$ basais e piramidais $\langle c+a \rangle$, sendo essa

componente de textura estável no estado deformado (HIRSCH; AL-SAMMAN, 2013).

Portanto, pode-se entender que maiores frações de HAGB são obtidas aumentando o número de discordâncias armazenadas (GND) nos grãos preexistentes, as quais formarão os contornos de LAGB e subgrãos, e subsequente formando HAGB [61] e assim refinando a microestrutura. Nas amostras a 300°C e 275°C esse fenômeno se completa devido às altas temperaturas e ocorre o crescimento de grãos no tempo entre passes. Nas amostras processadas a 250°C e 225°C, devido a temperaturas mais baixas esse fenômeno não se completa em toda microestrutura, havendo maior concentração de deformações na forma de LAGB e GND (verificar o deslocamento para direita do pico, nas Figura 57f e Figura 58f com a diminuição da temperatura). Esse problema foi contornado na condição M, onde ocorreu o fenômeno completo. Ao diminuir a temperatura de forma gradual (a cada passe), possibilitou-se a conversão de GND para LAGB e, conseqüentemente, HAGB devido os últimos passes terem sido aplicados em temperaturas menores 250°C e 225°C, respectivamente, não foi possível o crescimento de grão.

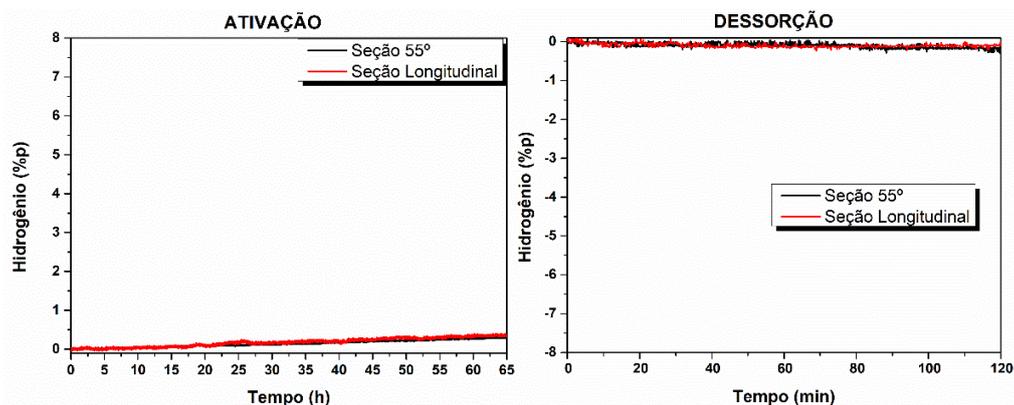
5.3 Análise da Cinética de Absorção e Dessorção de Hidrogênio

As análises das cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram realizadas nas amostras de magnésio puro processadas por ECAP nas condições A (1, 4 e 8 passes), O (225°C e 300°C) e M.

5.3.1 Propriedades de Hidrogenação nas Lâminas

Em um primeiro momento, foram realizados ensaios em amostras na forma de finas lâminas, em torno de ~0,1mm de espessura, para se obter a maior relação área superficial/volume possível (ASSELLI *et al.*, 2015; SKRIPNYUK *et al.*, 2004). A condição selecionada foi aquela em que se obteve o menor tamanho de grão, Condição M, e conseqüentemente maior quantidade de contornos de grão (GB). Sabe-se que defeitos microestruturais (entre eles o GB), são fatores responsáveis por proporcionar melhorias nas propriedades da cinética de hidrogenação em materiais de matriz de Mg. As curvas de cinética de ativação e dessorção são apresentadas na Figura 61.

Figura 61 – Curva de cinéticas de absorção e dessorção de amostras de magnésio puro da Condição M na forma lâminas das seções longitudinal e 55°



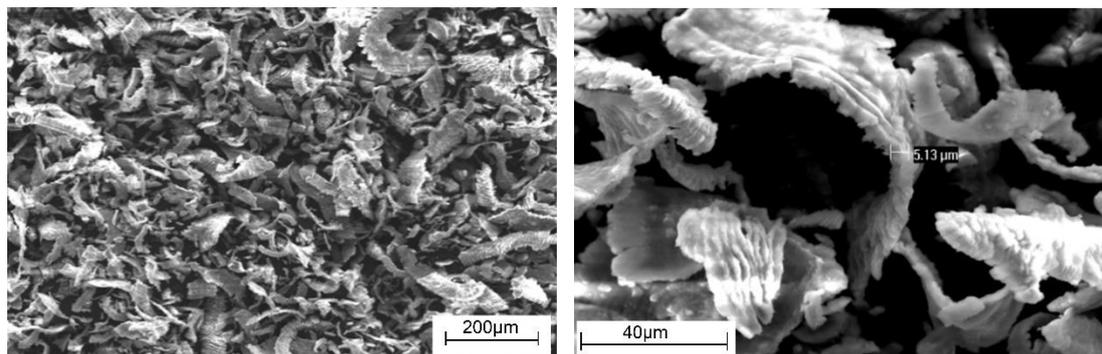
Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar de obter um refinamento da microestrutura na Condição M em relação ao material no estado fundido, não atingiu resultados satisfatórios na ativação, e conseqüentemente na dessorção do hidrogênio. Sendo uma possibilidade para tal fato, o tamanho de grão relativamente elevado, pois os contornos de grão atuam como vias para rápida absorção de hidrogênio, como no magnésio, devido a sua difusividade fora dos contornos ser baixa (IWAOKA; ARITA; HORITA, 2016; TÖPLER *et al.*, 1982). Portanto, as características da amostra da condição M não proporcionaram ambiente favorável para que ocorram propriedades de absorção e dessorção satisfatórias, necessitando buscar outros meios para contornar essa limitação.

Asselli *et al.* (2015) realizaram ensaios de hidrogenação em amostras processadas por ARB e descobriram que as cinéticas de absorção/dessorção melhoraram com o refinamento da microestrutura. No entanto, ao produzir limalhas através de limagem, esse material apresentou cinéticas muito melhores e aumentou a capacidade de armazenamento, conseguido devido a junção das duas características, o refino da microestrutura e principalmente aumento a área superficial.

Então, com o intuito de aumentar a relação área superficial/volume, foi realizado um processo de limagem manual com lima (tipo murça) para obter finas limalhas de ~5 μm de espessura, conforme Figura 62.

Figura 62 – Limalhas de magnésio puro retirado dos corpos de provas processados por ECAP e como fundida



Fonte: Elaborado pelo autor

Também buscou-se identificar uma possível influência da microestrutura, textura cristalográfica e densidade de discordâncias do material processado por ECAP nas propriedades de hidrogenação das limalhas. Ou seja, buscou-se determinar se as propriedades do material pré-limagem interferem e/ou correlaciona-se com as propriedades de absorção e dessorção das limalhas.

5.3.2 Propriedades de Hidrogenação das Limalhas

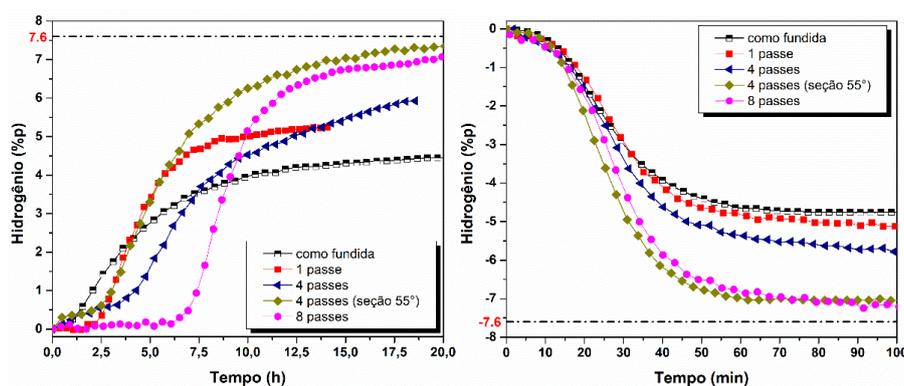
O magnésio puro como fundido (CF) e processado por ECAP na condição A (1, 4 e 8 passes, amostras diferentes) foram submetidas ao processo de limagem e seu produto, as limalhas, foram usados no ensaio de hidrogenação. Inicialmente, foram escolhidas essas amostras por apresentarem características (microestrutura e textura) distintas e importantes para o armazenamento de hidrogênio (ASSELLI *et al.*, 2015; ASSELLI; SANTOS; HUOT, 2016; JORGE *et al.*, 2013, 2014; LEIVA, D. R. *et al.*, 2011).

Devido a logística de envio das amostras (limalhas) para o ensaio, as limalhas provenientes do material processado na condição A (1, 4 e 8 passes) foram expostas ao ar durante 7 dias, mas as limalhas do magnésio puro como fundido não sofreram exposição ao ar por tempo prolongado. Para verificar a influência do número de passes do ECAP nas propriedades de armazenamento de hidrogênio das limalhas, as curvas de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio foram plotadas (Figura 63).

As limalhas retiradas do magnésio puro como fundido apresentou a menor capacidade de absorção (4.2%p), seguida das limalhas retiradas da

seção longitudinal das amostras de 1 passe (5.5%p), 4 passes (6%p) e 8 passes (7.0%p). Cabe ressaltar que, pelo comportamento da curva da amostra de 4 passes (longitudinal), esta não atingiu a capacidade máxima. Os resultados corroboram com os obtidos por Huang (2018), em que à medida que aumenta o número de passes do ECAP, há um aumento da capacidade máxima.

Figura 63 – Curvas de cinéticas de ativação (direita) e primeira dessorção (esquerda) de amostras de magnésio puro como fundida 1, 4 e 8 passes no ECAP a 300°C (condição A), limalha retirado da seção longitudinal. Também foi analisada a seção 55° da amostra de 4 passes



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao verificar o comportamento das curvas de ativação e dessorção das limalhas originadas da amostra de 4 passes (seção 55°), esta apresentou uma capacidade de 7.3%p, chegando próximo ao valor teórico (7.6%p). Ao comparar com das limalhas retiradas da amostra de 8 passes (seção longitudinal), que atingiu capacidade semelhante, o tempo até atingir a capacidade máxima foi reduzido devido ao menor tempo de incubação, pois as taxas de absorção são praticamente iguais. Os valores do tempo de incubação, taxa de absorção e capacidade máxima são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Tempo de Incubação, taxa de absorção e saturação das limalhas retiradas das amostras de magnésio puro processadas por ECAP na condição A (1, 4 e 8 passes) durante a ativação.

ATIVACÃO			
	Tempo de Incubação (min)	Taxa de Absorção (%p/min)	Capacidade (%p)
Como fundida	62	0.011	4.5
1 passe	130	0.022	5.2
4 passes	200	0.017	5.9
4 passes (seção 55°)	120	0.019	7.3

Fonte: Elaborado pelo autor.

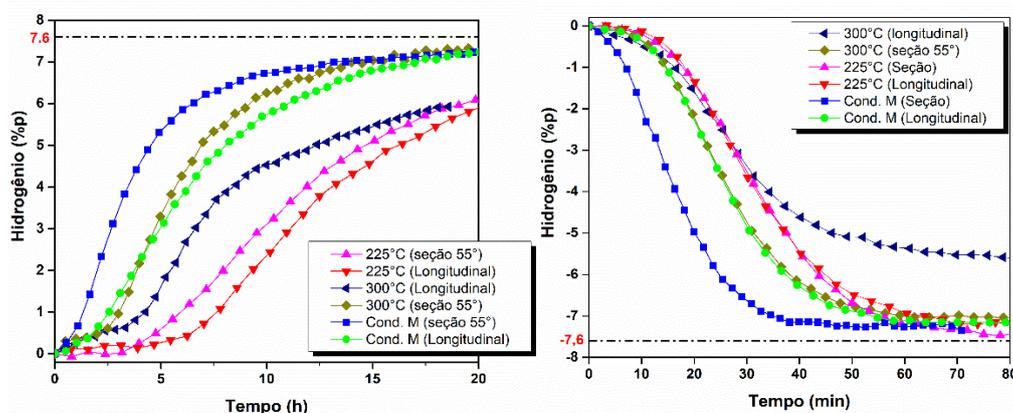
Observa-se que as taxas de absorção sofreram influência do número de passes aplicados, estando em ordem decrescente nas amostras 1, 4 e 8 passes na seção longitudinal, em desacordo com os resultados de Huang *et al.* (HUANG *et al.*, 2018). Esse fato pode estar ligado à quantidade de discordâncias na rede, pois o material prévio a limagem apresentou valores de GND crescentes com o número passes, o que dificulta a difusão do hidrogênio (IWAOKA; ARITA; HORITA, 2016; KAMILYAN; SILVERSTEIN; ELIEZER, 2017), fato esse discutido com mais profundidade mais adiante.

Em relação às limalhas retiradas das seções longitudinal e 55° da amostra processadas a 4 passes observa-se uma clara mudança no comportamento. As limalhas da seção 55° possuem menor tempo de incubação e maiores taxa de absorção, mas destaque-se a capacidade máxima chegando a 7.3%p próxima ao valor teórico de 7.6%p, estando correlacionada a maior quantidade de GND do material pré-limagem. No entanto, as maiores concentrações de GND estão localizadas na região central do grão, conforme descrito no subcapítulo 0. Com isso, o hidrogênio aprisionado nas discordâncias não atrapalha a principal rota de difusão que seria via contornos de grão.

A principal diferença entre as duas seções está relacionada à textura cristalográfica do material antes da limagem, pois as amostras da seção 55° apresentaram uma textura basal, com maiores valores de GND, enquanto a seção longitudinal mostrou uma textura prismática. Lima *et al.* (2014) indicou que a textura basal melhora as propriedades de hidrogenação, no entanto, para obter-se tal textura realizou-se ECAP e, posteriormente, laminação a frio.

Outro parâmetro que se buscou determinar a influência foi a temperatura de processamento do ECAP nas propriedades de hidrogenação das limalhas. Para isso, foram processados corpos de provas com o número de passes constante (4 passes) processados nas temperaturas 300°C, 225°C e condição M e, retiradas amostras para hidrogenação nas seções longitudinais e 55°. As curvas de cinéticas de ativação e primeira dessorção são apresentadas na Figura 64 e o resumo das propriedades de hidrogenação pode ser observado na Tabela 15.

Figura 64 – Curvas de cinética de ativação (direita) e dessorção (esquerda) das limalhas retiradas das amostras de magnésio puro processadas por ECAP na condição O (300°C e 225°C) e condição M. Foram retiradas limalhas tanto das seções longitudinais quanto das seções a 55°



Fonte: Elaborado pelo autor

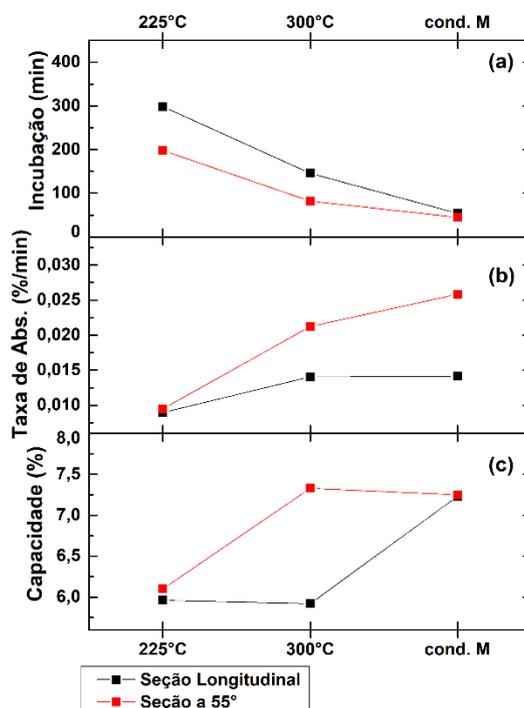
Tabela 15. Tempo de Incubação, taxa de absorção/dessorção e capacidade das limalhas retiradas das amostras processadas por ECAP na condição O (300°C e 225°C) e condição M

Condições	Seção	Tempo de Incubação (min)	Taxa de Absorção (%p/min)	Taxa de Dessorção (%p/min)	Capacidade 20h (%p)	Capacidade e máxima (%p)
300°C	Longitudinal	246	0.014	0.17	5.9	5.9
	55°	162.1	0.021	0.24	7.3	7.33
225°C	Longitudinal	1030.5	0.009	0.21	5.9	7.55
	55°	1135.2	0.010	0.21	6.1	7.19
Condição M	Longitudinal	53.9	0.014	0.25	7.23	7.25
	55°	45.3	0.026	0.29	7.25	7.35

Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas apresentam comportamento típico da cinética de ativação e dessorção de hidrogênio em materiais à base de magnésio (YARTYS *et al.*, 2019). O processo de usinagem para a obtenção das limalhas foi realizado ao ar e na temperatura ambiente, assim, sujeitas a oxidação. Portanto, em todas as amostras houve um tempo de incubação, ou seja, tempo necessário para que possa quebrar a camada de óxido (JORGE *et al.*, 2013). O tempo de incubação ocorreu de forma decrescente nas amostras processadas a 225°C, 300°C e condição M, ver Figura 65a. No entanto, o tempo de incubação da amostra da condição M (seção 55°) foi relativamente reduzido, chegando a ser proporcionalmente inexistente.

Figura 65 – Evolução do (a) tempo de incubação, da (b) taxa de absorção na ativação e da (c) capacidade das limalhas retiradas das amostras processadas por ECAP na condição O (225°C e 300°C) e a condição M



Fonte: Elaborado pelo autor

As limalhas da amostra processada a 300°C demonstraram uma taxa de absorção de 0,014%/min na seção longitudinal e 0,021%/min na seção 55° e uma capacidade de 5,9%p e 7,3%p, respectivamente, em um tempo de 20h. A limalhas da amostra da condição M absorveu cerca de 7,2%p em ambas as seções, mas na seção 55° a taxa de absorção foi em torno de 45% maior do que na seção longitudinal. As limalhas da amostra processada a 225°C apresentou as menores taxas de absorção, cerca de 0,01%/min em ambas as seções, redução de cerca de 36% em relação a seção longitudinal da amostra 300°C (Figura 65b). Apesar das limalhas da amostra 225°C ter alcançado a maior capacidade 7,55%p, devido a baixa taxa de absorção necessitou de um tempo excessivamente alto (cerca de 45h, não demonstrado na Figura 64).

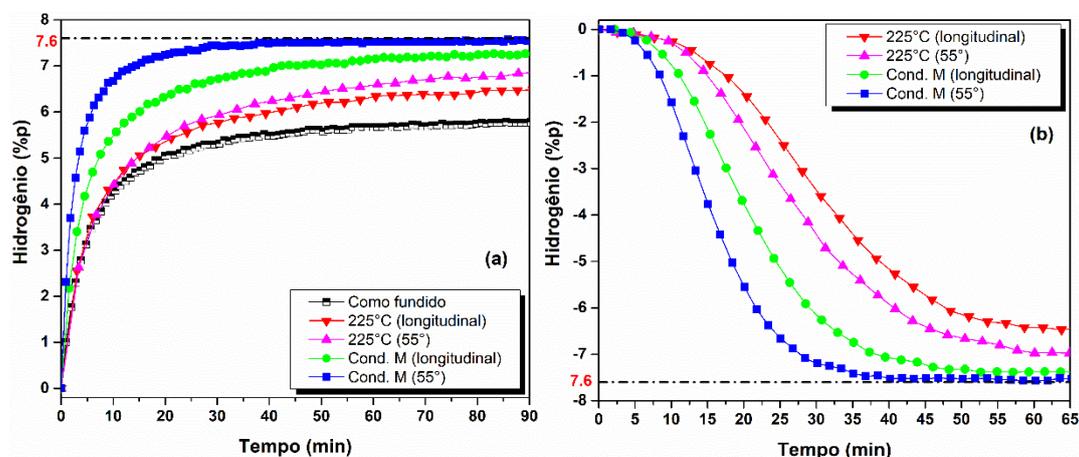
As limalhas das amostras da condição M (em ambas as seções) e 300°C (seção 55°) possuíram as maiores capacidades de absorver hidrogênio, cerca de ~7,3%p, em 20h de ensaio. Por outro lado, as limlhas das amostras processadas por ECAP a 225°C (ambas as seções) e 300°C, obtiveram capacidades reduzidas ~6%p em 20h. No entanto, as limalhas provenientes da

condição M (seção 55°) apresentou uma capacidade de 6%p em apenas 6.5 horas propriedade comparável a mostrado por Floriano, R. *et al.* (2014), em amostras de Mg puro submetido a combinação de laminação a frio e HEBM em atmosfera inerte. Além de propriedades superiores às encontradas em outras ligas de magnésio e processos (AMIRA; HUOT, 2012; ASSELLI *et al.*, 2015; EDALATI *et al.*, 2011; LEIVA, D. R. *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2014). No Anexo II se encontra um levantamento realizado na literatura.

Nas curvas de dessorção (Figura 64b), seguiram o mesmo comportamento visto nas curvas de ativação. Apenas uma inversão nas limalhas obtidas das amostras 300°C (longitudinal) e 225°C (ambas as seções) devido ao fato que durante o ensaio de hidrogenação das limalhas da amostra processada por ECAP a 225°C esperou-se a sua saturação (45h), enquanto das limalhas da amostra processada por ECAP a 300°C fixou um tempo de 24h. Com isso, a dessorção ocorre de maneira mais rápida devido a maior presença de hidrogênio absorvido.

Após a dessorção completa do hidrogênio absorvido na ativação, as limalhas das seções longitudinais e 55° das amostras como fundida, processada a 225°C e condição M foram expostas a uma segunda medida de absorção (1° ciclo) e segunda dessorção, para verificar a cinética depois de ativadas. As curvas podem ser vistas na Figura 66.

Figura 66 – Curvas de cinéticas de (a) absorção e (b) segunda dessorção para as amostras de magnésio puro processadas a 225°C (condição) e condição M nas seções longitudinal e 55°



Fonte: Elaborado pelo autor

Em todas as amostras não foi identificado tempo de incubação, havendo absorção imediatamente após o início do ensaio e as taxas de absorção foram mais rápidas do que as observadas na ativação, devido à quebra da camada oxidada na ativação.

As limalhas produzidas da amostra da condição M apresentaram novamente as taxas mais rápidas, cerca de 1.6%p/min e 2%p/min, e maiores capacidades máximas, ~7.55%p e ~7.2%p, seções longitudinais e 55°, respectivamente. Contudo, as limalhas da seção 55°, com apenas 14 min de ensaio se encontrava com 7%p e a seção longitudinal necessitou de 43 min para atingir a mesma porcentagem. As limalhas das amostras como fundida e processada a 225°C (ambas as seções) apresentaram desempenhos inferiores, com taxas de absorção de ~0.5 e ~0.8 %/min, respectivamente. As capacidades máximas foram 5.5%p em 45 min para a condição como fundida e 6.8%p em 80 min para 225°C. Não houve diferenças significativas entre as seções longitudinal e 55° da amostra 225°C.

As curvas de segunda dessorção seguiram a tendência dos resultados da ativação, mostrando que as limalhas produzidas da amostras processadas por ECAP da condição M apresenta as maiores taxas e capacidade máxima maiores, principalmente a seção 55°, ver Figura 66b., necessitando de apenas 40 min para a completa liberação do hidrogênio aprisionado.

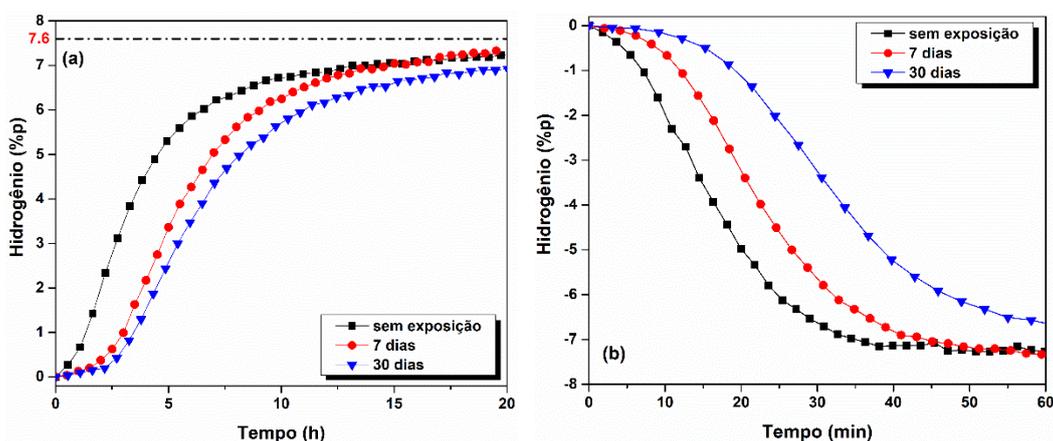
Os resultados mostram que a microestrutura e textura do material antes da liagem afetam as propriedades de armazenamento de hidrogênio das limalhas de forma positiva nas amostras processadas a 300°C (seção 55°) e condição M (ambas as seções), e negativamente nas amostras processadas a 300°C (seção longitudinal) e a 225°C (ambas as seções). Essa influência permanece até mesmo na absorção (1° ciclo) e segunda dessorção, como pode ser visto na Figura 66.

Na absorção, as limalhas da amostra a 225°C permanecem com valores de capacidades semelhantes aos apresentados na ativação. Contudo, as limalhas obtidas da amostra da condição M praticamente atingiram a capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio do magnésio (7,6%p) em 40 min e como visto anteriormente, a seção 55° atingiu 7%p em 14 min.

Resultado semelhante encontrado por Chiu, C. et al. (2018) em limalhas de AZ31 processado por ECAP e superior a Mg aditivado com Ce (XIE *et al.*, 2020) e AZ31 aditivado com Ni (HUANG; RAJAGOPAL; ALI, 2019), ver Anexo II.

Como visto nos resultados acima, o magnésio puro na forma de limalhas demonstraram uma rápida cinética tanto para absorção quanto para dessorção, além de uma ótima capacidade. Lembrando que durante o processo de obtenção e manipulação das limalhas, eram realizados em ambiente aberto de forma intencional. Esse fato se mostrou uma vantagem em relação a outros processos que necessitam de atmosfera inerte, por exemplo, moagem de alta energia. Com o intuito de buscar um melhor entendimento do efeito da exposição ao ar nas propriedades de hidrogenação, foram feitas avaliações das cinéticas de absorção e dessorção na condição M, na seção 55°, por essa apresentar as melhores propriedades de hidrogenação. Para isso, amostras da condição M (seção 55°) foram expostas ao ar por dois períodos de tempo, 7 e 30 dias. Na Figura 67 pode-se observar as curvas de cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio dessas amostras envelhecidas.

Figura 67 – Curvas de cinéticas de (a) ativação e (b) dessorção, para as limalhas retidas das amostras de magnésio puro processada por ECAP na condição M. A limalhas se encontram em 3 condições: sem exposição ao ar (período muito curto) e exposta durante 7 dias e 30 dias



Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar que a princípio houve um aumento no tempo de incubação devido ao efeito de oxidação das amostras (JORGE *et al.*, 2013) e por apresentarem uma área superficial elevada tornando o efeito de oxidação ainda mais relevante. Em comparação às amostras 1, 4 e 8 passes, também expostas

ao ar durante 7 dias, o tempo de incubação da condição M foi menor, indicando que ocorreu uma menor oxidação. Isso pode ser atribuído ao menor tamanho de grão. Liao *et al.* (2013) apontaram que o tamanho de grão menor melhora a resistência a corrosão atmosférica ao analisar duas amostras de AZ31 contendo as mesmas características de intermetálicos e textura, mas possuindo tamanhos médios de grãos diferentes (11 e 2.3 μm), ou uma formação de uma camada óxido de maior facilidade de remoção (JORGE *et al.*, 2014).

As taxas de absorção tiveram uma redução à medida que aumentava o tempo de exposição, contudo as amostras sem exposição a 7 dias, a taxa se manteve próxima, mas as amostras de 30 dias tiveram uma redução em sua taxa de absorção., sinalizando que a oxidação afetou diretamente a capacidade de difusão de hidrogênio. No entanto, levando em conta a grande diferença de tempo entre as amostras de 7 e 30 dias, a taxa de absorção sofreu pouca alteração, indicando que a oxidação ocorre de forma passiva, afetando somente uma camada superficial. Assim, não há grande perda de massa e nem mudanças nas características internas como a microestrutura e textura.

No entanto, a capacidade máxima reduz com o tempo de exposição, demonstrando que a quantidade de óxido formado foi suficiente para prejudicar a capacidade de armazenamento. Asselli, *et al.* (2016) envelheceu amostras (limalhas) de Mg como fundida durante 30 dias e obteve resultados semelhantes, mas com tempo de incubação maior, sendo indício de que as limalhas da condição M (seção 55°) possuem maior resistência a oxidação.

As curvas de dessorção (Figura 67b) apresentam uma cinética decrescente para as amostras sem exposição, 7 e 30 dias de exposição, respectivamente. Além de possuir uma menor taxa de dessorção, a amostra de 30 dias apresenta uma menor capacidade de liberação de hidrogênio em 60 min, de modo que nesse tempo as amostras sem exposição e com 7 dias de exposição liberaram todo o hidrogênio absorvido. Entretanto, de uma forma geral, as curvas de dessorção seguiu a disposição vista nas curvas de ativação e isso pode ser explicado por uma maior oxidação da amostra de 30 dias, onde os óxidos podem atrapalhar a difusão do hidrogênio para o exterior e a capacidade de armazenamento.

As limalhas da condição M (seção 55°) apresentaram boa resistência à oxidação, mesmo após 30 dias de exposição ao ar. Como visto, a exposição ao ar prejudica as propriedades de hidrogenação, no entanto, consegue ativar o material de forma relativamente rápida, mesmo em longo tempo de exposição. Trata-se de uma vantagem em relação a materiais na forma de pós, pois tais materiais não podem ser expostos ao ar devido a sua alta reatividade.

5.3.2.1 Influência da Textura Cristalográfica e Densidade de Discordância

A influência do número de passes e da temperatura de processamento nas propriedades de hidrogenação das limalhas também pode ser explicada com base em defeitos cristalográficos (mensurados na forma de discordâncias geometricamente necessárias (GND)), textura e tamanho de grão do material pré-limagem. Durante o processamento por ECAP, uma alta densidade de discordâncias e contornos de grão (HAGB e LAGB) é introduzida nos materiais. A influência desses fatores no comportamento das propriedades importantes no armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos tem sido motivo de vários estudos (PUNDT; KIRCHHEIM, 2006; WANG, L. *et al.*, 2017). A interação discordâncias-hidrogênio foi estudada para uma boa quantidade de sistemas de metais e ligas. Indicando que as discordâncias, principalmente as de borda, possuem uma maior interação com os átomos de hidrogênio (PUNDT; KIRCHHEIM, 2006). Kamilyan, *et al.* (2017) estudaram os locais preferenciais de aprisionamento de hidrogênio em ligas AZ91 e AZ31 fundidas e laminadas. Indicaram que o hidrogênio segrega principalmente para os campos de tensão causado pelas discordâncias (com energia de ativação de ~ 28kJ/mol e ~35kJ/mol, respectivamente) e contornos de grãos (energia de ativação ~32kJ/mol e ~37kJ/mol). Portanto, pode-se melhorar a solubilidade do hidrogênio em materiais deformados ou que possuem uma alta densidade de discordâncias, já que estas são locais preferenciais de aprisionamento de hidrogênio nos metais. Maxelon *et al.* (2001) estudando as interações discordâncias-hidrogênio e assumindo uma região cilíndrica de alta concentração ligada por um grande salto de concentração, seguida por um decaimento exponencial em direção à concentração da matriz, derivaram uma simples relação entre densidade de discordâncias e concentração de hidrogênio total, c_{tot} .

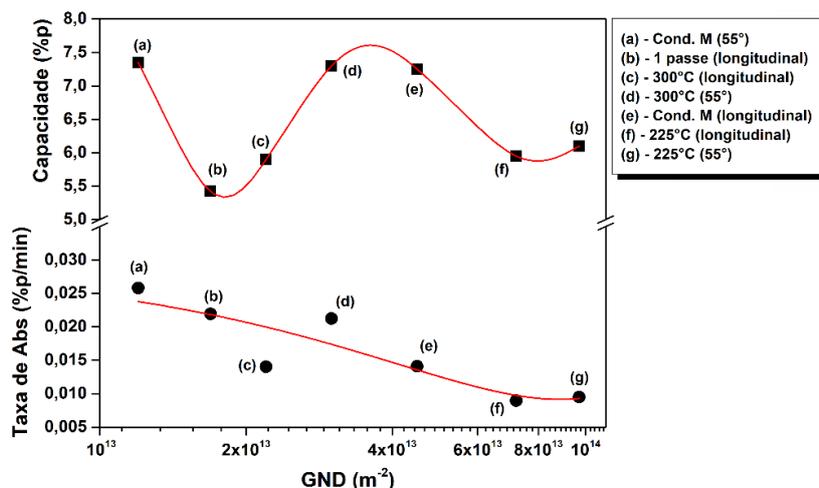
$$c_{\text{tot}} = c_v \cdot \eta \pi r^2 + c_r \cdot \exp \left[-\frac{Eb \cdot \Omega_H}{12\pi kT(1 - \nu)} \cdot \frac{1}{r} \right]$$

onde, c_v é a concentração local de hidrogênio no interior do cilindro de hidrogênio, c_r é a concentração na interface, η é a densidade de deslocamento, b é o vetor de Burgers, E é o módulo elástico de Young, ν é o coeficiente de Poisson (165), Ω_H é o volume atômico parcial de hidrogênio na estrutura metálica, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

No entanto, foi relatado que a difusão de hidrogênio pode ser retardada pela saturação de hidrogênio nos locais junto às discordâncias quando a densidade for muito alta. Iwaoka, Arita e Horita (2016) observaram esse fenômeno em paládio processado por torção de alta pressão (HPT). O coeficiente de difusão de hidrogênio no material processado foi menor do que no recozido, podendo formar camadas de hidretos, assim, dificultando a difusão do hidrogênio para todo o volume do material, pois a difusão do hidrogênio na fase MgH_2 é muito lenta (ZENG *et al.*, 1999). Isso explica a baixa taxa de absorção nas amostras processadas a 225°C (Figura 64, direita). Uma forma de contornar esse problema seria controlando os parâmetros do processo ECAP para conseguir uma menor densidade de discordâncias. Tal fato pôde ser observado na amostra da condição M, que possuía tamanho de grão semelhante a amostra processada a 225°C mas, com menor densidade de discordância. A Figura 68 mostra as relações de densidade de discordâncias (GND) e capacidade de absorção e taxa de absorção.

Figura 68 – Relações de densidade de discordâncias (GND) das amostras de magnésio puro, processadas por ECAP, antes de serem limadas com as taxas

de absorção e capacidade de armazenamento de hidrogênio das limalhas retiradas das mesmas amostras. Usou o tempo de 20h como padrão



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao verificar a relação entre GND e capacidade máxima, observa-se que, à medida que aumenta GND, a capacidade se comporta de forma cíclica. No entanto, de forma geral, a capacidade possui correlação direta com GND, mas possuindo um limite, que no presente estudo foi de $GND = 4 \times 10^{13} m^{-2}$, pois acima desse valor houve uma queda na capacidade devido ao fenômeno relatado acima.

Ao verificar o comportamento das amostras 1 passe (longitudinal) e 300°C passes (longitudinal), pontos (b) e (c) da Figura 68, respectivamente, apresentaram quedas na capacidade devido a outros fatores, tais como a textura e tamanho de grão desfavoráveis ao armazenamento de hidrogênio. As taxas de absorção descreveram de forma contínua com o aumento do GND. Por exemplo, as taxas das amostras da condição M (ambas as seções) e processadas a 300° (seção 55°) são praticamente o dobro das amostras processadas a 225°C (ambas as seções). Portanto, os resultados corroboram com a influência negativa do aumento de GND nas taxas de absorção.

Jorge Jr *et al.* (2014) e Lima *et al.* (2014) relataram o efeito da textura de ligas de magnésio e magnésio puro processados por ECAP e ECAP mais laminação a frio, na cinética e na capacidade de armazenamento de hidrogênio de liga de magnésio processado por ECAP, indicando que a textura basal $\{0002\}$ favorece ambas as propriedades.

Uma forma usual de quantificar a fração da presença de um determinado plano cristalográfico em estruturas HCP é através do chamado fator de Kearns, que descreve a fração de volume efetiva de orientações com o eixo *c* alinhado ao longo de uma direção especificada (GRUBER; BROWN; LUCADAMO, 2011; TEMPEST, 1980), normalmente definida em relação a três direções ortogonais. Neste trabalho foram usadas a direção de extrusão (ED), transversal (DT) e normal (DT). Portanto, existem três fatores, um para cada direção. Eles são definidos da seguinte forma (KEARNS, 1965):

$$f_{ED} = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} q(\theta, \psi) \text{sen}^3(\theta) \text{cos}^2(\psi) d\psi d\theta$$

$$f_{DN} = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} q(\theta, \psi) \text{sen}^3(\theta) \text{cos}^2(\psi) d\psi d\theta$$

$$f_{DT} = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} q(\theta, \psi) \text{sen}^3(\theta) \text{cos}^2(\psi) d\psi d\theta$$

onde, os ângulos θ e ψ correspondem às coordenadas esféricas usuais com θ o ângulo polar e ψ o ângulo azimutal, e $q(\theta, \psi)$ representa o número de polos com a orientação (θ, ψ) , como uma fração do número total de polos sendo considerados, isto é, a densidade do polo (KEARNS, 1965). Esses fatores de Kearns são essencialmente o equivalente quantitativo da figura do polo basal, isto é, a figura de polos dada em termos de números, em que cada orientação na figura de polos é resolvida para fornecer seus componentes nas três direções mutuamente ortogonais. Como o objetivo desse trabalho tem relação com o plano paralelo a face analisada, então se usou apenas o fator relacionado a direção DT (f_{DT}). Em outras palavras, orientações cujo eixo *c* está alinhado (ou próximo) a direção DT.

Foi relatado que sítios intersticiais tetraédricos (HCP) e octaédricos (FCC) são posições favoráveis para difusão de hidrogênio na matriz de Mg (JORGE *et al.*, 2014) (YARTYS *et al.*, 2019). Esse tipo de sítio encontra-se preferencialmente em texturas basais $\{0002\}$ do que em texturas prismáticas $\{10\bar{1}0\}$ e piramidais $\{10\bar{1}2\}$. Sendo assim, estruturas basais $\{0002\}$ são mais estáveis para a formação de hidretos (JORGE *et al.*, 2014). Foi relatado também a existência de uma relação de orientação (0002) da matriz de Mg com (110) da estrutura tetragonal de MgH_2 durante a transformação de Mg em MgH_2 (SINGH

et al., 2007). A Tabela 16 mostra os tempos de incubação e o fator de Kearns calculado para as amostras processadas a 225°C e condição M. Ambas possuem tamanho de grão semelhantes, 12µm para processadas a 225°C e 16µm para a condição M.

Tabela 16. Tempo de incubação das limalhas, retidas das amostras processadas a 225°C (condição O) e condição M, e fator de Kearns e GND das mesmas amostras, contudo, antes de serem limadas

Amostra	Seção	Tempo de Incubação (min)	Fator de Kearns	GND ($\times 10^{13} \text{m}^{-2}$)
300°C	Longitudinal	246.0	0.15	2.2
	55°	162.1	0.81	3.0
225°C	Longitudinal	298.2	0.22	7.2
	55°	198.0	0.48	9.7
Condição M	Longitudinal	53,9	0,24	1,2
	55°	45,3	0,64	4,5

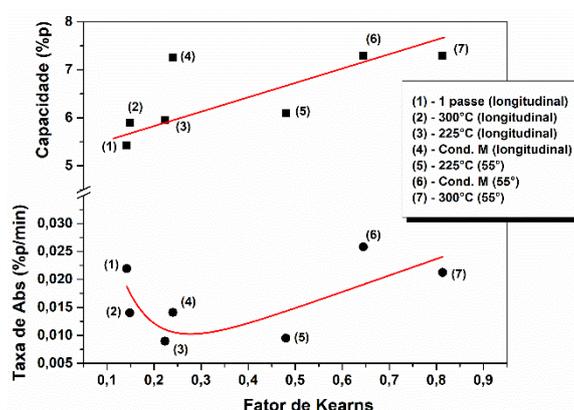
Fonte: Elaborado do autor

Jorge Jr, *et al.* (2014) relataram que o menor tempo de incubação para maiores quantidades de orientação basal seria devido ao óxido formado ser mais instável do que em outras direções, proporcionando uma quebra mais fácil da cama oxidada.

De acordo com a Tabela 16, dentro de uma mesma condição de processamento houve diferentes tempos de incubação entre as seções. Em todas as amostras, as seções longitudinal e 55° apresentaram tempo de incubação inversamente proporcional ao fator de Kearns. As amostras processadas a 300°C e a 225°C apresentaram tempos próximos, apesar de fatores de Kearns diferentes, principalmente nas seções a 55°, dando indícios que apesar de texturas diferentes, os níveis de oxidação foram próximos. A amostra da condição M e os tempos de incubação foram muito menores, apesar de seus fatores de Kearns serem próximos aos da amostra 225°C, principalmente a seção longitudinal. Tal fato indica que não somente o tamanho

de grão (PU *et al.*, 2012) e a orientação cristalográfica podem afetar a oxidação, podendo estar relacionado também à quantidade de GND, pois uma maior densidade de discordâncias diminui o potencial eletroquímico da matriz de Mg e aumenta a dissolução anódica, facilitando a formação de óxidos na presença de oxigênio. (HAMU; ELIEZER; WAGNER, 2009; SONG; XU, 2010). A Figura 69 mostra a relação do fator de Kearns para o polo basal com as capacidades e taxa de absorção das amostras processadas por ECAP.

Figura 69 – Relação do fator de Kearns, calculado nas amostras de magnésio puro processadas por ECAP e antes do processo de limagem, com a capacidade e taxa de absorção das limalhas retidas nas mesmas amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Verifica-se que houve uma relação proporcional entre o fator de Kearns e a capacidade, corroborando com os resultados encontrados na literatura (JORGE *et al.*, 2014). Em relação à taxa de absorção, este comportou-se de forma quase exponencial, ou seja, a presença da textura favoreceu também a taxa de absorção de hidrogênio (difusividade). A amostra processada a 225°C, pontos (3) e (4) da Figura 69, obteve os piores resultados apesar de ter um bom refino da estrutura. Tal fato foi atribuído não somente a grande densidade de discordância, mas também ao baixo fator de Kearns (apresentando textura piramidal I), que é desfavorável a difusão de hidrogênio. Devido às mudanças de sistemas de deslizamento (conforme descrito no item 5.2.1), não ocorreu a textura basal na seção 55° e sim uma textura piramidal $\{10\bar{1}2\}$, que diminui a taxa de difusão de hidrogênio e facilita a oxidação (WANG, B. J. *et al.*, 2017).

Na condição M se obteve refino semelhante à amostra processada a 225°C, mas na seção 55° apresentou um fator de Kearns relativamente alto (textura próxima a basal) e menor densidade de discordâncias, assim influência positivamente nas propriedades de hidrogenação das limalhas produzidas a partir dessa amostra. As limalhas retiradas da seção longitudinal se obteve a mesma capacidade, mas com uma menor taxa de absorção, atribuída ao menor fator de Kearns do material pré-limagem.

As amostras pré-limadadas da condição A (4 passes - seção 55°) e da condição M (em ambas as seções) apresentaram uma densidade de discordâncias semelhantes, com isso, as limalhas retiradas dessas amostras tiveram um menor retardamento da difusão de hidrogênio e mais contornos de grão que atuam como vias para a difusão de hidrogênio. No entanto, obtiveram-se os melhores resultados das taxas de absorção/dessorção e capacidade nas limalhas retiradas da condição M, sendo atribuídas ao maior refino de grão e uma textura próxima a basal do material antes passar pelo processo de limagem.

Assim, a produção de limalhas, a partir de magnésio puro processado por ECAP, é comparável aos resultados obtidos por outros processos mais complexos e outras ligas (ver Anexo III). Além disso, os parâmetros do ECAP, por modificarem as microestruturas e as texturas cristalográficas do material processado, dão indícios que conseguem interferir diretamente nas propriedades de armazeneto de hidro das limalhas produzidas.

6 CONCLUSÕES

Serão apresentadas as conclusões baseadas nos Resultados e Discussões apresentados no capítulo 4.

1. O processamento por ECAP em Mg comercialmente puro e na liga EZ33 apresenta uma boa capacidade de refinamento de grãos, mas por necessidade de ser aplicado em temperaturas elevadas (acima de 225°C), esse refinamento é limitado;
2. O parâmetro controlável do ECAP em que se conseguiu o melhor refinamento de grão foi a temperatura. Quanto menor o seu valor, maior a capacidade de refinamento da microestrutura. No entanto, para processar em temperatura relativamente baixa (225°C), sem a presença de fraturas, foi necessário aplicar reduções graduais na temperatura (condição M – 1° passe a 300°C, 2° passe a 275°C, 3° passe a 250°C e 4° passe a 225°C);
3. A textura cristalográfica do magnésio comercialmente puro, processado por ECAP a 300°C e rota Bc, evolui gradativamente até o 4° passe, sendo que a partir desse número de passes não sofreu alterações significativas. No entanto, consegue-se mudanças significativas ao alterar a temperatura de processamento, passando de uma textura predominantemente prismática ($\{10\bar{1}0\}$ e $\{11\bar{2}0\}$) a 300°C para uma textura piramidal I $\{10\bar{1}1\}$ a 225°C;
4. As limalhas provenientes da seção 55° da condição M (1° passe a 300°C, 2° passe a 275°C, 3° passe a 250°C e 4° passe a 225°C) demonstraram possuir as melhores propriedades de hidrogenação, fato atribuído ao menor tamanho de grão, textura próxima a basal e baixa densidade de discordância da amostra após processamento por ECAP. As propriedades de hidrogenação das limalhas de magnésio comercialmente puro provenientes das condições 300°C (seção 55°) e, principalmente condição M, são comparáveis a materiais processados por outros processos mais complexos, como HEBM;
5. A absorção (1° ciclo) nas limalhas provenientes da condição M (seção 55°) praticamente atingiu a capacidade teórica de armazenamento de hidrogênio do magnésio (7,6%p) em 40 min, mas em apenas 14 min

consegue atingir 7%p, resultado semelhante e/ou melhores a ligas e processos mais complexos e caros;

6. As limalhas dão indícios que possui uma certa resistência à oxidação, pois consegue uma ativação mesmo submetidas a tempos prolongados de exposição ao ar. Observou-se que o tempo de incubação, a taxa de absorção e capacidade máxima sofreram relativamente pouca alteração entre as amostras no período de 7 a 30 dias de exposição ao ar, indicando que a oxidação ocorre de forma passiva;
7. Conseguiu ativar as limalhas envelhecidas de forma relativamente rápida, mesmo em longo tempo de exposição ao ar, uma vantagem em relação a materiais na forma de pó, pois esse possui alta reatividade com ar. Ao comparar com resultados na literatura, as limalhas da condição M (seção 55°) envelhecidas por 30 dias apresentam um menor tempo de incubação, indicando maior resistência a oxidação;

Portanto, o ECAP aplicado em Mg comercialmente puro na condição de M (1° passe a 300°C, 2° passe a 275°C, 3° passe a 250°C e 4° passe a 225°C) mostrou possuir as melhores propriedades microestruturais, textura cristalográfica e densidade de discordância para a produção de limalhas com o objetivo de armazenamento de hidrogênio, comparável a algumas ligas de magnésio e processos mais complexos e caros, ver anexo III.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Por entender que o trabalho não é finito sugere-se alguns pontos a serem estudados:

- I. Analisar a conformabilidade (estampabilidade) do material processado por ECAP, especialmente a condição M.
- II. Examinar a fragilização por hidrogênio nas propriedades mecânicas Mg e suas ligas processadas por ECAP.
- III. Conferir a influência do processamento por ECAP na soldabilidade em Mg e suas ligas.
- IV. Verificar a evolução da microestrutura e textura cristalográfica das limalhas de acordo com as material pré-limagem com objetivo de armazenamento de hidrogênio.
- V. Averiguar a introdução de discordâncias pelo processo de limagem para armazenamento de hidrogênio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GALIYEV, A.; KAIBYSHEV, R.; GOTTSTEIN, G. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60. **Acta Materialia**, v. 49, p. 1199–1207, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **ABNT NBR ISO 6892-1:2013 Versão Corrigida 2:2018**: Materiais metálicos – Ensaio de Tração Parte 1: Método de ensaio à temperatura ambiente. São Paulo, p. 70. 2013

AGNEW, S. R.; SINGH, A.; CALHOUN, C. A.; MULAY, R. P.; BHATTACHARYYA, J. J.; SOMEKAWA, H.; MUKAI, T.; CLAUSEN, B.; WU, P. D. In-situ neutron diffraction of a quasicrystal-containing Mg alloy interpreted using a new polycrystal plasticity model of hardening due to {10.2} tensile twinning. **International Journal of Plasticity**, v. 100, p. 34–51, 2018.

AGNEW, S. R.; MEHROTRA, P.; LILLO, T. M.; STOICA, G. M.; LIAW, P. K. Texture evolution of five wrought magnesium alloys during route a equal channel angular extrusion: Experiments and simulations. **Acta Materialia**, v. 53, n. 11, p. 3135–3146, 2005.

AL-SAMMAN, T.; MOLODOV, K. D.; MOLODOV, D. A.; GOTTSTEIN, G.; SUWAS, S. Softening and dynamic recrystallization in magnesium single crystals during c - axis compression. **Acta Materialia**, v. 60, p. 537–545, 2012.

AL-SAMMAN, T.; GOTTSTEIN, G. Influence of starting textures on the development of texture and microstructure during large strain hot rolling of pure magnesium. **Solid State Phenomena**, v. 105, p. 201–206, 2005.

AMIRA, S.; HUOT, J. Effect of cold rolling on hydrogen sorption properties of die-cast and as-cast magnesium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 520, p. 287–294, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.049>>.

ARDELJAN, M.; BEYERLEIN, I. J.; KNEZEVIC, M. A dislocation density based crystal plasticity finite element model : Application to a two-phase polycrystalline HCP/BCC composites. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 66, p. 16–31, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2014.01.006>>.

ASSELLI, A. A. C.; LEIVA, D. R.; HUOT, J.; KAWASAKI, M.; LANGDON, T. G.; BOTTA, W. J. Effects of equal-channel angular pressing and accumulative roll-bonding on hydrogen storage properties of a commercial ZK60 magnesium alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 16971–16976, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.149>>.

ASSELLI, A. A. C. (2013). **Propriedades de Armazenamento de Hidrogênio de Materiais à base de Mg e Fe preparados por moagem de alta energia e técnicas de deformação plástica severa**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2013.

ASSELLI, A. A. C.; SANTOS, S. F.; HUOT, J. J. Hydrogen storage in filed magnesium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 586–594, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.109>>.

ASTM E10-17, **Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ATWELL, D. L.; BARNETT, M. R.; HUTCHINSON, W. B. The effect of initial grain size and temperature on the tensile properties of magnesium alloy AZ31 sheet. **Materials Science and Engineering A**, v. 549, p. 1–6, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.107>>.

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 - Manufacturing Technology**, v. 57, n. 2, p. 716–735, 2008.

BACHMANN, F.; HIELSCHER, R.; SCHAEBEN, H. Texture analysis with MTEX - free and open source software toolbox. **Solid State Phenom**, v. 160, p. 63–68, 2010.

BANGER, S.; NAYAK, V.; U.P. VERMA. Hydrogen storage in lithium hydride: A theoretical approach. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 115, p. 6–17, 2018.

BARNETT, M. R. A Taylor model based description of the proof stress of magnesium AZ31 during hot working. **Metallurgical and Materials Transactions**

A: Physical Metallurgy and Materials Science, v. 34 A, n. 9, p. 1799–1806, 2003.

BARNETT, M. R.; KESHAVARZ, Z.; BEER, A. G.; ATWELL, D. Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg-3Al-1Zn. **Acta Materialia**, v. 52, n. 17, p. 5093–5103, 2004.

BARNETT, M. R. Twinning and its role in wrought magnesium alloys. In: Bettles, C.; Barnett, M. **Advances in Wrought Magnesium Alloys**. Woodhead Publishing Limited, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1533/9780857093844.1.105>>.

BARRETT, C. D.; IMANDOUST, A.; OPPEDAL, A. L.; INAL, K.; TSCHOPP, M. A.; EL KADIRI, H. Effect of grain boundaries on texture formation during dynamic recrystallization of magnesium alloys. **Acta Materialia**, v. 128, n. February, p. 270–283, 2017.

BEAUSIR, B.; BISWAS, S.; KIM, D. I.; TÓTH, L. S.; SUWAS, S. Analysis of microstructure and texture evolution in pure magnesium during symmetric and asymmetric rolling. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5061–5077, 2009.

BEAUSIR, B.; SUWAS, S.; TÓTH, L. S.; NEALE, K. W.; FUNDENBERGER, J. J. Analysis of texture evolution in magnesium during equal channel angular extrusion. **Acta Materialia**, v. 56, n. 2, p. 200–214, 2008.

BEAUSIR, B.; TÓTH, L. S.; NEALE, K. W. Ideal orientations and persistence characteristics of hexagonal close packed crystals in simple shear. **Acta Materialia**, v. 55, n. 8, p. 2695–2705, 2007.

BHATTACHARYA, B.; NIEWCZAS, M. Work-hardening behaviour of Mg single crystals oriented for basal slip. **Philosophical Magazine**, v. 91, n. 17, p. 2227–2247, 11 jun. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786435.2011.555783>>.

BISWAS, S.; SINGH D.; S.; BHOWMIK, A.; SUWAS, S. Study of Texture Evolution of pure magnesium during ECAE using EBSD. **Materials Science Forum**, v. 584–586, p. 343–348, 2008.

BISWAS, S.; DHINWAL, S. S.; SUWAS, S. Room-temperature equal channel angular extrusion of pure magnesium. **Acta Materialia**, v. 58, n. 9, p. 3247–3261, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.051>>.

BOTTA, W. J.; JORGE, A. M.; VERON, M.; RAUCH, E. F.; FERRIE, E.; YAVARI, A. R.; HUOT, J.; LEIVA, D. R. H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation. **Journal of Alloys and Compounds**, v.580, p.S187–S191, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.013>>.

BOUREZG, Y. I.; AZZEDDINEA, H.; BAUDIN, T.; HELBERT, A.-L.; HUANG, Y.; BRADAI, D.; LANGDON, T. G. Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 724, p. 477–485, 2018.

BUNGE, H.-J. Expansion of Orientation Distribution Functions in Series of Generalized Spherical Harmonics: Three-dimensional Textures. In: BUNGE, H.-J. (Org.). **Texture Analysis in Materials Science**. Butterworth-Heinemann, 1982. p. 47–118.

CÁCERES, C. H.; LUKÁČ, P. Strain hardening behaviour and the Taylor factor of pure magnesium. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. 7, p. 977–989, 1 mar. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786430801968611>>.

CEPEDA-JIMÉNEZ, C. M.; MOLINA-ALDAREGUIA, J. M.; PÉREZ-PRADO, M. T. Effect of grain size on slip activity in pure magnesium polycrystals. **Acta Materialia**, v. 84, p. 443–456, 2015.

CHAPUIS, A.; DRIVER, J. H. Temperature dependency of slip and twinning in plane strain compressed magnesium single crystals. **Acta Materialia**, v. 59, n. 5, p. 1986–1994, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.064>>.

CHEN, R. R.; Chen, X. Y.; Ding, X.; Li, X. Z.; Guo, J. J.; Ding, H. S.; Fu, H. Z.; Su, Y. Q. Effects of Ti/Mn ratio on microstructure and hydrogen storage properties of Ti-V-Mn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 171–178, 2018.

CHIU, C.; Huang, S.; Chou, T.; Rabkin, E. Improving hydrogen storage performance of AZ31 Mg alloy by equal channel angular pressing and additives. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 437–447, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.412>>.

CHO, J.-H.; KANG, S.-B. Deformation and Recrystallization Behaviors in Magnesium Alloys. In: WILSON, P. (Org.). **Recent Developments in the Study of Recrystallization**. 2. ed. IntechOpen, 2013.

CONSIDÉRE, A. Use of the iron and steel in buildings. **Ann. Des. Ponts as Chaussees**, v. 9, p. 574–575, 1885.

DING, R. G.; CHUNG, C. W.; CHIU, Y. L. Microstructure and mechanical property of ECAPed ZE41 magnesium alloy. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 241, p. 012105, 2010.

DING, S. X.; Lee, W. T.; Chang, C. P.; Chang, L. W.; Kao, P. W. Improvement of strength of magnesium alloy processed by equal channel angular extrusion. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 9, p. 1006–1009, 2008.

DOBROŇ, P.; Chmelík, F.; Yi, S.; Parfenenko, K.; Letzig, D.; Bohlen, J. Grain size effects on deformation twinning in an extruded magnesium alloy tested in compression. **Scripta Materialia**, v. 65, n. 5, p. 424–427, 2011.

DORNHEIM, M.; Doppiu, S.; Barkhordarian, G.; Boesenberg, U.; Gutfleischa, O.; Bormanna, R. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. **Scripta Materialia**, p. 841–846, 2007.

DUMITRU, F. D.; HIGUERA-COBOS, O. F.; CABRERA, J. M. ZK60 alloy processed by ECAP: Microstructural, physical and mechanical characterization. **Materials Science and Engineering A**, v. 594, p. 32–39, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.050>>.

EDALATI, K.; Yamamoto, A.; Horita, Z.; Ishihara, T. High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 9, p. 880–883, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.01.023>>.

ESTRIN, Y.; Tóth, L. S.; Brechet, Y.; Kim, H. S. Modelling of the evolution of dislocation cell misorientation under severe plastic deformation. **Materials Science Forum**, v. 503–504, p. 675–680, 2006.

FATEMI-VARZANEH, S. M.; ZAREI-HANZAKI, A.; BELADI, H. Dynamic recrystallization in AZ31 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 456, p. 52–57, 2007.

FIGUEIREDO, R. B.; LANGDON, T. G. Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 17, p. 4758–4762, 2009.

FLORIANO, R.; Leiva, D. R.; Carvalho, J. A.; Ishikawa, T. T.; Botta, W. J. Cold rolling under inert atmosphere: A powerful tool for Mg activation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4959–4965, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.070>>.

FLORIANO, R.; Rodrigo, D.; Guilherme, J.; Cesário, A. A. Mg-based Nanocomposites for Hydrogen Storage Containing Ti-Cr-V Alloys as Additives. **Materials Research**, v. 19, p. 80–85, 2016.

FOLEY, D. C.; Al-Maharbi, M.; Hartwig, K. T.; Karaman, I.; Kecskes, L. J.; Mathaudhu, S. N. Grain refinement vs. crystallographic texture: Mechanical anisotropy in a magnesium alloy. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 2, p. 193–196, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.09.042>>.

GRUBER, J. A.; BROWN, S. A.; LUCADAMO, G. A. Generalized Kearns texture factors and orientation texture measurement. **Journal of Nuclear Materials**, v. 408, p. 176–182, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.031>>.

GZYL, M.; PESCI, R.; R.; Rosochowski, A.; Boczekal, S.; Olejnik, L. In situ analysis of the influence of twinning on the strain hardening rate and fracture mechanism in AZ31B magnesium alloy. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 6, p. 2532–2543, 2015.

GZYL, M.; Rosochowski, A.; Boczekal, S.; Olejnik, L. The effect of initial grain size on formability of AZ31B magnesium alloy during I-ECAP. **Key Engineering Materials**, v. 611–612, n. June, p. 573–580, 2014.

GZYL, M.; ROSOCHOWSKI, A.; Boczekal, S.; Olejnik, L. The role of microstructure and texture in controlling mechanical properties of AZ31B magnesium alloy processed by I-ECAP. **Materials Science and Engineering A**, v. 638, p. 20–29, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.055>>.

HAMU, G. BEN; ELIEZER, D.; WAGNER, L. The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, p. 222–229, 2009.

HIRSCH, J.; AL-SAMMAN, T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 818–843, 2013.

HUANG, S. J.; Chiu, C.; Chou, T. Y.; Rabkin, E. Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on hydrogen storage properties of commercial magnesium alloy AZ61. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 9, p. 4371–4380, 2018.

HUANG, S. J.; RAJAGOPAL, V.; ALI, A. N. Influence of the ECAP and HEBM processes and the addition of Ni catalyst on the hydrogen storage properties of AZ31-x Ni (x=0,2,4) alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 2, p. 1047–1058, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.005>>.

HUOT, J.; SKRYABINA, N. Y.; FRUCHART, D. Application of severe plastic deformation techniques to magnesium for enhanced hydrogen sorption properties. **Metals**, v. 2, n. 3, p. 329–343, 2012.

HUTCHINSON, W. B.; BARNETT, M. R. Effective values of critical resolved shear stress for slip in polycrystalline magnesium and other hcp metals. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 7, p. 737–740, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.047>>.

IMANDOUST, A.; Barrett, C. D.; Al-Samman, T.; Inal, K. A.; Kadiri, H. El. A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys. **Journal of Materials Science**, 2016.

IWAHASHI, Y.; Wang, J.; Horita, Z.; Nemoto, M.; Langdon, T. G. Principle of equal-channel angular peessing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 2, p. 143–146, 1996.

IWAOKA, H.; ARITA, M.; HORITA, Z. Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries. **Acta Materialia**, v. 107, p. 168–177, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.069>>.

JAIN, A.; Duygulu, O.; Brown, D. W.; Tomé, C. N.; Agnew, S. R. Grain size effects on the tensile properties and deformation mechanisms of a magnesium alloy,

AZ31B, sheet. **Materials Science and Engineering A**, v. 486, n. 1–2, p. 545–555, 2008.

JANEČEK, M.; Yi, S.; Král, R.; Vrátná, J.; Kainer, K. U. Texture and microstructure evolution in ultrafine-grained AZ31 processed by EX-ECAP. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 17, p. 4665–4671, 2010.

JIANGI, Z.; LIAN, J.; BAUDELET, B. A dislocation density approximation for the flow stress-grain size relation of polycrystals. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43, p. 3349–3360, 1995.

JORGE, A. M.; Prokofiev, E.; Lima, G. F.; Rauch, E.; Veron, M.; Botta, W. J.; Kawasaki, M.; Langdon, T. G. An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 20, p. 8306–8312, 2013.

JORGE, A. M.; Lima, G. F.; Triques, M. R. M.; Botta, W. J.; Kiminami, C. S.; Nogueira, R. P.; Yavari, A. R.; Langdon, T. G. Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 8, p. 3810–3821, 2014.

KAMADO, S.; Ashie, T.; Yamada, H.; Sanbun, K.; Kojima, Y. Improvement of Tensile Properties of Wrought Magnesium Alloys by Grain Refining. **Materials Science Forum**, v. 350–351, p. 65–72, 2000.

KAMILYAN, M.; SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D. Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of Mg alloys. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 18, p. 11091–11100, 2017.

KANG, F.; WANG, J. T.; PENG, Y. Deformation and fracture during equal channel angular pressing of AZ31 magnesium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 487, n. 1–2, p. 68–73, 2008.

KEARNS, J. J. Thermal Expansion and Preferred Orientation in Zircaloy (Iwdr development program). **Technical Report: WAPD-TM-472**, 1965.

KHAN, A. S.; Pandey, A.; Gnäupel-Herold, T.; Mishra, R. K. Mechanical response and texture evolution of AZ31 alloy at large strains for different strain rates and

temperatures. **International Journal of Plasticity**, v. 27, n. 5, p. 688–706, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.08.009>>.

KIM, H. K.; KIM, W. J. Microstructural instability and strength of an AZ31 Mg alloy after severe plastic deformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 300–308, 2004.

KIM, W. J.; JEONG, H. T. Grain-Size Strengthening in Equal-Channel-Angular-Pressing Processed AZ31 Mg Alloys with a Constant Texture. **Materials Transactions**, v. 46, n. 2, p. 251–258, 2005.

KOCUREK, R.; ADAMIEC, J. Evaluation of structure and properties of welded joint of magnesium alloy EZ33A-T5. **Archives of Foundry Engineering**, v. 13, n. 1, p. 65–71, 2013.

KRAJŇÁK, T.; MINÁRIK, P.; GUBICZA, J.; Máthis, K.; Kužel, R.; Janeček, M. Influence of equal channel angular pressing routes on texture, microstructure and mechanical properties of extruded AX41 magnesium alloy. **Materials Characterization**, v. 123, p. 282–293, 2017.

KRAJŇÁK, T.; MINÁRIK, P.; STRÁSKÁ, J.; Gubicza, J.; Máthis, K.; Janeček, M. Influence of equal channel angular pressing temperature on texture, microstructure and mechanical properties of extruded AX41 magnesium. **Journal of Alloys and Compounds journal**, v. 705, p. 273–282, 2017.

KRAJŇÁK, T.; Minárik, P.; Stráská, J.; Gubicza, J.; Máthis, K.; Janeček, M. Influence of the initial state on the microstructure and mechanical properties of AX41 alloy processed by ECAP. *J Mater Sci*, v. 54, n. 4, p. 3469–3484, 2019.

KULA, A.; Jia, X.; Mishra, R. K.; Niewczas, M. Flow stress and work hardening of Mg-Y alloys. **International Journal of Plasticity**, v. 92, p. 96–121, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.01.012>>.

LANGDON, T. G.; Furukawa, M.; Nemoto, M.; Horita, Z. Using equal-channel angular pressing for refining grain size. **JOM**, v. 52, n. 4, p. 30–33, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-000-0128-7>>.

LEIVA, D.; Fruchart, D.; Bacia-verloop, M.; Skryabina, N.; Villela, A. C. S.; Miraglia, S.; Santos, D. S.; Botta, W. J. Mg alloy for hydrogen storage processed by SPD. **International Journal of Materials Research**, v. 100, p. 12, 2009.

LEIVA, D. R.; Huot, J.; Ishikawa, T. T.; Bolfarini, C.; Kiminami, C. S.; Jorge, A. M.; Botta, W. J. Hydrogen activation behavior of commercial magnesium processed by different severe plastic deformation routes. **Materials Science Forum**, v. 667–669, n. December, p. 1047–1051, 2011.

LENTZ, M.; Risse, M.; Schaefer, N.; Reimers, W.; Beyerlein, I. J. Strength and ductility with $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$ double twinning in a magnesium alloy. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–7, 2016.

LI, H.; Hsu, E.; Szpunar, J.; Utsunomiya, H.; Sakai, T. Deformation mechanism and texture and microstructure evolution during high-speed rolling of AZ31B Mg sheets. **J Mater Sci**, v. 43, p. 7148–7156, 2008.

LI, J.; WANG, Y. Impact of pre-straining on the hardness and anisotropic mechanical behavior of ZK61 Mg alloy. **Vacuum**, p. 109465, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109465>>.

LI, S. Orientation stability in equal channel angular extrusion. Part II: Hexagonal close-packed materials. **Acta Materialia**, v. 56, n. 5, p. 1031–1043, 2008.

LI, Y.; Hu, F.; Luo, L.; Xu, J.; Zhao, Z.; Zhanga, Y.; Zhao, D. Hydrogen storage of casting MgTiNi alloys. **Catalysis Today**, v. 318, p. 103–106, 2017.

LIAO, J.; Hotta, M.; Motoda, S.; Shinohara, T. Atmospheric corrosion of two field-exposed AZ31B magnesium alloys with different grain size. **Corrosion Science**, v. 71, p. 53–61, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.02.003>>.

LIMA, Gisele Ferreira de. **Development of mg alloys in bulk forms for hydrogen storage**. 2010.. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

LIMA, G. F.; Triques, M. R. M.; Kiminami, C. S.; Botta, W. J.; Jorge, A. M. Hydrogen storage properties of pure Mg after the combined processes of ECAP and cold-rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, n. SUPPL. 1, p. S405–S408, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.106>>.

LIU, Q.; ROY, A.; SILBERSCHMIDT, V. V. Mechanics of Materials Temperature-dependent crystal-plasticity model for magnesium: A bottom-up approach.

Mechanics of Materials, v. 113, p. 44–56, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.008>>.

LIU, Y.; PAN, H. Hydrogen Storage Materials. In: SUIB, S. L. (Org.). . New and Future Developments in Catalysis: Batteries, **Hydrogen Storage and Fuel Cells**. Amsterdam, 2013. p. 377–405.

MA, A. Bulk Ultrafine-grained Magnesium Alloys by SPD Processing: Technique, Microstructures and Properties. In: CZERWINSKI, F. (Org.) **Magnesium Alloys Design, Processing and Properties**, 2011. p. Ch. 9. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/13157>>.

MAXELON, M.; Pundt, A.; Pyckhout-Hintzen, W.; Barker, J.; Kirchheim, R. Interaction of hydrogen and deuterium with dislocations in palladium as observed by small angle neutron scattering. **Acta Materialia**, v. 49, n. 14, p. 2625–2634, 2001.

MENDES FILHO, A. A.; Prados, E. F.; Valio, G. T.; Rubert, J. B.; Sordi, V. L.; Ferrante, M. Severe plastic deformation by equal channel angular pressing: Product quality and operational details. **Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 335–339, 2011.

MIAO, Q.; Hu, L.; Wang, X.; Wang, E. Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 87–90, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.049>>.

MOSTAED, E.; Hashempour, M.; Fabrizi, A.; Dellasega, D.; Bestetti, M.; Bonollo, F.; Vedani, M. Microstructure, texture evolution, mechanical properties and corrosion behavior of ECAP processed ZK60 magnesium alloy for biodegradable applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 37, p. 307–322, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.05.024>>.

NAKASHIMA, K.; Horita, Z.; Nemoto, M.; Langdon, T. G. Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains. **Materials Science and Engineering: A**, v. 281, p. 82–87, 2000.

NEMOTO, M.; Horita, Z.; Langdon, T. G.; Wang, J.; Iwahashi, Y. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 2, p. 143–146, 2002.

NIE, H., SCHOENITZ, M., & DREIZIN, E. L. Oxidation of Magnesium: Implication for Aging and Ignition. **The Journal of Physical Chemistry C**, 120(2), 974–983, 2016. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08848

OPPEDAL, A. L. El Kadiri, H.; Tomé, C. N.; Kaschner, G. C.; Vogel, S. C.; Baird, J. C.; Horstemeyer, M. F. Effect of dislocation transmutation on modeling hardening mechanisms by twinning in magnesium. **International Journal of Plasticity**, v. 30–31, p. 41–61, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.09.002>>.

PADILHA, A. F.; SICILIANO JUNIOR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PAN, F.; YANG, M.; CHEN, X. A Review on Casting Magnesium Alloys: Modification of Commercial Alloys and Development of New Alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, n. 12, p. 1211–1221, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.001>>.

PANTLEON, W. Resolving the geometrically necessary dislocation content by conventional electron backscattering diffraction. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 994–997, 2008.

PANTLEON, W. Disorientations in dislocation structures. **Materials Science and Engineering A**, v. 400–401, n. 1- 2, p. 118–124, 2005.

PANTLEON, W.. Stage IV work-hardening related to disorientations in dislocation structures. **Materials Science and Engineering A**, v. 387–389, n. 1- 2 SPEC. ISS.; p. 257–261, 2004.

PÉREZ-PRADO, M. T.; DEL VALLE, J. A.; RUANO, O. A. Grain refinement of Mg–Al–Zn alloys via accumulative roll bonding. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 1093–1097, 2004.

POGGIALI, F. S. J.; Silva, C. L. P.; Pereira, P. H. R.; Figueiredo, R. B.; Cetlin, P. R. Determination of mechanical anisotropy of magnesium processed by ECAP.

Journal of Materials Research and Technology, v. 3, n. 4, p. 331–337, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.09.002>>.

POLKOWSKI, W.; JÓZWIK, P.; BOJAR, Z. EBSD and X-ray diffraction study on the recrystallization of cold rolled Ni 3 Al based intermetallic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 614, p. 226–233, 2014.

PU, Z.; Song, G.; Yang, S.; Outeiro, J. C.; Jr, O. W. D.; Puleo, D. A.; Jawahir, I. S. Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy feed rate. **Corrosion Science**, v. 57, p. 192–201, 2012.

PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R. HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects. **Annual Review of Materials Research**, v. 36, n. 1, p. 555–608, 2006.

RANDLE, V.; ENGLER, O. **Introduction to Texture: Analysis Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping**. Second ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

RENARD, K.; JACQUES, P. J. On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. **Materials Science & Engineering A**, v. 542, p. 8–14, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.123>>.

ROBSON, J. D.; HENRY, D. T.; DAVIS, B. Particle effects on recrystallization in magnesium-manganese alloys: Particle-stimulated nucleation. **Acta Materialia**, v. 57, n. 9, p. 2739–2747, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.02.032>>.

ROGAL, L.; KANIA, A.; BERENT, K.; JANUS, K.; LITYŃSKA-DOBRZYŃSKA, L. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-RE-Zr alloy after thixoforming. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1121–1131, 2019.

ROE, R-J. Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials. III. General Solution to Pole Figure Inversion. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 2024, 1965.

SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1121–1140, 2007.

SANDROCK, G. A. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293–295, p. 877–888, 1999.

SEENUVASAPERUMAL, K.; DOI, K.; BASHA, D. A.; SINGH, A.; ELAYAPERUMAL, A.; TSUCHIYA, K. Wear behavior of HPT processed UFG AZ31B magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 227, p. 194–198, 2018.

SEGAL, V. M. **The method of material preparation for subsequent working**. Patente em USSR, N° 575892, p.282-294, 1977

SEREBRYANY, V. N.; DJYAKONOV, G. S.; SALISHCHEV, G. A.; KOPYLOV, V. I.; DOBATKIN, S. V. Texture and Structure Study of AZ41 Alloy after ECAP and Annealing. **Materials Science Forum**, v. 753, p. 469–472, 2013.

SHENG, Z. Q.; SHIVPURI, R. Modeling flow stress of magnesium alloys at elevated temperature. **Materials Science and Engineering A**, v. 419, p. 202–208, 2006.

SILVA, E. P., F. MARQUES, T. S. NOSSA, U. ALFARO, AND H. C. PINTO, Impact of Ce-base mischmetal on the microstructure and mechanical behavior of ZK60 magnesium casting alloys, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 723, pp. 306–313, 2018.

SILVA, E. P.; LEIVA, D. R.; FLORIANO, R.; OLIVEIRA, V. B.; PINTO, H. C.; BOTTA, W. J. Hydrogen storage properties of filings of the ZK60 alloy modified with 2 . 5 wt % mischmetal. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 8, p. 5375–5383, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.207>>.

SILVA, F. R. F.; LINS, J. F. C.; MEDEIROS, N.; MOREIRA, L. P.; GOUVÊA, J. P. Evolução Microestrutural De Um Aço If Prensado Em Canais Equiangulares. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, n. 4, p. 193–197, 2009.

SINGH, S.; EIJT, S. W. H.; ZANDBERGEN, M. W.; LEGERSTEE, W. J.; SVETCHNIKOV, V. L. Nanoscale structure and the hydrogenation of Pd-capped magnesium thin films prepared by plasma sputter and pulsed laser deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 441, n. 1–2, p. 344–351, 2007.

SITDIKOV, O.; KAIBYSHEV, R.; SAKAI, T. Dynamic recrystallization based on twinning in coarse-grained Mg. **Materials Science Forum**, v. 419–422, n. 1, p. 521–526, 2003.

SITDIKOV, OLEG; KAIBYSHEV, R. Dynamic Recrystallization in Pure Magnesium. **Materials Transactions**, v. 42, n. 9, p. 1928–1937, 2001.

SKRIPNYUK, V. M.; RABKIN, E.; ESTRIN, Y.; LAPOVOK, R. The effect of ball milling and equal channel angular pressing on the hydrogen absorption/desorption properties of Mg-4.95 wt% Zn-0.71 wt% Zr (ZK60) alloy. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 405–414, 2004.

SONG, G.; XU, Z. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 4148–4161, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.068>>.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 1982.

SU, C. W.; LU, L.; LAI, M. O. A model for the grain refinement mechanism in equal channel angular pressing of Mg alloy from microstructural studies. **Materials Science and Engineering A**, v. 434, n. 1–2, p. 227–236, 2006.

SUWAS, S.; GOTTSTEIN, G.; KUMAR, R. Evolution of crystallographic texture during equal channel angular extrusion (ECAE) and its effects on secondary processing of magnesium. **Materials Science and Engineering A**, v. 471, n. 1–2, p. 1–14, 15 dez. 2007.

SUWAS, S.; MONDAL, S. Texture Evolution in Severe Plastic Deformation Processes. **Materials Transactions**, v. 60, n. 8, p. 1457–1471, 2019.

TAN, J. C.; TAN, M. J. Dynamic continuous recrystallization characteristics in two stage deformation of Mg – 3Al – 1Zn alloy sheet. **Materials Science and Engineering A**, v. 339, p. 124–132, 2003.

TANG, W.; HUANG, S.; LI, D.; PENG, Y. Mechanical anisotropy and deep drawing behaviors of AZ31 magnesium alloy sheets produced by unidirectional and cross rolling. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 215, n. 1, p. 320–326, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.08.020>>.

TEMPEST, P. A. Preferred orientation and its effect on bulk physical properties of hexagonal polycrystalline materials. **Journal of Nuclear Materials**, v. 92, p. 191–200, 1980.

TONG, L. B.; ZHENG, M. Y.; HU, X. S.; WU, K.; XU, S. W.; KAMADO, S.; KOJIMA, Y. Influence of ECAP routes on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 16–17, p. 4250–4256, 2010.

TÖPLER, J.; BUCHNER, H.; SÄUFFERER, H.; KNORR, K.; PRANDL, W. Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg₂Ni by neutron scattering. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 88, n. 2, p. 397–404, 1982.

TÓTH, L. S. ESTRIN, Y.; LAPOVOK, R.; GU, C. A model of grain fragmentation based on lattice curvature. **Acta Materialia**, v. 58, n. 5, p. 1782–1794, 2010.

TÓTH, L. S. MASSION, R. A.; GERMAIN, L.; BAIK, S. C.; SUWAS, S. Analysis of texture evolution in equal channel angular extrusion of copper using a new flow field. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1885–1898, 2004.

TOTH, L. S.; GU, C. Ultrafine-grain metals by severe plastic deformation. **Materials Characterization**, v. 92, p. 1–14, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2014.02.003>>.

VALIEV, R.Z.; ALEXANDROV, I. V. Nanostructured materials from severe plastic deformation. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 35–40, 1999.

VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 881–981, 2006.

WANG, B. J.; Xu, D. K.; Xin, Y. C.; Sheng, L. Y.; Han, E. H. High corrosion resistance and weak corrosion anisotropy of an as-rolled Mg-3Al-1Zn (in wt.%) alloy with strong crystallographic texture. **Sci Rep**, v. 7, p. 16014, 2017.

WANG, L.; JIANG, J.; MA, A.; LI, Y.; SONG, D. A critical review of mg-based hydrogen storage materials processed by equal channel angular pressing. **Metals**, v. 7, p. 1–12, 2017.

WANG, Y.; WU, G.; LIU, W.; PANG, S.; ZHANG, Y.; DING, W. Effects of chemical composition on the microstructure and mechanical properties of gravity cast Mg-xZn-yRE-Zr alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 594, p. 52–61, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.040>>.

WANG, Y. N.; HUANG, J. C. Texture analysis in hexagonal materials. *Materials Chemistry and Physics*, v. 81, p. 11–26, 2003.

WERENSKIOLD, J. C. **Equal Channel Angular Pressing (ECAP) of AA6082: Mechanical Properties, Texture and Microstructural Development**. 2004. Tese (Doktor Ingeniør). University of Science and Technology (NTNU), Norwegian, 2004.

WRIGHT, S. I.; NOWELL, M. M.; FIELD, D. P. A review of strain analysis using electron backscatter diffraction. *Microscopy and Microanalysis*, v. 17, n. 3, p. 316–329, 2011.

WU, J. Q.; HUANG, S.; WANG, Y. H.; WU, G. L.; HANSEN, N.; HUANG, X. Microstructure and mechanical properties of ARB processed Mg-3% Gd alloy. *IP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 89, p. 012052, 2015.

XIE, L.; XU, M.; ZHANG, C.; WU, T. Composition dependent hydrogen storage performance and desorption factors of Mg–Ce based alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 9865–9876, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.161>>.

XU, B.; SUN, J.; YANG, Z.; XIAO, L.; ZHOU, H.; HAN, J.; LIU, H.; WU, Y.; YUAN, Y.; ZHUO, X.; SONG, D.; JIANG, J.; MA, A. Microstructure and anisotropic mechanical behavior of the high-strength and ductility AZ91 Mg alloy processed by hot extrusion and multi-pass RD-ECAP. *Materials Science and Engineering A*, v. 780, n. February, p. 139191, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139191>>.

XU, C.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. Evaluating the influence of pressure and torsional strain on processing by high-pressure torsion. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 23, p. 7286–7292, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2624-z>>.

YANG, X.; OKABE, Y.; MIURA, H.; SAKAI, T. Annealing of a magnesium alloy AZ31 after interrupted cold deformation. *Materials and Design*, v. 36, p. 626–632, 2012.

YARTYS, V. A.; LOTOTSKYY, M. V.; AKIBA, E.; ALBERT, R.; ANTONOV, V. E.; ARES, J. R.; BARICCO, M.; BOURGEOIS, N.; BUCKLEY, C. E.; BELLOSTA VON COLBE, J. M.; CRIVELLO, J. C.; CUEVAS, F.; DENYS, R. V.; DORNHEIM, M.; FELDERHOFF, M.; GRANT, D. M.; HAUBACK, B. C.; HUMPHRIES, T. D.; JACOB, I.; ... ZHU, M. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 7809–7859, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>>.

YOO, M. H. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals. **Metallurgical Transactions A**, v. 12, n. 3, p. 409–418, 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02648537>>.

YU, S.; LIU, C.; GAO, Y.; JIANG, S.; BAO, Z. Dynamic recrystallization mechanism of Mg-8.5Gd-2.5Y-0.4Zr alloy during hot ring rolling. **Materials Characterization**, v. 131, p. 135–139, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2017.07.015>>.

ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STROM–OLSEN, J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 288, p. 217–225, 1999.

ZENG, K.; KLASSEN, T.; OELERICH, W.; BORMANN, R. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg–H system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 24, p. 989–1004, 1999.

ZHENG, R.; BHATTACHARJEE, T.; SI, G.; WU, G.; SHI, A.; SASAKI, T.; HONO, K.; TSUJI, N. Change of Deformation Mechanisms Leading to High Strength and Large Ductility in Mg-Zn-Zr-Ca Alloy with Fully Recrystallized Ultrafine Grained Microstructures. **Scientific Reports**, v. 9, p. 11702, 2019.

ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. **Materials Today**, p. 24–33, 2003.

ANEXO I – PROPRIEDADES MECÂNICAS – ENSAIO DE TRAÇÃO

Materias e Métodos

Os ensaios de tração foram realizados no magnésio comercialmente puro, composição vista na Tabela 7, na condição com fundida e processado por ECAP na condição A (4 passes a 300°C) e condição M (1° passe a 300°C, 2° passe a 275°C, 3° passe a 250°C e 4° passe a 225°C).

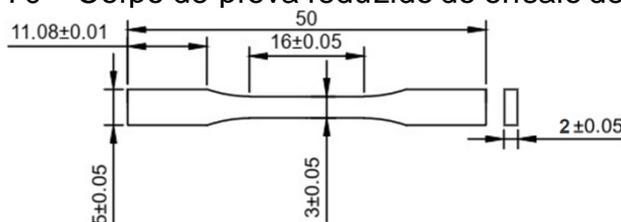
Para os ensaios de tração uniaxial foi utilizada uma máquina de ensaios universais MTS 810 com garras hidráulicas, célula de carga de 100 Kgf e velocidade de tração de $4.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ localizada no Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará – UFC.

Devido as dimensões do material processado por ECAP não serem suficiente para confecções de corpos de prova com tamanhos padrões, foi utilizado a lei de proporcionalidade (ver **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) prevista no anexo D da norma ABNT NBR ISO 6892-1:2013 Versão Corrigida 2:2018 (ABNT, 2013).

$$\frac{L_0}{L'_0} = \frac{\sqrt{S_0}}{\sqrt{S'_0}} \rightarrow \frac{L_0}{\sqrt{S_0}} = \frac{L'_0}{\sqrt{S'_0}} = k \quad \text{Eq. 7}$$

A lei de proporcionalidade (também chama de lei de Barba) diz que os alongamentos medidos em corpos de prova de área da seção transversal S_0 e S'_0 são comparáveis desde que os comprimentos iniciais medidos L_0 e L'_0 sejam proporcionais (SOUZA, 1982). Portanto, os corpos de prova do ensaio de tração possuem as seguintes dimensões, ilustrado na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**

Figura 70 – Corpo de prova reduzido do ensaio de tração.



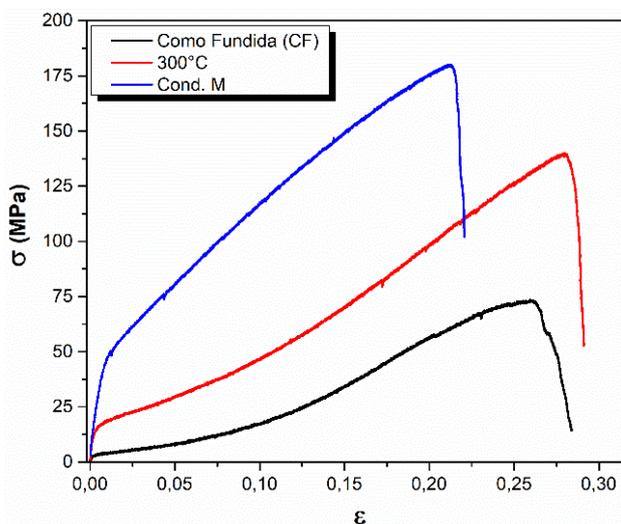
Fonte: Elaborado pelo autor.

Resultado e Discussões

Para o ensaio de tração foram escolhidas as condições 300°C (influência do número de passes) e M (influência da temperatura) por serem as condições que obtiveram os melhores resultados de tamanho de grão, além da amostra no estado como fundido (CF) como padrão.

A Erro! A origem da referência não foi encontrada. mostra as curvas de tensão-deformação verdadeira dos ensaios dos corpos de provas realizados à temperatura ambiente e com uma taxa de deformação constante de $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Para os corpos de prova CF, a curva mostra uma baixa tensão de escoamento, cerca de $4.5(\pm 1.5) \text{ MPa}$, o alongamento até ruptura foi de 8%. As tensões de escoamento aumentaram significativamente nas amostras processadas a 300°C e condição M para $20.6(\pm 5) \text{ MPa}$ e $43.4(\pm 4) \text{ MPa}$, respectivamente, enquanto os alongamentos totais aumentaram para 17.6% e 14.5%. As tensões máximas (UTS) também sofreram aumento substancial, passando de 47.4MPa para 115.8MPa, 138.8MPa, amostras CF, amostras processadas a 300°C e condição M, respectivamente.

Figura 71 – Curvas tensão-deformação verdadeira dos ensaios de tração dos corpos de prova das amostras como fundida (CF), 300°C e condição M.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva da amostra CF demonstra uma deformação de encruamento grande, sendo típico de materiais com granulometria grosseira ($>100 \mu\text{m}$), em que ocorre o acúmulo de grandes quantidades de macla de deformação, movimentação de discordâncias por longas distâncias e seu emaranhamento durante a deformação plástica. Na amostra processada a 300°C, a região de encruamento sofreu um aumento, mas a amostra da condição M teve o maior

aumento de resistência, porém, em contra partida, diminuiu a região de encruamento (ductibilidade).

As deformações plásticas das curvas tensão-deformação verdadeiras das amostras CF e processadas a 300°C mostram aspectos côncavos, característicos de maclagem. Poggiali *et al.* (2014) verificaram fenômeno semelhante em Mg comercialmente puro processado por ECAP, contundo em ensaios de compressão na direção DT. Na amostra condição M esse efeito de concavidade não foi visto, indicando que o processo de maclagem não foi dominante. Corroborando com resultados vistos em (CEPEDA-JIMÉNEZ; MOLINA-ALDAREGUIA; PÉREZ-PRADO, 2015), na qual houve mudança de dominância no mecanismo de deformação ao diminuir o tamanho de grão de 19 µm.

Ao verificar a evolução microestrutural das 3 amostras (Figura 36), observa-se a presença de grãos extremamente grosseiros (16000 a 150µm) na amostra CF, bimodal nas amostras processadas a 300°C e equiaxiais condição M. Devido ao processo ser realizado em altas temperaturas, inevitavelmente ocorre recristalização durante o ECAP e com isso a maior parte dos emaranhados de discordâncias nos grãos deformados foram aniquilados e substituídos por novos grãos sem ou com pouca deformação. Portanto, embora se aplique grandes deformações plásticas no material ao processar por ECAP, o encruamento devido ao processo contribui de forma limitada na resistência de escoamento.

Resistência ao escoamento versus tamanho de grão

No geral, o refino de grão é um dos principais fatores que levam ao aumento da tensão de escoamento em materiais processados por ECAP (VALIEV, RUSLAN Z.; LANGDON, 2006). Em Mg e suas ligas, ao reduzir o tamanho de grão se consegue limitar o percussor que as discordâncias podem realizar no grão e, além disso, diminui a atuação da maclagem (CEPEDA-JIMÉNEZ; MOLINA-ALDAREGUIA; PÉREZ-PRADO, 2015).

As curvas de tensão-deformação verdadeira mostram um maior valor da tensão de escoamento para condição M, com um tamanho de grão menor, mas essa relação em Mg e suas ligas ainda é motivo de controvérsias. Por exemplo, Poggiali *et al.* (2014) mostraram que a tensão de escoamento diminui e a

ductilidade aumenta em magnésio comercialmente puro processada por laminação + ECAP, ocorrendo refino de grão. Os autores atribuíram a melhora na ductilidade à textura produzida no ECAP.

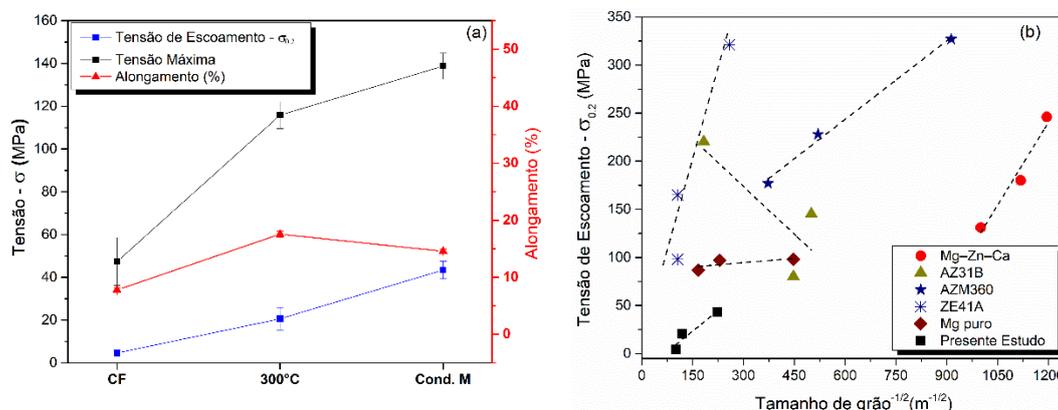
O comportamento da condição M mostra uma maior tensão de escoamento, menor ductilidade e alongamento uniforme (sem presença de concavidade), sugerindo que o método de processamento realizado aumenta a tensão de escoamento sem grandes perdas de ductilidade. Ding *et al.* (2008) realizaram procedimento de múltiplas temperaturas no ECAP na liga AZ31, obtendo uma melhora significativa na tensão de escoamento, mas em detrimento da ductilidade. A relação de Hall-Petch nos dá a correlação entre tensão de escoamento e o tamanho do grão, vista abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad \text{Eq. 8}$$

onde, σ é a tensão de escoamento, σ_0 é a resistência geral ao movimento de deslocamento (propriedade do material), K_y é uma constante que mede a contribuição relativa de endurecimento dos contornos de grãos e d é o diâmetro médio dos grãos. A influência do tamanho de grão na tensão de escoamento, na tensão máxima e no alongamento para as amostras é apresentada na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**a. Resultados de alguns outros estudos sobre Mg e ligas de Mg são mostrados na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**b. A relação Hall-Petch dos nossos resultados foram consistentes com quase todas, exceto para a liga AZ31B.

No presente estudo, o refino de grão influenciou positivamente a tensão de escoamento, informação mais uma vez confirmada pela inclinação positiva da relação Hall-Petch (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**b). O quanto o refinamento pode influenciar significativamente em ligas de Mg indica ser dependente de cada liga, onde outros fatores podem influenciar, como a presença de precipitados e sua disposição, textura e parâmetros de processamento. Portanto, na ausência de precipitados (ou segunda fase) o refinamento da estrutura é uma importante característica no aumento da tensão de escoamento, pois ele depende ou influencia os outros fatores.

Figura 72 – (a) relação das propriedades de tensão de escoamento, tensão máxima e alongamento pelas condições e (b) levantamento na literatura da relação tamanho de grão e tensão de escoamento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Taxa de encruamento

O fluxo de deformação nas amostras na região plástica (deformação uniforme) pode ser expressado pela equação de Hollomon (curva de fluxo):

$$\sigma = K \varepsilon^n \quad \text{Eq. 9}$$

Portanto, n é o expoente de encruamento e K é o coeficiente de força. O expoente n pode ser determinado pela inclinação da curva log-log da equação 1. Outra informação importante que pode ser extraída da eq.2 é a sua derivada, $d\sigma/d\varepsilon$ (2), chamada de taxa de encruamento. Podendo mensurar e identificar fenômenos durante o encruamento.

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = n \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 10}$$

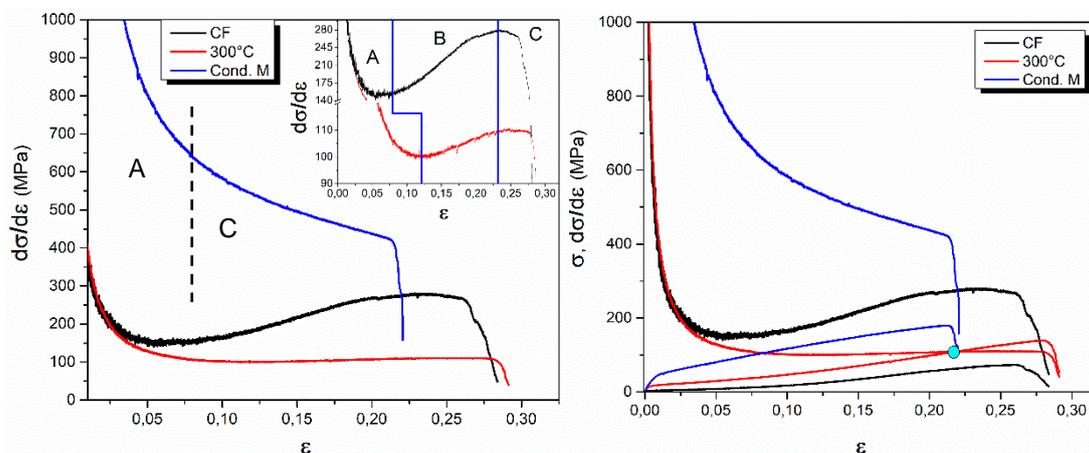
Uma maior ductilidade em ensaios de tração frequentemente deve-se à baixa taxa de encruamento, uma vez que o alongamento uniforme nos ensaios de tração é determinado pela condição de instabilidade plástica (como critério de Considère: $d\sigma/d\varepsilon \leq \sigma_{max}$).

A Erro! A origem da referência não foi encontrada. apresenta as curvas das taxas de encruamento das condições analisadas. Comparando os comportamentos das curvas, a taxa de encruamento da condição M é maior do que das amostras processadas a 300°C e CF. Nas amostras processadas a 300°C e CF podemos encontrar três estágios bem definidos, propostos por Renard e

Jacques (2012) para materiais CFC que se deformam por maclagem. A escala usada para plotar as três amostras não permitiu identificar claramente os estágios, por isso foi usada uma escala reduzida no canto superior esquerdo da **Erro! A origem da referência não foi encontrada.a**.

No estágio A houve redução da taxa de encruamento de forma não-linear, sendo relacionada ao desequilíbrio entre o armazenamento e a recuperação de discordâncias. No estágio B acontece um crescimento da taxa de encruamento, significando o aumento do número de grãos que estão se deformando por formação de maclas (LI, J.; WANG, 2020). Ao surgirem maclas, o espaço no qual as discordâncias podem se movimentar é reduzido. Esse aumento de maclas advém da ativação de seus sistemas de deslizamentos e devido ao tamanho de grão elevado favorecer o cisalhamento. O estágio C implicaria que a taxa de encruamento cairia de forma linear com a deformação, mas logo no início do estágio C e antes de atingir a estabilidade ocorreu a fratura do corpo de prova. Zheng *et al.* (2019), relatou comportamento semelhante em ligas de Mg-Zn-Zr-Ca processado por HPT e recozidas, produzindo tamanho de grão de 23.3 a 0.77 μm . No entanto, a região do vale nos UFG (2.46 a 0.77 μm), por serem curtas, foram atribuídas ao escoamento descontínuo caracterizado pelo escoamento escalonado (*yield-drop*) e após o início e propagação das bandas de deslizamento. Diferentemente do visto no presente estudo, vales longos se caracterizam mais por maclagem.

Figura 73 – Curvas de taxa de encruamento – deformação verdadeira (com gráfico de 300°C em escala reduzida) (a) e taxa de encruamento e tensão – deformação verdadeira (ponto azul destaca o encontro das curvas) (b) das três condições (CF, 300°C e condição M) ensaiadas



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na condição M ocorreu uma distribuição da deformação bastante homogênea, exibindo uma acentuada diminuição da taxa de encruamento, devido à transição elastoplástica, e uma supressão completa do estágio B, correspondendo ao escoamento contínuo na curva de tensão-deformação. Então, o comportamento do encruamento segue para o estágio C, onde a taxa de encruamento diminui linearmente com a deformação. Comportamentos semelhantes foram observados em ligas de Mg-Y com tamanho de grão grosseiros (183 a 99 μm) (KULA *et al.*, 2017) e Mg puro de tamanho de grão de 36 a 5 μm (CEPEDA-JIMÉNEZ; MOLINA-ALDAREGUIA; PÉREZ-PRADO, 2015).

Zhen *et al.* (2019) ao relatarem o comportamento da taxa de encruamento em uma liga de Mg-Zn-Zr-Ca com tamanho de grão semelhante, atribuíram tal desempenho à predominância do deslizamento basal (0002)[11 $\bar{2}$ 0] e maclagem de tração (10 $\bar{1}$ 2)[10 $\bar{1}$ 1]. A alta taxa de encruamento no estágio A ocorreu devido ao rápido processo de maclagem que introduz barreiras adicionais (contornos de macla) ao deslizamento de discordâncias subsequentes. A maclagem também causa rotação da rede em uma nova orientação que requer tensões mais elevadas para subsequente deformação plástica (AGNEW *et al.*, 2018; BARNETT *et al.*, 2004; OPPEDAL *et al.*, 2012). Em contrapartida, a rápida diminuição da taxa de encruamento acontece devido à desaceleração e saturação dos grãos maclados em deformações (ϵ) mais altas.

A amostra 300°C foi a única que atendeu ao critério de Considère (CONSIDÉRE, 1885) (círculo azul, **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). A condição de Considère indica a formação do “pescoço” no corpo de prova, ocorrendo quando a taxa de encruamento for igual à tensão máxima (UTS) do material (Considere, 1885). Nas condições CF e condição M, a fratura se manifestou por uma queda repentina da taxa de encruamento, iniciada em um nível mais alto ao fluxo de tensão, indicando que algum processo limita a plasticidade antes que o critério de Considère seja atendido.

Cáceres e Lukáč (2008) realizaram análise da relação $\frac{d\sigma}{d\epsilon}(\sigma - \sigma_{0.2})$ vs $(\sigma - \sigma_{0.2}) - \sigma_{0.2}$ – tensão de escoamento – em Mg puro, policristalino randômicos e texturados disponíveis na literatura, e relacionaram a inclinação (Θ_h), (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**), do estágio inicial do encruamento

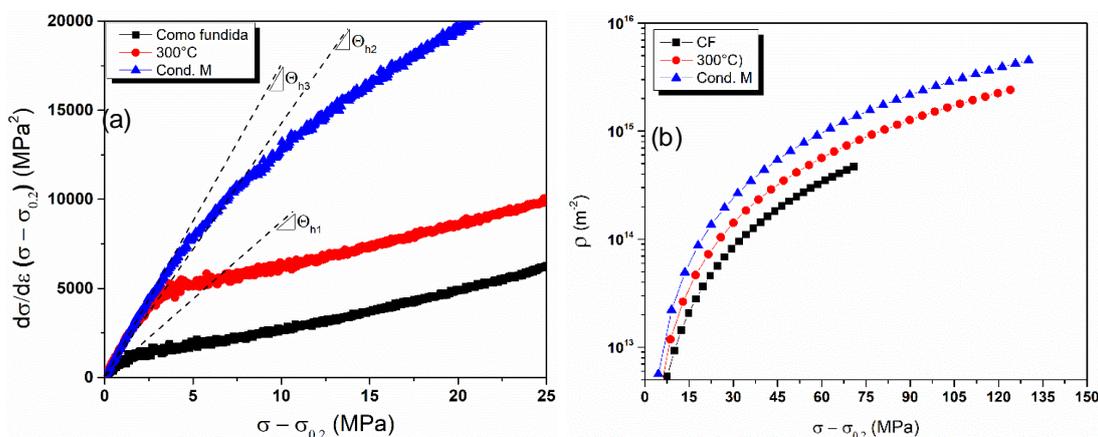
atérmico com o tipo de interação das discordâncias que estão presente na deformação plástica nessa região. Os autores relataram que o valor médio de $\Theta_h \sim 1.4\text{GPa}$ está relacionado às interações de discordâncias basal-basal, $\Theta_h \sim 2.8\text{GPa}$ interações basal-prismática e $\Theta_h \sim 3.6\text{GPa}$ correlacionados basal-piramidal.

A Erro! A origem da referência não foi encontrada. mostra as curvas $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\sigma - \sigma_{0.2})$ vs $(\sigma - \sigma_{0.2})$ das condições analisadas. Os valores encontrados para as amostras CF, 300°C e condição M foram $\Theta_{h1} = 0.51\text{GPa}$, $\Theta_{h2} = 0.97\text{GPa}$ e $\Theta_{h3} = 1.55\text{GPa}$, respectivamente, indicando que no estágio A ocorre interação coplanares de discordâncias $\langle a \rangle 1/3[11\text{-}20]$ pertencente aos planos basais. Além de uma diminuição na taxa de armazenamento de discordâncias com o aumento do tamanho de grão (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**b). Sabe-se que o fluxo de tensão (σ) depende da densidade de discordância (ρ) através da equação (JIANGI; LIAN; BAUDELET, 1995):

$$\sigma = \sigma_{0.2} + \alpha G \rho^{1/2} \tag{Eq. 11}$$

Onde é α uma constante (0.45), b é o vetor de Burgers (0.33nm) e G é o módulo de cisalhamento (17GPa). Através dessa equação podemos estimar a evolução da densidade em função da tensão ($\sigma - \sigma_{0.2}$) aplicada na zona plástica.

Figura 74 – (a) relação $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\sigma - \sigma_{0.2})$ vs $(\sigma - \sigma_{0.2})$ e (b) estimativa da evolução da densidade de discordância em relação a tensão efetiva das amostras CF, 300°C e condição M



Fonte: Elaborada pelo autor

Bhattacharya e Niewczas (2011) relataram que taxas de encruamento durante o estágio B em monocristais de Mg, onde o encruamento sofre influência de interações não coplanares de discordâncias, estão próximas de 100 a 150 MPa. Portanto, os dados das amostras CF e 300°C sugerem que a deformação plástica no estágio B, taxa de encruamentos próximas de 150 - 200 MPa, devem envolver interações entre discordâncias basais e não basais, sendo o aumento da taxa de encruamento não resultante somente da formação de macla.

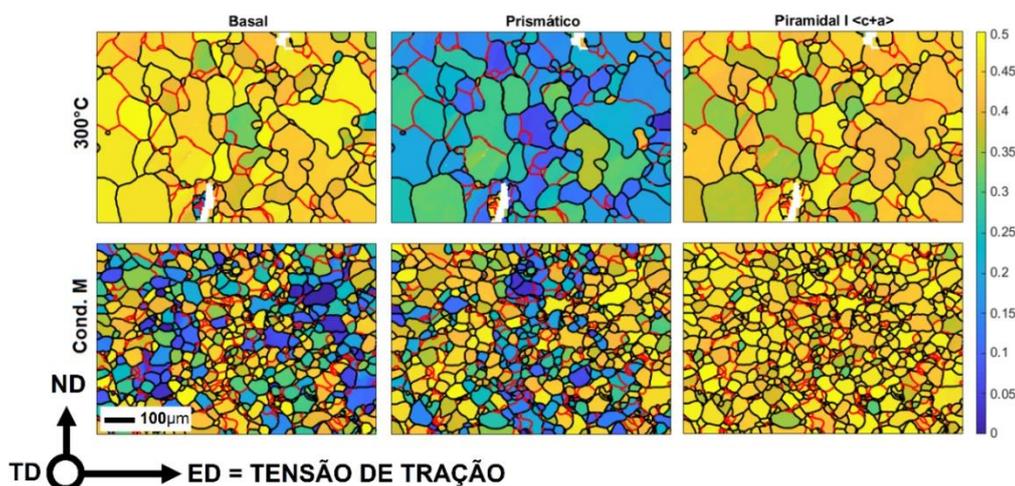
De acordo com os resultados apresentados, até o momento não houve uma transição de mecanismos de deformação de acordo com o tamanho de grão. No entanto, o efeito do tamanho do grão nos sistemas de deslizamento é um problema que rende discussões. Alguns estudos mediram a anisotropia em chapas laminadas de ligas de Mg e que possuíam diferentes tamanhos de grãos. Atwel, Barnet e Hutchinson (2012) encontraram valores de r que variavam de 2 a 4 em materiais de texturas e tamanhos de grão semelhantes, indicando que os planos não basais possuíam ativação relativamente alta. Entretanto, outros autores chegaram a valores de r em torno de 1 (KHAN *et al.*, 2011)(JAIN *et al.*, 2008), relacionados à alta ativação do sistema de escorregamento basal. Tang *et al.* (2015) encontraram valores 1.8 e 1 para tamanhos de grãos semelhantes e atribuíram a diferença ao enfraquecimento da textura basal. No entanto, Cepeda-Jiménez, Molina-Aldareguia e Pérez-Prado (2015) relataram a identificação da transição do mecanismo de deformação não basal para o domínio basal quando o tamanho do grão diminui de 36 μm (não basal) para 19 e 5 μm (basal). Contudo, partindo de condições cujo material possuía texturas semelhantes.

A influência da textura cristalográfica foi analisada através do fator de Schimidt (SF). Geralmente em Mg e suas ligas as deformações à temperatura ambiente e taxas de deformações quase-estáticas, é aceito que o CRSS segue a seguinte sequência: $\text{CRSS}_{\text{basal}} < \text{CRSS}_{\text{macla-tração}} < \text{CRSS}_{\text{prismático}} < \text{CRSS}_{\text{piramidal}}$ e com relação $\text{CRSS}_{\text{não-basais}}/\text{CRSS}_{\text{basais}}$ variando entre 20 e 100.

Como visto no subcapítulo 5.2.1, os sistemas basal e piramidal I $\langle c+a \rangle$ para as condições 300°C e condição M possuem altos valores de SF calculados a partir da macro-textura, portanto esses sistemas e o prismático como comparativo serão usados na análise. Os mapas e histogramas dos SF's, a partir dos dados de EBSD, podem ser visualizados nas **Erro! A origem da referência**

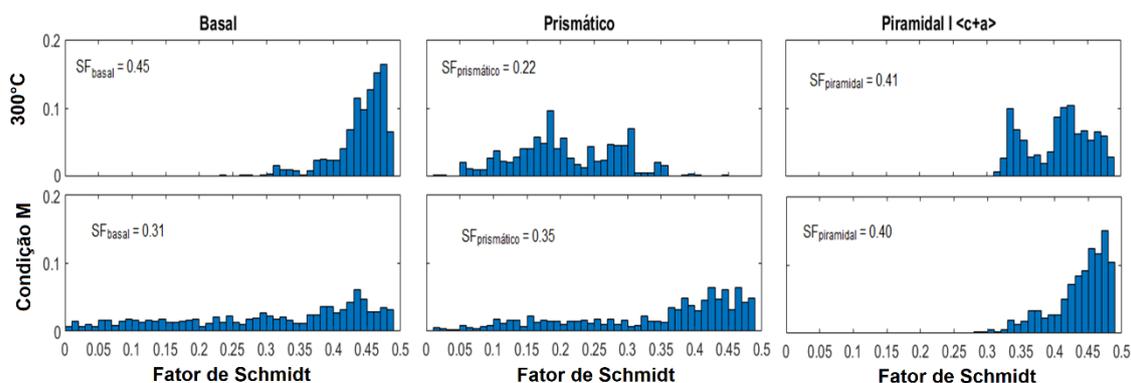
não foi encontrada. e Erro! A origem da referência não foi encontrada., respectivamente. Os valores médios correspondentes aos sistemas escolhidos podem ser vistos nos histogramas.

Figura 75 – Mapas dos fatores Schmidt basal, prismático e piramidal I a partir dos dados de EBSD correspondentes as amostras 300°C e condição M



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 76 – Histograma de frequência relativa dos fatores de Schmidt das amostras processadas a 300°C e condição M



Fonte Elaborado pelo autor

Os dados da macro e microtextura mostram que na amostra processada a 300°C, os sistemas de deslizamentos basal e piramidal I <c+a> estão orientados favoravelmente, e por consequência, o prismático está desfavorável. De acordo com o histograma (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**), o sistema basal possui a frequência concentrada em orientações de mais altos valores de SF. A condição M demonstra que os sistemas basais são relativamente mal orientados para o deslizamento, a frequência está distribuída ao longo de várias faixas de valores de SF. Já o sistema piramidal I

$\langle c+a \rangle$ possui sua maior frequência concentrada em altos valores de SF, ou seja, estão alinhados benéficamente ao seu deslizamento.

No total, esses dados confirmam que o aumento da ductilidade da amostra processada a 300°C está relacionada ao favorecimento da ativação do sistema basal, considerando que os planos basais estão rotacionados em torno de 35° em relação a ED (eixo de tração) e tornando-os mais favoráveis ao deslizamento, além de seu CRSS ser menor que a de formação de macla e deslizamento prismático I $\langle c+a \rangle$. Outro fator que contribuiu foi o favorecimento do sistema de maclagem (GZYL; PESCI; *et al.*, 2015), devido ao alto valor de CRSS para o sistema piramidal I $\langle c+a \rangle$, pois a maclagem pode ser realizada em tensões menores ou equivalentes às necessárias para o deslizamento de discordâncias com o qual aquela compete (BARNETT, 2012).

Na condição M o desfavorecimento do principal sistema de deslizamento em Mg (sistema basal) e o alto valor de SF para piramidal I $\langle c+a \rangle$ contribuíram para uma menor ductibilidade e maiores tensões de escoamento e máxima. Justifica-se, pois, esta necessita de maiores tensões para o sistema de deslizamento basal ser ativo, e em menores tamanhos de grão o processo de maclagem se torna mais difícil de ocorrer. Portanto, durante a deformação houve necessidade de tensões cada vez mais elevadas, chegando a ponto de ser maior do que a resistência do material e acarretando sua fratura (BARNETT, 2012). Portanto, a textura cristalográfica desfavorável e o tamanho de grão reduzido dificultam o deslizamento basal e a maclagem.

Os resultados mencionados indicam que a resistência após o ECAP é afetada não apenas pelo tamanho do grão, mas também pela textura. Hutchinson e Barnett relataram que densidade de deslocamento pode afetar a relação $CRSS_{\text{não-basal}}/CRSS_{\text{basal}}$ (HUTCHINSON; BARNETT, 2010). No entanto, embora se espere que a densidade de discordâncias induzida pelo ECAP seja alta, a densidade de discordâncias vista após o processamento entre as amostras processadas a 300°C e condição M são próximas. O efeito do endurecimento pelas discordâncias preexistentes não se tornou notável.

Conclusões

Portanto, pode-se concluir que: por possuir uma textura basal favorável e tamanho de grão favorável a maclagem, o material processado por ECAP na

rota Bc, a 300°C e 4 passes mostrou ter ótima ductilidade. No entanto, a condição M (1° passe a 300°C, 2° passe a 275°C, 3° passe a 250°C e 4° passe a 225°C) proporcionou melhorias significativas na resistência mecânica sem grandes perdas de ductilidade.

ANEXO II - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTOS DO ECAP TESTADAS DURANTE A PESQUISA.

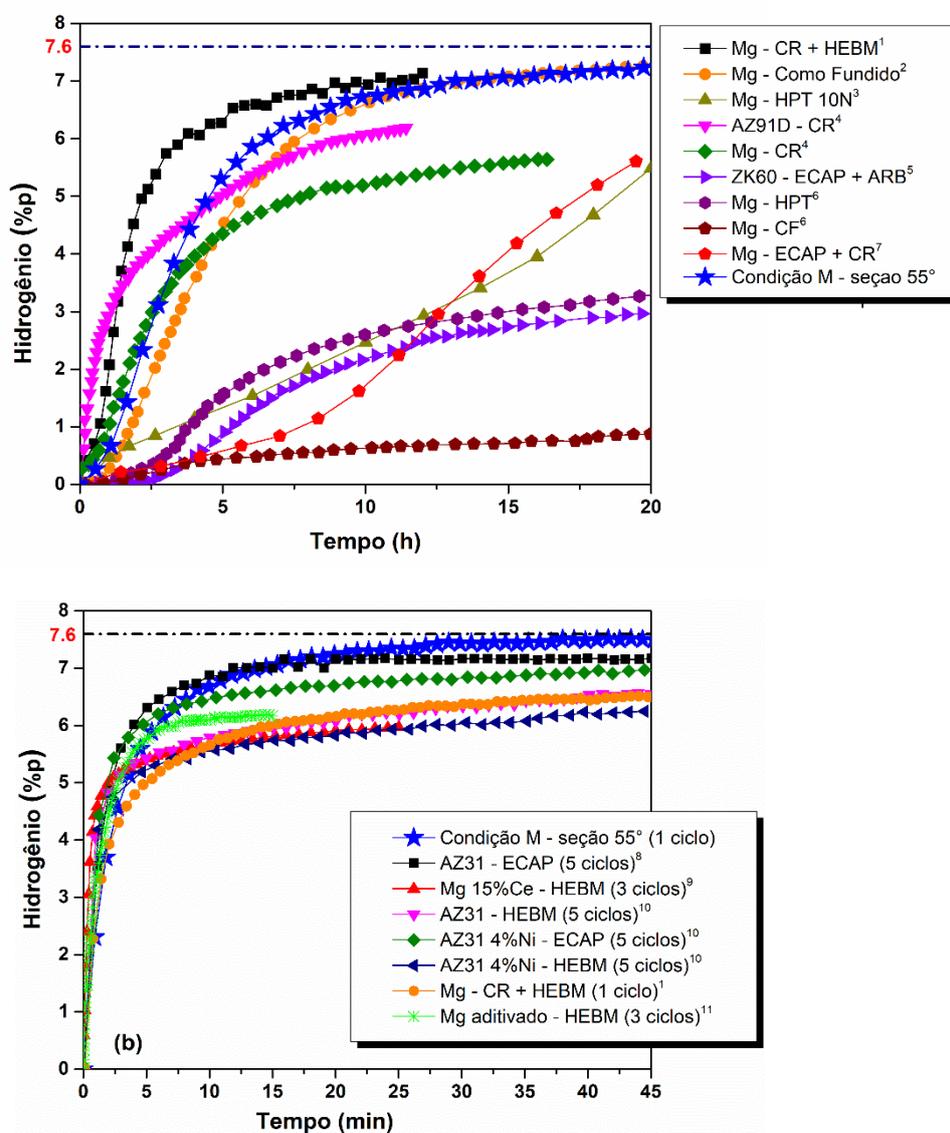
CONDIÇÃO	Nº de Passes	Temperatura (°C)	Velocidade (mm/min)	Rotas	Trincas
A	1	300	5	Bc	NÃO
	2				
	3				
	4				
	8				
B	1 a 4	300	10	Bc	SIM
	5 a 6	275	10		
	7	250	8		
	8	200	6		
C	1	250	3	Bc	NÃO
	2	275	8		
	3	250	10		
	4	250	10		
D	1 a 4	300	25	Bc	SIM
	5	250			
	6	200			
	7	150			
E	1 a 4	300	25	BA	SIM
	5	250			
	6	200			
F	1 a 4	300	25	A	SIM
	5	250			
	6	200			
	7	150			

G	1 a 4	300	25	B _A	SIM
	5	250			
	6	200			
H	1	315	15	B _C	NÃO
	2	300			
	3	285			
	4	260			
	5	245			
I	1 a 4	300	6	B _C	NÃO
	5 a 8	250			
J	1 e 2	275	8	B _C	NÃO
	3 e 4	250	5		
	5	225	3		
L	1 a 4	250	1	B _C	NÃO
	5 e 6	275	8		
	7	250	5		
M	1 a 4	300	60	B _C	NÃO
	1 a 4	300	35		
	1 a 4	300	15		
	1 a 4	300	5		
	1 a 4	300	1		
N*	1 a 4	300	5	B _C	NÃO
	1 a 4	275	5		
	1 a 4	250	5		
	1 a 4	225	5		

ANEXO III – LEVANTAMENTO DA LITERATURA

Efetua-se um levantamento na literatura de resultados de hidrogenação na forma de curvas de cinética de ativação e absorção após ativada. Com isso, realizou um comparativo com o melhor resultado encontrado no presente trabalho, condição M (seção 55°). A Figura 77 apresenta as curvas de cinéticas e a Tabela 17 mostra a referência, a composição do material, processos e seus parâmetros e os parâmetros usados no ensaio de hidrogenação.

Figura 77 – Levantando na literatura de curvas de cinética de (a) ativação e (b) ciclos de absorção após a ativação. Em comparação com a condição M (seção 55°).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 - Material, processos e seus parâmetros e parâmetros do ensaio de hidrogenação.

Referências	Material (composição)	Processos e parâmetros	Ensaio de Hidrogenação		
			Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Forma do material
¹ Floriano, R. et al. (2014)	99.8% Mg	LAMINAÇÃO A FRIO HEBM: - 20 min	350	2	Pó
² Asselli, A.A.C. et al (2016)	Mg	Como Fundido	350	3	Limalhas
³ Edalati, K. et al. (2011)	99.90%	HPT Pressão: 6GPa Número de Rotações (N): 10 $\omega = 0.5$ rpm	150	3	Discos (0.55mm)
⁴ S. Amira e J. Huot (2012)	90.05%Mg, 9.0%Al, 0.7%Zn, 0.25%Mn	Laminação a frio - Laminadas 50 vezes no ar. Após cada rolo, as placas foram dobradas em dois e laminada novamente, obtendo redução de 50% a cada passagem. - Adiciona 5% de MgH ₂ e depois moído por 30 min.	350	2	
	99.9%Mg				
⁵ Asselli, A.A.C. et al. (2015)	94%Mg, 5.5%Zn, 0.5%Zr	ECAP - Rota A - 6 passes: 2 passes - 473K, 2 passes - 453K e 2 passes - 433K ARB - 25 vezes	350	2	
⁶ Leiva, D.R. et al. (2011)	99.8%Mg	HPT - Pressão: 5GPa - Número de Rotações (N): 5	350	2	
		Forjamento a frio - Confinado entre duas placas de aço Inox - Martelo de 30kg - Queda de 1,5 m - 3 vezes			

⁷ Lima, G.F., et al. (2014)	98%Mg	ECAP - Rota B _c - 3 mm/min -300°C, 4 passes	400	1.5	
		LAMINAÇÃO A FRIO - Confinadas entre placas de aço inox 304; - Laminadas 20 vezes no ar. Após cada passagem, as placas foram dobradas em dois e laminada novamente, obtendo redução de 50% a cada passagem.			
⁸ Chiu, C. et al. (2018)	95.62%Mg, 3.08%Al, 0.91%Zn, 0.39%Mn	ECAP - Rota B _c - 8 passes - 1mm/s - 300°C	ATIVAÇÃO: - 400 CICLOS: - 375	ATIVAÇÃO: O: - 4 CICLOS: - 3.5	
⁹ Xie, L. et al. (2020)	85%Mg, 15%Ce	HEBM - 2 h - 20:1 - 875 rpm	ATIVAÇÃO: - 350 CICLOS: - 350	ATIVAÇÃO: O: - 3 CICLOS: - 3	pó
¹⁰ Huang, S-J. et al (2019)	AZ31	HEBM - 4 h - 30:1 - 300 rpm	ATIVAÇÃO: - 375 CICLOS: - 375	ATIVAÇÃO: O: - 3.5 CICLOS: - 3.5	pó
	AZ32, 4%Ni	ECAP - Rota B _c - 8 passes - 300°C			Limalhas
		HEBM - 3 h - 30:1 - 300 rpm			pó
¹¹ Krystian, M. et al. (2011)	Mechanomade [®] P930 (Mg - aditivado com Co, Ni, Cr, V, Cu, Fe, Mn, Mo, Al, C, Si, Ti, W)	HEBM	CICLOS: 300	CICLOS: 1.5	Pó

Fonte: Elaborado pelo autor.