

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Faculdade de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas**

Amanda Pereira Carvalho

**EVIDÊNCIA DA OCORRÊNCIA DE ESCORREGAMENTO DE CONTORNO DE  
GRÃO NA DEFORMAÇÃO DE UMA LIGA AZ31 COM GRÃOS ULTRAFINOS**

Belo Horizonte

2023

Amanda Pereira Carvalho

**EVIDÊNCIA DA OCORRÊNCIA DE ESCORREGAMENTO DE CONTORNO DE GRÃO NA DEFORMAÇÃO DE UMA LIGA AZ31 COM GRÃOS ULTRAFINOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Orientador: Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte

2023

C331e

Carvalho, Amanda Pereira.

Evidência da ocorrência de escorregamento de contorno de grão na deformação de uma liga AZ31 com grãos ultrafinos [recurso eletrônico] / Amanda Pereira Carvalho. – 2023.

1 recurso online (70 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Propriedades mecânicas - Teses. 4. Ligas de magnésio- Teses. 5. Metais - Deformação - Teses. 6. Contorno de grão - Teses. I. Figueiredo, Roberto Braga. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU:669(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia**  
**Metalúrgica, Materiais e de Minas**



A dissertação intitulada "**Evidência da Ocorrência de Escorregamento de Contorno de Grão na Deformação de uma Liga AZ31 com Grãos Ultrafino**", área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação, apresentada pela candidata **Amanda Pereira Carvalho**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ROBERTO BRAGA FIGUEIREDO  
Data: 19/07/2023 12:19:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Roberto Braga Figueiredo  
Orientador (UFMG)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** PEDRO HENRIQUE RODRIGUES PEREIRA  
Data: 19/07/2023 12:51:48-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Pedro Henrique Rodrigues Pereira  
(UFMG)

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** MOARA MARQUES DE CASTRO  
Data: 19/07/2023 12:06:31-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Moara Marques de Castro  
(CEMEA-SAV)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de julho de 2023

## RESUMO

O Magnésio é o metal de menor densidade capaz de suportar carga de tração e compressão. Contudo, duas características mecânicas impedem a sua ampla aplicação em meios de transporte e eletroportáteis a fim de diminuir peso: a resistência mecânica e a ductilidade dele são baixas. Uma alternativa para melhorar essas duas propriedades é deformar plasticamente por meio da conformação mecânica para que haja refino de grão. A dependência entre tamanho de grão e resistência mecânica é quantificada na metalurgia mecânica tradicional pela equação de Hall-Petch, que estabelece que quanto menor o tamanho de grão, maior essa resistência. Entretanto, a literatura reporta que o refino de grão no magnésio puro pode levar à diminuição da resistência mecânica quando comparado com grãos mais grosseiros, mas esse fenômeno ainda não está claro nas ligas comerciais. Portanto, um estudo minucioso sobre a influência do tamanho de grão, da temperatura e da taxa de deformação na resistência mecânica foi planejado para elucidar o impacto desses parâmetros na resistência mecânica da liga AZ31, que é uma das ligas de magnésio mais empregadas comercialmente e é monofásica. O metal foi processado por *High-Pressure Torsion* para alcançar grãos menores que 1  $\mu\text{m}$ . Os resultados mostraram que o menor tamanho de grão não apresenta a maior resistência em temperatura ambiente em diferentes taxas de deformação. Além disso, a taxa de deformação e a temperatura influenciam na resistência mecânica. Quanto menor a taxa de deformação e maior a temperatura, mais fácil de detectar a perda de resistência com o refino de grão. Esses resultados validam o modelo de Escorregamento de Contorno de Grão para baixas temperaturas como uma relação matemática que melhor descreve a relação entre tamanho de grão e resistência mecânica para a liga AZ31. A partir desse modelo de deformação, é possível criar uma nova janela de processamento já que a temperatura, a taxa de deformação e o tamanho de grão devem ser considerados para determinar o limite de escoamento.

**Palavras-Chave:** Propriedades Mecânicas; Hall-Petch; Ligas de magnésio; Deformação Plástica Severa; Grãos Ultrafinos; Escorregamento de Contorno de Grão.

## ABSTRACT

Magnesium is the lowest density metal capable of withstanding tensile and compressive loads. However, two mechanical characteristics prevent its wide application in transport and portable appliances to reduce weight: its low mechanical strength and ductility. An alternative to improving these two properties is to plastically deform through metal forming to achieve grain refinement. The Hall-Petch equation quantifies the dependence between grain size and mechanical strength in traditional mechanical metallurgy. It establishes that the smaller the grain size, the greater the resistance. However, the literature reports that grain refinement in pure magnesium can decrease mechanical strength when compared to coarser grains. However, this phenomenon still needs to be clarified in commercial alloys. Therefore, a detailed study on the influence of grain size, temperature and strain rate on mechanical strength was planned to elucidate the impact of these parameters on the mechanical strength of AZ31 alloy, which is one of the most commercially used magnesium alloys and is single-phase. The metal was processed by High-Pressure Torsion to achieve grains smaller than 1  $\mu\text{m}$ . The results showed that the smallest grain size does not present the highest resistance at room temperature at different strain rates. Furthermore, the strain rate and temperature influence the mechanical resistance. The lower the strain rate and the higher the temperature, the easier it is to detect the loss of strength with grain refinement. These results validate the Grain Boundary Slip model for low temperatures as a mathematical relationship that best describes the relationship between grain size and mechanical strength for the AZ31 alloy. From this deformation model, it is possible to create a new processing window as temperature, strain rate and grain size must be considered to determine the yield strength.

**Keywords:** Mechanical Properties; Hall-Petch; Magnesium Alloy; Severe Plastic Deformation; Ultrafine Grains; Grain Boundary Sliding.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Representação esquemática dos processos de SPD mais estudados: <i>Equal Channel Angular Pressing</i> (ECAP), <i>High-Pressure Torsion</i> (HPT) e <i>Accumulative Roll Bonding</i> (ARB). Adaptado de [1].....	17
Figura 1.2 – Variação de microdureza Vickers em função da deformação equivalente imposta durante o processamento por HPT para (a) magnésio puro, para (b) liga AZ31 e para (c) liga ZK60. Adaptado de [2].....	19
Figura 1.3 – Perfil de microdureza Vickers ao longo de um quadrante da amostra de AZ31 processada por HPT em temperatura ambiente por (a) 1/4 de volta, (b) 1 volta, (c) 5 voltas e (d) 10 voltas. Adaptado de [3].....	20
Figura 1.4 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão na metade do raio do AZ31 processado por HPT com (a) ¼ de volta, (b) 1 volta, (c) 5 voltas e (d) 10 voltas. Retirado de [3].....	21
Figura 1.5 – Variação do k, coeficiente angular da equação de Hall-Petch, com a temperatura para a liga AZ31. As temperaturas consideradas variam de temperatura ambiente a 473 K. Adaptado de [4].....	23
Figura 1.6 – Valores de Limite de Escoamento para diferentes tamanhos de grão do magnésio comercialmente puro para taxa de deformação de $8,3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Adaptado de [5].....	24
Figura 1.7 – Variação do limite do limite de escoamento pelo inverso da raiz quadrada do tamanho de grão para Magnésio puro processador por HPT e suas ligas. Adaptado de [6].....	25
Figura 1.8 – Tensão de Fluxo em função do tamanho de grão para diferentes ligas encontradas na literatura com diferentes processamentos. Adaptado de [7].....	26
Figura 1.9 – Curva Tensão Nominal por Deformação Nominal para o magnésio puro com dois tamanhos de grãos diferentes ensaiados em taxas de deformações diferentes. Adaptado de [8].....	27
Figura 1.10 – Superfície de amostras de magnésio comercialmente puro com diferentes tamanhos de grão após ensaio de compressão em temperatura ambiente e em diferentes taxas de deformação. Adaptado de [9].....	28
Figura 1.11 – Valores de limite de escoamento pelo inverso da raiz quadrada do tamanho de	

grão da liga de magnésio ZK60. Adaptado de [10].....	29
Figura 1.12 – Curva da tensão de fluxo do Magnésio em função do tamanho de grão para duas taxas de deformações diferentes em temperatura ambiente. Adaptado de [11] ...	31
Figura 1.13 – Tensão de fluxo plástico em função do inverso da raiz quadrada do tamanho de grão do Magnésio puro considerando a tensão em diferentes deformações. Adaptado de [12]	32
Figura 1.14 – Fluxograma indicando as etapas de trabalho e as amostras analisadas em cada parte.....	34
Figura 1.15 – Desenho da matriz do Ensaio de Compressão no Estado Plano de Deformação, com (a) detalhe na região de contato com o metal a ser ensaiando e (b) visão geral. Em (c) a foto da matriz usinada. Retirado de [13].....	36
Figura 1.16 – Representação (a) da localidade das indentações feitas no ensaio de microdureza Vickers e dureza dinâmica e (b) dos corpos de provas usados na tração e na fluência.....	37
Figura 1.17 – Fotos da máquina de fluência projetada para amostras miniaturizadas como mostra a figura 1.16 (b).....	39
Figure 1 – Representative TEM images of the grain structure of the magnesium alloy processed by HPT in (a) bright field and (b) dark field, (c) the alloy subjected to thermal treatment at 373 K and (d) the grain size distribution in the different samples .....	49
Figure 2 – Stress vs strain curves obtained in plane strain compression testing of samples with different grain sizes.....	50
Figure 3 – Indentation depth plotted as a function of holding time for indentation creep tests (a) and effective stress plotted as a function of the strain rate (b). The strain rate sensitivity is estimated for each sample.....	51
Figure 4 – Stress vs strain curves obtained in tensile tests at a low strain rate.....	52
Figure 5 – Creep strain vs time data for tests (a) of samples with different grain sizes and (b) at different temperatures.....	53
Figure 6 – Tensile stress vs strain curves obtained in tests at 373 K.....	54
Figure 7 – Grain boundary offsets observed on the surface of samples with different grain sizes after being pulled to failure in tension at 373 K.....	55



Figure 8 – Threshold stresses estimated in the literature [32-35] and an empirical description of the threshold stress using eq. 9 plotted as a function of the temperature.....	57
Figure 9 – Flow stresses observed in the present study and predicted by the mechanism of grain boundary sliding and Coble creep for room temperature and 373 K plotted as a function of the strain rate.....	59
Figure 10 – Predictions from the model of grain boundary sliding and experimental data of (a) strain rate sensitivity and (b) apparent activation volume plotted as a function of the grain size.....	61
Figure 11 – Flow stress observed in the present study, reported in the literature [39-49] and predicted by the model of grain boundary sliding plotted as a function of the inverse of the square root of the grain size for different strain rates and temperatures.....	62

## LISTA DE TABELA

Tabela 1.1 – Valores de entrada para o magnésio na equação 3.....	30
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>SPD</i>	<i>Severe Plastic Deformation</i> - Deformação Plástica Severa
<i>HPT</i>	<i>High-Pressure Torsion</i> - Torção Sob Pressão
<i>ECAP</i>	<i>Equal Channel Angular Pressing</i> - Extrusão Angular em Canais Iguais
<i>ARB</i>	<i>Accumulative Roll Bonding</i> – Junção por laminação acumulativa
N	Número de voltas de HPT
r	Distância do centro do disco processado por HPT
P	Pressão
$\sigma$	Limite de Escoamento
$\sigma_0$	Tensão de Fluxo de Monocristal
K	Inclinação da Equação de Hall-Petch
D	Tamanho de Grão
m	Sensibilidade à taxa de deformação
G	Módulo de Cisalhamento
b	Vetor de Burguers
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura Absoluta
$d_l$	Tamanho de Grão Medido pelo Intercepto Linear
$\dot{\epsilon}$	Taxa de Deformação
$\delta$	Largura do Contorno de Grão
$D_{gb}$	Coefficiente de Difusão do Contorno de Grão
$Q_{gb}$	Energia de Difusão do Contorno de Grão
R	Constante Universal dos Gases

$\varepsilon_0$	Taxa de Deformação de Referência
$\Delta E$	Energia de Ativação para Deformação
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
AFM	Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoidentador
H	Dureza
$\alpha$	Constante de valor igual a 3,3
C	Constante de valor igual a 0,1
F	Força
A	Área
$t_0$	Espessura inicial
t	Espessura final
h	Profundidade do indentador

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução.....</b>	<b>13</b>
1.1 Contextualização.....	13
1.2 Objetivos.....	14
1.3 Revisão Bibliográfica.....	15
1.3.1 Deformação Plástica Severa (SPD).....	15
1.3.2 Liga Mg-3%Al-1%Zn Processada por HPT.....	18
1.3.3 Relação entre Tamanho de Grão e Resistência Mecânica.....	21
1.4 Metodologia.....	33
1.4.1 Amostras.....	34
1.4.2 Caracterização Microestrutural.....	35
1.4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	35
1.5 Referências Bibliográficas.....	39
<b>Capítulo 2 – Artigo: The contribution of grain boundary sliding to the deformation in an ultrafine-grained Mg-Al-Zn alloy .....</b>	<b>43</b>
2.1 Abstract.....	43
2.2 Introduction.....	44
2.3 Experimental Procedure.....	45
2.4 Results.....	47
2.5 Discussion.....	55
2.6 Summary and Conclusions.....	63
2.7 Acknowledgements.....	63
2.8 Conflicts of interest or competing interests.....	63
2.9 Data and code availability.....	63
2.10 Supplementary information.....	64
2.11 Ethical approval.....	64
2.12 References.....	64
<b>Capítulo 3 - Considerações Finais.....</b>	<b>69</b>
3.1 Conclusões.....	69
3.2 Relevância dos Resultados.....	70
3.3 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	70

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 Contextualização

As propriedades mecânicas do metal são reflexo da sua microestrutura. Há mais de 60 anos, os pesquisadores Hall [14] e Petch [15] observaram que a redução do tamanho de grão acarretava aumento da resistência mecânica e estabeleceram experimentalmente que a resistência é inversamente proporcional a raiz quadrada do tamanho de grão. Então, se o grão for da ordem nanométrica, a resistência do metal deveria ser muito grande. Entretanto, estudos reportam redução da resistência quando o tamanho de grão é reduzido no Magnésio puro [8], [5], [16]. Vale ressaltar que o amaciamento encontrado no Magnésio puro aconteceu com grãos relativamente grandes, da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . No que tange as ligas de Magnésio, Castro *et al.* [17] detectaram redução de resistência mecânica em compósitos de AZ91 – Mg-9%Al-1%Zn - e AZ91-1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o refino de grão. Em liga fundida, Carvalho e Figueiredo [10] não encontraram perda de resistência mecânica na liga ZK60 – Mg-5,5%Zn-0,5%Zr - mas saturação.

Hall [14] explicou os resultados experimentais encontrados no aço de baixo carbono se baseando na teoria de contorno de grão. Essa teoria defende que o contorno de grão é um obstáculo no movimento das deslocações, então ao encontrá-lo as deslocações se empilham. Logo, o mecanismo de deformação defendido por essa relação é o deslizamento de deslocações. Nos metais que houve Hall-Petch inverso, há suspeitas que o modo de deformação principal seja diferente. Assim, outras equações podem descrever melhor o vínculo entre tamanho de grão e resistência. Recentemente, uma equação que relaciona o tamanho de grão com a resistência mecânica foi desenvolvida se baseando em um dos mecanismos de deformação de escorregamento de contorno de grão para baixas temperaturas [11].

Escorregamento de contorno de grão defendido por Langdon [18] é um mecanismo de deformação operante principalmente em alta temperatura e em baixas taxas de deformação, originando deformações elevadas. A sensibilidade à taxa de deformação desse modo de deformação é alta, com valor igual a 0,50. No Magnésio Puro [8], [5], [16] e nas ligas AZ91 [17] e ZK60 [10], houve aumento no valor da sensibilidade à taxa de deformação quando comparado com os grãos grosseiros. Isso pode indicar que há maior participação de mecanismos de deformação termicamente ativados, como é o escorregamento de contorno de grão, nas amostras com maior sensibilidade à taxa de deformação.

O magnésio é, dentre os metais para aplicações estruturais, o menos denso. Essa característica

é essencial para as aplicações que requerem reduzir o peso dos produtos, como os veículos e eletroportáteis. Além disso, o magnésio é biocompatível e os produtos da sua corrosão não são tóxicos, o que o torna promissor para ser usado na área de biomateriais. Entretanto, esse metal é frágil, o que é uma característica dos metais com estrutura hexagonal compacta e apresenta baixa resistência. Adicionar elementos de liga e reduzir o tamanho de grão são estratégias para tentar contornar essa baixa resistência e ductilidade. Mas se houver Hall-Petch inverso, ou seja, redução da resistência mecânica com o refino de grão, a estratégia de diminuir o tamanho de grão não é válida. Portanto, é necessária uma avaliação mais detalhada do efeito do refino de grão, da taxa de deformação e da temperatura na resistência mecânica da liga AZ31 - cuja composição é Mg-3%Al-1%Zn - que é uma liga de amplo uso comercial e monofásica. Para isso, os valores da sensibilidade à taxa de deformação, da dureza e do limite de escoamento em diferentes taxas de deformação e temperaturas foram determinados para definir a relação entre refino de grão e resistência mecânica e elucidar melhor o mecanismo de deformação da liga.

## 1.2 Objetivos

### Objetivo Geral

Definir a relação entre tamanho de grão e a resistência mecânica da liga AZ31 processada por HPT por meio do limite de escoamento e da dureza em diferentes taxas de deformação e temperaturas.

### Objetivo Específicos

- Determinar o tamanho de grão, dureza e sensibilidade à taxa de deformação para a amostra de AZ31 processada por HPT e posterior recozida em temperaturas de 373 K, 423 K, 673 K por 1 hora.
- Avaliar a tensão de fluxo das amostras processadas por HPT e as submetidas a tratamento térmico em temperatura ambiente nas taxas de deformação de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  e  $10^{-6}\text{s}^{-1}$ .
- Examinar o comportamento mecânico das amostras recozidas em ensaio de tração na taxa de deformação de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  em 373 K e sua superfície após esse ensaio.

- Definir a taxa de deformação com 2% de deformação das amostras processadas por HPT e a amostra recozida por 423 K na fluência em temperatura ambiente.
- Elucidar o efeito da temperatura na fluência da amostra processada por HPT na temperatura ambiente e em 323 K e 373 K.
- Definir o mecanismo de deformação que melhor representa a relação entre tamanho de grão e resistência mecânica para a liga AZ31.

### 1.3 Revisão Bibliográfica

#### 1.3.1 Deformação Plástica Severa (SPD)

A Deformação Plástica Severa (*Severe Plastic Deformation - SPD*) impõe ao material elevada deformação, o que leva a um expressivo refino de grão na amostra, gerando grãos ultrafinos – menores que 1  $\mu\text{m}$  - ou até mesmo nanométricos – 100 nm [19]. Então, materiais processados por SPD apresentam elevada fração de contorno de grão, o que leva a propriedades especiais como elevada resistência, mas baixa ductilidade. Uma explicação para a pouca habilidade de se deformar plasticamente é que o movimento das deslocações é dificultado por causa da alta quantidade de contorno de grão, que é um obstáculo intransponível.

Um estudo [20] destacou que metais processados por deformação plástica severa apresentam campo para desenvolvimento de ligas leves nanoestruturas com alta resistência, como alumínio, titânio e magnésio; para indústria de transporte; para uso em temperaturas criogênicas e para a área de biomateriais, como implantes e pinos.

A grande deformação imposta no material durante deformação plástica severa acontece sem que as dimensões do corpo de prova sejam alteradas significativamente. Então, é possível deformar sem a limitação geométrica do material, o que não acontece nos processos de conformação convencionais. Por exemplo, na laminação o metal não pode ser muito deformado porque perde espessura ao longo do processo. A conservação das dimensões originais da peça é por causa da geometria da ferramenta e/ou matriz, que impede a fuga do material e produz pressão hidrostática. As técnicas mais utilizadas de SPD são *Accumulative Roll Bonding (ARB)*, *Equal Channel Angular Pressing (ECAP)* e *High-Pressure Torsion (HPT)*. Esses três processamentos estão apresentados na figura 1.1. No ECAP, uma barra é introduzida por pressão para dentro de uma matriz com um canal que com



ângulo próximo de  $90^\circ$ , porque é na curvatura do canal da matriz que a barra será cisalhada e sofrerá a maior deformação da amostra. Por isso, na imagem 3.1 mostra (sub)grãos menores que os iniciais após a passagem da curvatura do canal. No que tange ao HPT, a amostra é posicionada entre duas matrizes de forma que uma matriz rotaciona enquanto a outra pressiona a amostra. O ARB é similar a laminação, mas após cada passe de laminação, a chapa é cortada e empilhada para a realização de um novo passe.

Existem algumas diferenças entre o ECAP, ARB e HPT. O HPT produz maiores deformações quando comparado com os outros dois processamentos, logo, o refino de grão alcançado por HPT é maior [21]. No que diz respeito a dimensão da amostra processada, a amostra no HPT é significativamente menor quando comparado com ECAP e ARB. Há diversos estudos almejando alternativas para aumentar a dimensão da amostra por HPT, como adaptar a matriz para comportar mais material [22] ou produzir amostras em formato anelar [23]. Contudo, a força necessária para deformar amostras com dimensões maiores por HPT é muito grande, o que requer um motor mais potente e matrizes mais resistentes, dificultando o processo de escalonamento.

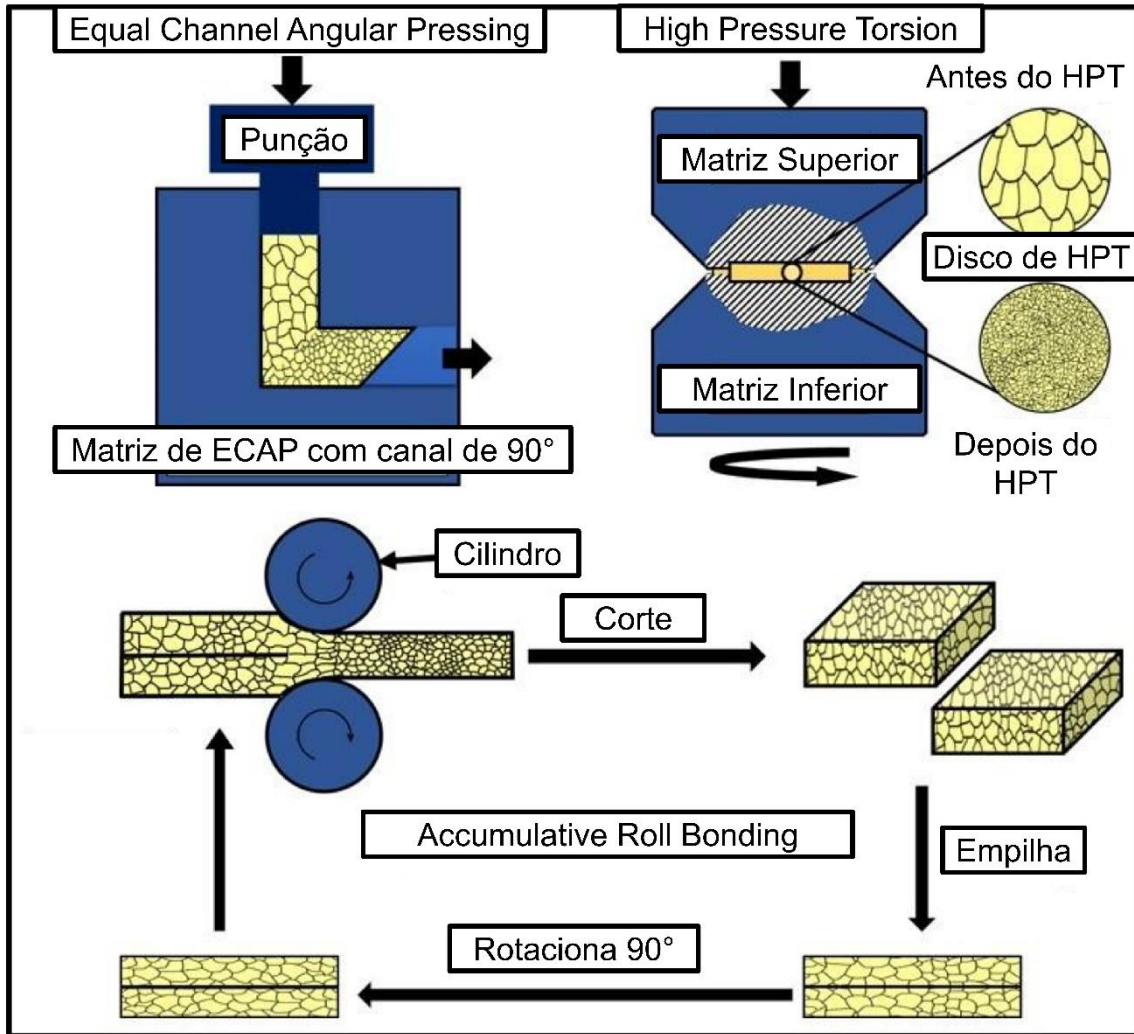


Figura 1.1 – Representação esquemática dos processos de SPD mais estudados: *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), *High-Pressure Torsion* (HPT) e *Accumulative Roll Bonding* (ARB). Adaptado de [1].

A deformação equivalente do metal processado por HPT é quantificada como [24]:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (1)$$

Em que  $N$  é o número de voltas da matriz,  $r$  é a distância radial entre o ponto de análise e o centro da amostra e  $h$  é a espessura do disco. Pela equação 1, algumas análises podem ser feitas. Quanto maior o número de voltas de HPT, maior será a deformação imposta na amostra. Isso refletirá num maior refino de grão no caso que houver maior número de voltas. Como a amostra é rotacionada, a deformação não é homogênea ao longo da amostra: na bordada amostra haverá maior deformação quando comparado com o centro. Mas essa diferença é

reduzida e pode até ser anulada com o aumento da quantidade de voltas [25].

### **1.3.2 Liga Mg-3%Al-1%Zn Processada por HPT**

A Deformação Plástica Severa é um conjunto de processamentos que consegue refino de grão mais expressivo. Dentre os processamentos de SPD, o HPT é o mais eficaz para refinar o grão [26] e também para processar o magnésio, já que o HPT permite processá-lo em temperatura ambiente por causa da alta pressão hidrostática que dificulta formação de trincas [2]. Processar em temperatura ambiente significa atingir maior refino de grão quando comparado o mesmo processamento em temperaturas mais altas. Em um estudo comparando o efeito de diferentes processamentos na liga AZ31, ficou claro que o HPT pode refinar o tamanho de grão dessa liga até atingir a escala nanométrica [1].

Para avaliar o efeito do HPT nas propriedades mecânicas do Magnésio e suas ligas, valores de microdureza Vickers por deformação equivalente, calculados de acordo com a equação 1, foram resumidos na figura 1.2. Vale destacar que os valores de microdureza das amostras processadas por HPT avaliam a homogeneidade do processo. Para o magnésio puro – figura 1.2 (a) , há endurecimento nas deformações iniciais mas, quando continua a deformação, os valores de microdureza diminuem. Contudo, mesmo com essa diminuição de dureza, o valor final do processamento ainda assim é maior que sem o processamento, ou seja, na amostra recozida. As justificativas da diminuição da microdureza são baseadas em recristalização [27] e maior contribuição do escorregamento do contorno de grão durante a deformação [28]. No que tange as ligas de magnésio, AZ31 – figura 1.2 (b) – e ZK60 – figura 1.2 (c), a evolução da microdureza é diferente do magnésio puro, de forma que o aumento da deformação imposta durante o HPT aumenta a microdureza até atingir saturação que acontece em deformações menores que 20 [2].

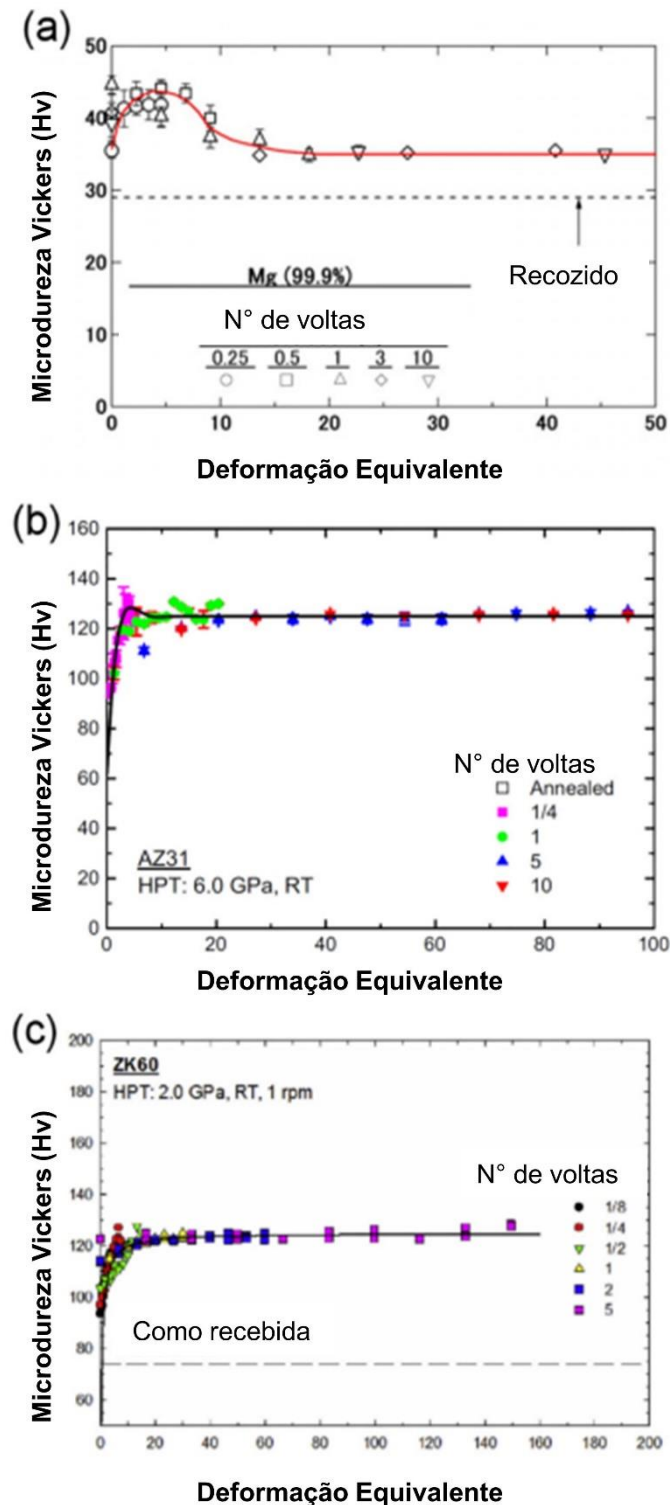


Figura 1.2 – Variação de microdureza Vickers em função da deformação equivalente imposta durante o processamento por HPT para (a) magnésio puro, para (b) liga AZ31 e para (c) liga ZK60. Adaptado de [2].

Para endossar essa teoria de saturação na dureza das ligas de magnésio, a figura 1.3 apresenta perfis de dureza da liga AZ31 processada por HPT em temperatura ambiente com diferentes

números de voltas. Com um quarto de volta, a amostra apresenta regiões com dureza superior a 130 Hv nas bordas e dureza menor que 100 Hv no centro, indicando significativa heterogeneidade. Com o aumento do número de voltas, os valores de dureza não ultrapassam de 140 Hv, mas o disco se torna mais duro como um todo, aumentando a homogeneidade. Com 5 voltas, há pouca variação de dureza entre o centro e a borda. Essa discrepância entre os valores de dureza é ainda menor com 10 voltas, caracterizando homogeneidade ao longo de toda a amostra.

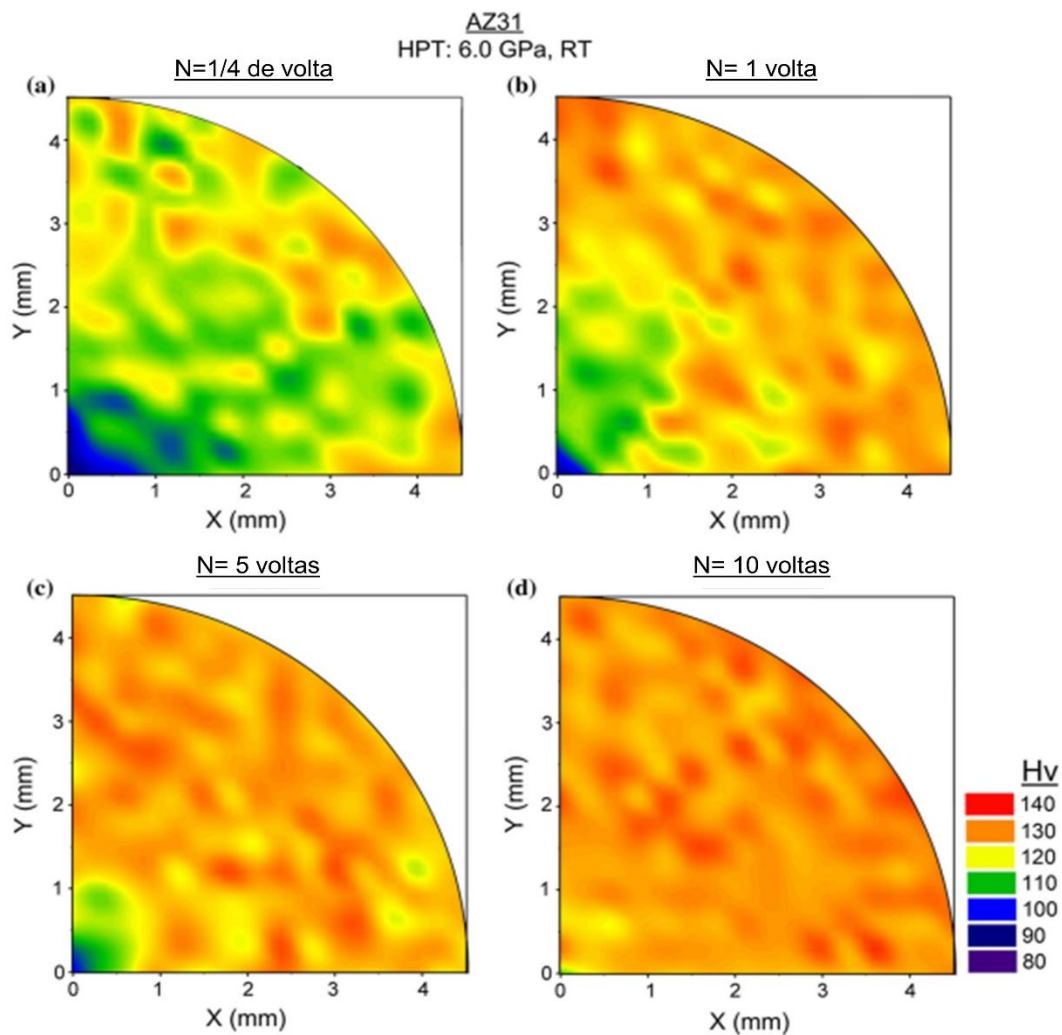


Figura 1.3 – Perfil de microdureza Vickers ao longo de um quadrante da amostra de AZ31 processada por HPT em temperatura ambiente por (a) 1/4 de volta, (b) 1 volta, (c) 5 voltas e (d) 10 voltas. Adaptado de [3].

A microestrutura da liga AZ31 processada por HPT com diferentes números de voltas está apresentada na figura 1.4, com imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Com um quarto de volta - figura 1.4 (a), é possível identificar células de deslocações no interior do grão

inicial. O refino de grão acontece a partir de 1 volta, mas a microestrutura se torna homogênea apenas com 5 voltas ou mais. O tamanho de grão da amostra processada com 5 voltas é de aproximadamente 200 nm enquanto o de 10 voltas é de aproximadamente 110 nm [3].

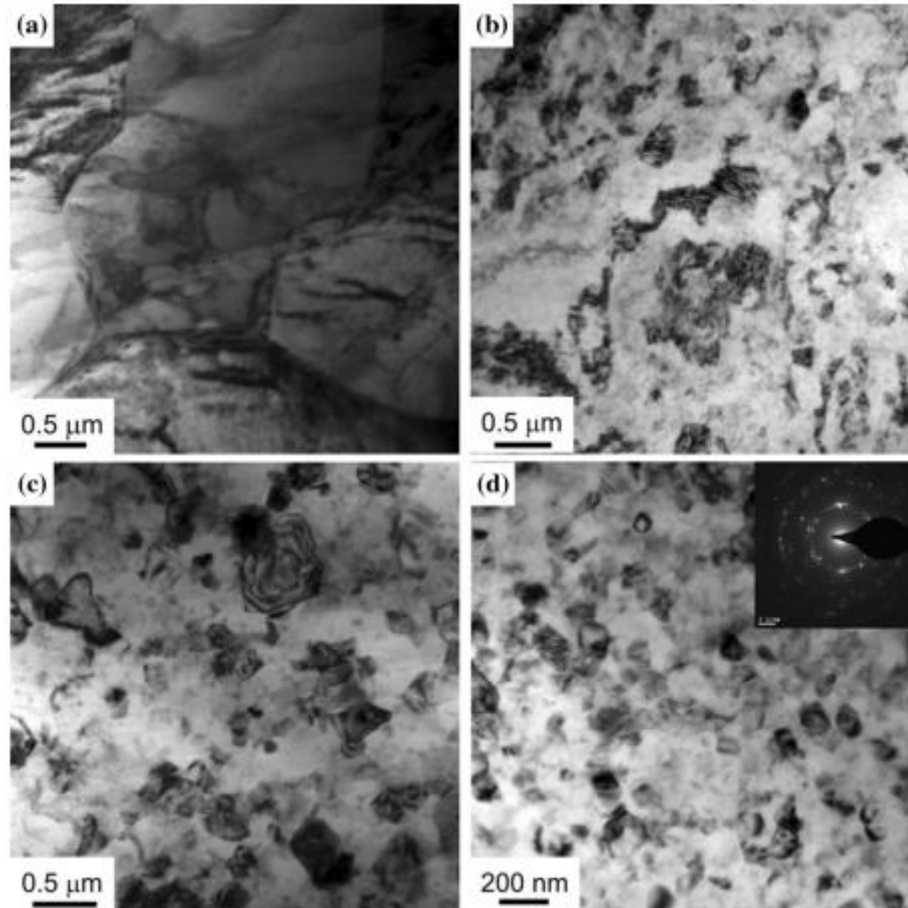


Figura 1.4 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão na metade do raio do AZ31 processado por HPT com (a) ¼ de volta, (b) 1 volta, (c) 5 voltas e (d) 10 voltas. Retirado de [3].

### 1.3.3 Relação entre Tamanho de Grão e Resistência Mecânica

O tamanho de grão e a resistência mecânica é comumente relacionado pela equação de Hall-Petch [14], [15] que diz que a resistência mecânica é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

Em que  $\sigma$  é a tensão de escoamento,  $\sigma_0$  é a tensão de fluxo de um monocristal que contempla todos os mecanismos de aumento de resistência que não se relacionam diretamente com o

tamanho de grão, e o  $k$  é associado com o efeito do endurecimento de refinamento de grão [29]. A equação 2 diz respeito ao limite de escoamento, mas a mesma equação também vale para tensão de fluxo plástico e dureza, mas com valores de  $\sigma_o$  e  $k$  apropriados.

A explicação de Hall [14] para a equação 2 é baseada no fato de o contorno de grão demanda maior tensão para continuar a deformação, ou seja, é uma barreira para o movimento de deslocações. Então, a deslocação consegue deslizar dentro do grão e quando alcança um contorno de grão seu movimento é interrompido. Assim, uma deslocação se empilha atrás da outra ao longo do plano de deslizamento, gerando concentração de tensão. Há empilhamento até que a concentração de tensão somada com a tensão externa aplicada ultrapasse a tensão de atrito para que as deslocações empilhadas sejam emitidas para o grão adjacente.

A intensidade da concentração de tensão é diretamente proporcional ao número de deslocações empilhadas, que, por sua vez, é diretamente proporcional com o tamanho de grão. Quanto maior o tamanho de grão, maior será o empilhamento e a tensão gerada por ele. Então, a tensão aplicada no grão fino deve ser maior para causar escorregamento comparado com os grãos grosseiros, porque o último conta com uma parcela a mais de tensão que é oriunda do empilhamento.

O coeficiente angular da equação 2,  $k$ , é diretamente proporcional ao Módulo de Cisalhamento do material,  $G$ , e do vetor de Burgers,  $b$ , conforme a equação abaixo [29]:

$$k \propto Gb^{1/2} \quad (3)$$

A equação 2 mostra que a inclinação da curva de Hall-Petch depende apenas de propriedades intrínsecas do material para uma mesma temperatura. O aumento da temperatura reflete em menor valor de Módulo de Cisalhamento, logo, menor valor de  $k$ , como está mostrado na figura 1.5. Essa figura retrata o valor de  $k$  que melhor se ajustou nos dados experimentais de tamanho de grão da liga AZ31 e de limite de escoamento em compressão em temperaturas variando de 298 K até 473 K.

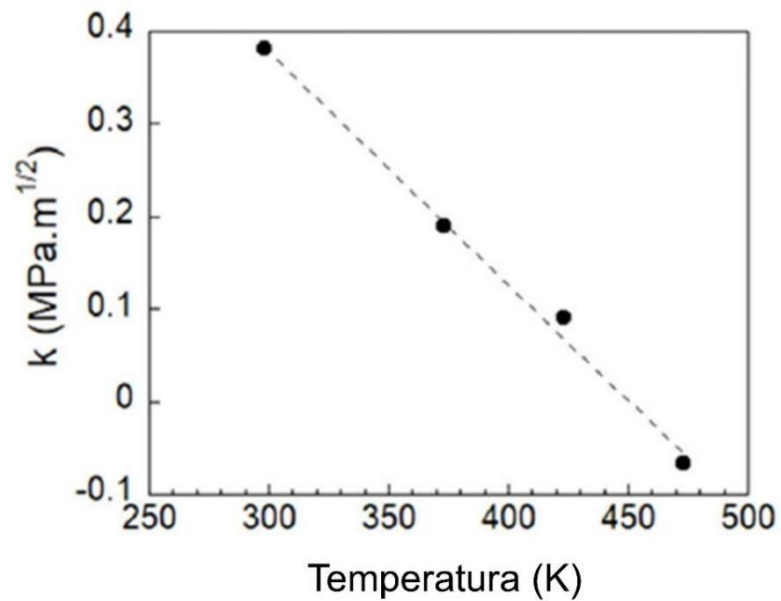


Figura 1.5 – Variação do  $k$ , coeficiente angular da equação de Hall-Petch, com a temperatura para a liga AZ31. As temperaturas consideradas variam de temperatura ambiente a 473 K. Adaptado de [4].

Então, é comprovado empiricamente e matematicamente que o  $k$  da equação de Hall-Petch varia com a temperatura. Mas os relatos da literatura mostram que esse fator muda para diferentes faixas de tamanho de grão, o que caracteriza a quebra de Hall-Petch. Um exemplo é o estudo de Zheng et al. [5] em que trabalharam com magnésio comercialmente puro com grãos variando de aproximadamente  $60\ \mu\text{m}$  até  $0,65\ \mu\text{m}$ . A figura 1.6 mostra os valores de limite de escoamento com os respectivos tamanhos de grão encontrados. Na ordenada há o limite de escoamento e na abscissa inferior o inverso da raiz quadrada do tamanho de grão.



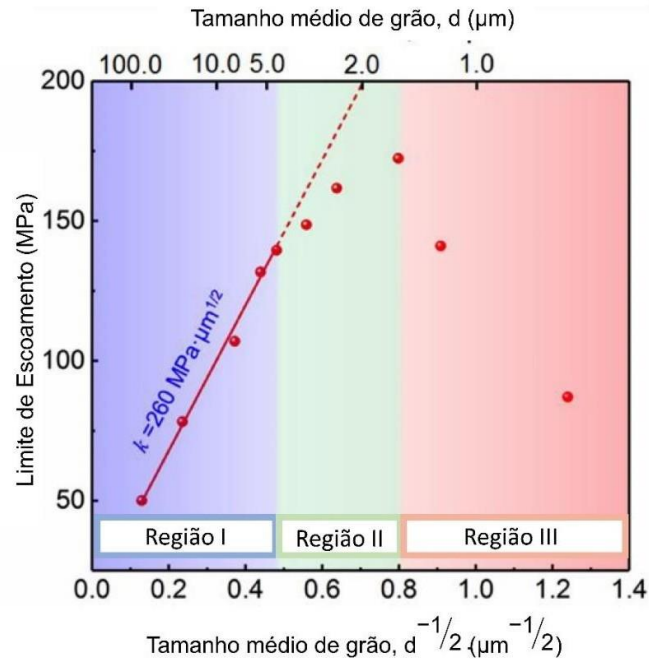


Figura 1.6 – Valores de Limite de Escoamento para diferentes tamanhos de grão do magnésio comercialmente puro para taxa de deformação de  $8,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Adaptado de [5].

O estudo de Zheng *et al.* [5] identificou três regiões distintas para o limite de escoamento. A região I é uma faixa de tamanho de grão grande até aproximadamente  $5,0 \mu\text{m}$  em que a redução do tamanho de grão acarreta aumento da resistência mecânica. A região II também apresenta aumento da resistência com a diminuição do tamanho de grão, mas com uma inclinação é menor, logo, o “ $k$ ” diminuiu. Essa alteração da inclinação reflete que o aumento de resistência por refino de grão diminuiu. A figura 1.6 mostra uma linha pontilhada indicando os valores de limite de escoamento dos grãos da região II caso seguissem a inclinação da região I. Por fim, a região III é caracterizada por perda de resistência com o refino de grão. Então nessa figura há a quebra de Hall-Petch da região I para II e depois Hall-Petch inverso na região III. É importante destacar que a variação do “ $k$ ” é um indício de mudança no mecanismo de deformação. Barnett *et al.* [30] e Garces *et al.* [4] mostraram que o “ $k$ ” para deslizamento de deslocações é menor que quando ocorre maclação. Mas o magnésio deforma por maclação para grãos grandes [2], o que não é o caso de Zheng *et al.* [5].

Dangwal e colaboradores [6] reuniram dados experimentais do magnésio e suas ligas processados por HPT para analisar o efeito desse processamento na relação de Hall-Petch. Examinando a figura 1.7, é possível perceber que a adição de elementos de liga aumenta o limite de escoamento e também possibilita maior refino de grão. Assim como Zheng *et al.* [5], foi identificado três regiões com inclinações distintas, mas a inclinação da faixa de grãos

mais grosseiros não é a maior como foi encontrado na figura 1.6. Dangwal *et al.* [6] identificaram que o refino de grão ocasiona aumento de resistência mecânica até aproximadamente 150 nm, sendo que na região de 1,0  $\mu\text{m}$  até 150 nm o endurecimento por refino de grão é maior. Depois desse tamanho de grão, o limite de escoamento é saturado. Enquanto Zheng *et al.* [5] detectaram perda de resistência no Magnésio puro em tamanho de grão de aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$ , Dangwal *et al.* [6] sugerem que a presença de elementos de liga pode evitar a a perda de resistência, mas o estudo destaca que o refino de grão na escala nanométrica deve ser acompanhado por outras estratégias de estabilização do contorno de grão a fim de dificultar o movimento das deslocções para evitar a perda de resistência.

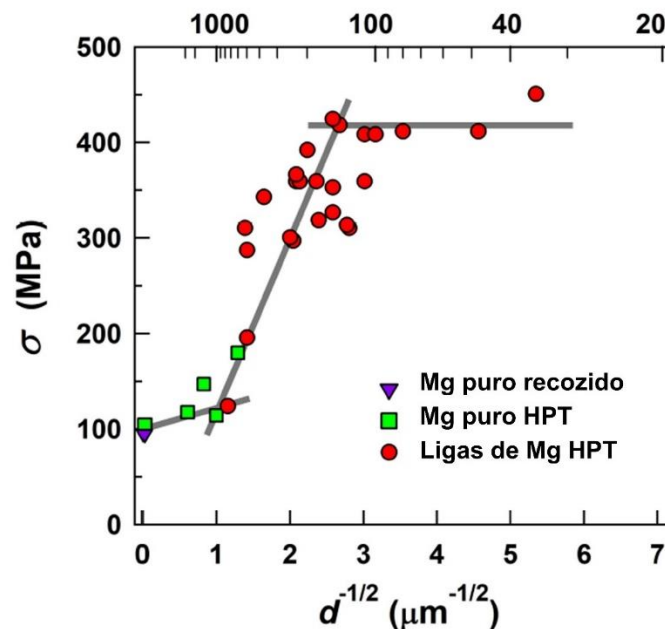


Figura 1.7 – Variação do limite do limite de escoamento pelo inverso da raiz quadrada do tamanho de grão para Magnésio puro processador por HPT e suas ligas. Adaptado de [6].

Carvalho e Figueiredo [7] também exploraram a relação de Hall-Petch para diferentes ligas de Magnésio. Eles identificaram que os dados experimentais mostram que não importa qual elemento de liga é adicionado para aumentar a resistência, todos parecem ter efeito de endurecimento igual, como pode ser visto na figura 1.8. O que diferencia é a quantidade de elemento de liga, de forma que quanto mais elemento de liga adicionado, maior a resistência mecânica. Os dados de tamanho de grão e tensão de fluxo sugerem que até tamanho de grão de 1  $\mu\text{m}$ , a resistência mecânica é aumentada com o refino de grão. Em grãos menores que esse valor, há uma saturação na tensão de fluxo. Apenas no magnésio puro há a clara redução de resistência com o refino de grão. Portanto, é mais fácil de detectar Hall-Petch inverno no

magnésio puro, como Zheng *et al.* fez, do que em ligas de magnésio, em que há um indicativo de platô de tensão de fluxo para grãos ultrafinos, como mostra o presente estudo e Dangwal *et al.* [6]. Entretanto, é necessário entender se realmente há essa saturação na resistência ou se os dados experimentais ainda não foram capazes de captar Hall-Petch inverso.

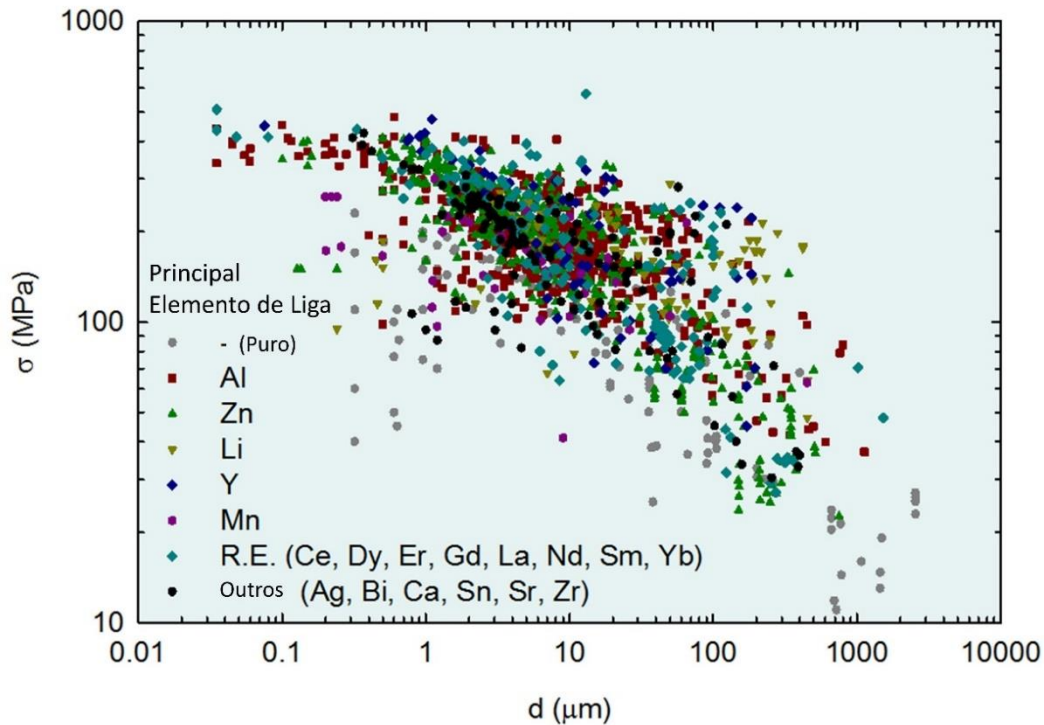


Figura 1.8 – Tensão de Fluxo em função do tamanho de grão para diferentes ligas encontradas na literatura com diferentes processamentos. Adaptado de [7].

Um outro fato experimental que contradiz a equação 2, além da variação da inclinação da equação de Hall-Petch em diferentes tamanhos de grão, foi encontrado por Somekawa e Mukai [8]. Eles realizaram ensaio de tração em 323K no magnésio comercialmente puro com dois tamanhos de grãos diferentes, 1,2  $\mu\text{m}$  e 2,8  $\mu\text{m}$ , em duas taxas de deformações diferentes,  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  e  $10^{-5}\text{s}^{-1}$ , e os resultados estão na figura 1.9. De acordo com a teoria de Hall-Petch, a amostra de menor tamanho de grão deveria ser mais resistente independente da taxa de deformação. Mas não foi o que os resultados demonstraram. Em ambas taxas de deformação o grão maior apresentou maior limite de escoamento e menor alongamento. A explicação dos pesquisadores foi a maior contribuição do mecanismo de deformação escorregamento de contorno de grão no grão de 1,2  $\mu\text{m}$ . Esse tipo de deformação é beneficiado pelo aumento da temperatura, pela diminuição da taxa de deformação e pelo refino de grão. A figura 1.9 também ilustra o efeito da taxa de deformação no limite de

escoamento: quanto menor ela for, menor será o limite de escoamento. Contudo, essa influência da taxa de deformação não é considerada na equação de Hall-Petch.

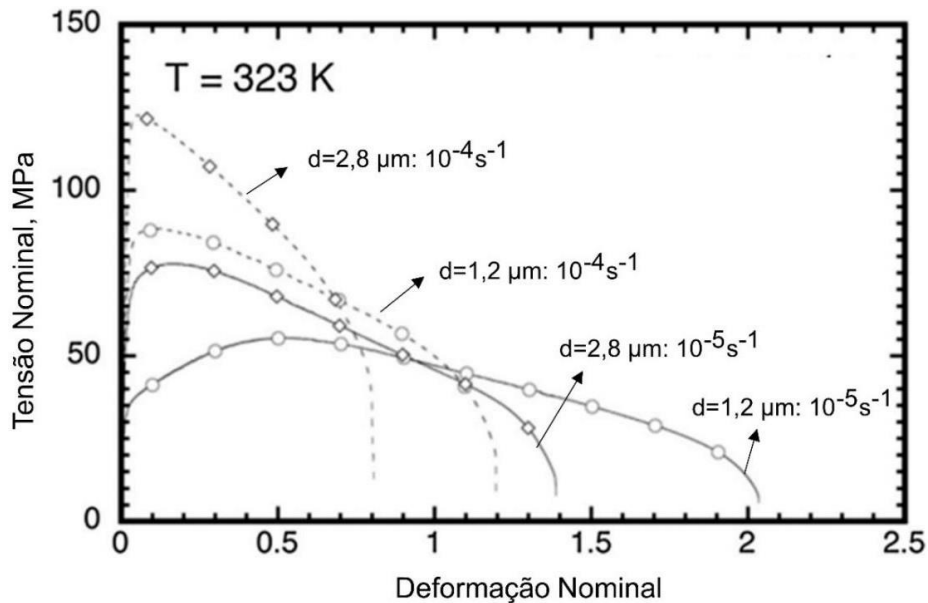


Figura 1.9 – Curva Tensão Nominal por Deformação Nominal para o magnésio puro com dois tamanhos de grãos diferentes ensaiados em taxas de deformações diferentes. Adaptado de [8].

O modelo proposto por Langdon [18] de Escorregamento de Contorno de Grão apresenta valor típico de sensibilidade à taxa de deformação igual a 0,5 e é caracterizado pelo movimento de um grão em relação ao outro, criando uma espécie de microdegraus na superfície. Esse aspecto da superfície após a deformação pode ser visto na figura 1.10, que retrata duas amostras de magnésio puro com tamanhos de grão de 88,0 μm e 1,4 μm comprimidas nas taxas de deformação de 10<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> e 10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup> em temperatura ambiente. As setas na figura indicam bandas de cisalhamento, que são mais compridas e em menor quantidade na amostra de grão grosso. No que tange aos círculos, eles destacam grãos menores que escorregaram mais. É possível concluir pela figura que quanto menor o tamanho de grão, mais irregular é a superfície. A taxa de deformação também é um parâmetro importante, visto que mesmo no tamanho de grão maior, na taxa de deformação de 10<sup>-6</sup>s<sup>-1</sup>, há escorregamento de contorno de grão. Logo, o refino de grão e a diminuição da taxa de deformação favorecem a deformação por Escorregamento de Contorno de Grão. Esse estudo está em consonância com a explicação dada pelo Somekawa e Mukai [8] para os resultados deles uma vez que o menor tamanho de grão é menos resistente por causa da maior participação do escorregamento de contorno de grão durante a deformação que demanda tensão menor.

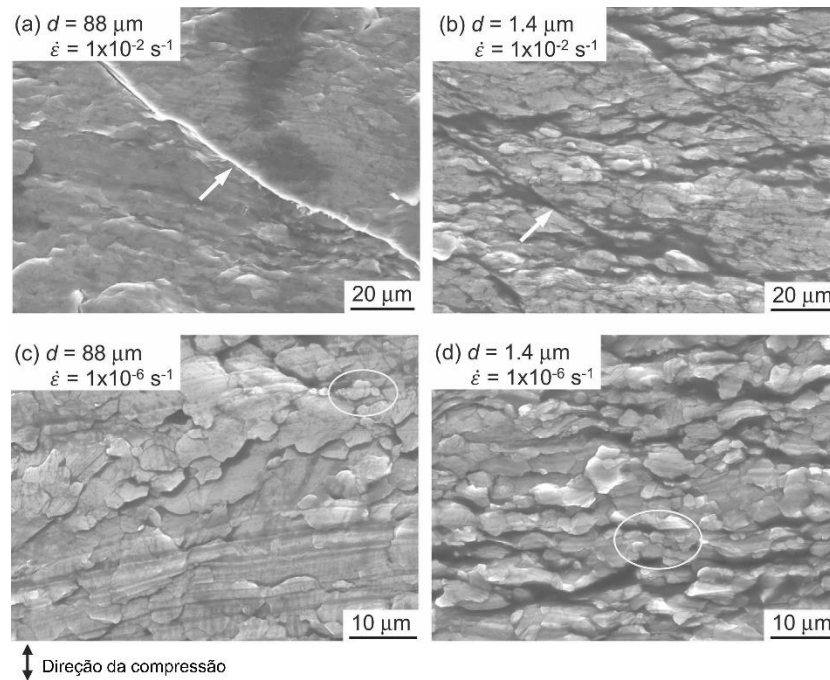


Figura 1.10 – Superfície de amostras de magnésio comercialmente puro com diferentes tamanhos de grão após ensaio de compressão em temperatura ambiente e em diferentes taxas de deformação. Adaptado de [9].

A liga de magnésio ZK60 – Mg-5,5%Zn-0,5%Zr processada por HPT foi analisada por Carvalho e Figueiredo [10]. Nesse estudo, o tamanho de grão processado por HPT com 50 voltas é da ordem de 110 nm e com 5 voltas resultou em 160 nm. O recozimento foi combinado com o processamento de 5 voltas para recozerem para ampliar a faixa de tamanho de grão. Os valores de limite de escoamento pelo inverso da raiz quadrado do tamanho de grão encontrados estão apresentados na figura 1.11, juntamente com outros dados da literatura para a mesma liga. É notório que houve uma redução da inclinação da equação de Hall-Petch para tamanhos de grãos menores que aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  e os grãos menores que 200 nm sugerem uma estabilização da resistência, assim como mostra a figura 1.7 e 1.8. Um outro ponto relevante desse estudo foi que a redução do tamanho de grão acarretou aumento da sensibilidade à taxa de deformação, sendo da ordem de 0,04 para os grãos grosseiros e 0,07 para os grãos ultrafinos. Apesar desse valor ainda ser menor que o característico para definir o escorregamento de contorno de grão – sensibilidade à taxa de deformação igual a 0,5, é um indício que outros mecanismos de deformação além do escorregamento de deslocações intragranular podem participar mais da deformação. Por isso, é importante esclarecer se há realmente o platô de resistência mecânica com o refino de grão como os dados experimentais mostram que acontece. O aumento da sensibilidade à taxa de deformação é indicativo que mecanismos de deformação termicamente ativados podem ser mais presentes, o que facilita a deformação dos

grãos ultrafinos e levaria a perda da resistência.

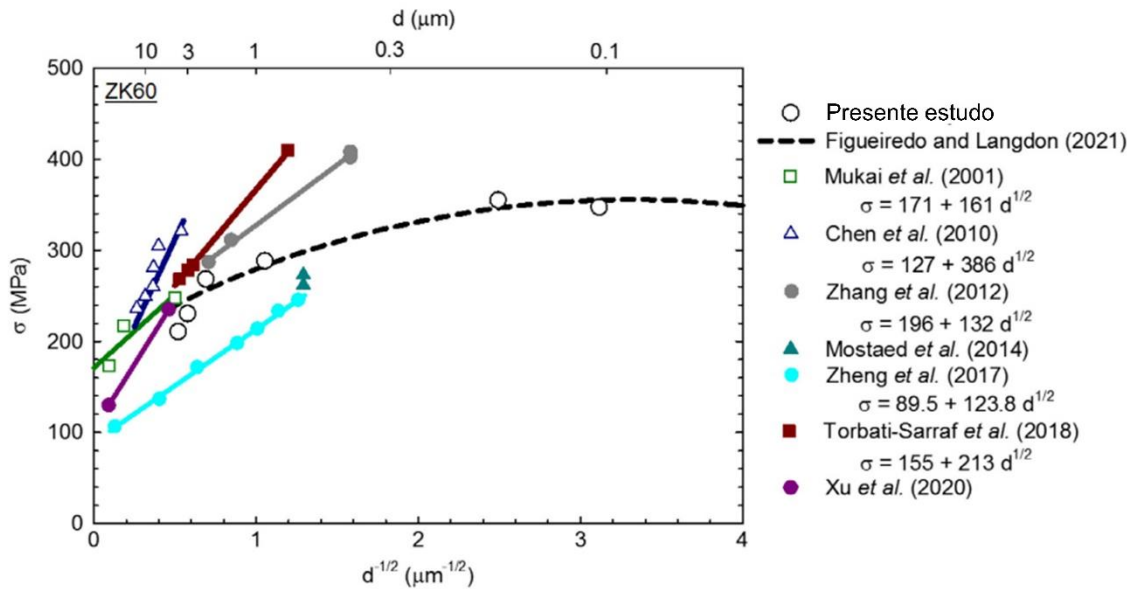


Figura 1.11 – Valores de limite de escoamento pelo inverso da raiz quadrada do tamanho de grão da liga de magnésio ZK60. Adaptado de [10].

Uma revisão sobre a equação de Hall-Petch foi feita considerando tamanhos de grão e resistência mecânica (limite de escoamento e dureza) de todos os metais encontrados na literatura [29]. Esse estudo destaca que a equação de Hall-Petch falha quando se considera uma ampla faixa de tamanho de grão e que não há evidências teóricas diretas que liguem o empilhamento das deslocações com o tamanho de grão. Vale destacar que a explicação dada por Hall para a equação foi justamente o empilhamento de deslocações [14]. Eles apresentam uma série de outros modelos para relacionar o tamanho de grão com a resistência mecânica do metal, mas nenhum apresenta sucesso para descrever uma ampla faixa de grão, em especial grãos ultrafinos. Ademais, nenhum modelo contempla a influência da taxa de deformação na resistência mecânica do metal. Assim como mostrado na figura 1.9, um mesmo tamanho de grão pode apresentar diferentes valores de limite de escoamento apenas variando a taxa de deformação.

Os grãos ultrafinos e nanoestruturados se comportam diferente quando deformados, umavez que não encruam [11]. Com a finalidade de conseguir descrever melhor a dependência da resistência mecânica com o tamanho de grão para amostras com grãos menores que  $1 \mu\text{m}$ , Figueiredo e Langdon [11] propuseram uma equação baseada em um dos modelos de Escorregamento de Contorno de Grão. Diferentemente dos modelos encontrados na literatura, essa equação considera a taxa de deformação:

$$\sigma = \sigma_o + \sqrt{\frac{\sqrt{3}GkT}{2d_l b^2} * \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}d_l^3}{2\delta D_{gb}} + 1\right)} \quad (4)$$

Sendo  $\sigma_o$  a tensão de fluxo de um monocristal,  $G$  o módulo de cisalhamento do metal,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $d_l$  o tamanho de grão medido pelo método do intercepto linear,  $b$  o vetor de Burgers,  $\dot{\epsilon}$  a taxa de deformação,  $\delta$  a largura do contorno de grão que pode ser aproximada como sendo o dobro do vetor de Burgers e  $D_{gb}$  o coeficiente de difusão do contorno de grão. Essa é a equação que está na figura 1.11 com uma curva pontilhada.

Para analisar a dependência da resistência mecânica com o tamanho de grão da equação 4 para o Magnésio, foi substituído os valores apresentados na tabela 1.1. Também foi considerando a temperatura ambiente e um valor de tensão de fluxo de um monocristal igual a 200 MPa, valor retirado de Figueiredo e Langdon (2021). A curva resultante está presente na figura 1.12. Nessa figura, além da equação 4, há uma reta preta pontilhada. Essa reta é para indicar o tamanho de grão estável. Uma das premissas da equação 4 é que o tamanho de grão deve ser menor que o tamanho de grão estável, uma vez que assim não haverá formação de subgrão. Então as deslocamentos não vão se organizar em formato de células, mas irão atravessar o grão.

Tabela 1.1 – Valores de entrada para o magnésio na equação 3.

Parâmetro	Valor
G (MPa)	19200-8,8*T
k (m <sup>2</sup> kg/s <sup>2</sup> K)	1,38 * 10 <sup>-23</sup>
b (nm)	0,32
$\delta D_o$ (m <sup>3</sup> /s)	5 * 10 <sup>-12</sup>
$Q_{gb}$ (kJ/mol)	75

Fonte: Figueiredo e Langdon [11].

Para converter  $\delta D_o$  em  $\delta D_{gb}$ , é usada a seguinte equação, considerando R igual a 8,314 J/mol\*K:

$$\delta D_{gb} = \delta D_o * e^{\frac{-Q_{gb}}{RT}} \quad (5)$$



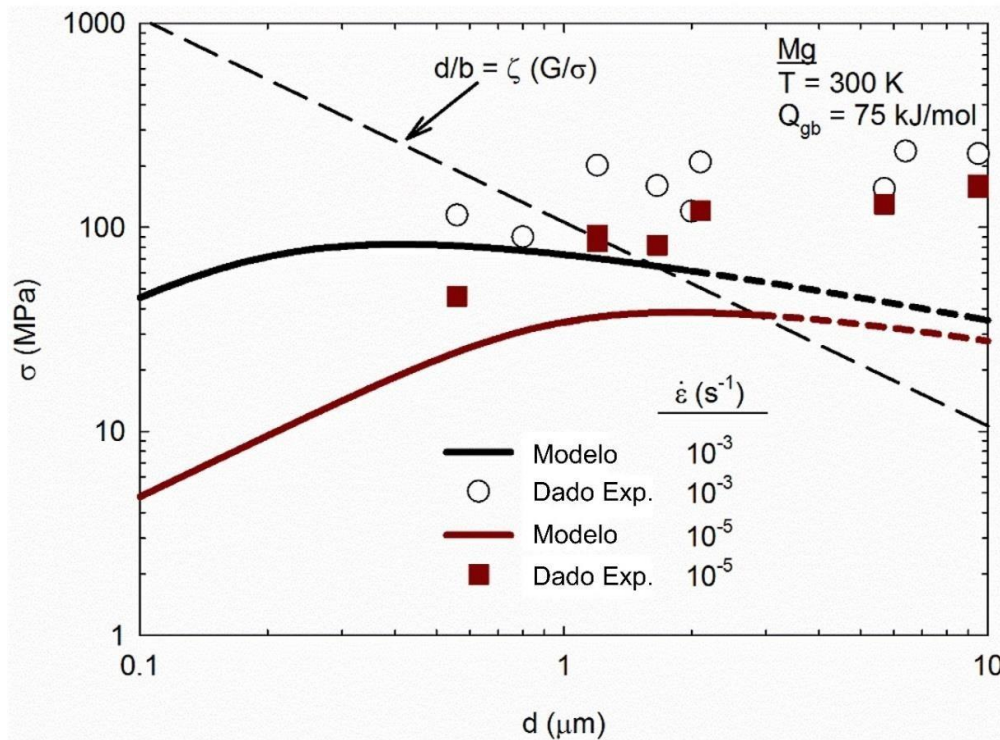


Figura 1.12 – Curva da tensão de fluxo do Magnésio em função do tamanho de grão para duas taxas de deformações diferentes em temperatura ambiente. Adaptado de [11].

A curva da figura 1.12 mostra que a equação de Figueiredo e Langdon se comporta diferente da equação de Hall-Petch. Enquanto a curva de Hall-Petch defende aumento da resistência com o tamanho de grão, Figueiredo e Langdon [11] mostram três estágios diferentes. O primeiro estágio com tamanho de grãos próximos ao tamanho de grão estável concordando com Hall-Petch. Diminuindo o tamanho de grão se alcança o segundo estágio, em que há uma estabilidade da resistência, ou seja, a diminuição do tamanho de grão não acarreta aumento de resistência. O terceiro estágio ocorre em tamanho de grãos menores, em que há redução de resistência com o refino de grão. Logo, cada estágio apresenta uma inclinação diferente, sendo positiva para o primeiro estágio, mas a inclinação decresce no segundo estágio, em que a derivada é próxima de zero e se tornando negativa no terceiro estágio. É interessante notar o efeito da taxa de deformação nesses estágios. A maior taxa de deformação,  $10^{-3}\text{ s}^{-1}$ , apresenta o primeiro estágio abrangendo uma maior faixa de grão quando comparado com a menor taxa de deformação,  $10^{-5}\text{ s}^{-1}$ , que inclusive parece que o estágio primário foi suprimido. A taxa de deformação também influencia significativamente no terceiro estágio, sendo que ele começa em grãos maiores com a taxa de deformação menor. Vale ressaltar também que a diminuição da taxa de deformação origina menores valores de tensão de fluxo para um mesmo tamanho de grão o que explica matematicamente o resultado mostrado na figura 1.9.



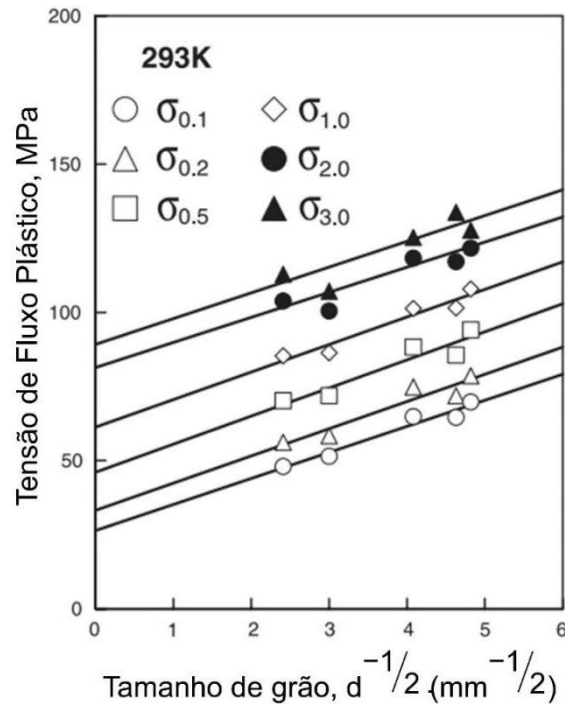


Figura 1.13 – Tensão de fluxo plástico em função do inverso da raiz quadrada do tamanho de grão do Magnésio puro considerando a tensão em diferentes deformações. Adaptado de [12].

Tanto a equação de Hall-Petch quanto a equação de Figueiredo e Langdon consideram a tensão de fluxo do monocristal,  $\sigma_o$ . Na grande parte das situações, é considerado que esse valor é constante, como foi considerado para traçar a curva da figura 1.12. Contudo, Ono *et al.* [12] mostraram que essa tensão varia com a deformação conforme pode ser visto na figura 1.13. Eles plotaram a equação de Hall-Petch para tensões de fluxos considerando diferentes deformações. Quanto maior a deformação considerada, maior era a tensão de fluxo do monocristal, enquanto a inclinação da reta se manteve constante. Além disso, a tensão de fluxo do monocristal também depende da taxa de deformação e a relação é descrita pela expressão de Arrhenius [31]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_o * \exp\left(\frac{-\Delta E(\sigma, \sigma_o)}{kT}\right) \quad (6)$$

A equação 6 mostra que a taxa de deformação depende da taxa de deformação de referência,  $\dot{\epsilon}_o$ , e também da energia de ativação para deformar. Mas essa energia de ativação depende da tensão aplicada e também da tensão de fluxo do monocristal. Sendo que a tensão de fluxo do monocristal também depende da taxa de deformação. Por causa dessa dependência, não é possível rearranjar termos para colocar a equação em função da tensão de fluxo do monocristal

diretamente. Leyson *et al.* [32] aproximou a variação da tensão de fluxo do monocristal em função da taxa de deformação e da temperatura de acordo com a equação 7:

$$\sigma_o = \sigma_o^* \left( 1 - \left( \frac{RT}{\Delta E} * \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_o}{\dot{\epsilon}} \right) \right)^{2/3} \right) \quad (7)$$

Sendo  $\sigma_o^*$  a tensão na temperatura de 0 K, R a constante universal dos gases, T temperatura,  $\Delta E$  a energia de ativação para o processo,  $\dot{\epsilon}_o$  é a taxa de deformação de referência e  $\dot{\epsilon}$  a taxa de deformação. Varvenne *et al.* [33] definiu  $\dot{\epsilon}_o$  na faixa de  $10^5 \text{s}^{-1}$ . Considerando a variação na tensão de atrito, a equação 4 pode ser atualizada com a equação de Leyson *et al.* [32]:

$$\sigma = \sigma_o^* \left( 1 - \left( \frac{RT}{\Delta E} * \ln \left( \frac{\dot{\epsilon}_o}{\dot{\epsilon}} \right) \right)^{2/3} \right) + \sqrt{\frac{\sqrt{3}GkT}{2d_l b^2} * \ln \left( \frac{\dot{\epsilon} d_l^3}{2\delta D_{gb}} + 1 \right)} \quad (8)$$

#### 1.4 Metodologia

O intuito do presente trabalho é avaliar a influência da temperatura e taxa de deformação na relação entre tamanho de grão e resistência mecânica da liga AZ31 – Mg-3%Al-1%Zn. Para tal, o fluxograma da figura 1.14 sintetiza a metodologia adotada.

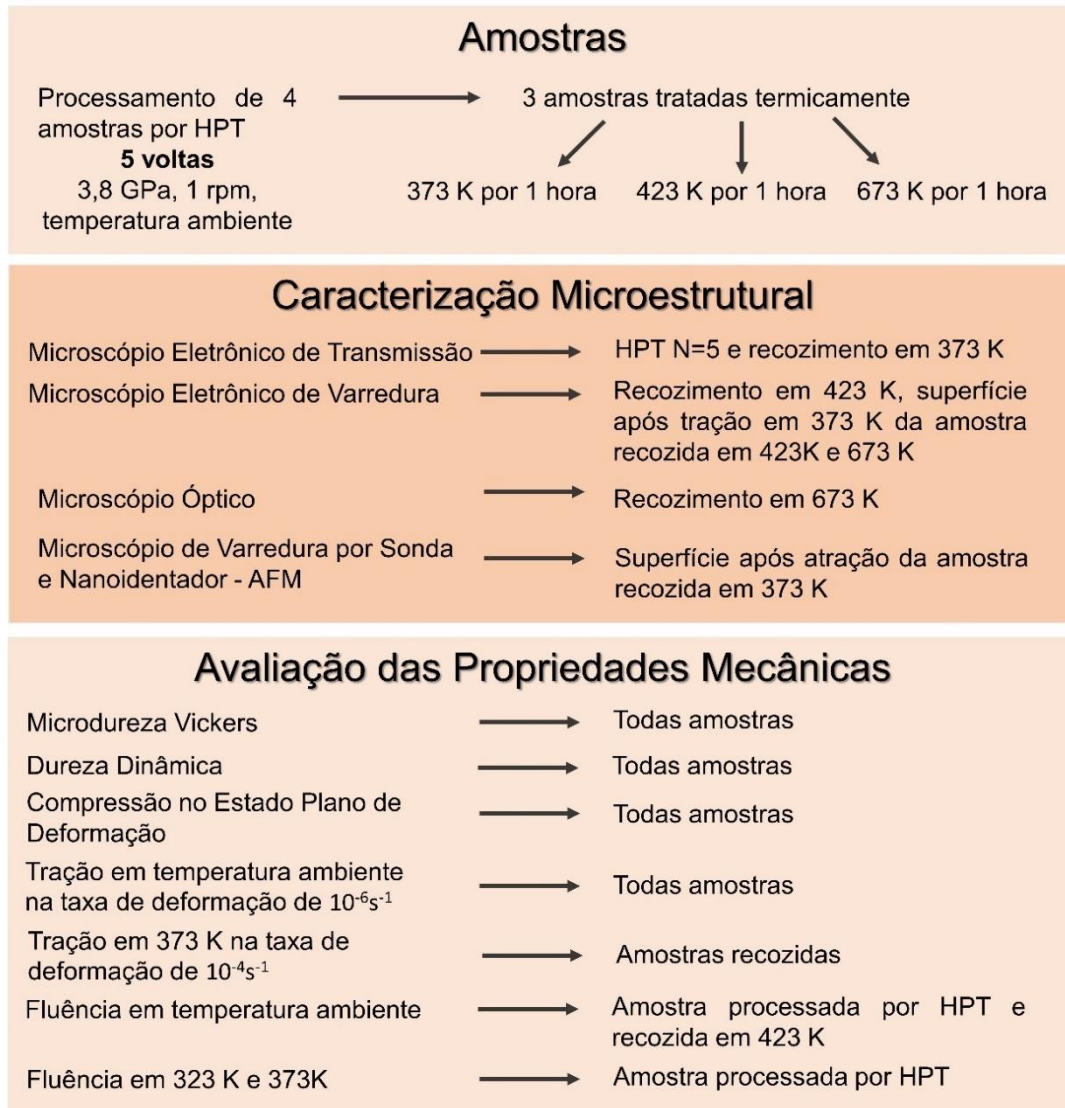


Figura 1.14 – Fluxograma indicando as etapas de trabalho e as amostras analisadas em cada parte.

#### 1.4.1 Amostras

A liga AZ31 foi fornecida pela empresa *RIMA INDUSTRIAL* em formato de tarugo com 1 mm de diâmetro e 1 metro de comprimento. Cinco discos com 8 mm de diâmetro com 1 mm de espessura foram cortados para serem processados por HPT em temperatura ambiente por 5 voltas sob uma pressão de 3,8 GPa, rotação de 1 rpm e foi utilizada uma matriz *quasi-constrained*. A máquina de HPT está alocada no Laboratório de Conformação Mecânica do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Após o processamento, quatro amostras foram recozidas em 373K, 423K e 673K por 1 hora no forno elétrico, modelo FT1300 com 15 kW de potência do laboratório

de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais e Construção da UFMG.

#### **1.4.2 Caracterização Microestrutural**

Para caracterizar a microestrutura, foi usado Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV para a amostra processada com 5 voltas e a recozida em 373 K. Esse equipamento é encontrado no Centro de Microscopia da UFMG. Antes de levar para o MET, as duas amostras foram lixadas nas lixas de #600, #1200 e #4000 e polidas em pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Essa mesma preparação foram feitas nas amostras levadas para o Microscópio de Varredura, Feixe Duplo, eletrônico e iônico - FEI Quanta 3D FEG - Quanta 3D, equipamento também localizado no Centro de Microscopia da UFMG, para serem feitas lamelas permeáveis ao feixe de elétrons.

O tamanho de grão da amostra recozida 423 K foi determinado após metalografia e levado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – JEOL 6360LV. O ataque químico foi feito usando uma solução “Picral”: 5ml de ácido acético, 6g de ácido pícrico, 10 ml de água destilada e 120 ml de álcool PA. Na amostra recozida em 673 K também foi utilizada a metalografia empregando o mesmo reagente, mas a microestrutura foi analisada usando Microscópio Óptico. Em todas as amostras, independentemente de qual microscópio foi utilizado, o tamanho de grão foi definido contando grão a grão mais de 150 vezes.

Para analisar a superfície após a tração em 373 K das amostras recozidas, foram empregado 2 métodos diferentes: uso do MEV e Microscópio de Varredura por Sonda e Nanoidentador (AFM) - ASYLUM RESEARCH MFP-3D-SA. As amostras recozidas em 423 K e 673 K foram analisadas por MEV porque o tamanho de grão possibilitava. No que tange a amostra recozida em 373 K, ela foi analisada por AFM.

#### **1.4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas**

O ensaio de compressão no estado plano, também conhecido como ensaio Ford, foi feito em todas as amostras na taxa de deformação de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  na temperatura ambiente.

O dispositivo usado nesse ensaio está mostrado na figura 1.15. Ele foi projetado para amostras de HPT, ou seja, discos de 8 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura [13]. Os discos de HPT foram lixados de forma que duas extremidades se tornassem retas paralelas com 7 mm de distância entre elas e colocados dentro da matriz. Essa matriz é então comprimida na máquina de ensaio universal Shimadzu Autograph AGS-X com célula de carga de 5 kN, de

forma que a compressão seja suportada pelo material que se deseja obter a curva de fluxo. Os valores de saída do ensaio são força e deslocamento. A força é convertida em tensão efetiva de acordo com a equação 9, considerando área igual a 1,4 mm x 7,0 mm, e o deslocamento é convertido em deformação efetiva usando a equação 10:

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}F}{2A} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{t_0}{(t_0 - \Delta t)} \right) \quad (10)$$

Em que  $F$  é a força aplicada,  $A$  é área,  $t_0$  a espessura inicial e  $\Delta t$  o deslocamento da máquina. Usando a equação 9 e 10 para cada valor de força e deslocamento que a máquina fornece, é possível extrair a curva de fluxo do material analisado.

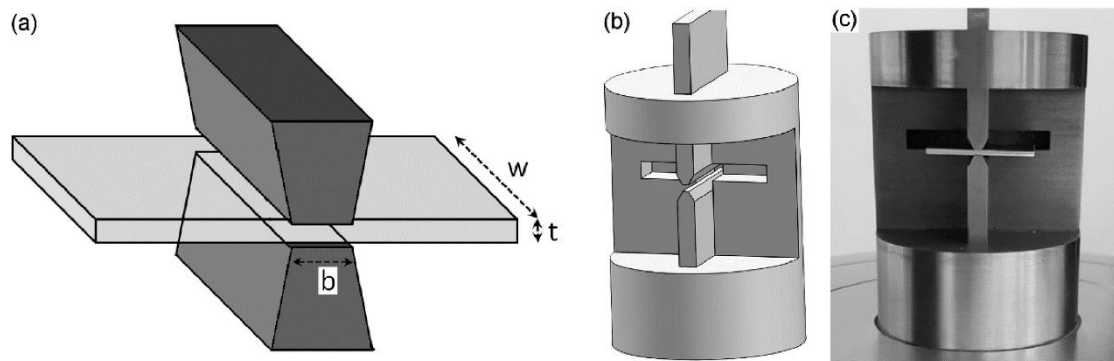


Figura 1.15 – Desenho da matriz do Ensaio de Compressão no Estado Plano de Deformação, com (a) detalhe na região de contato com o metal a ser ensaiando e (b) visão geral. Em (c) a foto da matriz usinada. Retirado de [13].

A Microdureza Vickers foi determinada após as amostras serem lixadas e polidas com pasta de diamante. Foram feitas uma média de 5 indentações por amostras na região de 2 mm do centro de cada disco, sendo que cada indentação estava distante da outra por 0,2 mm, assim como mostra esquematicamente na figura 1.16 (a). A carga usada foi de 300 gramas aplicada por 10 segundos no microdurômetro Future-Tech FM-300.

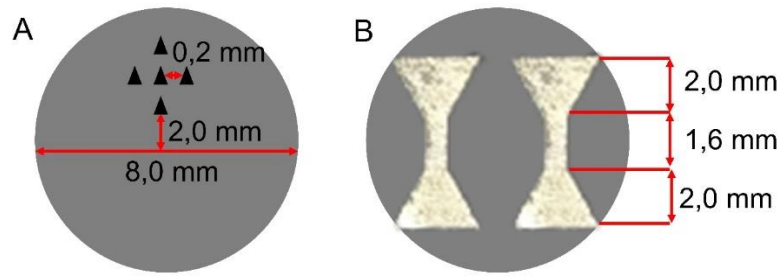


Figura 1.16 – Representação (a) da localidade das indentações feitas no ensaio de microdureza Vickers e dureza dinâmica e (b) dos corpos de provas usados na tração e na fluência.

O Ensaio de Fluência por Indentação foi realizado no Ultramicrodurômetro DUH-211S da marca Shimadzu em todas as amostras. Foram feitas 5 medições em cada amostra a 2 mm do centro do disco, assim como representado na figura 1.16 (a). A taxa de aplicação de carga foi definida  $7 \text{ mNs}^{-1}$  até atingir a carga de 300 mN. Após alcançar esse valor de carga, ela foi mantida por 300 segundos e os dados de carga, tempo e profundidade transformados em tensão de fluxo e taxa de deformação, conforme a equação abaixo [34]:

$$\sigma = \frac{H}{\alpha} \quad (11)$$

$$\dot{\epsilon} = C * \frac{1}{h} * \frac{dh}{dt} \quad (12)$$

Sendo  $\sigma$  a tensão de fluxo,  $H$  a dureza,  $\alpha$  uma constante igual a 3,3,  $\dot{\epsilon}$  a taxa de deformação,  $C$  constante igual a 0,1,  $h$  a profundidade e  $t$  o tempo. Alguns pontos merecem destaque. Para usar as equações 11 e 12, os dados de dureza, profundidade e tempo que o Ultramicrodurômetro fornece devem ser usados apenas depois que a força estabilize em 300 mN. Ademais, não é necessário usar todos os pontos que a máquina fornece depois que a força se estabiliza, podem ser escolhidos pontos aleatoriamente para fazer os cálculos e extrair tensão de fluxo e taxa de deformação desde que se tenha pontos suficientes para fazer uma regressão de potência. A partir da regressão de potência é determinado o valor de sensibilidade à taxa de deformação ( $m$ ) de cada amostra, uma vez que o  $m$  se relaciona com tensão de fluxo e taxa de deformação de acordo com a equação 13:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (11)$$

Um segundo método para analisar a sensibilidade à taxa de deformação foi usado [35]. Esse

método não requer que os valores retirados da máquina sejam convertidos em tensão de fluxo e taxa de deformação, mas se concentra nos valores de profundidade do indentador e o tempo depois que a força máxima é alcançada. O valor do tempo é corrigido por um número racional,  $t_c$ , que torne o valor de R-quadrado da equação 12 mais próximo possível de 1.

$$h = B(t - t_c)^{m/2} \quad (12)$$

Em que  $h$  é a profundidade do indentador,  $B$  uma constante,  $t$  o tempo da respectiva profundidade e  $t_c$  um valor que será subtraído do tempo. Depois de tentativas do  $t_c$  para aumentar o R-quadrado da equação 12, a regressão de potência mostra o dobro do valor da sensibilidade à taxa de deformação.

Para conseguir uma taxa de deformação menor que a do ensaio no Estado Plano de Deformação, as curvas em temperatura ambiente na taxa de deformação de  $10^{-6}\text{s}^{-1}$  foram obtidas por Ensaios de Tração realizados na máquina de ensaio universal Shimadzu Autograph AGS-X com célula de carga de 5 kN. Os corpos de prova utilizados estão representados na figura 1.16 (b), bem como as dimensões do corpo de prova. Com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura, testes de tração em  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  foram feitos em 373 K nas amostras recozidas. Depois desse ensaio em 373 K, as superfícies das amostras foram avaliadas como descrito anteriormente.

Os testes de fluência foram conduzidos em uma máquina projetada para os corpos de prova em miniatura e fotos da máquina estão expostas na figura 1.17. É importante destacar que a mesma geometria dos corpos de provas de tração são usados na fluência. A máquina foi desenvolvida com um braço de alavanca de 5:1, sendo que o maior braço de alavanca é o que suporta o peso colocado no início do ensaio. Os valores de deslocamento foram retirados por extensômetro ESA-CU200 da SHIMADZU e foram convertidos em deformação dividindo deslocamento pelo comprimento útil do corpo-de-prova, que é igual a 1,6 mm. A taxa de deformação foi calculada com base na variação da deformação dividida pela variação do tempo. Dois grupos de ensaios foram feitos na fluência. O primeiro grupo é fluência com tensão inicial de 80 MPa em temperatura ambiente, em 323K e em 373 K para a amostra processada por HPT. O segundo grupo é com tensão inicial de 150 MPa na temperatura ambiente para a amostra processada por HPT e para a recozida em 423K.

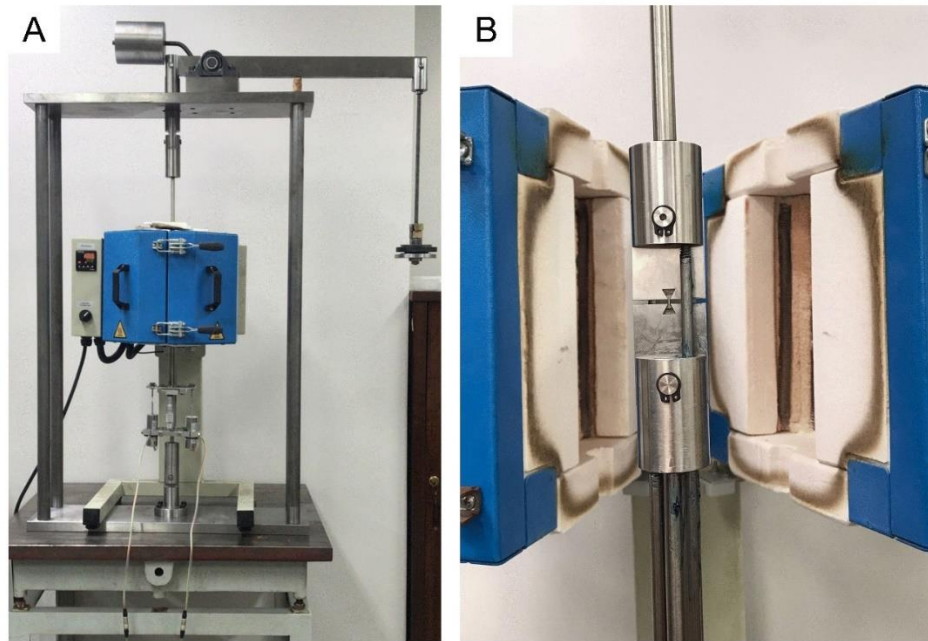


Figura 1.17 – Fotos da máquina de fluência projetada para amostras miniaturizadas como mostra a figura 1.16 (b).

### 1.5 Referências Bibliográficas

- [1] M. Rakshith, P. Seenuvasaperumal, Review on the effect of different processing techniques on the microstructure and mechanical behaviour of AZ31 Magnesium alloy, *Journal of Magnesium and Alloys* 9(5) (2021) 1692-1714.
- [2] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Processing magnesium and its alloys by high-pressure torsion: an overview, *Advanced Engineering Materials* 21(1) (2019) 1801039.
- [3] J. Xu, X. Wang, M. Shirooyeh, G. Xing, D. Shan, B. Guo, T.G. Langdon, Microhardness, microstructure and tensile behavior of an AZ31 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Journal of materials science* 50 (2015) 7424-7436.
- [4] G. Garces, A. Clemente, J. Medina, P. Perez, A. Stark, N. Schell, P. Adeva, Temperature Dependence of Hall–Petch Parameters Using In Situ Diffraction Experiments in AZ31 Alloy, *JOM* 74(7) (2022) 2622-2634.
- [5] R. Zheng, J.-P. Du, S. Gao, H. Somekawa, S. Ogata, N. Tsuji, Transition of dominant deformation mode in bulk polycrystalline pure Mg by ultra-grain refinement down to sub-micrometer, *Acta Materialia* 198 (2020) 35-46.
- [6] S. Dangwal, K. Edalati, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Breaks in the Hall–Petch relationship after severe plastic deformation of magnesium, aluminum, copper, and iron, *Crystals* 13(3) (2023) 413.



- [7] A.P. Carvalho, R.B. Figueiredo, An overview of the effect of grain size on mechanical properties of magnesium and its alloys, *MATERIALS TRANSACTIONS* 64(7) (2023) 1272-1283.
- [8] H. Somekawa, T. Mukai, Hall–Petch breakdown in fine-grained pure magnesium at low strain rates, *Metallurgical and Materials Transactions A* 46 (2015) 894-902.
- [9] E. Chandiran, Y. Ogawa, R. Ueji, H. Somekawa, An inverse Hall-Petch relationship during room-temperature compression of commercially pure magnesium, *Journal of Alloys and Compounds* 930 (2023) 167443.
- [10] A.P. Carvalho, R.B. Figueiredo, The effect of ultragrain refinement on the strength and strain rate sensitivity of a ZK60 magnesium alloy, *Advanced Engineering Materials* 24(3) (2022) 2100846.
- [11] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Deformation mechanisms in ultrafine-grained metals with an emphasis on the Hall–Petch relationship and strain rate sensitivity, *Journal of Materials Research and Technology* 14 (2021) 137-159.
- [12] N. Ono, R. Nowak, S. Miura, Effect of deformation temperature on Hall–Petch relationship registered for polycrystalline magnesium, *Materials Letters* 58(1-2) (2004) 39-43.
- [13] A.P. Carvalho, L.M. Reis, R.P. Pinheiro, P.H.R. Pereira, T.G. Langdon, R.B. Figueiredo, Using plane strain compression test to evaluate the mechanical behavior of magnesium processed by HPT, *Metals* 12(1) (2022) 125.
- [14] E. Hall, The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results, *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64(9) (1951) 747.
- [15] N. Petch, The ductile-brittle transition in the fracture of  $\alpha$ -iron: I, *Philosophical Magazine* 3(34) (1958) 1089-1097.
- [16] R. Zheng, W. Gong, J.-p. Du, S. Gao, M. Liu, G. Li, T. Kawasaki, S. Harjo, C. Ma, S. Ogata, Rediscovery of Hall-Petch strengthening in bulk ultrafine grained pure Mg at cryogenic temperature: A combined in-situ neutron diffraction and electron microscopy study, *Acta Materialia* 238 (2022) 118243.
- [17] M.M. Castro, P.H.R. Pereira, A. Isaac, T.G. Langdon, R.B. Figueiredo, Inverse Hall–Petch Behaviour in an AZ91 Alloy and in an AZ91–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Consolidated by High-Pressure Torsion, *Advanced Engineering Materials* 22(10) (2020) 1900894.
- [18] T.G. Langdon, Seventy-five years of superplasticity: historic developments and new opportunities, *Journal of materials science* 44 (2009) 5998-6010.
- [19] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zechetbauer, Y.T. Zhu, Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, *Jom* 58 (2006) 33-39.

- [20] R. Valiev, Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties, *Nature materials* 3(8) (2004) 511-516.
- [21] T.G. Langdon, Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement, *Acta Materialia* 61(19) (2013) 7035-7059.
- [22] A. Hohenwarter, Incremental high pressure torsion as a novel severe plastic deformation process: Processing features and application to copper, *Materials Science and Engineering: A* 626 (2015) 80-85.
- [23] K. Edalati, Z. Horita, Scaling-up of high pressure torsion using ring shape, *Materials transactions* 50(1) (2009) 92-95.
- [24] R. Pippin, S. Scheriau, A. Hohenwarter, M. Hafok, Advantages and limitations of HPT: a review, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2008, pp. 16-21.
- [25] M. Kawasaki, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, An investigation of hardness homogeneity throughout disks processed by high-pressure torsion, *Acta Materialia* 59(1) (2011) 308-316.
- [26] K. Edalati, A. Bachmaier, V.A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V.D. Blank, W.J. Botta, K. Bryła, J. Čížek, S. Divinski, N.A. Enikeev, Nanomaterials by severe plastic deformation: Review of historical developments and recent advances, *Materials Research Letters* 10(4) (2022) 163-256.
- [27] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Materialia* 64(9) (2011) 880-883.
- [28] R.B. Figueiredo, S. Sabbaghianrad, A. Giwa, J.R. Greer, T.G. Langdon, Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation, *Acta Materialia* 122 (2017) 322-331.
- [29] Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh, Six decades of the Hall–Petch effect—a survey of grain-size strengthening studies on pure metals, *International Materials Reviews* 61(8) (2016) 495-512.
- [30] M. Barnett, Z. Keshavarz, A. Beer, D. Atwell, Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg–3Al–1Zn, *Acta materialia* 52(17) (2004) 5093-5103.
- [31] R.W. Cahn, P. Haasen, *Physical metallurgy*, Elsevier 1996.
- [32] G.P.M. Leyson, W.A. Curtin, L.G. Hector Jr, C.F. Woodward, Quantitative prediction of solute strengthening in aluminium alloys, *Nature materials* 9(9) (2010) 750-755.
- [33] C. Varvenne, G.P.M. Leyson, M. Ghazisaeidi, W.A. Curtin, Solute strengthening in random alloys, *Acta Materialia* 124 (2017) 660-683.
- [34] R.B. Figueiredo, F.S. Poggiali, C.L. Silva, P.R. Cetlin, T.G. Langdon, The influence of

grain size and strain rate on the mechanical behavior of pure magnesium, *Journal of materials science* 51 (2016) 3013-3024.

[35] N.Q. Chinh, P. Szommer, Mathematical description of indentation creep and its application for the determination of strain rate sensitivity, *Materials Science and Engineering: A* 611 (2014) 333-336.

## CAPÍTULO 2

### **The contribution of grain boundary sliding to the deformation in an ultrafine-grained Mg-Al-Zn alloy<sup>1</sup>**

Amanda P. Carvalho<sup>a</sup>, Roberto B. Figueiredo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Brazil

#### **Abstract**

Severe plastic deformation through high-pressure torsion is used to refine the grain structure of the Mg-Al-Zn alloy down to ~140 nm and low temperature annealing is used to produce samples with different grain sizes, within the ultrafine range. The mechanical behavior is investigated using different testing techniques including microhardness, indentation creep, plane-strain compression, creep, and miniaturized tensile testing. The results allow a comprehensive analysis of the deformation mechanism. It is shown that the relationship between the flow stress and the inverse of the square root of the grain size is not linear in the ultrafine grained range and depends on temperature and strain rate. Grain refinement hardening and grain refinement softening can be observed at different temperatures and strain rates. There is an increase in strain-rate sensitivity and a decrease in apparent activation volume with decreasing the grain size. These experimental observations agree with the deformation mechanism of grain boundary sliding provided the thermal contribution for the threshold stress is taken into account.

*Keywords:* magnesium alloy; ultrafine grains; deformation mechanism; mechanical testing

\*corresponding author: [figueiredo@demet.ufmg.br](mailto:figueiredo@demet.ufmg.br)

---

<sup>1</sup> Carvalho, A.P., Figueiredo, R.B. The contribution of grain boundary sliding to the deformation in an ultrafine-grained Mg–Al–Zn alloy. *J Mater Sci* 58, 8130–8142 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08489-1>

## 1. Introduction

There has been great interest in the understanding of the mechanical behavior of magnesium and its alloys in recent decades. It is well known that these materials display some excellent properties such as low density and biocompatibility which attract attention for use in low-weight devices and as biological implants. However, its lack of ductility and strength is a drawback for its wide use. Many advances were attained in the understanding of strengthening mechanisms and ductility but some points still encourage further investigation. In particular, the thermal contribution to room temperature deformation of ultrafine-grained magnesium alloys is not clearly defined.

Magnesium has a moderate melting point such that room temperature corresponds to approximately 0.3 of the melting temperature. It is then expected that thermal activated mechanisms might be significant in the deformation process. This is of special importance in ultrafine-grained magnesium since thermal activated mechanisms may be favored by a high density of grain boundaries. In fact, high strain rate sensitivities of over 0.10 have been reported in fine and ultrafine-grained pure magnesium at room temperature giving rise to exceptional ductility [1-3]. Recent studies revealed these high strain rate sensitivities can also be observed in some dilute magnesium alloys [4-7] and Mg-Li alloys [8, 9]. Yet, some commercial alloys and alloys with higher amounts of alloying elements do not display similar behavior. For example, a very limited elongation was reported in an Mg-Zn-Zr-Ca (ZKX600) alloy with a grain size of 0.1  $\mu\text{m}$  [10]. The maximum strain-rate sensitivity is lower than 0.08 in samples with grain sizes in the range of 100 nm in Mg-9% Al-1% Zn (AZ91) [11] and Mg-Zn-Zr (ZK60) [12] alloys.

The thermal contribution to the room temperature deformation of ultrafine-grained magnesium is not limited to enhanced strain rate sensitivity. Inverse Hall-Petch behavior has been reported in pure magnesium at room temperature at grain sizes smaller than a few microns [2, 13]. Recent papers also report inverse Hall-Petch behavior, but at much smaller grain sizes, in AZ91 [11] and ZK60 [12] commercial alloys. The inverse Hall-Petch effect was attributed to grain boundary sliding through grain boundary shearing in pure Mg [13] and to the contribution of grain boundary sliding and diffusion creep in the AZ91 alloy [11].

A recent paper [14] suggested an adaptation to the rate equation of high-temperature grain boundary sliding and showed that the equation proposed could explain the inverse Hall-Petch effect observed in the AZ91 alloy. The model considers that dislocation slip along grain boundaries cause

grain boundary sliding and activates dislocation slip on triple junctions to accommodate plastic deformation. The dislocations pile up at the opposite grain boundaries and undergo climbing. This model showed good agreement with experimental data for the ZK60 alloy [12]. Recent papers show good agreement between the predictions from the adapted model of grain boundary sliding [14] and room temperature data for multiple materials [15], including predictions of the Hall-Petch effect for 16 different metals and predictions of strain rate sensitivity [16]. Moreover, a recent paper suggests that the model of grain boundary sliding can predict the flow stresses of a multi-component alloy with different grain sizes and tested at different temperatures and strain rates, provided the thermal contribution of the threshold stress is estimated [17].

A better evaluation of the room temperature strain rate sensitivity and the inverse Hall-Petch effect in ultrafine grained magnesium alloys require detailed mechanical testing at different strain rates. Also, the previous studies reporting inverse Hall-Petch behavior made use of magnesium alloys (AZ91 and ZK60) that contain second phase precipitates which could affect the mechanical behavior. The objective of the present study is therefore to provide a thorough mechanical characterization of ultrafine grained samples of a widely used single phase Mg-3% Al-1% Zn (AZ31) magnesium alloy. Moreover, the present study aims to evaluate the validity of the model of grain boundary sliding [14], considering a thermal activated description of the threshold stress to predict the behavior of ultrafine grained magnesium alloy.

## **2. Experimental Procedure**

An extruded Mg-3%Al-1%Zn alloy was cut into discs with a diameter of 8 mm and a thickness of 0.8 mm. These discs were processed by 5 turns of High-Pressure Torsion (HPT) using a quasi-constrained equipment operating at room temperature under an imposed pressure of 3.8 GPa. After processing, some samples were annealed for 1 hour at 373K, 423 K and 673K. The microstructures of the samples were analyzed using Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). TEM was used to evaluate the grain structure of samples with finer grain sizes and SEM was used in samples with coarser grain sizes. Transparent lamellae were produced using Focused Ion Beam (Quanta FEG 3D FEI) and observed using a Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI TEM operating at 200 kV. Samples with coarser grain structure were mounted using resin, ground and polished to a mirror like finishing and etched with Nital to reveal the grain

boundaries. The etched surfaces were observed using a JEOL 6360LV SEM. The grain sizes of the different samples were estimated as the average of the mean diameter of individual grains. Over 100 individual grains were measured for each condition.

Previous attempts to carry out tensile tests to evaluate the mechanical behavior of this alloy and other magnesium alloys after HPT processing were unsuccessful due to brittle failure during loading. Therefore different mechanical tests and testing conditions were used in the present investigation. Micro-hardness, indentation creep and plane strain compression tests were used to evaluate the behavior at moderate strain rates and room temperature due to the compressive stress state in these conditions. Tensile tests and tensile creep tests were carried out at low strain rates and moderate temperatures since the material display sufficient ductility in these conditions. The effective stress ( $\sigma$ ), strain ( $\epsilon$ ) and strain-rate ( $\dot{\epsilon}$ ) for the different tests were estimated using procedures adopted in the literature.

Discs in the as processed condition and after different annealing treatments were ground and polished to a mirror-like finish and subjected to microhardness and indentation creep tests. The Vickers Microhardness was estimated as an average of 10 indentations in the region of 2 mm from the center of each disc under a load of 300 g for 10 s. Indentation Creep tests were carried out using a Shimadzu DUH-211S equipment operating with a loading rate of 7 mNs<sup>-1</sup> until achieving a load of 300 mN, which was maintained for 300 s. The output of this test – load ( $L$ ), time ( $t$ ), and depth ( $h$ ) - was transformed into effective stress and effective strain rate following a procedure described elsewhere [1, 18, 19]. Thus, the instantaneous hardness ( $H$ ) was estimated from load and depth data and converted into effective stress ( $\sigma$ ) using a standard correlation of  $\sigma=H/3$  [20, 21]. The instantaneous strain rate was estimated using equation 1.

$$\dot{\epsilon} = C \times \left(\frac{1}{h}\right) \left(\frac{dh}{dt}\right) \quad (1)$$

where  $C$  is a constant of 0.1 [18].

Additionally, the strain rate sensitivity ( $m$ ) of the different samples were estimated from the data of indentation depth ( $h$ ) vs. time ( $t$ ) following a procedure suggested elsewhere [22]. Thus, the relationship between  $h$  and  $t$  during the holding stage of indentation creep was considered to follow eq. 2.

$$h = B(t - t_c)^{m/2} \quad (2)$$

where  $B$  and  $t_c$  are constants for each test. Good correlations were found considering the values of  $t_c=0$  for all samples in the present study.

Plane strain compression tests were used to estimate the stress-strain curves. The samples were ground to attain parallel surfaces and tested at a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . The effective stress and strain were estimated from the load and displacement data, considering the plane strain conditions, using the correlations in eqs. 3 and 4. Further details of this test are reported elsewhere [23].

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}L}{2A} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{w_0}{(w_0 - \Delta w)} \right) \quad (4)$$

where  $L$  is the load,  $A$  is the load bearing area ( $1.4 \times 6.0 \text{ mm}^2$ ),  $w_0$  is the initial thickness ( $\sim 0.7 \text{ mm}$ ) of the specimen and  $\Delta w$  is the variation of thickness estimated from displacement data.

Miniature samples with dog-bone shape, an effective length of 1.6 mm and cross section area of  $0.8 \times 0.7 \text{ mm}^2$  were produced using electro-discharge machining. The samples were extracted from regions  $\sim 2 \text{ mm}$  away from the disc center. Tensile testing was performed with a strain rate of  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  at room temperature. Attempts to test at faster strain rates were unsuccessful due to brittle failure of samples. Additional tests were carried out at  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  at 373K. Selected specimens had their surface ground and polished to a mirror-like finish before tensile tests. Deformation features on their surfaces were observed using Scanning Electron Microscopy or Atomic Force Microscopy Asylum Research MFP-3D-SA after testing.

Intending to investigate the behavior of AZ31 at lower strain rates, tensile creep tests were performed in dog-bone shaped samples using constant load. The displacement was tracked during creep tests using a precision extensometer with double parallel lvdt and converted to strain considering homogeneous deformation. The strain and time data were used to estimate the strain rates.

### 3. Results

The grain structure of the as-processed material was very fine and fairly homogeneous. Figure 1a shows a bright field and Fig. 1b a dark field image and the selected area electron diffraction (SAED) pattern. Grain sizes from several tens and up to a few hundred nanometers were distinguished in



several dark field images. The SAED pattern displays a broad distribution of bright dots forming a near ring pattern. This suggests a large misorientation between the grains in the area. The mean grain size of the as processed material was ~140 nm. Annealing of the as processed material for 1 hour at different temperatures caused grain growth. The grain structure of the sample annealed at 373 K is depicted in Fig. 1c and a small increase in grain size is noticed. The grain size distribution in the as processed material and the material subjected to annealing at different temperatures is shown in Fig. 1d. The average hardness of the HPT processed material is ~116 Hv and the hardness decreases to ~109 Hv, ~106 Hv and ~56 Hv after annealing at 373 K, 423 K and 673 K, respectively.

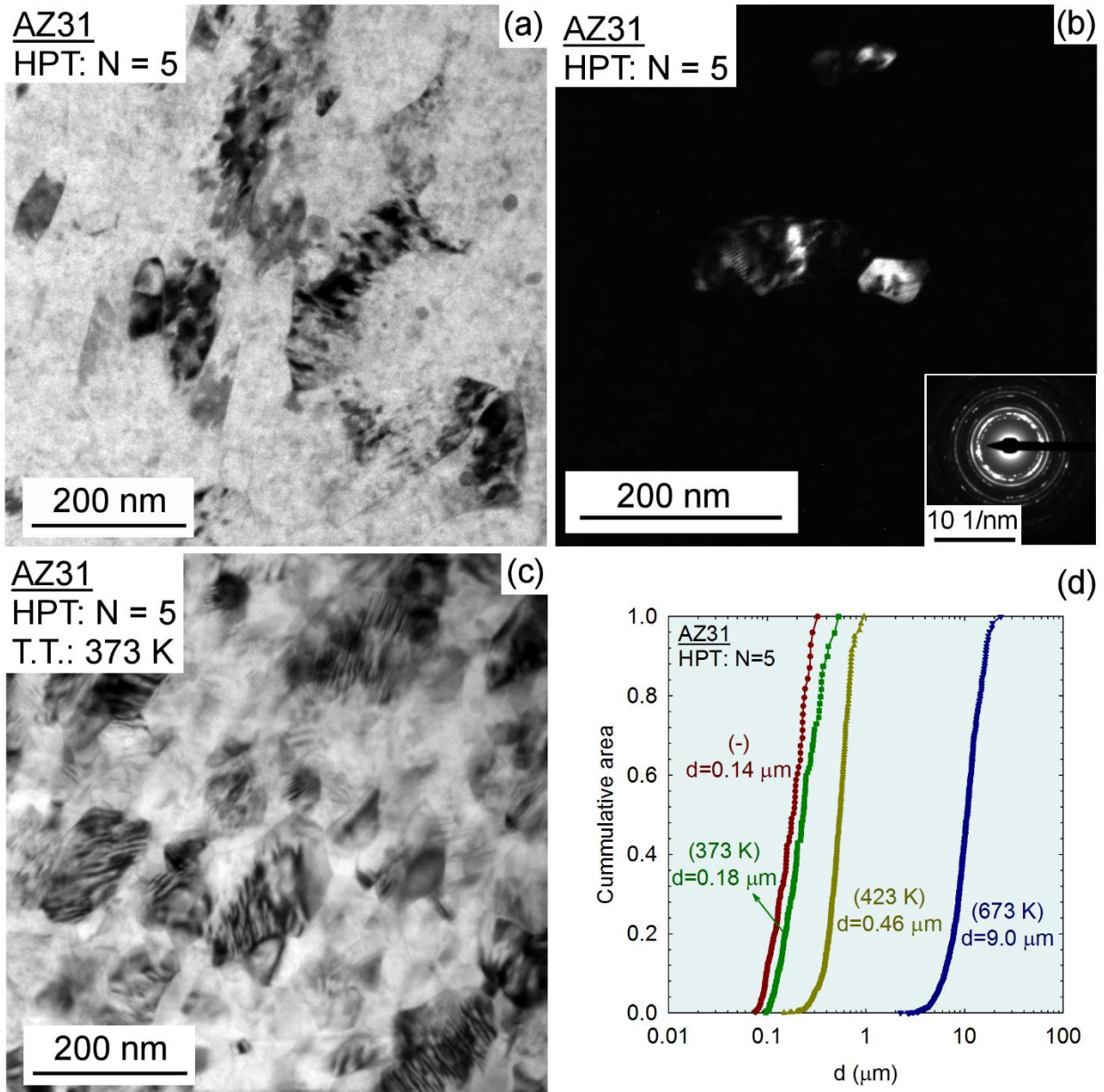


Figure 1 – Representative TEM images of the grain structure of the magnesium alloy processed by HPT in (a) bright field and (b) dark field, (c) the alloy subjected to thermal treatment at 373 K and (d) the grain size distribution in the different samples.

Multiple mechanical tests were used to provide a comprehensive description of the mechanical behavior of the samples with different grain sizes. Figure 2 shows the effective stress,  $\sigma$ , determined in plane strain compression tests, plotted as a function of the effective strain,  $\epsilon$ . The curves obtained in the different samples are labeled by their average grain size. Thus, the samples with the finest

grain sizes of ~140 nm and ~180 nm display the highest initial flow stress, in the range of 370~400 MPa. These samples did not show significant hardening. The result agrees with a previous report of a peak strength of ~380 MPa in a similar alloy processed by a larger number of turns of HPT [23]. The material with a grain size of ~460 nm displays lower initial flow stress of ~280 MPa and a slight strain hardening up to ~340 MPa after ~10% strain. The coarser grained material, with a grain size of ~9  $\mu\text{m}$ , display the lowest initial flow stress of ~200 MPa followed by significant hardening to peak stress of ~380 MPa.

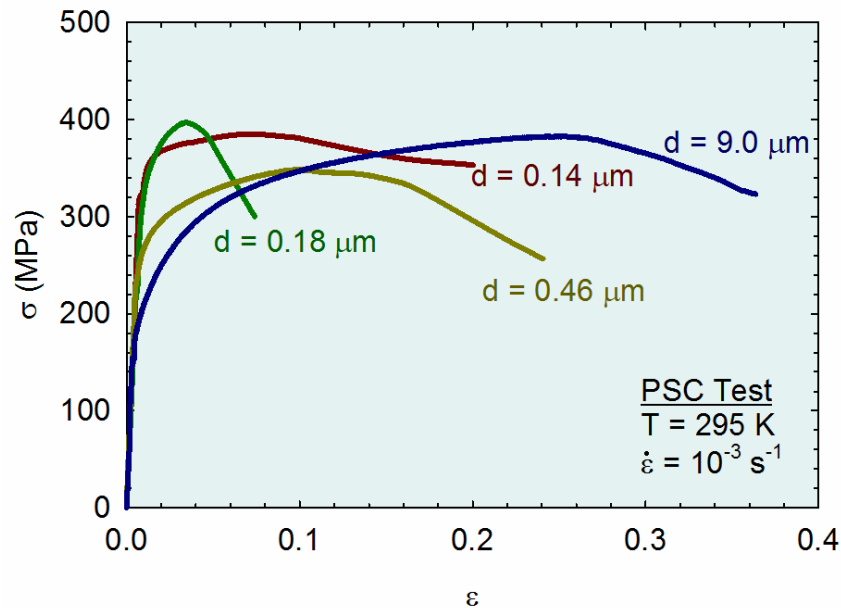


Figure 2 – Stress vs strain curves obtained in plane strain compression testing of samples with different grain sizes.

Figure 3 shows the results for indentation creep experiments. The indentation depth during holding stage is plotted as a function of the time in Fig. 4a and the effective stress is plotted as a function of the strain rate,  $\dot{\epsilon}$ , in Fig. 4b. The data from two tests for each condition are included in Fig. 4b. The mean strain rate sensitivity,  $m$ , was estimated for each sample considering correlation given in eq. 2 for the  $h$  vs.  $t$  data and the slope of the  $\sigma$  vs  $\dot{\epsilon}$  data. The ultrafine grained samples display the largest effective stresses in the range of ~300 MPa while stresses are lower than 200 MPa in the sample with the grain size of ~9.0  $\mu\text{m}$ . A trend of increasing strain-rate sensitivity with decreasing grain size is noticed. The maximum value of  $m$  was observed in the sample with the grain size of

~180 nm and a slight decrease in  $m$  takes place in the sample with the finest grain size of ~140 nm. This difference persisted with additional tests. The level of strain rate sensitivity agrees fairly well with reported values in the range of 0.043~0.074 [11, 12, 24] for commercial magnesium alloys processed by HPT.

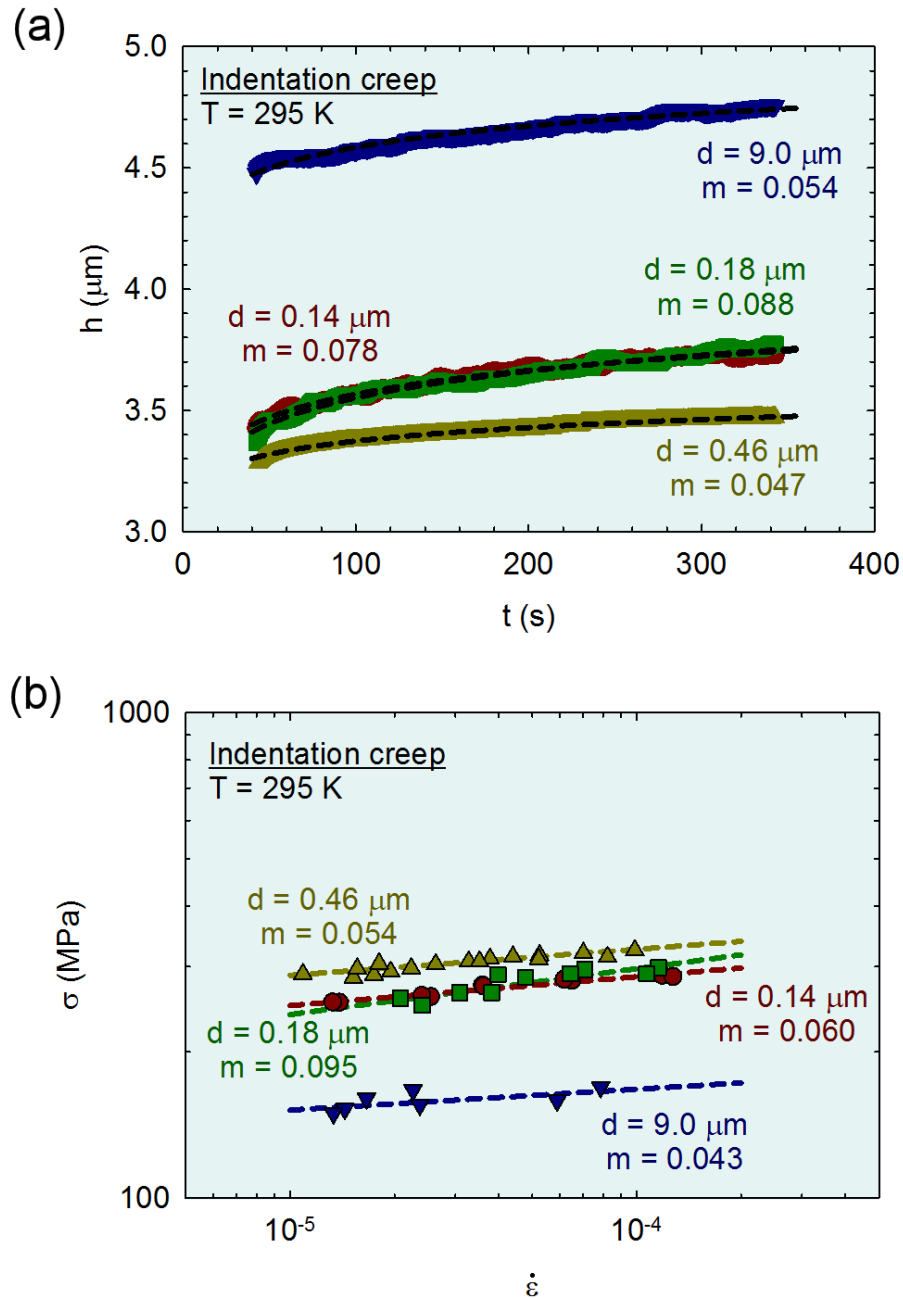


Figure 3 – Indentation depth plotted as a function of holding time for indentation creep tests (a) and effective stress plotted as a function of the strain rate (b). The strain rate sensitivity is estimated for each sample.

The stress vs strain curves determined using tensile testing at a low strain rate of  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  are shown in Fig. 4. No simple trend between grain size and initial flow stress is observed. The coarse grained sample displays the lowest strength, the sample with a grain size of  $\sim 0.46 \mu\text{m}$  displays the highest strength and the finest grain size samples show intermediate values. It is interesting to note that the values of strength are significantly lower than the values observed during PSC tests at  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

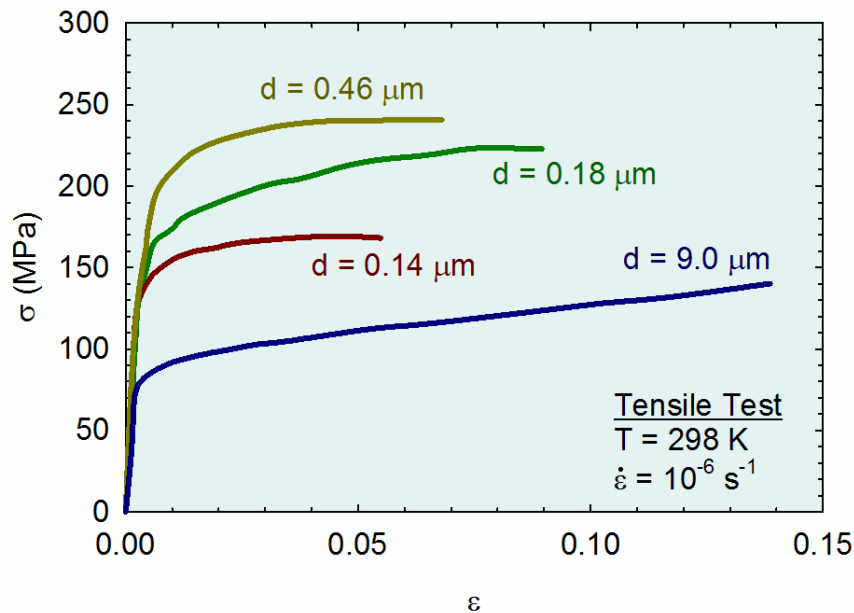


Figure 4 – Stress vs strain curves obtained in tensile tests at a low strain rate.

Creep data of strain vs time are shown in Fig. 5. The data for creep at 150 MPa in samples with different grain sizes are shown in Fig. 5a and for creep at 80 MPa with the finest grain size at different temperatures are shown in Fig. 5b. The deformation rate at the steady-state,  $\dot{\epsilon}$ , in creep was estimated for a range of strain and the values are indicated in the graphs. Thus, it is observed that the sample with the finest grain size of  $\sim 0.14 \mu\text{m}$  displays a higher creep rate than its counterpart with a grain size of  $\sim 0.46 \mu\text{m}$ . It is also observed that the creep rate of the sample with the finest grain size increases significantly with increasing temperature. The apparent activation energy for deformation,  $Q_{def}$ , may be estimated through eq. 5 [25] if a consideration of a single thermally activated mechanism is made.

$$Q_{def} = \frac{R \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (5)$$

where  $R$  is the gas constant. Following this relation the apparent activation energy was estimated as  $\sim 47$  kJ/mol in the temperature interval 295-323 K and as  $\sim 85$  kJ/mol in the interval 323-373 K. It is worth noting that an activation energy of  $\sim 75$  kJ/mol has been reported for deformation of ultrafine grained pure magnesium in this temperature range [1, 2, 19].

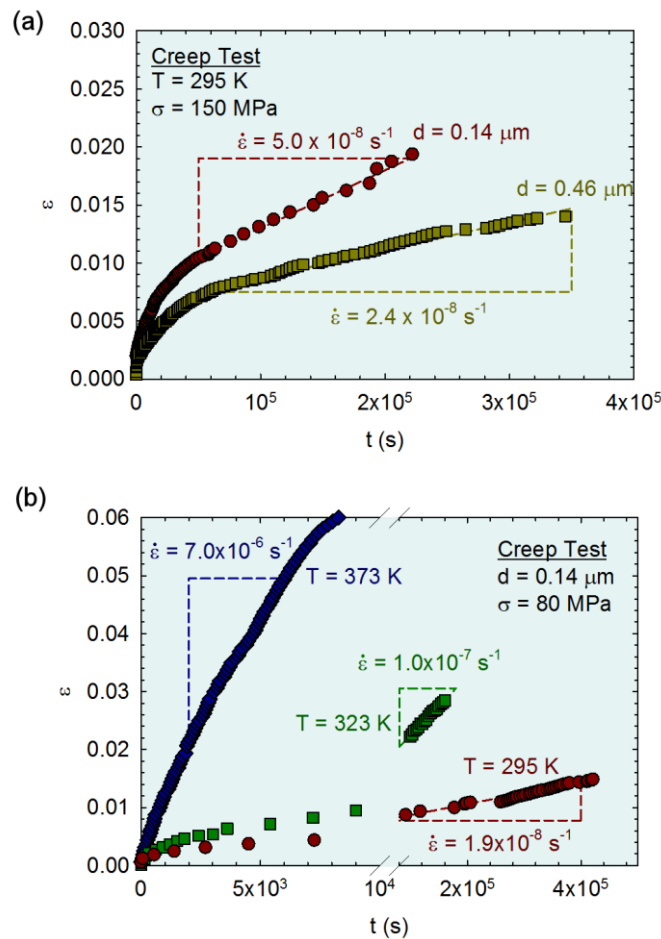


Figure 5 – Creep strain vs time data for tests (a) of samples with different grain sizes and (b) at different temperatures.

Stress vs. strain curves for tensile tests carried out at 373 K are shown in Fig. 6 and it shows that the sample with the grain size of  $\sim 0.46 \mu\text{m}$  displays the highest initial flow stress compared to samples with finer and coarser grain sizes. It is also observed that the ductility increases

significantly at this temperature such that the ultrafine grained samples display elongations in the range of 100%. The surface of the specimens was examined after being pulled to failure at 373 K and representative images are shown in Fig. 7. The surface features were very small in the sample with the grain size of 0.18  $\mu\text{m}$  and the examination was carried out using AFM while the other 2 samples were examined using SEM. Grain boundary offsets were observed in all samples but this feature is less prominent in the coarse grained sample. The larger plastic deformation along grain boundaries produce sharp steps in these regions which are visible on the surface of the specimens. This suggests a contribution of grain boundary sliding to the deformation of this material. Grain boundary offsets have also been reported in fine grained pure magnesium [1, 2, 13] and Mg alloys [8, 26, 27] tested at room temperature and were attributed to grain boundary sliding.

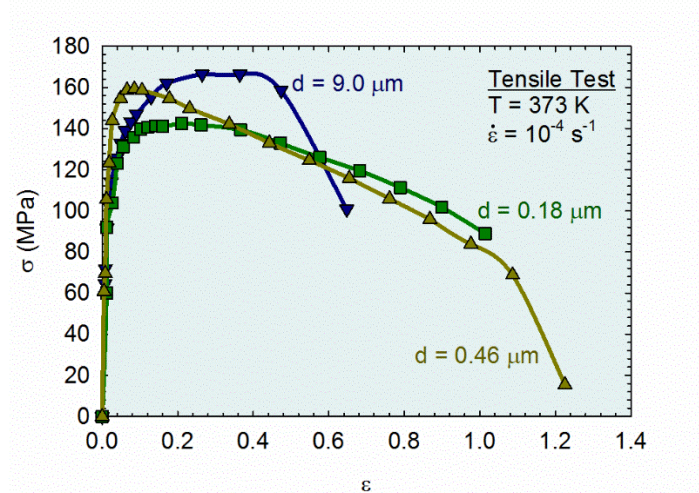


Figure 6 – Tensile stress vs strain curves obtained in tests at 373 K.

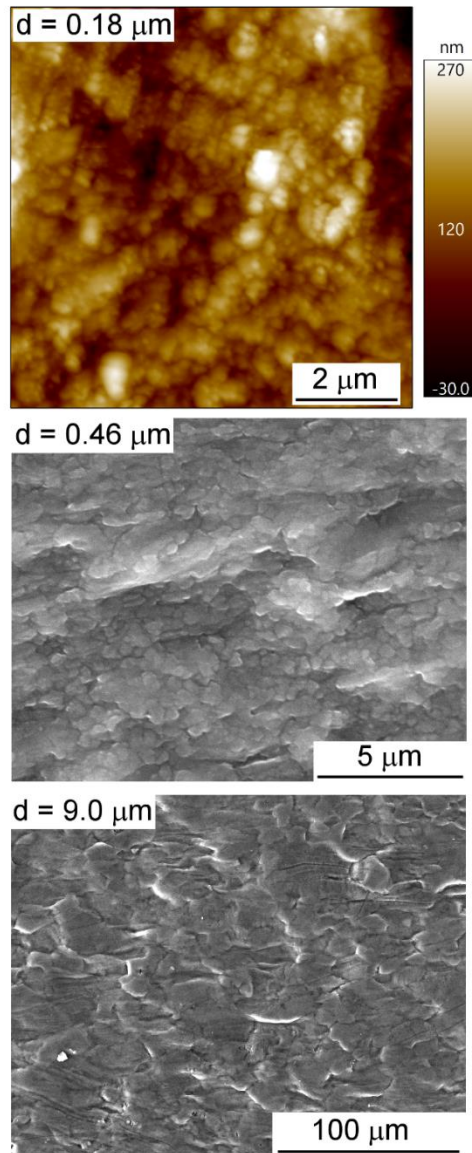


Figure 7 – Grain boundary offsets observed on the surface of samples with different grain sizes after being pulled to failure in tension at 373 K.

## 4. Discussion

### 4.1. Deformation mechanism model

The present results show different trends between grain size and flow stress at different strain rates and temperatures. A conventional trend of increasing the strength with decreasing the grain size was observed in conventional microhardness tests but the trends were not straightforward in tests



carried out at low strain rates and at a higher temperature. This suggests the occurrence of inverse Hall-Petch behavior in the latter conditions and this will be discussed next.

Inverse Hall-Petch behavior was reported at grain sizes below 100 nm in an AZ91 matrix composite [11] and later it was suggested that this effect was predicted by the model of grain boundary sliding [14]. Inverse Hall-Petch was also reported in a ZK60 alloy and was also attributed to grain boundary sliding [12]. It is therefore interesting to compare the present results to the model of grain boundary sliding suggested recently [14]. The flow stress,  $\sigma$ , predicted by this model is given by equation 1.

$$\sigma = \sigma_0 + \sqrt{\frac{3GkT}{2d_s b^2} \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon} d_s^3}{10\delta D_{gb}} + 1\right)} \quad (6)$$

Where  $\sigma_0$  is the threshold stress,  $G$  is the shear modulus,  $k$  is the Boltzmann's constant,  $T$  is the absolute temperature,  $d_s$  is the spatial grain size,  $b$  is the Burgers vector,  $\dot{\varepsilon}$  is the strain rate,  $\delta$  is the grain boundary width (considered  $2 \times b$ ) and  $D_{gb}$  is the grain boundary diffusion coefficient. Grain sizes estimated from two-dimensional sections are usually smaller than the spatial grain size and it is possible to adapt equation 1 to grain sizes measured through the linear intercept method,  $d_l$ , considering a relationship  $d_s = 1.74 \times d_l$  [28]. Thus, equation 2 provides the flow stress considering the linear intercept grain size.

$$\sigma = \sigma_0 + \sqrt{\frac{\sqrt{3}GkT}{2d_l b^2} \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon} d_l^3}{2\delta D_{gb}} + 1\right)} \quad (7)$$

The previous analysis [12, 14] considered the threshold stress as a constant. However, this approximation cannot be used in the present analysis due to the large range of strain rates in experiments and also due to the different testing temperatures which are expected to affect significantly the contribution of the threshold stress. A recent paper made use of an empirical description of the threshold stress to evaluate the flow stress of a multicomponent alloy [17] and a procedure alike can be used in the present investigation. Thermally activated deformation processes can be assessed using equation 3.

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta E(\sigma)}{kT}\right) \quad (8)$$

Where  $\dot{\varepsilon}_0$  is a reference strain rate which is usually in the range of  $10^5 \text{ s}^{-1}$  [29] and  $\Delta E(\sigma)$  is the activation energy for the process which is a function of the applied stress. It is possible to estimate the threshold stress using an approximate solution to eq. 3 which is given by eq. 4 [29-31]:

$$\sigma_0 = \sigma_0^* \left( 1 - \left( \frac{RT}{\Delta E} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right)^{2/3} \right) \quad (9)$$

Where  $\sigma_0^*$  is the stress at zero temperature,  $R$  is the gas constant, and  $\Delta E$  is the activation energy for the process. It is worth mentioning that estimating the threshold stress using eq. 9 is only an approximate solution and it is out of the scope of the present study to evaluate the different contributions to this parameter which might include the stress to activate nonbasal slip systems and solid solution strengthening among others. The threshold stress of the AZ31 alloy was estimated at different temperatures through Hall-Petch plots [32-34] and using a different procedure elsewhere [35]. The values of threshold stress from the literature are plotted as a function of the temperature in Fig. 8 and a line is drawn considering the threshold stress estimated by eq. 9 in which the zero stress and the activation energy were empirically estimated as  $\sigma_0^* = 400 \text{ MPa}$  and  $\Delta E = 98 \text{ kJ/mol}$ . A strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  was used to draw the line in Fig. 8. It should be pointed out that Equation 9 can predict negative values of threshold stresses at high temperatures and low strain rates and therefore a minimum value of 0.1 MPa was considered in these situations.

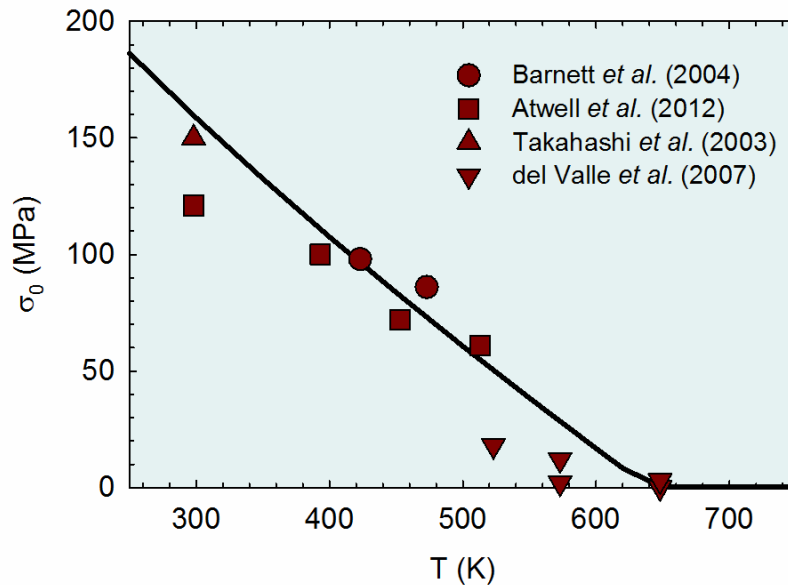


Figure 8 – Threshold stresses estimated in the literature [32-35] and an empirical description of the threshold stress using eq. 9 plotted as a function of the temperature.

#### 4.2. Analysis of present results

The flow stresses determined in the present study, for samples with different grain sizes and tested at different temperatures, are plotted as a function of the strain rate in Fig. 9. Color-filled symbols are used for tests carried out at room temperature and white-filled symbols are used for tests at 373 K. The flow stresses estimated from the model of grain boundary sliding, through eq. 7, considering the threshold stress given by eq. 9, is also shown for comparison. The fundamental properties of magnesium used in the calculations are available elsewhere [14-16]. It follows that there is good agreement between the experimental data obtained in the present study and the predictions from the model of grain boundary sliding in spite of the dispersion of data due to different mechanical tests.

The experimental data and the model show that grain refinement hardening takes place at room temperature at higher strain rates. The slope between flow stress and strain rate is larger in the finest grain size and both the experimental data and the model show a transition to inverse Hall-Petch behavior with decreasing strain rate. The inverse Hall-Petch effect is clearly noted when comparing the flow stresses of samples with grain sizes of 0.14  $\mu\text{m}$  and 0.46  $\mu\text{m}$  subjected to tensile testing at  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  and to creep testing at smaller strain rates.

Inverse Hall-Petch behavior is predicted at higher strain rates when testing at 373 K and this is also supported by the experimental data obtained in tensile tests at this temperature using a strain rate of  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Besides, the experimental data and the model of grain boundary sliding show relatively high slopes in the stress vs strain rate plots of the samples with finest grain sizes. Accordingly, strain rate sensitivities of  $\sim 0.18$  are predicted at low strain rates at room temperature and at  $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  at 373 K for these samples and this agrees with the experimental data. This high strain rate sensitivity sustains high elongations of  $\sim 100\%$  in tension at 373 K in the ultrafine grained samples. In fact, elongations over 200% were observed at low strain rates at 373 K in a similar alloy processed by HPT to 20 turns [36].

The enhanced strain rate sensitivity of ultrafine grained materials is sometimes attributed to a contribution of grain boundary diffusion creep. Hence, the flow stress predicted by Coble creep [37] at room temperature (continuous line) and at 373 K (dashed line) for the finest grain size is also shown, in gray lines, in Fig. 9 for comparison. It turns out that the flow stresses predicted by Coble creep mechanism are significantly lower than those observed in the experiments. The slope is also significantly different. This shows that Coble creep does not contribute to deformation at these temperatures and more research is needed in order to understand the reason.

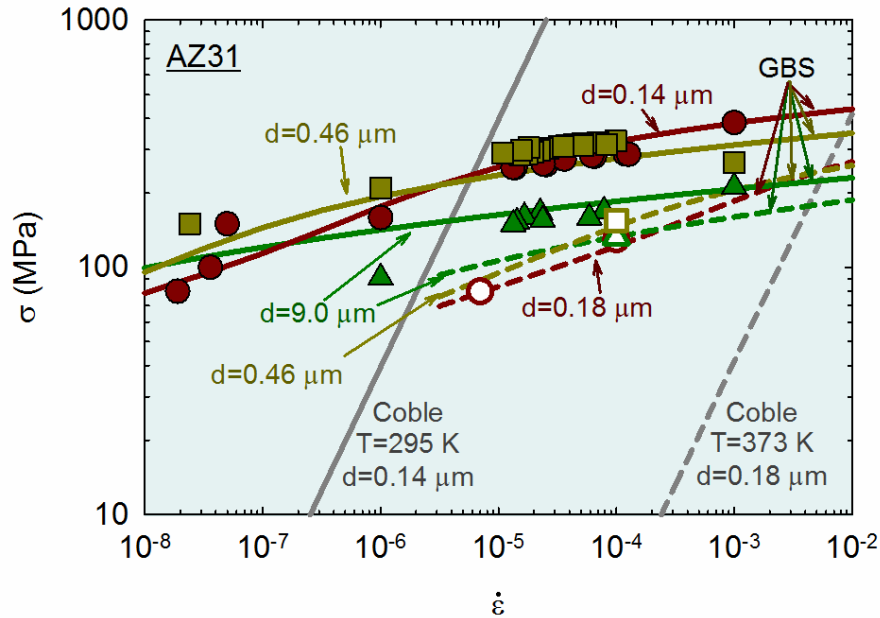


Figure 9 – Flow stresses observed in the present study and predicted by the mechanism of grain boundary sliding and Coble creep for room temperature and 373 K plotted as a function of the strain rate.

Coarse grained AZ31 alloy can display low and even negative strain rate sensitivity due to twinning [38]. Yet, the present results show that grain refinement can increase the strain rate sensitivity of this alloy. It has been shown that the model of grain boundary sliding predicts an increase in strain rate sensitivity by decreasing the grain size in situations the threshold stress is negligible or treated as a constant [16]. However, the opposite trend, decreasing  $m$  with decreasing grain size, was predicted for a CrMnFeCoNi multi-component alloy by the incorporation of the thermal contribution of the threshold stress [17]. The strain rate sensitivity,  $m$ , can be estimated from the slope of plots of flow stress vs strain rate, and Fig. 10a shows the values of  $m$  predicted by the model of grain boundary sliding considering the thermal contribution of the threshold stress given by eq. 4 plotted as a function of the grain size. It is important to note that the slope of the flow stress vs strain rate curve depends on the strain rate. Thus, the strain rate sensitivity was estimated for a strain rate of  $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Experimental data of strain rate sensitivity estimated in the present study and values estimated for other ultrafine grained commercial magnesium alloys [11, 12] are also shown for comparison. Thus, an increase in strain rate sensitivity with decreasing the grain size is predicted by the model and supported by experimental data. It is important to note that

different deformation mechanisms, including twinning activity, are expected to control the deformation of coarse grained magnesium and therefore the predictions from the model of grain boundary sliding might differ from experimental data in this range.

Another point that has been noticed during room temperature deformation of ultrafine grained materials is a decrease in apparent activation volume with decreasing the grain size. The apparent activation volume,  $v$ , is estimated by eq. 10.

$$v = MkT \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} = \frac{MkT}{m\sigma} \quad (10)$$

Where  $M$  is the Taylor factor which is usually considered as 3.06. It is thus possible to estimate the apparent activation volume predicted by the model of grain boundary sliding and compare it to values obtained in experiments. Fig. 10b shows the apparent activation volume normalized by  $b^3$  plotted as a function of the grain size and reveals a trend of decreasing  $v$  with decreasing the grain size. A good agreement is observed between the prediction from the model (continuous line) and the values estimated from the present study and from data in the literature for ultrafine grained magnesium alloys [11, 12]. The trend of decreasing the apparent activation volume with decreasing the grain size suggests the activation process depends on the grain size. This agrees with the assumption of the mechanism of grain boundary sliding since the length of dislocation undergoing climb is expected to decrease with decreasing the grain size.

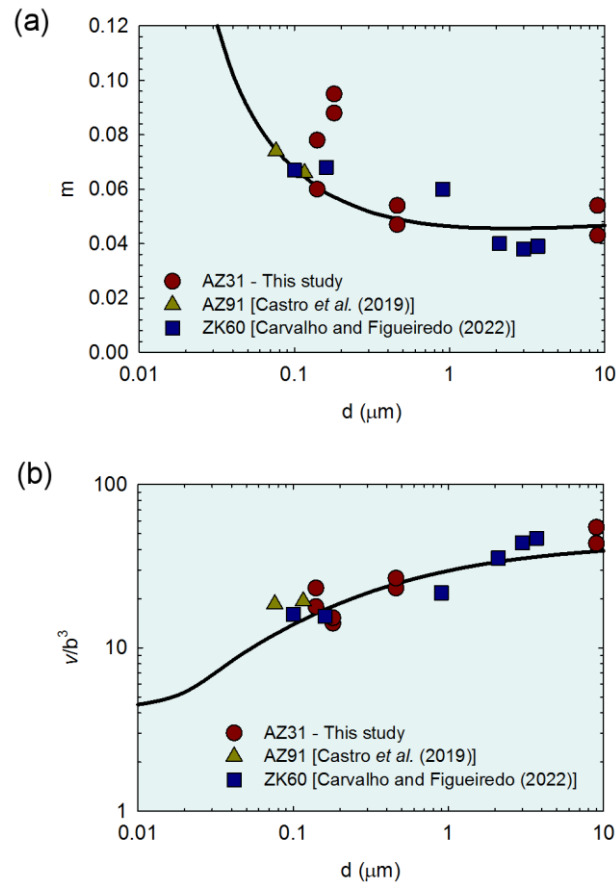


Figure 10 – Predictions from the model of grain boundary sliding and experimental data of (a) strain rate sensitivity and (b) apparent activation volume plotted as a function of the grain size.

#### 4.3. Hall-Petch relationship

The previous analysis showed good agreement between the experimental results of the present study and the model of grain boundary sliding. A comprehensive evaluation of the model should include the prediction of the Hall-Petch relationship for a broad range of grain sizes. Thus, Fig. 11 shows experimental data of flow stress plotted as a function of the inverse of the square root of the grain size. Data from the literature [39-49] for room temperature testing for AZ31 are also included. The predictions from the model of grain boundary sliding are also shown considering a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . The predictions for spatial grain size are shown in dashed lines and the predictions for linear intercept grain size are shown in a continuous line. The predictions from the model and the data from the literature show a tendency of decreasing the slope with decreasing the grain size (increasing  $d^{-1/2}$ ). A maximum strength, for this strain rate, is predicted at a spatial grain size of  $\sim 40 \text{ nm}$  and this agrees with the maximum strength reported at a grain size of  $\sim 45 \text{ nm}$  in the

literature [46]. Inverse Hall-Petch is predicted at finer grain sizes. The data obtained in the present study for low strain rate testing at room temperature and for testing at 373 K and the predictions from the model for these conditions are also shown. It is apparent that decreasing the strain rate and increasing the temperature affect the slope of the Hall-Petch plot and give rise to inverse Hall-Petch behavior at larger grain sizes compared to room temperature testing at  $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . These trends are predicted by the model and supported by the experimental data.

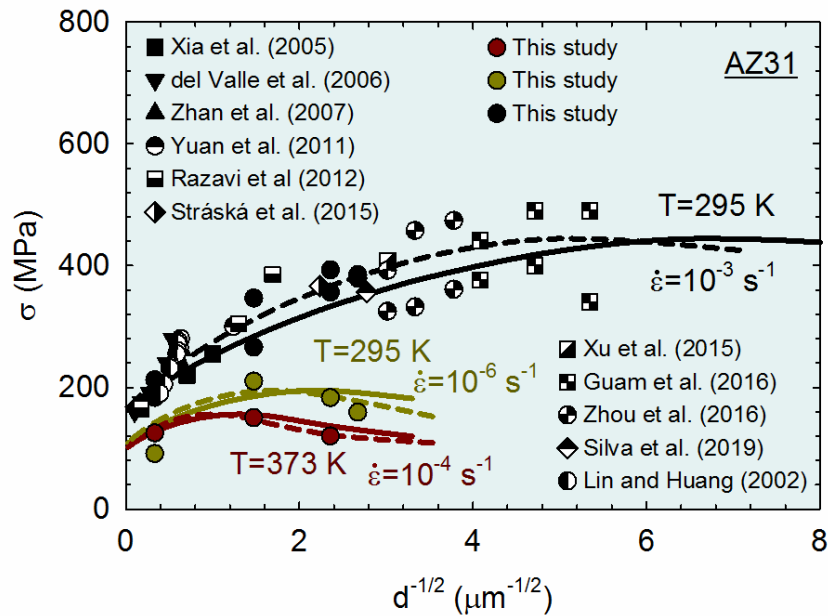


Figure 11 – Flow stress observed in the present study, reported in the literature [39-49] and predicted by the model of grain boundary sliding plotted as a function of the inverse of the square root of the grain size for different strain rates and temperatures.

The present results show that the thermal contribution to the deformation of the AZ31 magnesium alloy increases with decreasing the grain size, decreasing the strain rate, and increasing the temperature. There is a gradual transition from grain refinement hardening, known as conventional Hall-Petch behavior, to grain refinement softening which is known as inverse Hall-Petch behavior with increasing the thermal contribution. It is widely known that grain refinement softening takes place in fine grained metals at high temperatures in conditions in which the deformation is controlled by grain boundary sliding. In fact, the mechanism of grain boundary sliding [14] incorporates the prediction of high-temperature deformation.

## **5. Summary and conclusions**

1- A minimum grain size of ~140 nm was attained in a magnesium alloy AZ31 by severe plastic deformation. Samples with different grain sizes were produced by controlled annealing and subjected to multiple mechanical testing at different conditions. The results were compared to the predictions from the mechanism of grain boundary sliding considering a thermally activated contribution to the threshold stress.

2- Grain refinement hardening is observed at high strain rates and a transition to grain refinement softening takes place by decreasing the strain rate, in agreement with the predictions from the model of grain boundary sliding. The transition between grain refinement hardening and softening takes place at higher strain rates with increasing temperature.

3- Grain refinement, in the ultrafine range, is associated with an increase in strain rate sensitivity and this agrees with the predictions from the model of grain boundary sliding. Moreover, grain refinement promotes a decrease in the apparent activation volume during deformation.

4- The relationship between the flow stress and the inverse of the square-root of the grain size is not linear in the ultrafine grained range and depends on the strain rate and the temperature. There is good agreement between experimental data and the predictions from the model of grain boundary sliding for these relationships.

## **6. Acknowledgements**

The authors acknowledge support from CAPES, CNPq and FAPEMIG.

## **7. Conflicts of interest or competing interests:**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## **8. Data and code availability:**

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author, upon reasonable request.



### 9. Supplementary information:

Not applicable.

### 10. Ethical approval:

Not applicable.

### 11. References

- [1] RB Figueiredo, S Sabbaghianrad, A Giwa, JR Greer, TG Langdon (2017) Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation *Acta Materialia* 122: 322. Doi:10.1016/j.actamat.2016.09.054
- [2] H Somekawa, T Mukai (2015) Hall–Petch breakdown in fine-grained pure magnesium at low strain rates *Metallurgical and Materials Transactions A* 46: 894. Doi:10.1007/s11661-014-2641-2
- [3] Z Zeng, J-F Nie, S-W Xu, C H. J. Davies, N Birbilis (2017) Super-formable pure magnesium at room temperature *Nature Communications* 8: 972. Doi:10.1038/s41467-017-01330-9
- [4] H Somekawa, DA Basha, A Singh (2019) Deformation behavior at room temperature ranges of fine-grained Mg–Mn system alloys *Materials Science and Engineering: A* 766: 138384. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138384>
- [5] H Somekawa, DA Basha, A Singh (2018) Room temperature grain boundary sliding behavior of fine-grained Mg-Mn alloys *Materials Science and Engineering: A* 730: 355. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.015>
- [6] H Somekawa, A Kinoshita, A Kato (2018) Effect of alloying elements on room temperature stretch formability in Mg alloys *Materials Science and Engineering: A* 732: 21. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.098>
- [7] H Somekawa, A Singh (2018) Superior room temperature ductility of magnesium dilute binary alloy via grain boundary sliding *Scripta Materialia* 150: 26. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.034>
- [8] K Edalati, T Masuda, M Arita, et al. (2017) Room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained magnesium alloy *Scientific Reports* 7: 2662. Doi:10.1038/s41598-017-02846-2

- [9] H Matsunoshita, K Edalati, M Furui, Z Horita (2015) Ultrafine-grained magnesium-lithium alloy processed by high-pressure torsion: Low-temperature superplasticity and potential for hydroforming *Materials Science and Engineering: A* 640: 443. Doi:10.1016/j.msea.2015.05.103
- [10] RX Zheng, T Bhattacharjee, A Shibata, et al. (2017) Simultaneously enhanced strength and ductility of Mg-Zn-Zr-Ca alloy with fully recrystallized ultrafine grained structures *Scripta Materialia* 131: 1. Doi:10.1016/j.scriptamat.2016.12.024
- [11] MM Castro, PHR Pereira, A Isaac, TG Langdon, RB Figueiredo (2020) Inverse Hall–Petch behaviour in an AZ91 alloy and in an AZ91–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite consolidated by high-pressure torsion *Advanced Engineering Materials* 22: 1900894. Doi:10.1002/adem.201900894
- [12] AP Carvalho, RB Figueiredo (2022) The Effect of Ultragrain Refinement on the Strength and Strain Rate Sensitivity of a ZK60 Magnesium Alloy *Advanced Engineering Materials* 24: 2100846. Doi:<https://doi.org/10.1002/adem.202100846>
- [13] R Zheng, J-P Du, S Gao, H Somekawa, S Ogata, N Tsuji (2020) Transition of dominant deformation mode in bulk polycrystalline pure Mg by ultra-grain refinement down to sub-micrometer *Acta Materialia* 198: 35. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.055>
- [14] RB Figueiredo, TG Langdon (2021) Deformation mechanisms in ultrafine-grained metals with an emphasis on the Hall-Petch relationship and strain rate sensitivity *Journal of Materials Research and Technology* 14: 137. Doi:10.1016/j.jmrt.2021.06.016
- [15] RB Figueiredo, K Edalati, TG Langdon (2022) Effect of creep parameters on the steady-state flow stress of pure metals processed by high-pressure torsion *Materials Science & Engineering A* 835: 142666. Doi:10.1016/j.msea.2022.142666
- [16] RB Figueiredo, TG Langdon (2022) Effect of grain size on strength and strain rate sensitivity in metals *Journal of Materials Science* 57: 5210. Doi:10.1007/s10853-022-06919-0
- [17] RB Figueiredo, W Wolf, TG Langdon (2022) Effect of grain size on strength and strain rate sensitivity in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy *Journal of Materials Research and Technology* 20: 2358. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.181>
- [18] H Somekawa, T Mukai (2012) Effect of grain boundary structures on grain boundary sliding in magnesium *Materials Letters* 76: 32.
- [19] RB Figueiredo, FSJ Poggiali, CLP Silva, PR Cetlin, TG Langdon (2016) The influence of grain size and strain rate on the mechanical behavior of pure magnesium *Journal of Materials Science* 51: 3013. Doi:10.1007/s10853-015-9612-x

- [20] D Tabor (1948) A simple theory of static and dynamic hardness Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences 192: 247. Doi:10.1098/rspa.1948.0008
- [21] P Zhang, SX Li, ZF Zhang (2011) General relationship between strength and hardness Materials Science and Engineering: A 529: 62. Doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.061
- [22] NQ Chinh, P Szommer (2014) Mathematical description of indentation creep and its application for the determination of strain rate sensitivity Materials Science and Engineering: A 611: 333. Doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.011
- [23] AP Carvalho, LM Reis, RPRP Pinheiro, PHR Pereira, TG Langdon, RB Figueiredo (2022) Using Plane Strain Compression Test to Evaluate the Mechanical Behavior of Magnesium Processed by HPT Metals 12: 125.
- [24] IC Choi, DH Lee, B Ahn, et al. (2015) Enhancement of strain-rate sensitivity and shear yield strength of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion Scripta Materialia 94: 44. Doi:10.1016/j.scriptamat.2014.09.014
- [25] OD Sherby, JL Lytton, JE Dorn (1957) Activation energies for creep of high-purity aluminum Acta Metallurgica 5: 219. Doi:https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90169-4
- [26] H Somekawa, A Singh, R Sahara, T Inoue (2018) Excellent room temperature deformability in high strain rate regimes of magnesium alloy Scientific Reports 8. Doi:10.1038/s41598-017-19124-w
- [27] H Somekawa, A Singh, T Mukai, T Inoue (2016) Effect of alloying elements on room temperature tensile ductility in magnesium alloys Philosophical Magazine 96: 2671. Doi:10.1080/14786435.2016.1212174
- [28] AW Thompson (1972) Calculation of true volume grain diameter Metallography 5: 366. Doi:https://doi.org/10.1016/0026-0800(72)90018-3
- [29] C Varvenne, GPM Leyson, M Ghazisaeidi, WA Curtin (2017) Solute strengthening in random alloys Acta Materialia 124: 660. Doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.09.046
- [30] GPM Leyson, LG Hector, WA Curtin (2012) Solute strengthening from first principles and application to aluminum alloys Acta Materialia 60: 3873. Doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.037
- [31] GPM Leyson, WA Curtin, LG Hector, CF Woodward (2010) Quantitative prediction of solute strengthening in aluminium alloys Nature Materials 9: 750. Doi:10.1038/nmat2813
- [32] DL Atwell, MR Barnett, WB Hutchinson (2012) The effect of initial grain size and temperature on the tensile properties of magnesium alloy AZ31 sheet Materials Science and Engineering: A 549: 1. Doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.107

- [33] MR Barnett, Z Keshavarz, AG Beer, D Atwell (2004) Influence of grain size on the compressive deformation of wrought Mg–3Al–1Zn Acta Materialia 52: 5093. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.07.015>
- [34] H Takahashi, Y Oishi, K Wakamatsu, N Kawabe (2003) Tensile Properties and Bending Formability of Drawn Magnesium Alloy Pipes Materials Science Forum 419-422: 345. Doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.345](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.345)
- [35] JA del Valle, F Carreño, OA Ruano (2007) On the threshold stress for superplasticity in Mg–Al–Zn alloys Scripta Materialia 57: 829. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.002>
- [36] RB Figueiredo, PHR Pereira, TG Langdon (2018) Low temperature superplasticity in ultrafine-grained AZ31 alloy Defect and Diffusion Forum 385: 59. Doi:[10.4028/www.scientific.net/DDF.385.59](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.59)
- [37] RL Coble (1963) A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials Journal of Applied Physics 34: 1679. Doi:[10.1063/1.1702656](https://doi.org/10.1063/1.1702656)
- [38] YB Chun, CHJ Davies (2011) Twinning-induced negative strain rate sensitivity in wrought Mg alloy AZ31 Materials Science and Engineering: A 528: 5713. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.059>
- [39] K Xia, JT Wang, X Wu, G Chen, M Gurvan (2005) Equal channel angular pressing of magnesium alloy AZ31 Materials Science and Engineering A 410-411: 324.
- [40] JA del Valle, F Carreño, OA Ruano (2006) Influence of texture and grain size on work hardening and ductility in magnesium-based alloys processed by ECAP and rolling Acta Materialia 54: 4247. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.018>
- [41] MY Zhan, YY Li, WP Chen, WD Chen (2007) Microstructure and mechanical properties of Mg–Al–Zn alloy sheets severely deformed by accumulative roll-bonding Journal of Materials Science 42: 9256. Doi:[10.1007/s10853-007-1885-2](https://doi.org/10.1007/s10853-007-1885-2)
- [42] W Yuan, RS Mishra, B Carlson, RK Mishra, R Verma, R Kubic (2011) Effect of texture on the mechanical behavior of ultrafine grained magnesium alloy Scripta Materialia 64: 580. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.11.052>
- [43] SM Razavi, DC Foley, I Karaman, et al. (2012) Effect of grain size on prismatic slip in Mg–3Al–1Zn alloy Scripta Materialia 67: 439. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.05.017>
- [44] J Straska, M Janecek, J Gubicza, T Krajnak, EY Yoon, HS Kim (2015) Evolution of microstructure and hardness in AZ31 alloy processed by high pressure torsion Materials Science and Engineering: A 625: 98. Doi:[10.1016/j.msea.2014.12.005](https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.005)

- [45] J Xu, XW Wang, M Shirooyeh, et al. (2015) Microhardness, microstructure and tensile behavior of an AZ31 magnesium alloy processed by high-pressure torsion *Journal of Materials Science* 50: 7424. Doi:10.1007/s10853-015-9300-x
- [46] D Guan, WM Rainforth, J Sharp, J Gao, I Todd (2016) On the use of cryomilling and spark plasma sintering to achieve high strength in a magnesium alloy *Journal of Alloys and Compounds* 688: 1141. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.162>
- [47] H Zhou, L Hu, Y Sun, H Zhang, C Duan, H Yu (2016) Synthesis of nanocrystalline AZ31 magnesium alloy with titanium addition by mechanical milling *Materials Characterization* 113: 108. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.014>
- [48] CLP Silva, RB Soares, PHR Pereira, RB Figueiredo, VFC Lins, TG Langdon (2019) The Effect of High-Pressure Torsion on Microstructure, Hardness and Corrosion Behavior for Pure Magnesium and Different Magnesium Alloys *Advanced Engineering Materials* 21: 1801081. Doi:10.1002/adem.201801081
- [49] HK Lin, JC Huang (2002) High Strain Rate and/or Low Temperature Superplasticity in AZ31 Mg Alloys Processed by Simple High-Ratio Extrusion Methods *Materials Transactions* 43: 2424. Doi:10.2320/matertrans.43.2424

## CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 3.1 Conclusões

- A Deformação Plástica Severa apresentou sucesso no refino de grão de forma que o grão mínimo atingido foi de 140 nm. Para aumentar o tamanho de grão, diferentes temperaturas de recozimento com tempo de 1 hora foram feitos. O recozimento de 373 K, de 423 K e de 673K resultaram em tamanho de grãos de 180 nm, 460 nm e 9000 nm, respectivamente.
- A dureza diminui com o aumento do tamanho de grão. A maior dureza de 116 Hv foi obtida na amostra processada por HPT seguida de 109 Hv, 106 Hv e 56 Hv para os recozimentos feitos em 373 K, 423 K e 673 K.
- O refino de grão para grãos menores que 1  $\mu\text{m}$  acompanha de aumento na sensibilidade à taxa de deformação.
- Na taxa de deformação de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ , a amostra recozida por 423 K apresentou limite de escoamento ligeiramente maior que a amostra processada por HPT. O terceiro maior limite de escoamento foi da amostra recozida em 423 K seguida do tratamento térmico feito em 673 K. Em contrapartida, na taxa de deformação de  $10^{-6}\text{s}^{-1}$  a ordem decrescente de limite de escoamento é recozimento em 423 K, recozimento em 373 K, apenas processada por HPT e recozimento em 673 K.
- Em 373 K e  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ , o tratamento térmico com maior limite de escoamento é o de 373 K, seguido pelo de 423 K e 673 K.
- A taxa de deformação atingida na fluência para a amostra apenas processada foi maior que a amostra recozida em 423 K, ou seja, na taxa de deformação da ordem de  $10^{-8}\text{s}^{-1}$ , a amostra recozida é mais resistente à deformação.
- O aumento da temperatura aumenta a taxa de deformação para a amostra processada por HPT em fluência.
- Endurecimento por refino de grão foi observado em taxas de deformações mais altas. Na medida que a taxa de deformação é diminuída, há o amaciamento com o refino de grão.
- O aumento da temperatura faz com que a transição de endurecimento por refino de grão para amaciamento aconteça em taxas de deformações mais altas.
- A relação entre o inverso da raiz quadrada e a tensão de fluxo do AZ31 não é linear no regime de grãos ultrafinos e depende da taxa de deformação e temperatura.
- A equação de escorregamento de contorno de grão proposta por Figueiredo e Langdon (2021) para temperatura ambiente se mostrou a equação mais eficaz para prever a relação entre tamanho de grão e resistência mecânica para diferentes taxas de deformação e diferentes temperaturas comparando com os modelos de Coble e Hall-Petch.

### 3.2 Relevância dos Resultados

O presente trabalho rendeu várias contribuições científicas a fim de esclarecer o mecanismo de deformação que está vigente em uma liga de magnésio ultrafina AZ31. Foi comprovado que a equação de Hall-Petch não é capaz de relacionar o efeito do tamanho de grão na resistência mecânica para a liga ultrafina de magnésio AZ31. A taxa de deformação e a temperatura apresentam importante papel na dependência do tamanho de grão com a resistência, o que não é contabilizado pela a relação de Hall-Petch. A diminuição da taxa de deformação acarreta diminuição de tensão para um mesmo tamanho de grão, fato que também ocorre com o aumento da temperatura. O modelo de escorregamento de contorno de grão proposto por Figueiredo e Langdon (2021) concorda não apenas com os resultados do presente estudo, mas também com outros dados da literatura para a mesma liga. Então, caso se almeje o aumento da resistência para uma aplicação de engenharia, é necessário conhecer a temperatura e a taxa de deformação que o metal vai ser exposto para definir se é interessante refinar a microestrutura.

### 3.3 Sugestões para Trabalhos Futuros

Na taxa de deformação de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ , o recozimento de 1 hora em 373 K não decaiu o limite de escoamento. Contudo, apresenta uma dureza ligeiramente menor – 109 Hv contra 116 Hv da amostra apenas processada por HPT. Além disso, o formato da curva de tensão por deformação da amostra de  $0,18\ \mu\text{m}$  mostra que há um certo grau de encruamento, o que não é característico de amostra ultrafinas. A sensibilidade à taxa de deformação é maior que a amostra sem recozimento. Há relatos na literatura reportando endurecimento por recozimento em amostras ultrafinas, sendo que esse recozimento deve ser por um curto período de tempo em temperaturas mais baixas. A sugestão para futuros trabalhos é analisar o recozimento em amostras ultrafinas para compreender os motivos da diminuição na dureza, mas não do limite de escoamento e o aumento da sensibilidade à taxa de deformação.