



ESTUDO DA DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA LIGA DE ALTA ENTROPIA
(CoCrFeMnNi) EQUIMOLAR E NANOCRISTALINA

Jardel de Souza Belo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

Maio de 2017

ESTUDO DA DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA LIGA DE ALTA ENTROPIA
(CoCrFeMnNi) EQUIMOLAR E NANOCRISTALINA

Jardel de Souza Belo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2017

Belo, Jardel de Souza

Estudo da difusão de Hidrogênio em uma Liga de Alta Entropia (CoCrFeNiMn) equimolar e nanocristalina / Jardel de Souza Belo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XII, 59 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2017

Referências Bibliográficas: p. 56-59.

1. Ligas da Alta Entropia. 2. Nanocristalinidade. 3. Permeação de Hidrogênio. 4. Fabricação I. Santos, Dilson Silva dos II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

Ao Francisco e à Maria
Com todo amor e gratidão

“Não existe almoço de graça”
(Milton Friedman)

Agradecimentos

À Deus pelo dom da vida e pela força extra que me foi concedida colocando em minha vida as pessoas que cito abaixo.

Aos meus pais, Francisco José e Maria dos Prazeres por todo o amor e suor que a mim foram dedicados.

Aos meus irmãos, Daniel, Rafael e Laila por me inspirarem em suas qualidades.

À minha tia Cleine que me mostrou que família é muito mais que sangue e sobrenome.

Ao meu orientador, Dilson Silva dos Santos, por ser brilhante na sua orientação e por sua amizade.

Aos meus amigos, Flávio Herculano, Luís Fernando, Emanuel Seixas, Archimedes Fortes e Rebeca Bento pelo apoio indispensável nessa caminhada.

À Ericka Bayerl, a irmã que ganhei no Rio de Janeiro e que levarei para o resto da vida, por todas as risadas, conselhos e apoio incrível que me foi dado.

À minha namorada, Kelly Felix por todo carinho e atenção nesse curto período de tempo.

À Vanessa Virões e Thaís Ferraz por suas amizades e companheirismo.

Aos amigos de república: Loloano Silva, Agmar José e Fran Gomez pelo acolhimento.

À Amanda Ventura, Ariadny Arcas e Tadeu Santos e aos demais colegas de turma, pela companhia e ajuda em momentos de tanta dificuldade.

Aos colegas de mestrado e doutorado: Cláudia Caldas, Vlademir Figueiredo, Juliana Xavier, Isabelle Cornelsen, Jéssica Alves e William Viana por me suportarem.

Aos colegas: Ângela Cardenas, Manuel Andrade, Thais Pintor, Rafael Trindade, Tabatta Brito, Leandro Martins, Sara Marques, Rosa Silveira e os demais colegas de laboratório, especialmente à Debora Molter pela amizade, honestidade e sinceridade.

Ao corpo integrante do PENt: professores e secretário Rafael Calazans (obrigado por quebrar tantos galhos e suportar minhas piadas bestas).

Ao Laboratório de Instrumentação Fotônica, Laboratório de Superfícies, Laboratório de Recobrimentos Protetores da UFRJ.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA DIFUSÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA LIGA DE ALTA ENTROPIA
(CoCrFeMnNi) EQUIMOLAR E NANOCRISTALINA

Jardel de Souza Belo

Maio/2017

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Sem um elemento de base, ligas de alta entropia (HEA) possuem uma variedade de estruturas cristalinas, microestruturas. HEA também podem apresentar alta resistência ao desgaste, elevada dureza, resistência à compressão a altas temperaturas e boa resistência à corrosão. Ligas de alta entropia podem conter uma ou mais fases. As ligas também podem apresentar uma difusão lenta, o que estabiliza termicamente a microestrutura. O objetivo do presente projeto consiste em avaliar as propriedades microestruturais, mecânicas e a difusão do hidrogênio em uma liga de alta entropia policristalina e nanocristalina. A liga CoCrFeMnNi foi fundida em um forno de fusão à arco, em seguida foi recozida a 900 °C, laminado 50% e 70% a frio e submetida à Torção sob Elevada Pressão, com a finalidade de produzir um material nanocristalino. As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, análise dispersiva de raios-x, microdureza, microscopia de força atômica, permeação gasosa e espectroscopia de desorção térmica. A liga apresentou uma estrutura monofásica FCC, dureza média de 170 HV, 376 HV, 350 HV e 564HV para recozimento, laminação a 50% e 70%, e nanocristalino, respectivamente e 564 HV para o material nanocristalino. Pela primeira vez, foi catalogado o coeficiente de difusão desta liga, a 350°C o coeficiente é de $9,3 \times 10^{-12}$ m²/s no estado recozido e $8,3 \times 10^{-12}$ m²/s para laminado a frio 50%, e $5,6 \times 10^{-12}$ m²/s para a liga nanocristalina a 300°C.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF HYDROGEN'S DIFFUSION IN A NANOCRYSTALLINE AND
EQUIMOLAR HIGH ENTROPY ALLOY (CoCrFeMnNi)

Jardel de Souza Belo

May/2017

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Nanotechnology Engineering

Without a base element, High Entropy Alloys (HEA) have many crystalline structures and microstructures. HEA can have high wear resistance, high hardness, compressive strength at high temperatures and good resistance to corrosion. High Entropy Alloys can have a single phase or more phases. The alloys can show slow diffusion, stabilizing the microstructure thermally. The aim of the present project consists in evaluating the microstructural, mechanical properties and interaction and hydrogen's diffusion with a polycrystalline and nanocrystalline HEA. The CoCrFeMnNi alloy was melt in an arc melt furnace, and then was annealed at 900°C, being, cold rolled 50% and 70% and submitted to High Pressure Process (HPT), in order to produce a nanocrystalline. Characterization techniques used were: X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscope, Hydrogen gas permeation and Thermal Desorption Spectroscopy. The alloy shows a single phase structure FCC, hardness average 170 HV, 376HV, 350 HV and 564 HV for annealed, cold rolling 50% and 70% and nanocrystalline respectively. For the first time was catalogued the hydrogen's coefficient diffusion for this alloy, at 350 °C the coefficient is $9,3 \times 10^{-12}$ m²/s for annealed and $8,3 \times 10^{-12}$ m²/s for 50%, and $5,6 \times 10^{-12}$ m²/s for nanocrystalline alloy at 300°C.

Sumário

Sumário.....	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	4
2.1. Ligas de Alta Entropia	4
2.1.1. Efeitos dominantes em Ligas de Alta Entropia.....	5
2.1.1.1. Efeito da Alta Entropia	5
2.1.1.2. Distorção da Rede	6
2.1.1.3. Difusão Lenta	7
2.1.1.4. Efeito Coquetel.....	8
2.1.2. Ligas CoCrFeMnNi	9
2.2. Materiais nanocristalinos	10
2.3. Torção sob Elevada Pressão.....	13
2.4. Difusão de Hidrogênio	15
2.4.1. Permeação Gasosa	18
2.4.2. Espectroscopia de Dessorção Térmica	19
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	21
3.1. Materiais	21
3.2. Métodos.....	22
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	31
4.1. Simulação Termodinâmica	31
4.2. Difração de Raios-X.....	32
4.3. Caracterização Microestrutural.....	34
4.4. Propriedade Mecânica.....	41
4.5. Permeação Gasosa	44
4.6. Espectroscopia de Dessorção Térmica	50
Capítulo 5 – Conclusões	54
Referências Bibliográficas.....	56

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação da distorção da rede para 4 elementos.....	7
Figura 2.2 - Efeito coquetel induzido numa liga $Al_xCoCrCuFeAl$	9
Figura 2.3 - Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento de ligas usando ciência combinatória de materiais.....	10
Figura 2.4. Diagrama esquemático dos quatro tipos de materiais nanocristalino, sendo representado pelo número de dimensões.....	11
Figura 2.5. Representação esquemática de um metal nanocristalino equiaxial, distinguido entre átomos associados a grãos individuais e o contorno de grão constituinte.....	12
Figura 2.6. Representação do esquema de torção a elevada pressão.....	13
Figura 2.7. Ilustração esquemática de HPT para a) sem restrição, b) e c) condições com restrição.....	14
Figura 2.8. Diagrama da instalação experimental. As letras T, P e F indicam temperatura, pressão e os sensores de fluxo, h representa o aquecedor, s a amostra, V o sistema de aspiração mecânico, H ₂ o fornecimento de hidrogênio e PC é um computador.....	20
Figura 3.1. Componentes da liga antes da fusão. Níquel, Manganês, Ferro, Cobalto e Cromo (da esquerda para a direita).....	21
Figura 3.2. Material no instante após ser fundido, ainda no forno de fusão.....	23
Figura 3.3. Equipamento de Difração de Raios-X.....	24
Figura 3.4. Disposição das microindentações.....	25
Figura 3.5. Ilustração do ensaio de hidrogenação.....	26
Figura 3.6. Equipamento de Espectroscopia de Dessorção Térmica.....	27
Figura 3.7. Equipamento de recobrimento.....	28
Figura 3.8. Equipamento de Permeação Gasosa.....	29
Figura 3.9. Microscópio Eletrônico de Varredura de alta definição.....	30
Figura 4.1. Simulação de curvas de resfriamento de uma liga $CoCrFeMnNi$ equimolar.....	31
Figura 4.2. Padrão de difração de raios-x para a liga após fundida.....	32
Figura 4.3. Padrão de difração de raios-x para a liga recozida e laminada a frio (50% e 70%).....	33
Figura 4.4 Padrão de difração de raios-x do material após recozimento e HPT.....	33
Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar após recozimento.....	34
Figura 4.6. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar laminada a frio 50%.....	35
Figura 4.7. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar laminada a frio 70%.....	35

Figura 4.8. Análise por pontos de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) do material laminado a) 50% e b) 70%.....	36
Figura 4.9. Espectro de EDS pontos a) 1 e b) 2, para a liga laminada 50 %.....	36
Figura 4.10. Espectro de EDS pontos a) 1, b) 2 e c) 2, para a liga laminada 70 %.....	37
Figura 4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 800x do material e sua camada de óxido.....	37
Figura 4.12. a) Microscopia Eletrônica de Varredura da liga e camada de óxido, indicando a direção da b) análise de Energia Dispersiva de Raios-X em linha.....	38
Figura 4.13. Análise de Energia Dispersiva de Raios-X (em dispersão de elementos).....	39
Figura 4.14. a) imagem original e b) análise da imagem em 8 bits.....	40
Figura 4.15. Microscopia de Força Atômica para material após Torção sob Elevada Pressão.....	41
Figura 4.16. Gráfico comparativo de microdureza da liga equimolar.....	41
Figura 4.17. Perfil de microdureza Vickers após Torção sob Elevada Pressão.....	42
Figura 4.18. Gráfico de carga e descarga contra deslocamento na superfície para ensaio de nanoindentação.....	43
Figura 4.19. Gráfico de dureza (GPa) contra deslocamento na superfície para ensaio de nanoindentação.....	44
Figura 4.20. Fitting de curvas de permeação gasosa para a liga após recozimento.....	45
Figura 4.21. Fitting de curvas de permeação gasosa para a liga após laminação a frio 50%.....	46
Figura 4.22. Coeficiente de difusão de hidrogênio em função da temperatura para as duas condições.....	47
Figura 4.23. Difusividade do material em função da razão 1000/temperatura em Kelvin.....	48
Figura 4.24. Difusividade de ligas de aço inoxidável 304. (MARCHI, et al., 2007).....	49
Figura 4.25. Difusividade de ligas de aço inoxidável 316. (MARCHI, et al., 2007).....	49
Figura 4.26. Comparativo de TDS entre amostra após recozimento e após laminação a frio 70%.....	50
Figura 4.27. Comparativo de TDS entre amostra após recozimento e após Torção sob Elevada Pressão.....	51
Figura 4.28. Deconvolução da curva de TDS para a mostra recozida.....	51
Figura 4.29. Análise de TDS isotérmica a 300°C para material após Torção sob Elevada Pressão.....	52
Figura 4.30. Integração da curva da figura 4.29.....	53

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Composição químicas das ligas analisadas.....	20
Tabela 3.2. Massa de cada elemento em cada liga.....	21
Tabela 4.1. Coeficiente de difusão a diferentes temperaturas após recozimento.....	46
Tabela 4.2. Coeficiente de difusão a diferentes temperaturas após Laminação a Frio em 50%.....	47

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Motivação

Estruturas na escala nanométrica podem ser consideradas a menor escala que o homem pode operar. A partir dessa escala, seria possível estudar novas propriedades físicas, biológicas e químicas.

Componentes na nanoescala tem uma fração superficial muito elevada quando comparado com o seu volume. Quando aplicada a sistemas macroscópicos, compostos nanoestruturados podem apresentar uma densidade muito maior que os microestruturados. Compostos nanoestruturados são ótimos condutores de eletricidade, resultando em aplicações diversificadas em dispositivos eletrônicos, como circuitos menores e com maior velocidade de transmissão, aliados ao baixo consumo de energia.

Acredita-se que a nanociência e a nanotecnologia juntas são a quarta revolução industrial. Ambas abrangem uma grande parte das ciências, tais como a matemática, a física, a química e a biologia, assim como Richard Feynman, em sua palestra de 1959, propôs, a ideia de uma ciência que pudesse manipular nanoestruturas e miniaturizar dispositivos. Por ser ainda uma ciência relativamente nova, o impacto de suas aplicações em diversas atividades científicas e tecnológicas serão alcançadas em um futuro próximo (MANSOORI, *et al.* 2005).

Visto a ampla gama de ciências das quais a nanotecnologia pode ser estudada, algumas das aplicações mais analisadas são em materiais compósitos, sistemas de reação química, medicamentos e sistemas de armazenamento de energia (MANSOORI, *et al.* 2005).

No que diz respeito aos nanomateriais, a nanotecnologia surge como uma possível solução para o armazenamento de hidrogênio, pois devido à sua baixa densidade, o armazenamento do mesmo em densidades de energia relativamente razoáveis se mostra um grande desafio dos pontos de vista técnico e econômico (HIRSCHER, *et al.* 2010).

Geralmente o hidrogênio é armazenado na sua forma gasosa ou como um líquido em temperaturas criogênicas. Dessa forma, o armazenamento de hidrogênio é a chave para o avanço da tecnologia de células de combustível para aplicações energéticas.

Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE, sigla em inglês), esta tecnologia permitirá que um motorista possa dirigir mais de 300 milhas (aproximadamente 483 quilômetros), cumprindo todos os requisitos de segurança, performance e custo para que este tipo de combustível seja competitivo com os atuais (DOE, 2016).

O armazenamento on-board de hidrogênio pode ser considerado a questão mais desafiadora para que haja uma transição satisfatória para uma economia de hidrogênio. O desenvolvimento de novos materiais e processos são cruciais para a geração dos avanços necessários para que as metas para a Iniciativa de Combustíveis a Hidrogênio (HFI, sigla em inglês) sejam atingidas (DOE, 2016).

Acredita-se que nanoestruturas oferecem uma boa capacidade de armazenamento de hidrogênio devido às curtas distâncias de difusão, novas fases com capacidade melhorada, calor reduzido adsorção/dessorção, cinética mais rápida, e estados de superfície capazes de catalisar a dissociação de hidrogênio (DOE, 2016).

O caminho convencional para a produção de um novo material é selecionar como componente principal, o elemento que promove as propriedades desejadas, enquanto que os elementos de liga devem ser adicionados com a finalidade de promover características secundárias. Essa estratégia se mostra bem eficiente para a engenharia de ligas, pois promove o equilíbrio entre as propriedades do material (CANTOR, 2014).

A primeira abordagem feita sob o conceito de uma liga sem um elemento de base foi realizada por Cantor, pois a literatura referente a ligas metálicas contendo um elemento principal e outros secundários já é amplamente conhecida, no entanto, ainda não havia um conhecimento profundo em relação a ligas equimolares, ou seja, com todos os componentes contendo teores iguais. Isso leva a uma alusão ao diagrama ternário, onde as ligas conhecidas estariam nas arestas do diagrama, e as ligas equimolares estariam no centro dos mesmos (CANTOR, 2014).

Assim sendo, diante da necessidade do desenvolvimento de materiais que possam ser aplicados em armazenamento de hidrogênio, a motivação da pesquisa é a necessidade de estudar ligas que tenham como característica elevada difusividade.

Quando um material tem uma aplicação específica, ele necessita ser conformado, e alguns dos métodos mais comuns de conformação mecânica é a laminação. Pesquisas mostram que a difusão em metais submetidos à laminação a frio é retardada, pois este processo induz a formação de defeitos e a temperatura de operação é suficiente para que ocorra uma recristalização.

1.2. Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é estudar pela primeira vez a difusão de hidrogênio em uma Liga de Alta Entropia (CoCrFeMnNi) de estrutura nanocristalina.

Os objetivos secundários podem ser divididos em:

- a) Avaliar o comportamento microestrutural e mecânico dessa liga quando recozida e com diferentes graus de deformação a frio (laminação e torção sob elevada pressão);
- b) Realizar uma comparação da difusão de hidrogênio da liga CoCrFeMnNi, equimolar, com uma liga comercial.

De modo a alcançar o objetivo geral, do ponto de vista metodológico, fez-se necessário, inicialmente, realizar uma análise minuciosa de propriedades anteriormente relatadas pela literatura, no que diz respeito aos aspectos mecânicos e microestruturais da liga CoCrFeMnNi equimolar, isto de um ponto de vista comparativo.

Seguido a isto, uma vez encontrados os resultados reportados pela literatura, e, conseqüentemente, delimitadas as propriedades do material produzido, o trabalho evoluiu para a análise da difusão do hidrogênio na liga.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura pertinente ao presente estudo. Sendo assim, serão apresentados os trabalhos mais relevantes encontrados até o presente momento no que diz respeito à Ligas de Alta Entropia, Armazenamento de Hidrogênio, Torção sob Elevada Pressão, Permeação Gasosa e Espectroscopia de Dessorção Térmica.

2.1. Ligas de Alta Entropia

Ligas compostas por cinco ou mais elementos em proporção equimolar, formando soluções sólidas de austenita ou de ferrita foi proposta por Cantor, enquanto Yeh propôs o conceito de ligas de alta entropia. Uma ideia mais recente desse conceito é composta por um sistema de múltiplos elementos sólidos constituídos por um estado aleatório com entropia configuracional superior a $1,5 \cdot R$, sendo R a constante dos gases (SCHUH *et al*, 2015). A mistura de vários elementos tem por objetivo alcançar propriedades anteriormente inesperadas, mantendo uma microestrutura relativamente simples (POLETTI *et al*, 2016).

Sem um elemento de base, ligas de alta entropia podem possuir uma grande variedade de estruturas cristalinas, microestruturas e propriedades. As fases formadas em ligas com sistemas multi-componentes podem apresentar características benéficas ou malélicas. Estas ligas podem apresentar alta resistência ao desgaste e elevada dureza, resistência à compressão à altas temperaturas e boa resistência à corrosão (CHANG *et al*, 2015).

Ligas de alta entropia podem ser monofásicas, ou elas podem conter vários tipos de fases intermetálicas, tais como β e σ . Além disso, essas ligas podem apresentar efeito lento de difusão para aumentar a estabilidade térmica da microestrutura (CHANG *et al*, 2015).

Estudos relacionados ao comportamento mecânico das ligas de alta entropia mostram que estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) induzem a um aumento das propriedades mecânicas do material, maior que em estruturas cúbicas de face centrada (CFC) (MURPHY *et al*, 2014).

2.1.1. Efeitos determinantes para Ligas de Elevada Entropia

2.1.1.1. Efeito da Alta Entropia

Este é o efeito mais importante, pois é o agente causador do aumento da solução sólida. Sendo assim, a entalpia da mistura pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta H_{mis} = 4 \sum_{i=1; j \neq 1}^n \Delta H_{<ij>}^{mis} X_i X_j + \sum_k \Delta H_k^{trans} H_k$$

onde X_k é a fração molar do elemento k e $\Delta H_{<ij>}^{mis}$ é a entalpia de mistura equiatômica da liga i - j na solução sólida (TAKEUCHI *et al.*, 2000).

A variação da energia livre de mistura de Gibbs pode ser descrita por:

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \Delta S_{mis}$$

onde ΔH_{mis} é a entalpia da mistura e ΔS_{mis} é a entropia da mistura. É possível observar que o elevado número de elementos deveria baixar potencialmente a energia da mistura, principalmente a elevadas temperaturas.

Conforme a segunda lei da termodinâmica, a menor energia de mistura está presente no estado de equilíbrio, embora existam muitas possibilidades de estados meta-estáveis. Os estados possíveis são três, e estes competem entre si, sendo eles: a fase amorfa, as fases elementares e a fase de solução sólida abaixo da temperatura de fusão da liga (YEH, 2013). A fase elementar é uma solução sólida baseada em um elemento metálico. Compostos intermetálicos, são compostos estequiométricos com superreticulados especiais. Solução sólida é composta por estruturas cúbicas (CFC e CCC) e hexagonal (VIDA, 2015).

Fases elementares apresentam valores negativos de ΔH_{mis} e ΔS_{mis} , devido principalmente ao fato de apresentarem um elemento principal. Fases compostas tem ΔH_{mis} grande e ΔS_{mis} pequeno, devido ao fato da estrutura ordenada apresentar baixa entropia de configuração. Fases aleatórias em solução sólida apresentam ΔH_{mis} médio negativo, devido a existência de uma proporção de pares atômicos contrários em solução de fases, além de possuir alto ΔS_{mis} .

Levando em consideração que todos os calores de misturas para pares atômicos opostos são similares, o elevado número de elementos permitiria que a solução sólida aleatória tenha um ΔH_{mis} mais próximo ao estado ordenado. Devido a elevada ΔS_{mis} , solução sólida de estado aleatório é mais favorável na estabilidade térmica do que no estado ordenado. Não é uma verdade absoluta afirmar que todos os calores de misturas são iguais para átomos opostos. É possível afirmar que fases de soluções sólidas parcialmente ordenadas tendo composição multicomponentes e um certo grau de desordem ao invés de compostos estequiométricos são favoráveis no equilíbrio (MURPHY *et al.*, 2014), sendo isto muito mais intenso em elevadas temperaturas devido ao termo “ $-T\Delta S_{mis}$ ”.

A estabilidade de soluções sólidas aleatórias também é afetada pela diferença de tamanho atômico dos elementos constituintes de uma Liga de Elevada Entropia. Grandes diferenças fazem com que a rede seja fortemente distorcida, adicionando assim energia de tensão ao termo “ ΔH_{mis} ” e por consequência, ao “ ΔG_{mis} ”. Tem-se ciência de que a diferença do tamanho atômico é um agente influenciador da microestrutura do material (VIDA, 2015).

Para cálculos teóricos *ab initio*, soluções sólidas monofásicas podem ser levadas em consideração, no entanto, para aplicações práticas, Ligas bifásicas tem grande potencial.

2.1.1.2. Distorção da Rede

A distorção severa da rede se deve ao fato da mesma ser composta por átomos de diferentes tamanhos que compõem cristais complexos, concentrados em fases. Os deslocamentos dos sítios dependem do tamanho do sítio que o átomo ocupa no ambiente. Essas distorções em ligas de alta entropia são mais severas que em ligas convencionais. A incerteza da posição dos átomos destas distorções contribue para o excesso da entropia configuracional e resulta na redução da intensidade dos picos de difração de raios-x, o aumento da dureza, a redução da condutividade elétrica e térmica e a redução da temperatura (PETTIFOR, 1996), (YEH, *et al.* 2004).

Devido às concentrações equiatômicas, não é possível falar sobre matrizes e átomos de soluto, cada átomo tem em sua vizinhança diferentes tipos de átomos. Devido a isso, estes tipos de estruturas estão submetidos a deformações e, por consequência, a estados

de tensões. Quanto mais complexa for a composição, em termos de raios atômicos, maiores serão as tensões aplicadas na rede, conforme ilustra a Figura 2.1.

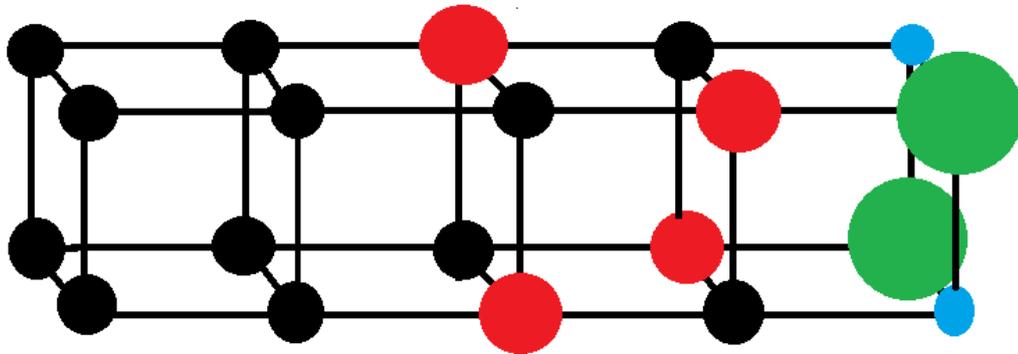


Figura 2.1. Representação da distorção da rede para 4 elementos.

A distorção na rede afeta inúmeras propriedades, além de reduzir o efeito térmico sobre as mesmas. A resistência e a dureza aumentam consideravelmente devido ao endurecimento por solução sólida na estrutura distorcida. Pode-se citar o caso da liga MoNbTaVW, de estrutura CCC, que sua dureza é de 5250 MPa, três vezes superior à obtida pelo método da mistura. Materiais CFC apresentam endurecimento muito menor do que CCCs. Acredita-se que estruturas CFC tenham 12 retículos (número de coordenação), enquanto as CCCs apresentam apenas 8. Para um mesmo conjunto de elementos, estruturas CFCs apresentam menores frações de pares atômicos opostos e menores tensões de distorção e endurecimento de solução que estruturas CCCs.

2.1.1.3. Difusão em Ligas de Alta Entropia

É proposto que a difusão ocorre de forma lenta em Ligas de Alta Entropia (YEH *et al.*, 2004). A análise desse fator vem de observações secundárias. Dessa forma, foram observados o surgimento de nanocristais em ligas $Al_xCoCrCuFeNi$ (TONG *et al.*, 2005) e a retenção dos mesmos em ligas AlCrMoSiTi após recozimento (CHANG *et al.*, 2008). Tais fenômenos sustentam a hipótese de que a velocidade de difusão é retardada devido às estruturas nanocristalinas. Vale ressaltar que, nesses estudos, as análises foram realizadas em ligas com metais refratários, que apresentam uma temperatura de fusão acima de 1800°C, e os tempos de exposições a essas temperaturas foram inferiores a 5 horas. Para efeito de comparação, ligas convencionais podem apresentar precipitados

nanométricos que permanecem estáveis a temperaturas que podem alcançar até 85% da temperatura de fusão da liga.

Tsai et al, realizaram um estudo em que mostram os coeficientes de difusão em ligas CoCrFeMn_{0,5}Ni e foi possível constatar a sequência dos elementos que reduzem a taxa de difusão, sendo eles Mn, Cr, Fe, Co e Ni, respectivamente. Os coeficientes de difusão são menores que em metais CFC puros e ligas Fe-CR-Ni. Por outro lado, a energia de ativação em ligas de alta entropia é maior que nos metais de referência, sendo este fato relacionado ao número de constituintes na matriz, fazendo com que a difusão seja lenta em ligas de elevada entropia (TSAI et al., 2013).

Durante uma transformação de fase, controlada pela difusão, a formação de uma nova fase exige a movimentação de muitos tipos de átomos. A difusão da matriz do soluto é diferente em ligas convencionais e HEA. Vazios nesta matriz podem ser cercados por átomos completamente diferentes. A energia de ativação é maior e uma difusão mais lenta ocorre devido a elevados níveis de energia reticular (TSAI *et al.*, 2013).

A difusão lenta também afeta na nucleação, crescimento e distribuição de fases. A cinética lenta nas HEAs permite estados supersaturados e nanoprecipitados também no estado fundido (TSAI *et al.*, 2013), (CHEN *et al.*, 2007), (SINGH *et al.*, 2011). Devido a isso, HEAs poderiam ser aplicados em barreiras de difusão (TSAI *et al.*, 2011), (TSAI et al., 2009).

2.1.1.4. Efeito Coquetel

Em uma Liga de Alta Entropia, podemos encontrar uma, duas, ou mais fases, dependendo da composição da liga e da forma como as transformações ocorrem. As propriedades do material originam-se de fases individuais, incluindo o seu tamanho, contornos, distribuição e propriedades de cada fase. Além disso, cada uma destas fases podem ser consideradas como um compósito em escala atômica, então a previsão do comportamento médio torna-se de extrema complexidade, já que as propriedades dos compósitos não surgem apenas das regras de mistura, mas também de interações mútuas.

O efeito coquetel introduzido por elementos constitutivos em uma liga Al_xCoCrCuFeAl leva a uma transformação de uma estrutura CFC para uma CCC, conforme a quantidade de Al é aumentada além do ponto crítico, como mostra a Figura 2.2 (VIDA, 2015).

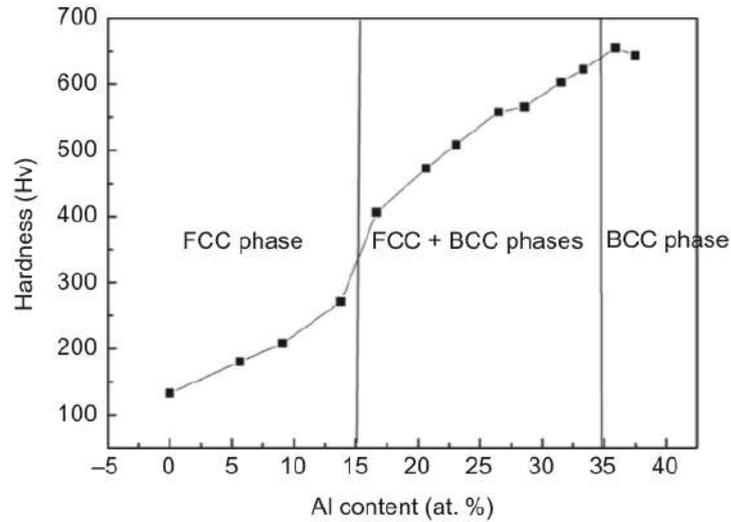


Figura 2.2. Efeito coquetel induzido numa liga $Al_xCoCrCuFeAl$. Fonte: VIDA (2015).

2.1.2. Ligas CoCrFeNiMn

A liga CoCrFrNiMn foi a primeira a ser abordada na literatura por Cantor. O estudo sobre ela já data de mais de uma década, no entanto ainda não foi possível avaliar todas as propriedades desse material. Mas já é sabido que ela reúne um misto de resistência mecânica, ductilidade e resistência à fratura, principalmente quando submetidas à baixas temperaturas, tornando a liga bastante promissora, quando se leva em consideração o fato da facilidade de fabricação da mesma (MARQUES, 2016).

Sua fabricação é realizada principalmente por fusão a arco, podendo também ser realizado por meio de metalurgia do pó. Utilizando a fusão a arco, dependendo da taxa de solidificação, um tratamento térmico de recozimento deve ser aplicado, para que estruturas dendríticas sejam eliminadas e o material homogeneizado. No entanto esse tratamento leva a geração de grãos relativamente grosseiros e equiaxiais (MARQUES, 2016).

A microestrutura é monofásica e com estrutura cristalina CFC, havendo a presença de pequenas inclusões, provenientes do óxido de manganês e compostos envolvendo o cromo.

Devido à sua excelente conformabilidade, várias técnicas são utilizadas para conformar mecanicamente ligas CoCrFeMnNi, tais como: laminação (a frio e a quente), estampagem e torção sob elevada pressão.

Em relação às propriedades mecânicas, a liga possui um limite de escoamento acima dos 200 GPa. Assim como em ligas convencionais, deformações geradas mecanicamente no material, elevam a dureza devido ao encruamento. A dureza aumenta com a redução da temperatura de trabalho mecânico.

O Níquel e o cobalto são elementos estabilizadores de estruturas CFC, sendo o níquel um agente de maior influência. O cromo é um elemento estabilizador de estruturas CCC, assim como o molibdênio e o vanádio. (MURPHY, 2014).

Dessa forma, cromo e níquel apresentam as maiores influências na estrutura de uma liga CoCrFeNiMn.

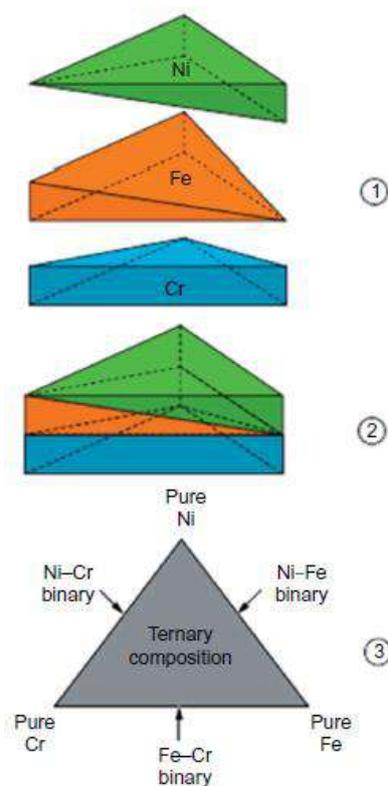


Figura 2.3. Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento de ligas usando ciência combinatória de materiais. Fonte: HIRSCHER (2010).

2.2. Materiais nanocristalinos

Materiais nanocristalinos podem ser monofásicos ou multifásicos policristalinos, sendo que o tamanho do cristal varia entre 1 e 100 nm. Desta forma eles tem basicamente uma natureza equiaxial, podendo ser definidos como cristalitos nanoestruturados, nanoestruturas tridimensionais, como também podem ser lamelados e unidimensionais, sendo definidos como nanoestruturas em camadas, além de também ser filamentos de

natureza bidimensional. A Figura 2.4 ilustra os quatro tipos possíveis de nanoestruturas. As magnitudes de comprimento e largura são maiores que a espessura, sendo o comprimento consideravelmente maior que a largura de nanocristais lamelares. Materiais nanocristalinos podem conter cristalitos, quasicristalitos ou fases amorfas, podendo ser metálicos, cerâmicos ou compósitos (SURYANARAYANA, 1994).

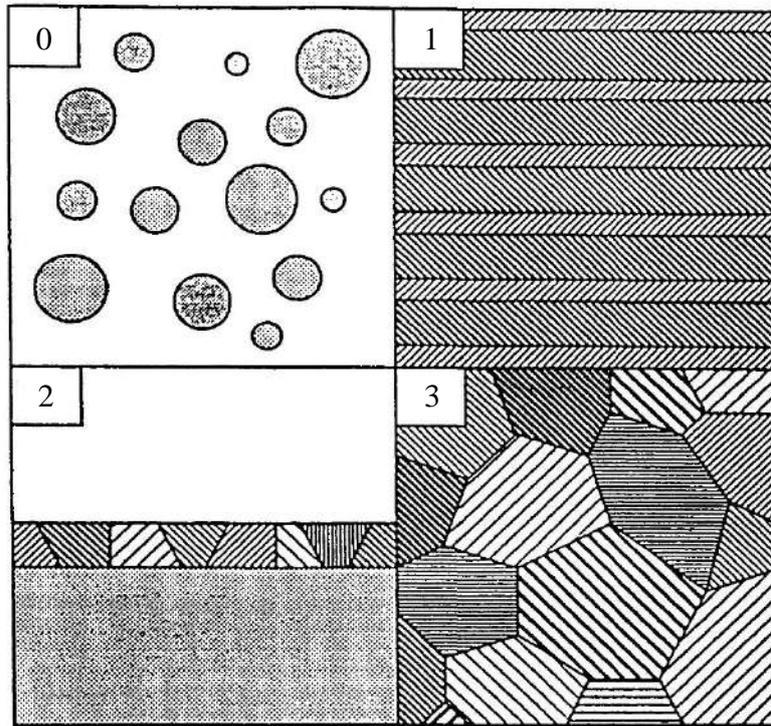


Figura 2.4. Diagrama esquemático dos quatro tipos de materiais nanocristalino, sendo representado pelo número de dimensões. Fonte: SURYANARAYANA (1994).

A compreensão da estabilidade térmica de materiais nanocristalinos é de extrema importância por questões científicas e tecnológicas. A estabilidade térmica deve ser estudada para que sejam consolidadas partículas nanocristalinas sem uma microestrutura grosseira.

Metais puros submetidos a grandes deformações mecânicas formam estruturas nanométricas, sendo sugerido pela literatura que a energia armazenada na região interfacial possa atuar como força motriz no processo de formação de ligas (SURYANARAYANA, 1994).

A elevada densidade de interfaces, que chega a ser maior que 1000 cm^3 , presente em materiais nanoestruturados, fornece uma grande densidade de caminhos para a difusão, fazendo com que haja um aumento na autodifusividade quando comparado com

monocristais e policristais de mesma composição química (SURYANARAYANA, 1994).

A Figura 2.5 exibe a representação de um modelo de esfera rígida de um metal nanocristalino equiaxial. É possível identificar dois tipos de átomos do cristal com configuração da vizinhança correspondendo aos átomos da rede e átomos dos contornos com uma grande diversidade de espaçamentos interatômicos, diferindo de contorno para contorno. Para um tamanho de grão de 10 nm, o número de interfaces com relação de orientação aleatória é de $6 \cdot 10^{-25} \text{ m}^{-3}$, que é considerado um número elevadíssimo. Conseqüentemente, uma fração substancial dos átomos está situada na interface. Considerando que os grãos são esferas ou cubos, a fração volumétrica de materiais nanocristalinos pode ser calculada como

$$C = \frac{3\Delta}{d}$$

onde Δ é a espessura média dos grãos e d é o diâmetro médio dos grãos. Com isso, a fração volumétrica de átomos nos contornos de grão é maior que 50% para tamanhos de grãos de 5 nm, decaem em 20% para 10 nm e 17% para 100 nm (SURYANARAYANA, 1994).

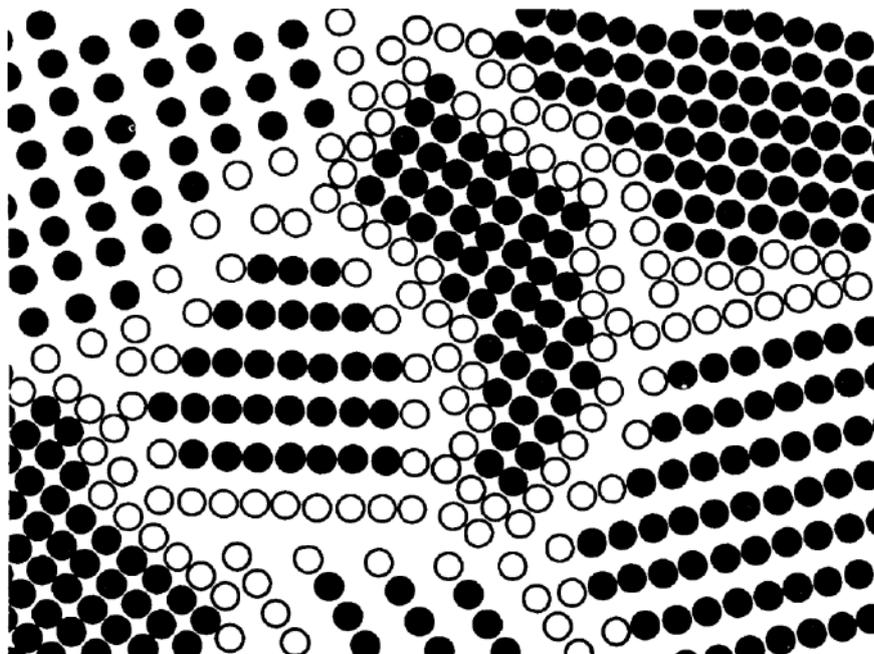


Figura 2.5. Representação esquemática de um metal nanocristalino equiaxial, distinguido entre átomos associados a grãos individuais (círculos pretos) e o contorno de grão constituinte (círculos brancos). Fonte: SURYANARAYANA (1994).

2.3. Torção sob Elevada Pressão

O funcionamento da torção sob elevada pressão (HPT) é descrito na figura 2.6. Nela é possível observar que a amostra tem um formato de um disco e fica localizada entre duas bigornas onde está sujeita a uma pressão compressiva de muitos GPa a temperatura ambiente ou a elevada temperatura, e simultaneamente está sujeita a uma torção que é imposta através da rotação da bigorna inferior. Forças friccionais de superfície deformam o disco por cisalhamento para que a deformação prossiga sob uma pressão quase-hidroestática (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

A deformação de cisalhamento pode ser calculada através da equação abaixo:

$$\gamma = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot r}{t}$$

onde n é o número de rotações, r é a distância ao centro da amostra e t é o comprimento da amostra. A deformação plástica baseada em duas amostras deformadas através de deformações diferentes seria comparável quando o regime plástico estiver completo. A equação abaixo descreve a deformação:

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot r}{t \cdot \sqrt{3}}$$

sendo γ a tensão de cisalhamento anteriormente calculada (PIPPAN *et al.*, 2010).

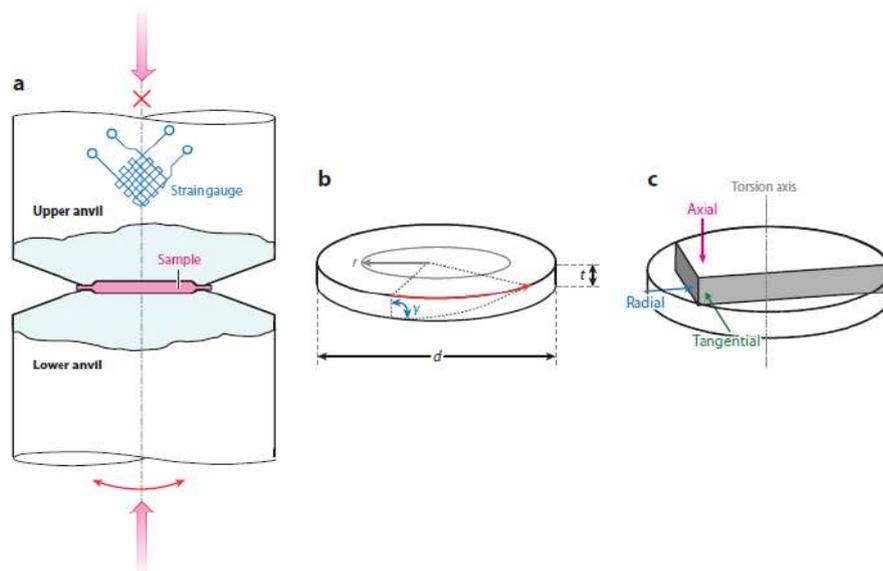


Figura 2.6. Representação do esquema de torção a elevada pressão. Fonte: PIPPAN, SCHERIAU, HOHENWARTER (2010).

Na prática, as equações anteriores fornecem relações alternativas que podem ser usadas para estimar o total de deformações impostas nos discos sujeitos a HPT (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

O processo de HPT pode ser classificado em dois tipos: com restrição ou sem restrição, conforme ilustra a figura 2.7 (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

No processo restrito, as amostras são fabricadas de forma que caibam na bigorna inferior e a carga é aplicada de forma que não haja fluxo externo do material durante a torção. Isso significa, na prática, que o HPT restrito verdadeiro é conduzido na presença de uma pressão oposita efetiva. No entanto, geralmente é difícil de alcançar condições ideais de restrições e os experimentos são realizados sob condições de quase-restrições. Um exemplo do uso de HPT quase-restrito é dado por experimentos em aços inoxidáveis austeníticos onde foi notado especificamente que, sob aplicação de carga, havia algum fluxo externo limitado de material entre as bigornas inferior e superior (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

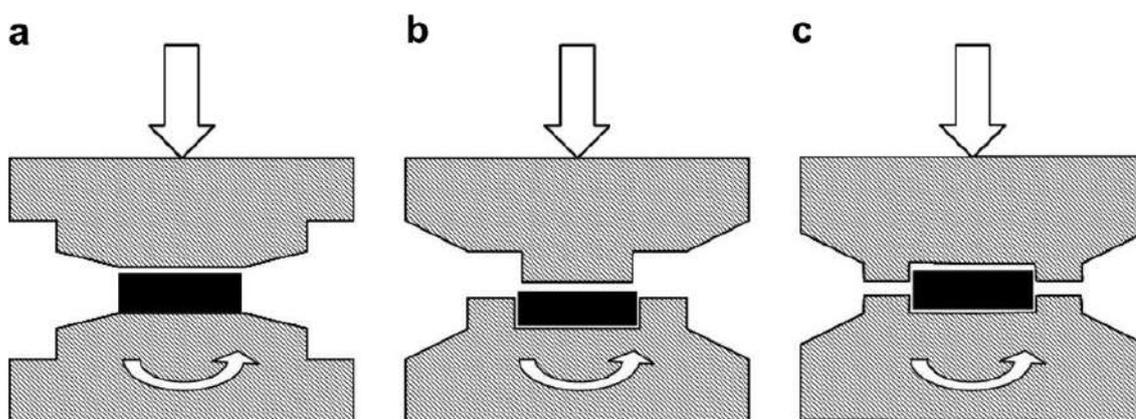


Figura 2.7. Ilustração esquemática de HPT para a) sem restrição, b) e c) condições com restrição. Fonte: ZHILYAEV, 2008.

No processo sem restrições, a amostra é posta na bigorna inferior e é então sujeita a uma pressão e tensão de torção. Sob estas condições, o material é livre para fluir pelos lados sob a aplicação de uma carga e apenas uma pequena parte da pressão oposita é introduzida através do sistema devido a forças friccionais agindo entre a amostra e a bigorna. Um exemplo do uso do HPT sem restrições é dado por experimentos com o níquel puro (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

Os estudos da influência da carga foram iniciados por experimentos com ferro e cobre, onde a evolução do torque foi medida durante a deformação de diferentes pressões hidrostáticas. A conclusão desses experimentos é que existe apenas uma pequena

influência da pressão hidrostática no torque medido e, portanto, na microestrutura e limite de resistência resultantes (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

A diferença total imposta é medida pelo número de rotações, tornando este um importante fator no processo de HPT (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

Em testes realizados com alumínio puro comercial (PC) e alumínio altamente puro (AP), a dureza cresce significativamente após 1 volta de HPT por um fator que é ligeiramente menor que 2x. Este crescimento da dureza é comparável ao decréscimo na resistência, tipicamente recordado numa gama de ligas de alumínio após processamento através de um passe de ECAP (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

Processamento por HPT fornece oportunidades para desenvolver microestruturas únicas que não são facilmente obtidas por outros meios de processamento (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

A combinação de tratamento de uma liga Al-Zr (1,5%) nos estados líquidos e sólidos por solidificação rápida da fusão e subsequente deformação plástica severa por HPT levaram a uma estrutura com ultra refinamento de grão com tamanho de aproximadamente 300 nm e elevada microdureza que varia de 1200 a 1500 MPa. Usando a liga Al-Zr(1,5%) como material modelo para processamento por HPT, foi possível fabricar uma estrutura monofásica da solução sólida fase- α que foi anormalmente supersaturada por metais de transição devido à dissolução durante a deformação de aluminetos com a matriz. Foi estabelecido nestes experimentos que a dissolução de aluminetos numa modificação metaestável depende do formato do crescimento do cristal e ocorre mais rapidamente que nas condições estáveis (ZHILYAEV *et al.*, 2008).

Quando comparado com outros processos de deformação severa, a técnica de HTP oferece um grande número de vantagens, podendo citar entre elas a possibilidade de alcançar $\gamma > 1000$ na maioria dos materiais. Além disso, a temperatura é uniforme durante o processo, bem como ocorre a redução drástica do tamanho de grão (PIPPAN *et al.*, 2008).

2.4. Difusão de Hidrogênio

A permeabilidade de gases em estado estacionário através de sólidos é regido pela variação da lei de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

onde J é o fluxo da espécie que está se difundindo (mol/m².s) pelo material. D é o coeficiente de difusão (m²/s) e $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração ao longo do sólido.

A maioria dos processos de difusão ocorre em estado não estacionário, *i.e.*, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em vários pontos do sólido são dependentes do tempo. Sendo assim é estabelecida a segunda lei de Fick (CALLISTER, 2007):

$$\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

O meio e a temperatura são alguns fatores que influenciam na difusão. O coeficiente D é um indicativo da taxa do qual os átomos se difundem e existe uma diferença se isso ocorre por vacâncias ou por interstícios. Já a temperatura tem a influência mais importante. O coeficiente de difusão em função da temperatura é dado por:

$$D = D_0 * \exp \frac{-Q_d}{R * T}$$

onde D_0 é uma constante independente da temperatura, R é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e Q_d é a energia de ativação (CALLISTER, 2007).

A permeabilidade é um importante sistema, já que a concentração do gás na superfície, não é conhecida. Sendo assim, a lei de Henry,

$$S_H = \frac{C_{gas}}{P_{gas}},$$

onde S_H (mol/m³.Pa) é a constante relacionada ao vapor de pressão de um gás não dissociativo para sua concentração num líquido ou sólido à concentração diluída, ou seja, a solução de fase. C_{gas} (mol/m³) é a concentração do gás no solvente e P_{gas} (Pa) é a pressão do gás sobre o solvente. As pressões de entrada e de saída do gás podem ser medidas, sendo possível que as pressões sejam substituídas pela concentração na Lei de Fick, por meio da Lei de Henry (STEWART, 1983).

No caso de moléculas diatômicas que são dissociadas antes da dissolução, como o hidrogênio, por exemplo, requer-se a utilização de uma modificação da lei de Henry, que é conhecida por lei de Sievert, onde são feitas observações a respeito da solubilidade do hidrogênio em metais, e consideram que esta solubilidade é uma função da raiz quadrada da pressão, explicada pela dissociação das moléculas.

$$S_H = \frac{C_H}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

A lei de Sievert pode ser usada para tornar a lei de Fick mais usual. Fazendo com que, agora, tenha a forma:

$$J = -DS \frac{\partial P_{H_2}^{1/2}}{\partial x} \cong -DS \frac{\Delta P_{H_2}^{1/2}}{\Delta x}$$

Sendo assim, $\Delta P_{H_2}^{1/2}$ é a raiz quadrada da diferença de pressão do gás de difusão através da membrana, que é representada por Δx . A direção da difusão é representada pelo sinal negativo, podendo esta ser ignorada.

Rearranjando a equação de Fick modificada pela equação de Sievert, é possível encontrar uma representação usual dos dados de permeação, onde a quantidade total de gás que permeou a membrana Q (mol) pode ser aplicada como uma função do tempo. A partir daí é possível chegar à seguinte equação:

$$Q = JAt = DS \frac{A}{\Delta x} \Delta P_{H_2}^{1/2} \cdot t$$

onde A é a área (m^2) e t é o tempo (s) até que o estado estacionário seja atingido.

A taxa de fluxo do estado estacionário inclui a constante DS , sendo esta a característica do material que compõe a membrana que está sendo permeada. O termo “ DS ” será chamado de Φ , e será definido como a permeabilidade ($mol/m.s.Pa^{1/2}$). Então teremos:

$$\frac{dQ}{dt} = \Phi \frac{A}{\Delta x} \Delta P_{H_2}^{1/2}$$

Sendo conhecida a taxa de fluxo no estado estacionário, a área e a espessura do material e a pressão de hidrogênio através do mesmo, torna-se possível calcular a permeabilidade Φ . Um gráfico $Q \times t$ seria uma linha reta no estado estacionário e a inclinação seria dQ/dt , facilitando o cálculo da permeabilidade (STEWART, 1983).

Permeabilidade, assim como difusibilidade e solubilidade, são componentes dependentes da temperatura e podem ser representadas pela equação de Arrhenius,

$$\Phi = \Phi_0 e^{-E_\Phi/RT},$$

sendo,

$$\Phi_0 = D_0 S_0$$

e

$$E_\Phi = E_D + E_S$$

Neste caso, as energias de ativação de cada processo são representadas pela letra E.

2.4.1. Permeação gasosa

Caracteriza-se por ser um ensaio no qual uma amostra é utilizada como membrana a ser permeada, sendo o diferencial desta técnica a utilização de uma pressão constante de hidrogênio em um dos lados da amostra. O hidrogênio na forma gasosa interage com a superfície do material e seus átomos se difundem através da membrana até que atravesse a mesma, deste lado existe um fluxímetro e uma bomba de vácuo turbo-molecular. Do lado da entrada de hidrogênio, a pressão é mantida constante, fazendo com que a saturação de gás se mantenha. O Hidrogênio se dissocia na superfície do material e permeia o mesmo na forma de H^+ , sua forma iônica. Após atravessar toda a membrana, os íons H^+ são sugados pela bomba de turbo-molecular, passando pelo fluxímetro, fazendo com que o fluxo de hidrogênio seja medido (PINTOR, 2015).

É possível fazer um levantamento da curva de fluxo de hidrogênio x tempo, devido ao fato da concentração ser mantida constante no lado de entrada e nula no lado da detecção.

Diferentemente de outras formas de permeação, a permeação gasosa possui apenas um perfil de concentração, condições iniciais e de contorno, devido ao fato do fluxo de gás na entrada ser constante e a bomba sugar todo o hidrogênio que já permeou o material. Sendo assim, o perfil de saída será igual a zero (PINTOR, 2015).

2.4.2. Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

A Espectroscopia de Dessorção térmica é uma técnica amplamente utilizada no estudo de dessorção gasosa em materiais metálicos. Esta análise consiste na medição do gás liberado de um material em que a temperatura é aumentada continuamente com o tempo, sendo representado por um gráfico temperatura por fluxo dessorvido. O formato global e a temperatura local dos valores máximos das curvas podem ser diretamente relacionadas ao transporte de gases e/ou os processos de reação na superfície da amostra. Devido a isso, torna-se difícil encontrar onde identificar e analisar a grande quantidade de processos envolvidos, sendo uma técnica amplamente utilizada para analisar a dessorção de gases de superfícies monocristalinas e também caracterizar ferramentas que comparem o espectro de diferentes amostras de um mesmo material (CASTRO *et al.*, 2000).

O uso potencial dessa técnica para determinar os estágios dominantes no momento da dessorção e seus parâmetros de cinética associada tem motivado muitos trabalhos a estudarem a dessorção do HFAs (Hidretos Formadores de Ligas). Estudos recentes avaliam um experimento hipotético de TDS numa HFA onde propriedades intrínsecas como difusão de hidrogênio no material *bulk*, reações na superfície e tamanho da amostra foram alterados, além também de modificar parâmetros de medida, tais como taxa de aquecimento e quantidade inicial de hidrogênio. Sendo o principal objetivo do estudo, a identificação facilitada da taxa de controle de processos.

O aparato experimental consiste de uma câmara de alto vácuo, onde a amostra é aquecida seguindo uma rampa linear de temperatura e um sensor que monitora a dessorção do gás. Os pontos mais importantes do aparato são: controle de temperatura e detecção do gás. Para o controle de temperatura, o sistema de aquecimento do reator apresenta variações de temperatura de 350 a 1000°C, com rampas variando de 0,1°C/s a 5°C/s devido à alta difusividade do hidrogênio em grande parte dos metais. Para a

detecção do gás, é utilizada a espectrometria de massa ou a determinação indireta através do aumento da pressão em uma câmara fechada de dessorção (CASTRO *et al.*, 2000).

A Figura 2.8 ilustra o esquema do aparato, que é consistido por uma câmara que armazena a amostra e um elemento de aquecimento. O reator é conectado através da tubulação com hidrogênio gasoso de elevada pureza e um sistema de vácuo mecânico. Um medidor de fluxo de massa fica entre o reator e a bomba de vácuo com a função de medir o fluxo de gás dessorvido. O gás que segue através da tubulação é controlado por válvulas manuais (CASTRO *et al.*, 2000).

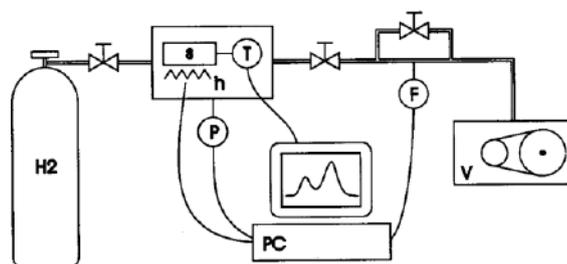


Figura 2.8. Diagrama da instalação experimental. As letras T, P e F indicam temperatura, pressão e os sensores de fluxo, h representa o aquecedor, s a amostra, V o sistema de aspiração mecânico, H2 o fornecimento de hidrogênio e PC é um computador. Fonte: Castro (2000).

Na Figura 2.9 é possível observar o esquema do reator. Neste componente as amostras são armazenadas para que a análise seja feita. Lá, o porta-amostras e o aquecedor estão ligados, no entanto, permanecem isolados termicamente do resto do sistema, por meio de um tubo de quartzo, de modo que a temperatura é monitorada por um termopar duplo, que controla o aquecimento da amostra e do porta amostra. A pressão no reator é medida usando calibradores de alta e baixa pressão. A aquisição de dados é feita por meio de placas que controlam o fluxo de calor, a temperatura e a pressão do sistema (CASTRO *et al.*, 2000).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Nesta seção são apresentados os materiais e equipamentos utilizados no trabalho, tais como tipo de forno de fusão, microscópios, além de apresentar os procedimentos aplicados.

3.1. Material

O material utilizado foi uma liga de alta entropia, equiatômica, onde sua composição química (em quantidade de átomos) é apresentada na Tabela 3.1 e seus componentes exibidos na figura 3.1.

Tabela 3.1 Composição da liga em percentual atômico.

% at.	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Eq	20	20	20	20	20



Figura 3.1. Componentes da liga antes da fusão. Níquel, Manganês, Ferro, Cobalto e Cromo (da esquerda para a direita).

A quantidade total de material fundido para cada liga foi de 60g. A Tabela 3.2 exhibe a massa de cada elemento em cada liga.

Tabela 3.2. Massa de cada elemento na liga.

Massa (g)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Eq	12,61	11,13	11,95	11,76	12,56

Vale ressaltar que todos os elementos utilizados apresentam uma pureza de 99,9%.

3.2. Métodos

O primeiro passo foi a simulação termodinâmica do material, sendo que a mesma foi realizada com o software THERMOCALC[®] e TCW5 como base de dados, onde foram gerados gráficos de transformação de fases temperatura x % at. de Co. O software trabalha com as equações fundamentais da termodinâmica e não levam em consideração o tempo necessário para que as transformações ocorram.

Devido ao fato de possuir um ponto de fusão menor que os outros elementos e de possuir uma maior interação com o oxigênio, houve um cuidado maior com o manganês. O níquel foi laminado até que sua espessura ficasse fina, como uma folha, então, os elementos foram colocados na folha de níquel e posteriormente enrolados, fazendo com o níquel servisse como uma espécie de embalagem para os demais componentes, atuando como uma espécie de proteção, principalmente em relação ao manganês.

A liga foi fundida em um forno de fusão com atmosfera inerte de argônio, a pressão utilizada foi de 800 mbar. Antes da fusão do material, foi fundida uma pastilha de zircônio, sendo que este procedimento tem por objetivo capturar oxigênio do ambiente e reduzir a oxidação durante a fusão.

Após o processo de fusão, o material possuía o formato do molde do forno, com um pequeno comprimento e uma espessura de aproximadamente 20 mm, no entanto, essas características não eram interessantes para que fossem obtidos um grande número de amostras, além do fato da seção transversal não ser grande o suficiente para que algumas análises fossem realizadas. Sendo assim, fez-se necessária a laminação do material, pois desta forma, o material ficaria menos espesso, mas seu comprimento e largura seriam acrescidos.

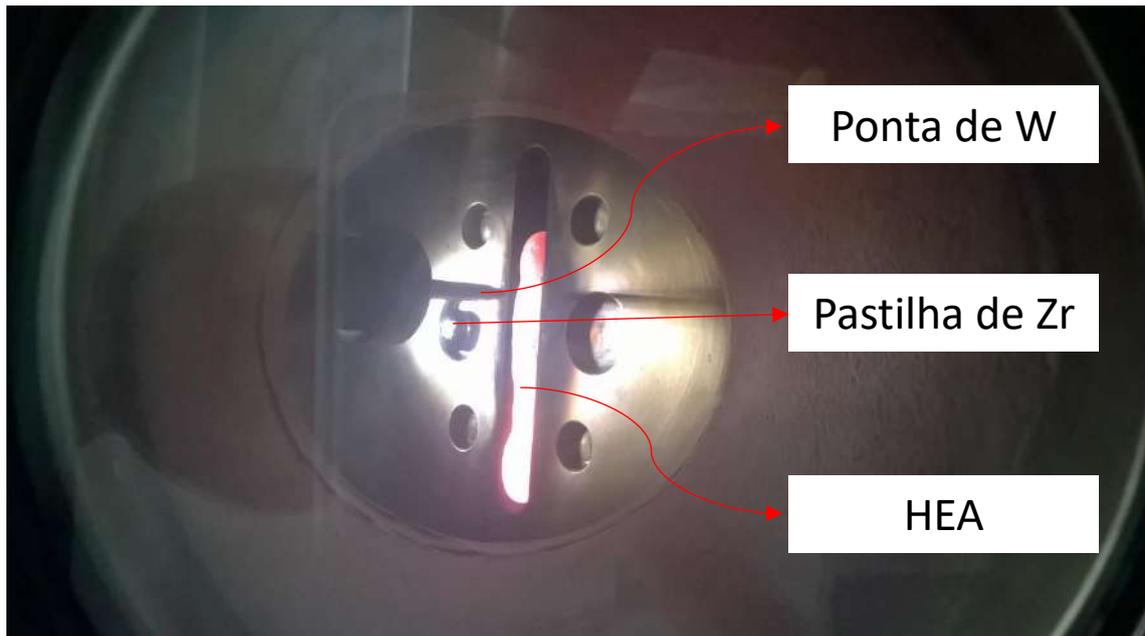


Figura 3.2. Material no instante após ser fundido, ainda no forno de fusão.

O material foi aquecido num forno de atmosfera inerte a 900°C durante uma hora e, então, foi laminado, repetidas vezes, até que sua espessura chegasse a 0,8 mm. Após o processo de laminação, o material foi novamente submetido à tratamento térmico, a 900°C por uma hora. Esse processo teve por finalidade a recristalização dos grãos, já que os mesmos estavam deformados devido ao processo de laminação. Este processo foi realizado no Laboratório de Tratamento Térmico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

Após o processo de recozimento, o material foi cortado em 3 partes, sendo que uma delas (a maior) permaneceu recozida, para que dali fossem retiradas as amostras para caracterização e também para que fossem submetidas à Torção sob Elevada Pressão. Das outras duas partes, uma delas foi laminada 50% e a outra foi laminada 70%, sendo que os dois processos foram realizados a frio.

Uma parte do material recozido foi cortado em discos com diâmetro de 7 mm e então submetido à Torção sob Elevada Pressão. Este ensaio foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Durante o processo, a parte de cima da ferramenta torce o disco, por meio de fricção, enquanto que a parte de baixo comprime o material através da aplicação de elevadas cargas. Foram realizadas 10 torções e foram aplicadas 10 rotações em cada peça, com uma carga de 6 GPa e velocidade de 0,8 rotações por minuto. Deve-se salientar o uso de graxa como lubrificante, para que o disco não ficasse aderido à ferramenta.

Depois de ser laminado, pequenos pedaços do material em cada condição foram cortados para que fossem realizadas análises de difração de raios-x. Estas análises tiveram por finalidade a verificação da cristalinidade do material. Foram realizadas varreduras com 2θ variando de 20° a 95° , com incremento de $0,05^\circ$. Foram 1498 passes com tempo de 5 segundos cada. A tensão utilizada foi de 40 kV, a corrente foi de 40 mA e o tubo de cobre ($\text{Cu-}\alpha$).

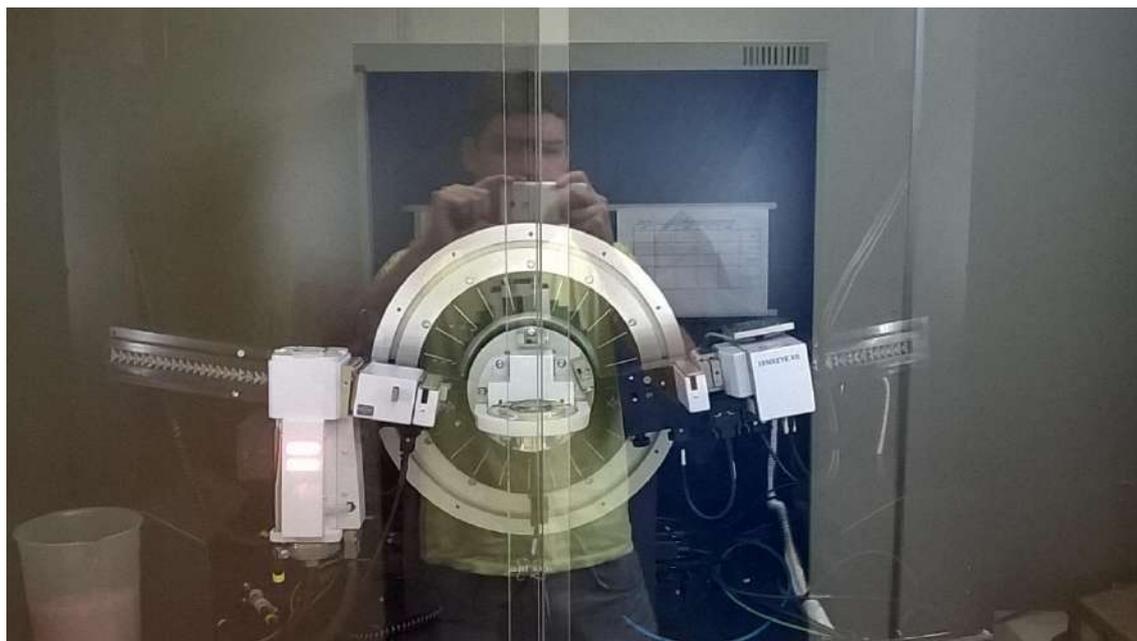


Figura 3.3. Equipamento de Difração de Raios-X.

Após a análise de difração de raios-x, as amostras seguiram para preparação metalográfica, que consistiu no lixamento, onde as granulometrias das lixas variaram de 100 a 1200 mesh. Em seguida foram polidas com pasta de diamante de 3μ e 1μ , até que a superfície das amostras estivesse espelhada e sem a presença de arranhões. A verificação da ausência de arranhões foi realizada em um microscópio ótico, no modo campo escuro, bem como foi feita em aumentos que chegaram a 200x. Caso ainda fossem muitas as regiões com arranhões, a amostra retornava para o polimento em pasta de 1μ .

Depois de estarem devidamente preparadas metalograficamente, as amostras seguiram para ataque químico. Para a realização deste procedimento, cuidados especiais tiveram que ser tomados, pois o reagente utilizado foi uma combinação de etanol (90%) e ácido perclórico (10%), sendo este último, um reagente explosivo à temperatura ambiente, de modo que se fez necessário o ataque em temperaturas abaixo de zero. Para isso se realizou o ataque numa máquina TenuPol-5 da marca STRUERS, onde adicionou-

se nitrogênio líquido até que a temperatura atingisse $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a tensão aplicada foi de 23V. No entanto, o tempo de ataque variou conforme o grau de deformação do material, de 15 segundos (material recozido) a 30 segundos (material submetido à Torção sob Elevada Pressão).

Após o ataque, as amostras foram levadas a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JEOL JSM 6460, para que a caracterização microestrutural fosse realizada. Foram feitas imagens com magnitudes que variaram de 200x a 5000x. As imagens foram capturadas com uma distância de trabalho entre o eletrodo e a amostra de 10 mm, no modo elétrons retroespalhados e com uma tensão de 20 kV. O MEV possui um equipamento de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplado, possibilitando análises semi quantitativas de composição química no material.

Depois de terem sido realizadas as caracterizações microestruturais, foram realizados ensaios de microdureza num microdurometro da marca Indentec. Em cada amostra foram feitos 25 ensaios, formando uma área, como ilustra a Figura 3.4, e cada ensaio consistiu na aplicação de uma carga de 1N, com um tempo de penetração de 15 segundos e com espaçamento de 0,3 mm. No entanto para o material submetido à Torção sob Elevada Pressão a análise de micro dureza foi feita em uma linha, da borda até o centro da amostra, sendo mantidos os parâmetros de carga e de tempo de aplicação da mesma.

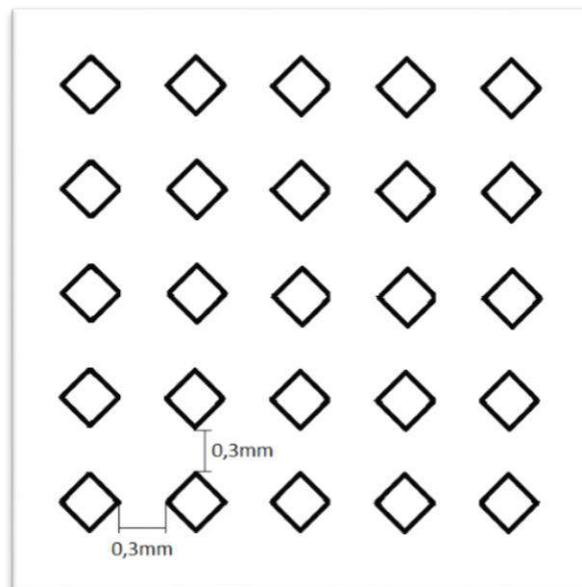


Figura 3.4. Disposição das microindentações.

Já os ensaios de microdureza no disco submetido a Torção sob Elevada Pressão seguiram de forma diferente. Ao invés de realizar o ensaio numa área, por se tratar de um disco, os mesmos foram conduzidos de forma que as penetrações fossem realizadas de uma extremidade a outra do disco, passando pelo seu centro. Foram feitas 10 análises com carga de 1N e o tempo de indentação foi de 15 segundos, assim como os ensaios anteriores.

Ainda foram realizados ensaios de nanodureza na amostra que sofreu Torção sob Elevada Pressão, sendo que, para isso, foi utilizado um nanoindentador do tipo Keysight Nano Indenter G200, da marca Keysight. Para isso foram feitas análises em 6 pontos distribuídos na região central da amostra. A carga máxima utilizada foi de 400 mN. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Recobrimentos Protetores, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

Para que fossem realizadas análises de Espectroscopia de Dessorção Térmica, fez-se necessário a hidrogenação das amostras em todas as condições. Para isso, pequenos pedaços da liga (em todas as condições) foram cortados e furados, e em seguida, os mesmos foram hidrogenados em uma solução de NaOH 1M, utilizando um contra eletrodo de platina, conforme ilustra a Figura 3.5. Aplicou-se tensão constante de 0,2V por 48 horas.

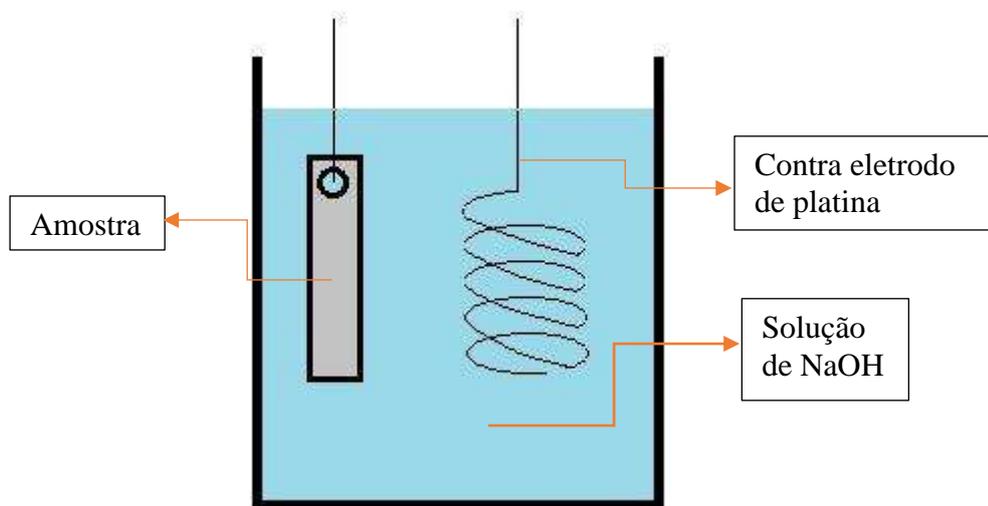


Figura 3.5. Ilustração do ensaio de hidrogenação.

Após o processo de hidrogenação, foram realizadas as análises de Espectroscopia de Dessorção Térmica. As primeiras análises consistiram na utilização de rampas de

aquecimento de 10°C por segundo, de 25 °C a 650 °C. Esta análise foi aplicada para todos os materiais.

Em seguida utilizou-se a mesma técnica, mas para outra finalidade, qual seja, a avaliação do coeficiente de difusão do material. Para isso utilizou-se também de amostras hidrogenadas, nas mesmas condições que as anteriores, mas agora ao invés de uma rampa gradual de temperatura, foi usada uma rampa com uma inclinação muito maior, de 100°C por segundo, de 25 °C a 300 °C, e quando a temperatura atingisse os 300 °C, a mesma permaneceria constante, até que o hidrogênio fosse desorvido e adsorvido. Este tipo de análise foi aplicada apenas para o material submetido a Torção sob Elevada Pressão. A Figura 3.6 exibe o equipamento que foi utilizado para a realização dos experimentos. O mesmo encontra-se no Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.



Figura 3.6. Equipamento de Espectroscopia de Dessorção Térmica.

Com a finalidade de avaliar a difusão de hidrogênio no material, fez se necessário a utilização de permeação gasosa, mas para isso, seria necessário que um dos lados do material fosse recoberto com paládio. Este procedimento foi realizado em um RF Magnetron Sputtering da Aja Internacional, no Laboratório de Instrumentação Fotônica (LIF) do Departamento de Engenharia Elétrica da UFRJ, conforme mostra a Figura 3.7. Devido ao fato de não interessar a espessura exata da camada de paládio que foi

depositada, a taxa de deposição não foi calculada ou medida, levando-se em consideração apenas o tempo de deposição.

Após o recobrimento com paládio, o material foi então submetido à Permeação gasosa, no entanto, devido a limitações técnicas nem todas as amostras foram analisadas por este método. Sendo assim apenas as amostras recozidas e laminadas a frio 50% foram analisadas. As amostras laminadas a frio 70%, diferentemente das outras condições, deformavam enquanto eram presas no *gland*, já que a espessura era muito pequena. Como já é conhecido que a deformação induz encruamento, julgou-se que os resultados provenientes dessa análise, poderiam não condizer com a realidade. Já as amostras submetidas à Torção sob Elevada Pressão possuíam um diâmetro do qual não existe uma um *gland* compatível, sendo assim, a técnica utilizada para a avaliação do coeficiente de difusão, foi a Espectroscopia de Dessorção Térmica.



Figura 3.7. Equipamento de recobrimento de paládio.

Para o ensaio de Permeação Gasosa, foram utilizadas amostras em formato de discos, com diâmetro de 20 mm, espessura de 0,2 mm. As análises foram feitas em temperaturas

que variaram de 350 °C a 500 °C, com passes de 50°, totalizando 4 ensaios em cada condição. A Figura 3.8 mostra o equipamento de Permeação Gasosa do Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

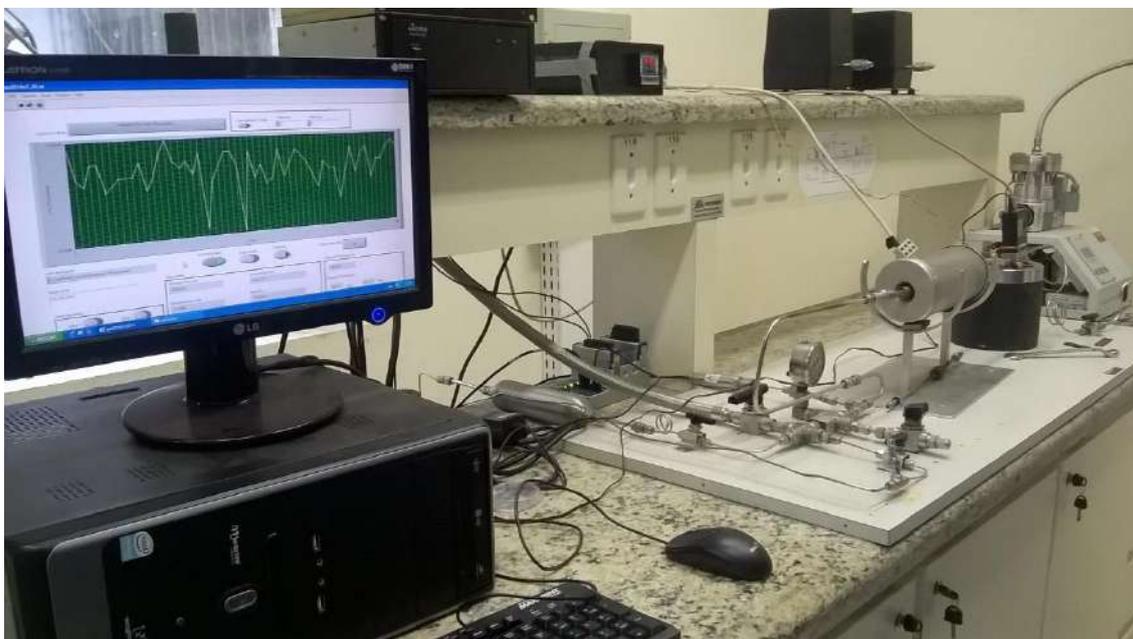


Figura 3.8. Equipamento de Permeação Gasosa

Foram realizadas análises em um Microscópio Eletrônico de Varredura (com canhão de emissão de campo) nas amostras submetidas a Torção sob Elevada Pressão, fez necessária essa análise devido ao fato do material possuir tamanho de grão na escala nanométrica, fazendo com que uma análise num Microscópio Eletrônico de Varredura convencional se tornasse inviável, devido à sua resolução. As imagens foram feitas utilizando magnitudes de até 120.000x, tensão de 30 kV em modo elétrons retroespalhados, com distância entre amostra e eletrodo de 8,9 mm. A Figura 3.9 exhibe o equipamento utilizado, modelo VERSA 3D, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

Foram realizadas análises de imagem no software Image J, sendo que tal procedimento se mostrou necessário devido ao fato das imagens obtidas no MEV-FEG não exibirem uma definição precisa em relação aos contornos de grão do material. O software é disponibilizado gratuitamente na homepage do fabricante.

Por último foram realizadas as análises de Microscopia de Força Atômica, sendo que o intuito do experimento foi tentar identificar os contornos de grão pela diferença de altura

entre o do grão e o seu contorno. Os testes foram conduzidos no Laboratório de Filmes Finos, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.



Figura 3.9. Microscópio Eletrônico de Varredura de alta definição.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1. Simulação Termodinâmica

Para que fossem estabelecidos parâmetros de trabalho, inicialmente foram realizadas simulações termodinâmicas do material.

A Figura 4.1 exibe uma simulação das curvas de resfriamento para a liga CoCrFeMnNi equimolar em uma faixa de temperatura que varia entre 0°C e 2200°C.

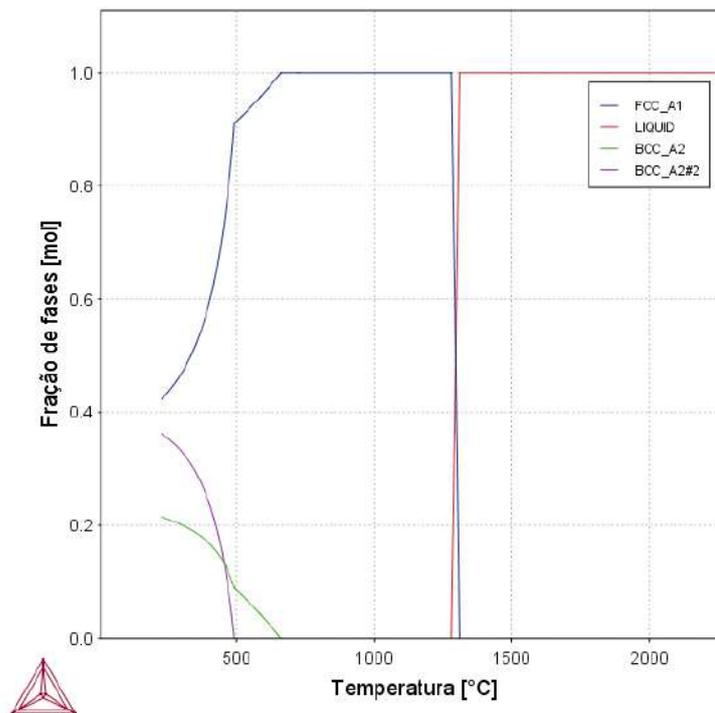


Figura 4.1. Simulação de curvas de resfriamento de uma liga CoCrFeMnNi equimolar.

Através da figura 4.1 é possível observar que a única fase presente de 1200°C a 600°C é a de estrutura cúbica de face centrada. Isso é explicado pelos sinais de difração de raios-x, pois os picos apresentados são típicos de estruturas CFC. Tais resultados são discutidos no próximo tópico.

4.2. Difração de Raios-X

Com a finalidade de verificar a cristalinidade do material, foram realizadas análises de difração de raios-x em diversas condições.

A Figura 4.2 exibe um difratograma comparativo entre o material obtido logo após a fusão e após recozimento.

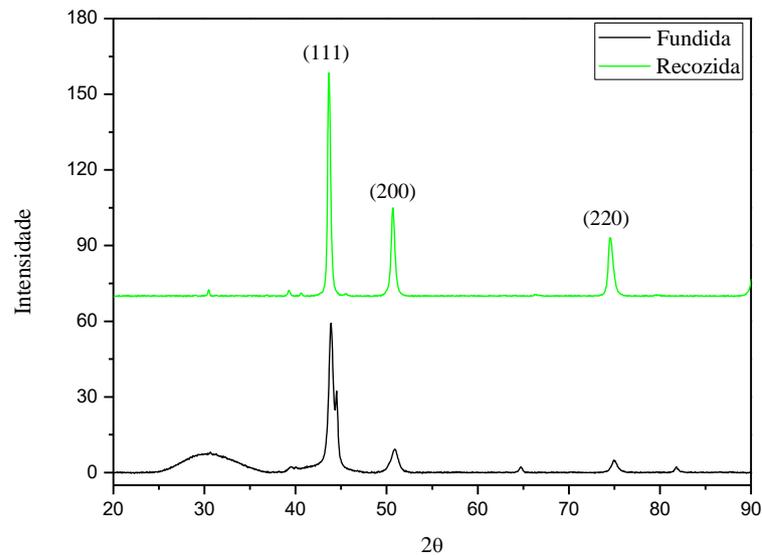


Figura 4.2. Padrão de difração de raios-x para a liga após fundida.

É possível observar a presença de dois picos entre 40° e 45°, bem como um pico em 30° para o material logo após fundido, sendo que, neste caso, o pico apresenta características de fases amorfas. Após o processo de recozimento o pico de 30° sumiu, já que o material foi recristalizado. É possível também identificar claramente picos referentes a uma estrutura CFC (LAPLANCHE, *et al.* 2015). No entanto, ainda é possível visualizar a presença de um pequeno pico em 30° e 40°, sendo que ambos estavam presentes antes do recozimento, mas com intensidades maiores.

A Figura 4.3 exibe a comparação entre os estados de recozimento e laminada a frio (50% e 70%).

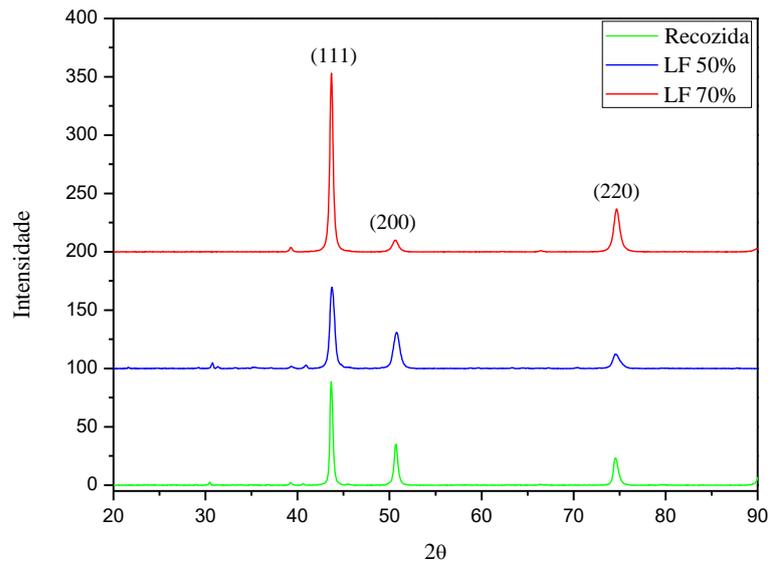


Figura 4.3. Padrão de difração para a liga recozida e lamina a frio (50% e 70%).

Foram realizados novos ensaios de difração de raios-x para a amostra após sofrer o processo de HPT e em seguida comparado com material antes da torção, conforme mostra a Figura 4.4.

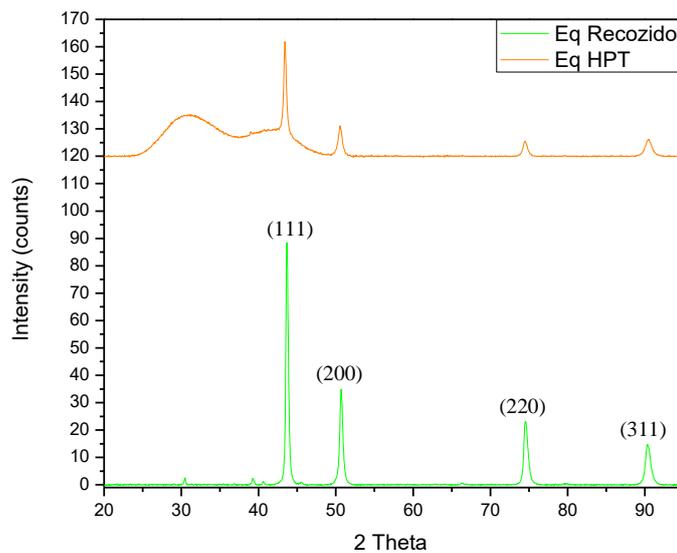


Figura 4.4 Padrão de Difração de raios-x do material após recozimento e HPT.

É possível observar que houve uma significativa mudança na intensidade dos picos após o processo de HPT, bem como um deslocamento de aproximadamente 1° . A redução na intensidade dos picos, assim como seus respectivos alargamentos indicam que houve uma transformação na cristalinidade do material, tornando os sinais característicos de materiais nanocristalinos. Ainda, foi possível observar um percentual significativo de fase amorfa, em 2θ igual a 30° .

Após o processo de laminação, o material não apresenta grandes alterações dos picos de difração, em relação à condição recozida, mostrando apenas variações de intensidade nos picos já existentes.

4.3. Caracterização Microestrutural

Para caracterizar a microestrutura do material, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 exibem as microestruturas da liga equimolar em diversas condições.

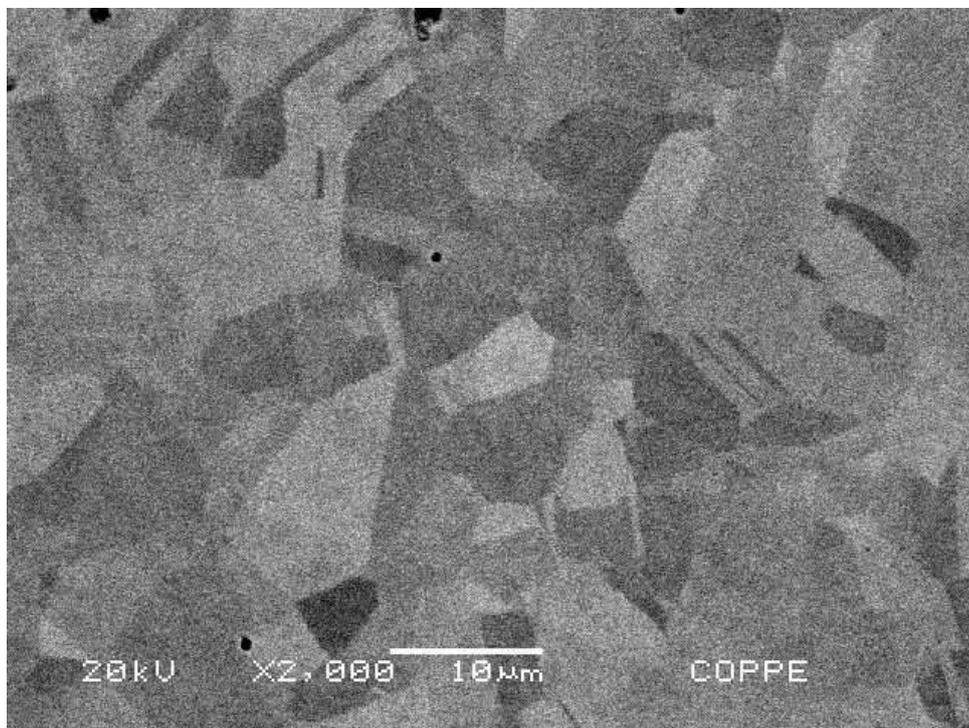


Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar após recozimento.

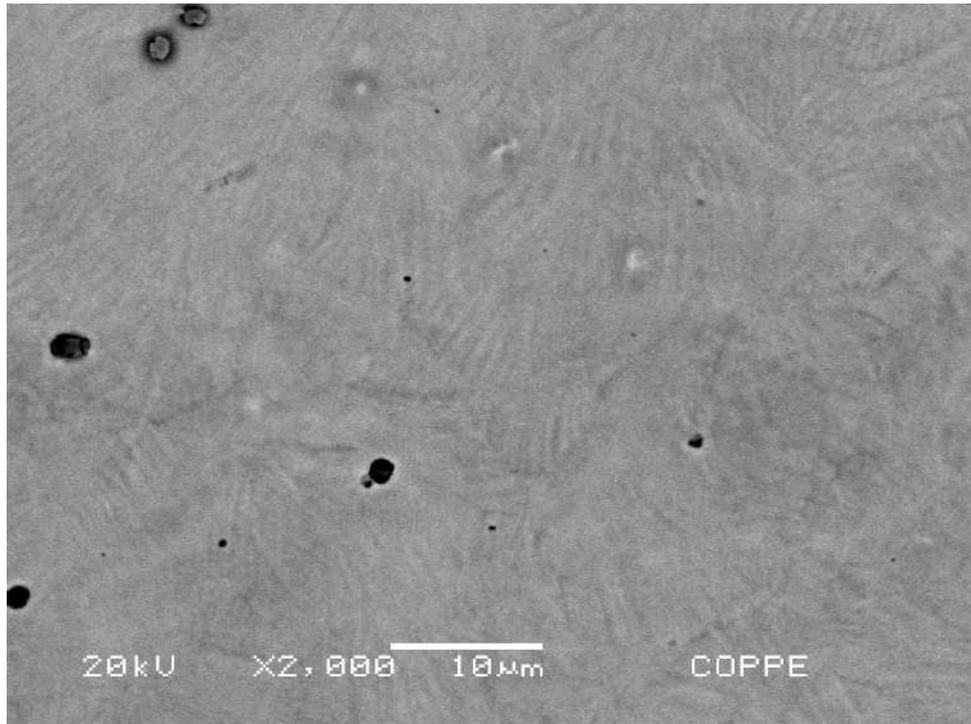


Figura 4.6. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar laminada a frio 50%.

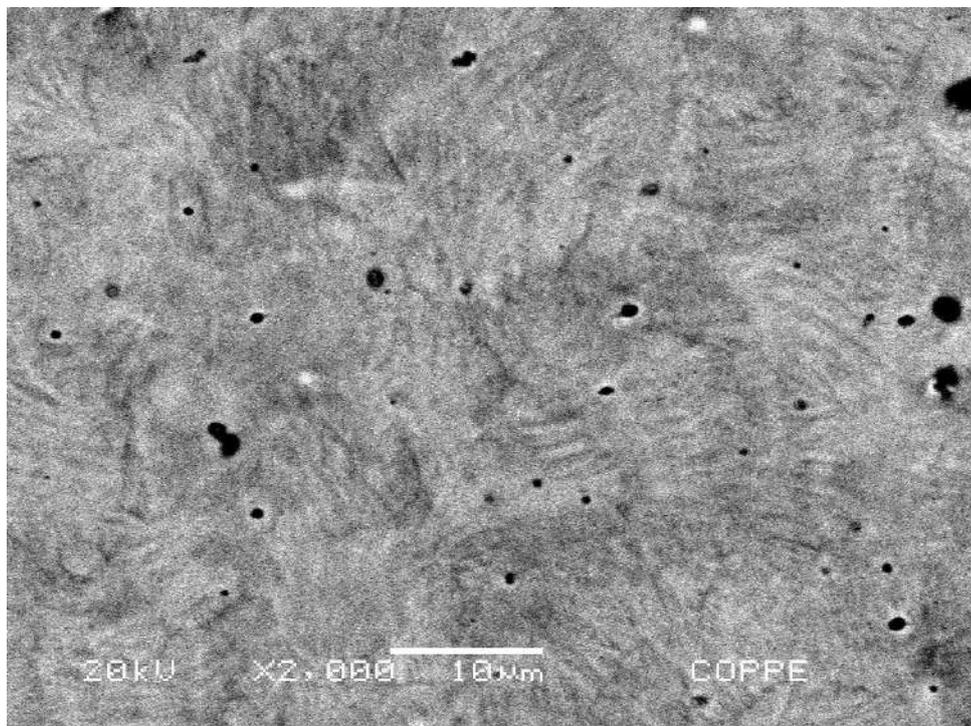


Figura 4.7. Microscopia eletrônica de varredura da liga equimolar laminada a frio 70%.

É possível visualizar na Figura 4.5 uma microestrutura típica de materiais austeníticos, com baixa energia de falha de empilhamento, apresentando uma quantidade

importante de maclas (SCHUH, *et al.* 2015). Para o material laminado é possível observar uma microestrutura bastante deformada. No entanto, as imagens para a amostra laminada 50% (Figura 4.6) a frio não apresenta grandes diferenças em relação ao estado de deformação dos grãos quando comparado com a amostra laminada 70% a frio (Figura 4.7), quando é possível observar grandes quantidades de bandas de deslizamento.

Nas imagens que retratam a microestrutura do material, é possível observar pontos escuros. Porém, por não saber se seriam precipitados ou óxidos, foram realizadas análises de Energia Dispersiva de Raios-x, como é possível observar na figura 4.8 a) e b). As medidas foram feitas sobre a matriz e os pontos escuros.

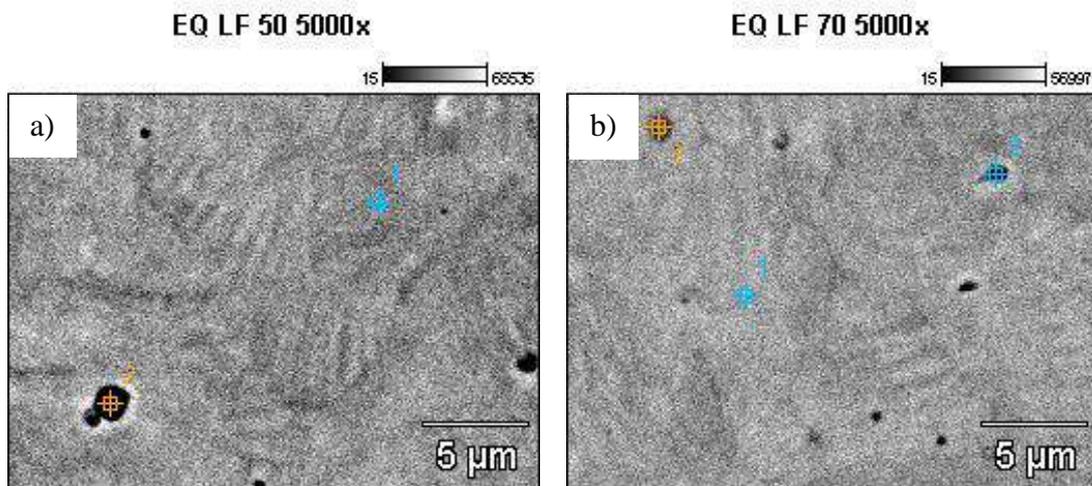


Figura 4.8. Análise por pontos de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) do material laminado a) 50% e b) 70%.

Pela Figura 4.9 é possível observar a diferença de composição química por meio dos espectros de EDS. No ponto 1 (matriz) não existe a presença de oxigênio, enquanto que no ponto 2 (ponto preto), é possível verificar que existe uma significativa quantidade de oxigênio.

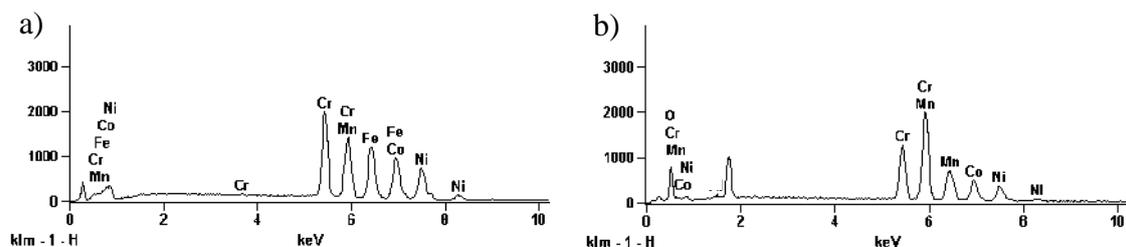


Figura 4.9. Espectro de EDS pontos a) 1 e b) 2, para a liga laminada 50 %.

Na Figura 4.10 nota-se o mesmo comportamento da figura anterior, ou seja, a matriz não apresenta a presença de oxigênio, enquanto o mesmo está presente nos pontos escuros, indicando que tais pontos, na verdade, são óxidos. A presença dos mesmos é proveniente de processos termomecânicos, sendo justificado pela elevada reatividade do manganês com o oxigênio (LAPLANCHE, *et al.* 2015). Laplanche *et al.*, refere-se a esses óxidos como $MnCr_2O_4$.

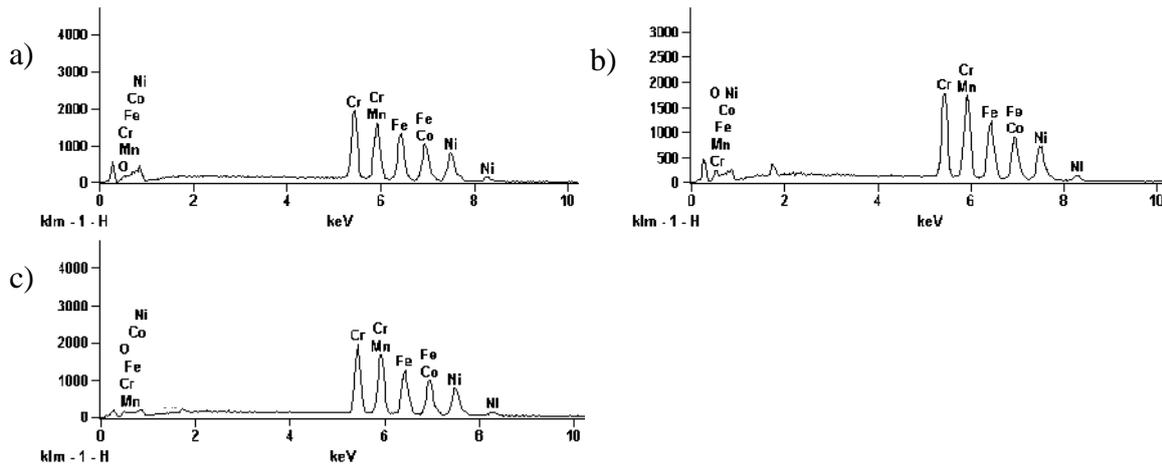


Figura 4.10. Espectro de EDS pontos a) 1, b) 2 e c) 2, para a liga laminada 70 %.

Partindo da afirmação de Laplanche, optou-se por realizar uma análise da camada de óxido após o processo de recozimento, com a finalidade de avaliar a perda de elementos de liga para a camada.

A Figura 4.11 exibe a micrografia do material, com a camada de óxido e sua respectiva espessura.

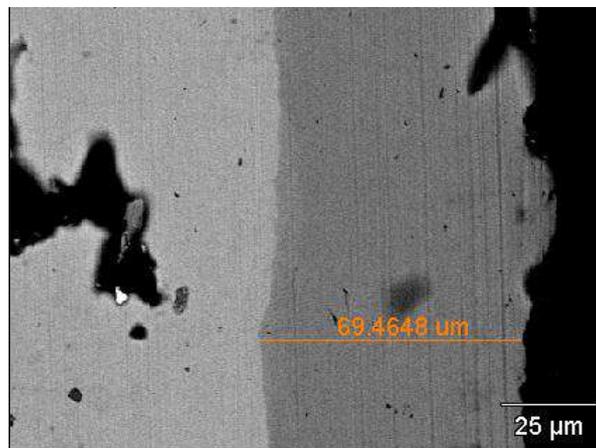


Figura 4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 800x do material e sua camada de óxido.

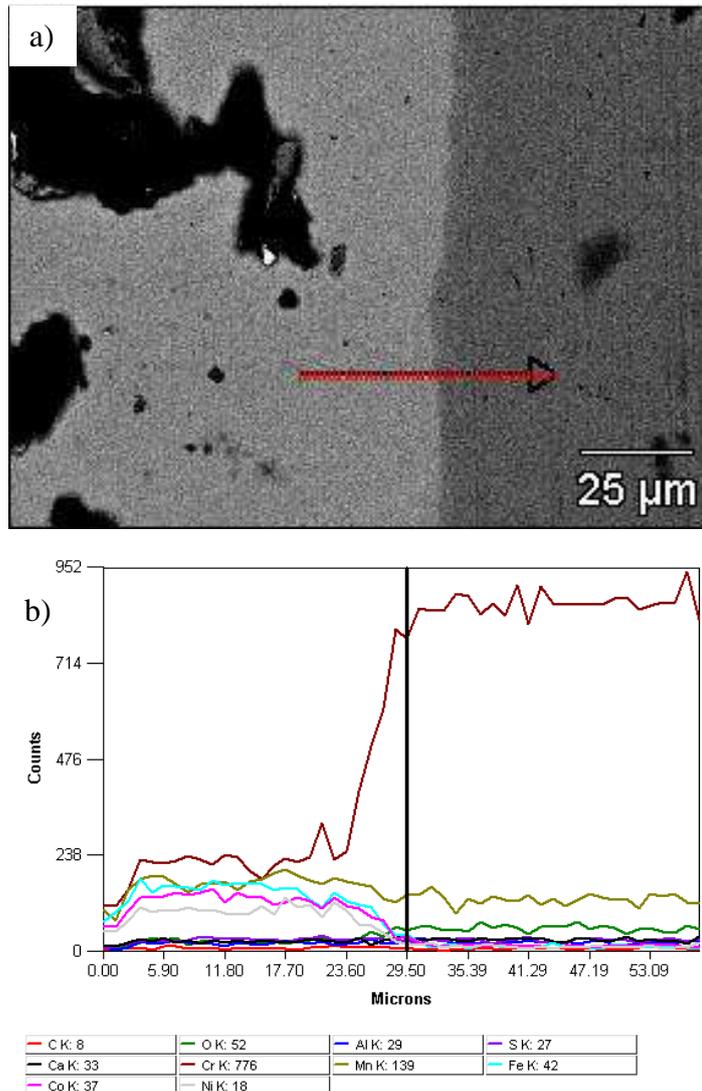


Figura 4.12. a) Microscopia Eletrônica de Varredura da liga e camada de óxido, indicando a direção da b) análise de Energia Dispersiva de Raios-X em linha.

Como é possível observar na Figura 4.12 a), a direção da análise foi feita da matriz para a camada de óxido, e com a Figura 4.12 b), nota-se, claramente, a evolução da composição, com uma grande quantidade de cromo e manganês na camada.

Ainda foram realizadas análises mostrando a distribuição dos elementos na camada e na matriz, como mostra a Figura 4.13.

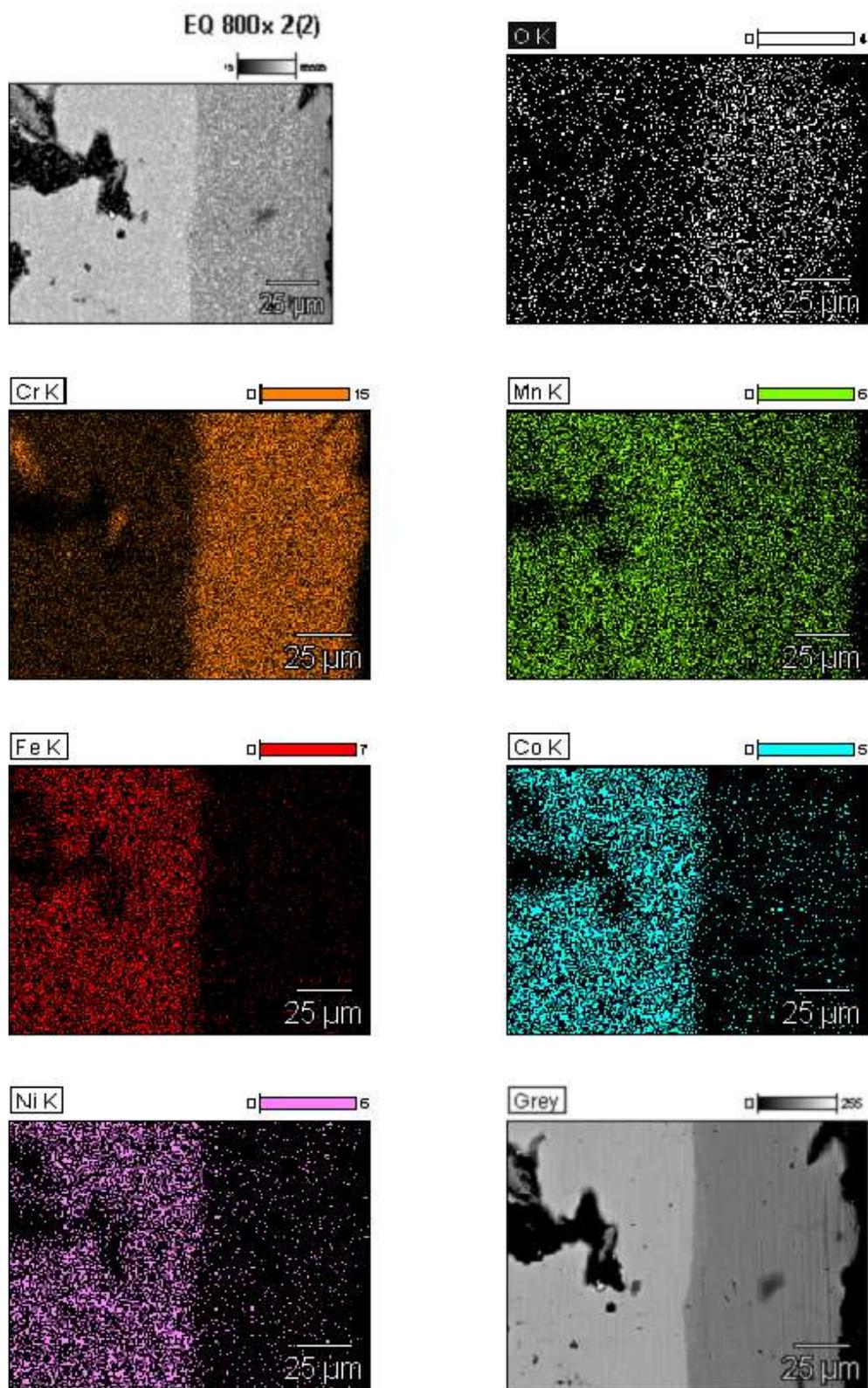


Figura 4.13. Análise de Energia Dispersiva de Raios-X (em dispersão de elementos).

Assim como na análise por linha, a análise por distribuição também mostrou uma grande quantidade de cromo (laranja) e manganês (verde) na camada de óxido, bem como

também pode-se observar a presença dos outros elementos, mas numa quantidade bem inferior.

A Figura 4.14 exibe a análise microestrutural do material após o processo de Torção sob Elevada Pressão. A Figura 4.14 a) e b) mostra uma tentativa da medição do tamanho de grão.

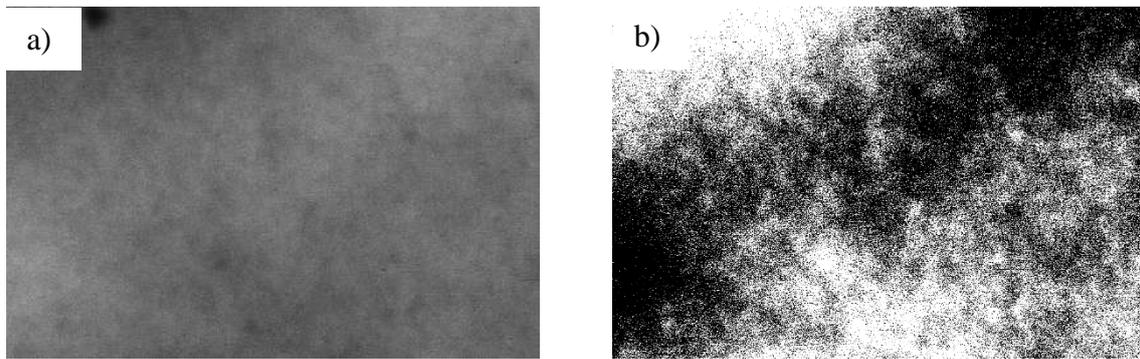


Figura 4.14. a) imagem original e b) análise da imagem em 8 bits.

Devido ao fato de não haver uma perfeita definição dos contornos de grão, fez-se necessária uma análise de imagem, onde o objetivo foi obter uma melhor definição dos contornos de grão, em tons de preto e branco, como mostra a Figura 4.14 b). Apesar da análise de imagem, ainda não foi possível definir bem os contornos, no entanto, este problema também foi relatado na literatura.

A Figura 4.15 mostra uma imagem de microscopia de força atômica, onde é possível observar estruturas que se assemelham a grãos e seus contornos. Ao realizar a análise de imagem, foi possível estimar o tamanho dessas estruturas nas mesmas dimensões que as encontradas na Figura 4.15, ou seja, entre 50 nm e 100 nm. No entanto, medições mais precisas devem ser realizadas num microscópio eletrônico de transmissão, o que não foi possível por questões técnicas, ficando assim sugeridas para trabalhos futuros.

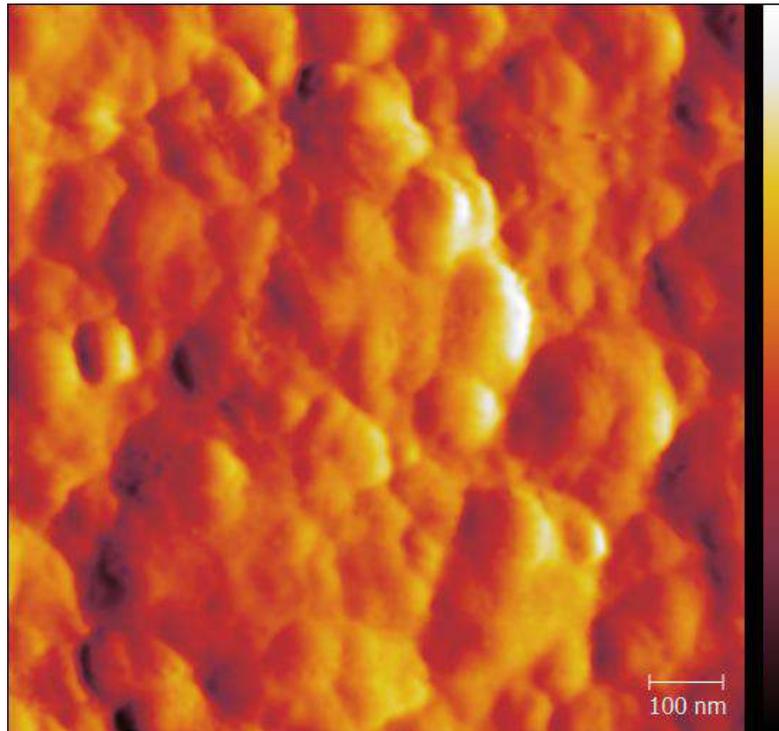


Figura 4.15. Microscopia de Força Atômica para material após Torção sob Elevada Pressão.

4.4. Propriedade Mecânica

Foram realizados ensaios de microdureza com a finalidade de analisar a resistência à penetração que o material possui em cada condição.

A Figura 4.16 mostra a comparação de microdureza da liga.

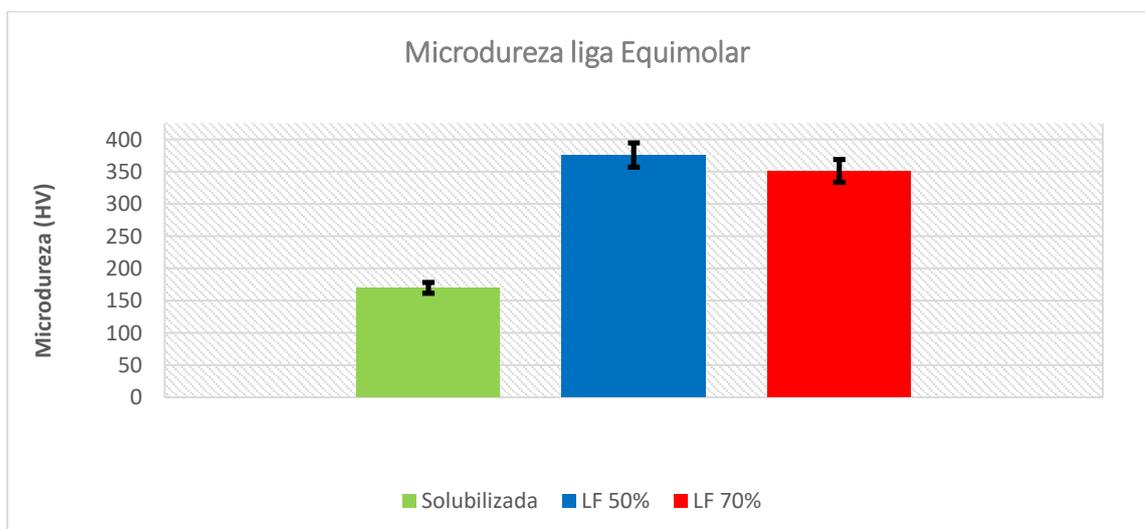


Figura 4.16 Gráfico comparativo de microdureza da liga equimolar.

Observa-se que houve um significativo aumento na dureza média do material devido, principalmente, pelo trabalho a frio. A dureza média para o material recozido foi de 170 HV, enquanto que a dureza média fornecida pela literatura fica em torno de 180 HV (SCHUH, *et al.* 2015), um erro pouco maior que 5%. Observa-se também que houve uma pequena redução na dureza média quando comparados o estado da laminação a 50% e 70%, indo de 376 HV para 350 HV, respectivamente. Isso pode acontecer devido ao fato de materiais CFC apresentarem recuperação dinâmica.

A Figura 4.17 exibe o perfil de microdureza de uma extremidade a outra da amostra circular que sofreu o processo de Torção sob Elevada Pressão. O perfil mostra que a dureza aumenta do centro às extremidades. A dureza média foi de 564 HV, o que indica que o encruamento é muito maior neste processo que na laminação. Essa média ainda foi maior que a encontrada na literatura, visto que Schuh, *et al* obtiveram microdureza média de 520 HV (SCHUH, *et al*, 2015). Quando os resultados são comparados, observa-se uma diferença de 7,8%.

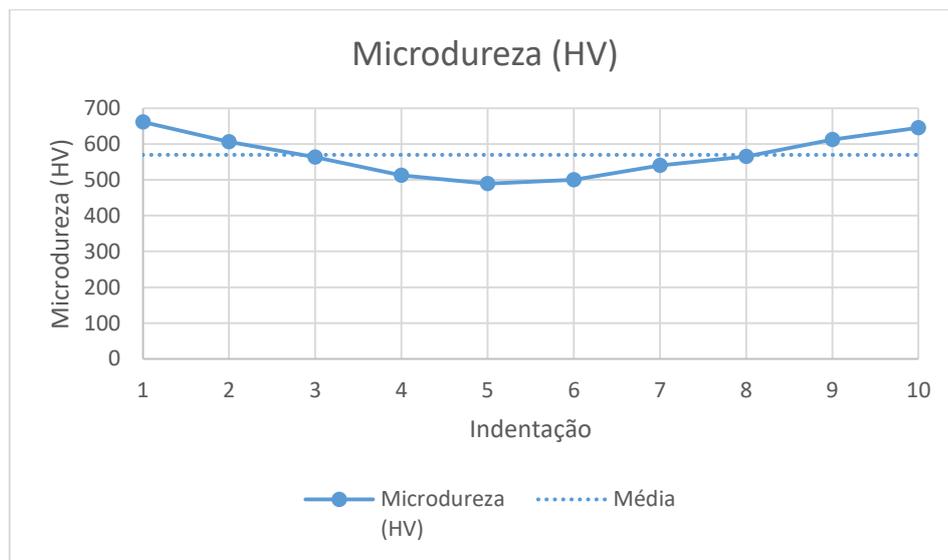


Figura 4.17. Perfil de microdureza Vickers após Torção sob Elevada Pressão.

A Figura 4.18 mostra o carregamento e o descarregamento em função da profundidade da penetração para cada ponto analisado.

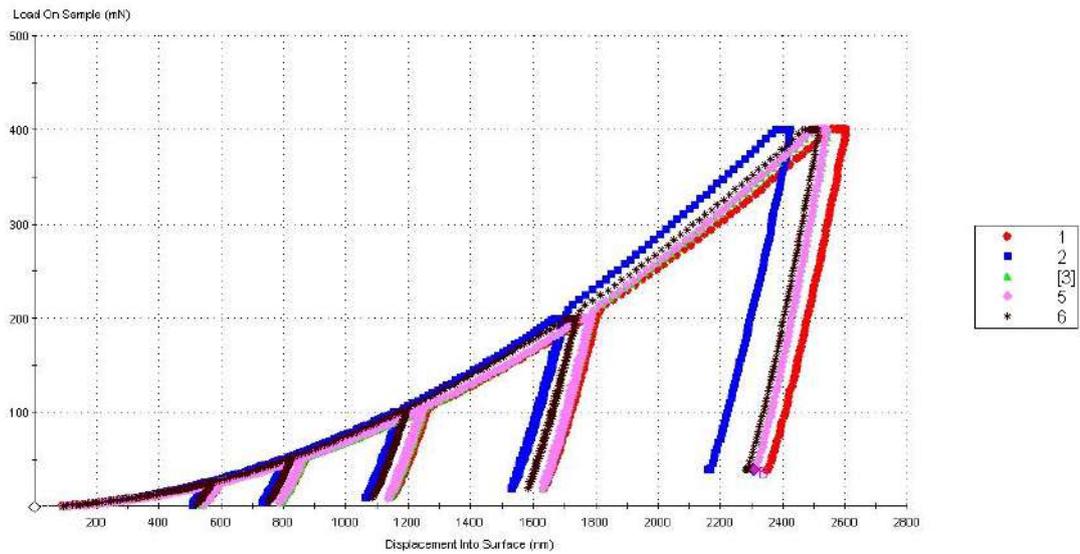


Figura 4.18. Gráfico de carga e descarga contra deslocamento na superfície para ensaio de nanoindentação.

O gráfico referente ao ensaio número 4 não foi plotado devido ao fato do mesmo ter apresentado alguma espécie de erro durante sua execução, o que se deve, principalmente, pelo fato do equipamento ser sensível a quaisquer ruídos externos e imperfeições na amostra. As curvas apresentam um pequeno deslocamento em relação umas às outras, o que se deve ao fato já mencionado anteriormente no ensaio de microdureza, em que a mesma é alterada radialmente, implicando também numa pequena variação na profundidade máxima de penetração.

A Figura 4.19 exhibe os mesmos ensaios de nanoindentação mas agora avaliando o valor de microdureza em função dos deslocamentos da superfície. É possível observar dois tipos de comportamento. O primeiro é referente ao fato da dureza reduzir conforme o indentador penetra o material, mostrando que a dureza da superfície é maior que no centro do material. O segundo aspecto é o fato da dureza reduzir drasticamente entre os pontos 1, 3 e 5, indicando que estes estão mais próximos ao centro da amostra. Os valores encontrados de microdureza variam de 3,0 a 3,6 GPa, resultados próximos aos obtidos por Lee, *et al* (LEE, *et al*, 2016).

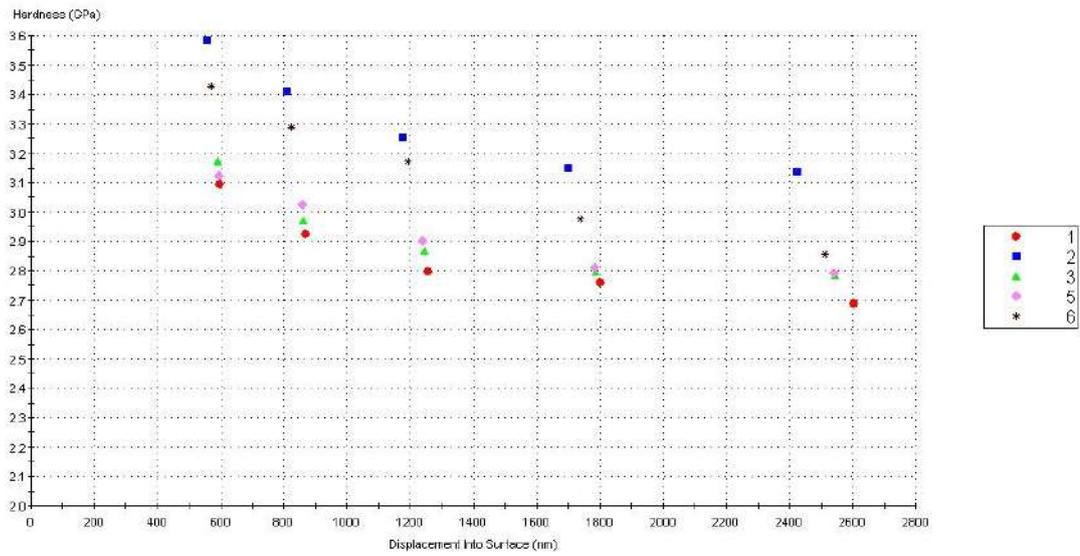


Figura 4.19. Gráfico de dureza (GPa) contra deslocamento na superfície para ensaio de nanoindentação.

4.5. Permeação Gasosa

A Figura 4.20 mostra um gráfico comparativo das curvas de permeação do hidrogênio por via gasosa para o material após o recozimento em temperaturas que variaram de 350 °C a 500 °C com um ΔT de 50 °C. Essas curvas não são resultantes diretas do ensaio, mas sim da aplicação de *fitting*. Vale ressaltar que para que fosse realizada uma comparação mais visível, o fluxo de hidrogênio através do material foi normalizado.

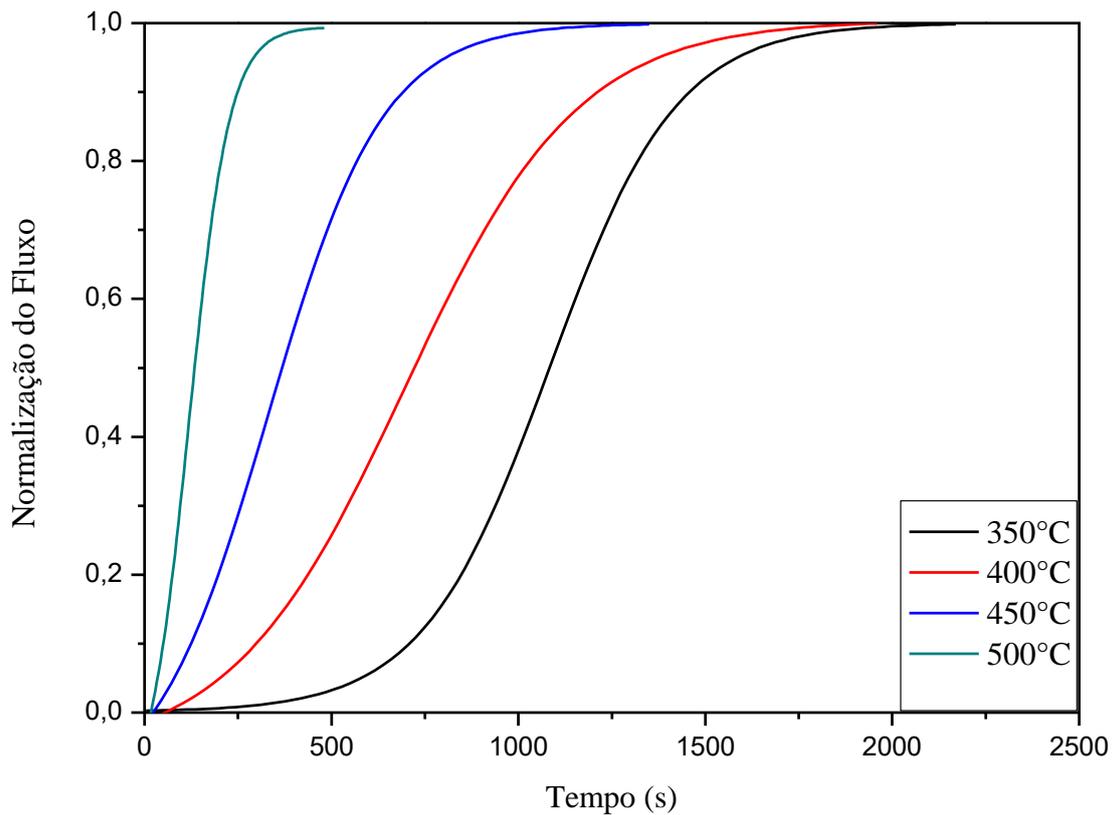


Figura 4.20. *Fitting* de curvas permeação gasosa para a liga após recozimento.

É possível observar que o fluxo permanece estável por mais tempo a temperaturas mais baixas, o seja, para uma mesma espessura, o hidrogênio leva um tempo maior para se difundir quando a temperatura diminui.

Através desse processo de permeação e utilizando a equação (CRAIDY, et al. 2015):

$$D = \frac{l^2}{20 * t_b}$$

Onde: D é o coeficiente de difusão do material, l é a espessura da amostra submetida a permeação e t_b é o tempo em que o primeiro átomo de hidrogênio é detectado.

Sabendo que a espessura da amostra (l) era de 0,39 mm, foi possível estimar o coeficiente de difusão do material em cada temperatura, conforme é exibido na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Coeficiente de difusão a diferentes temperaturas após recozimento.

Cálculo do coeficiente de difusão	
Temperatura (°C)	Coeficiente (m ² /s)
350	$9,3 \times 10^{-12}$
400	$1,6 \times 10^{-11}$
450	$3,4 \times 10^{-11}$
500	$7,6 \times 10^{-11}$

A Figura 4.21 mostra um gráfico comparativo das curvas de permeação gasosa para o material após o recozimento em temperaturas que variaram de 350 °C a 500 °C com um ΔT de 50 °C. Assim como as curvas da Figura 4.23, estas não são resultantes diretas do ensaio, mas sim da aplicação de *fitting*. Da mesma forma, o fluxo de hidrogênio através do material também foi normalizado.

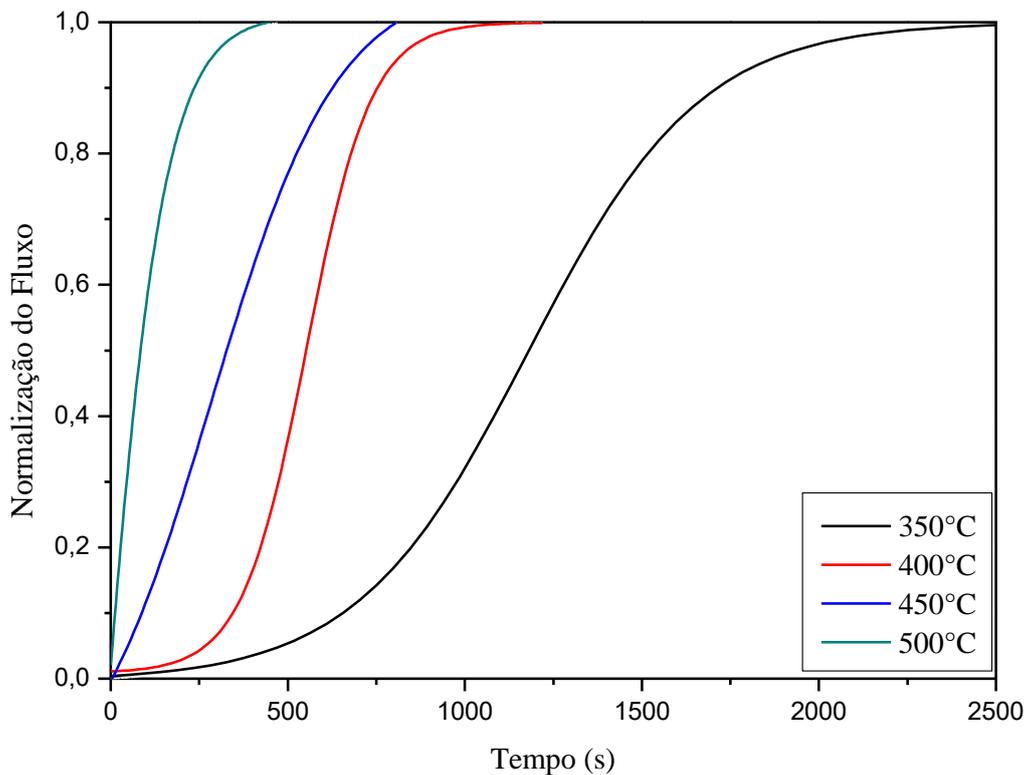


Figura 4.21. *Fitting* de curvas permeação gasosa para a liga após laminação a frio 50%.

Também foi possível observar que o tempo que o átomo de hidrogênio leva para atravessar o material aumenta em função do decréscimo da temperatura, sendo justificado pela segunda lei de Fick.

O cálculo do coeficiente de difusão de hidrogênio no material após laminação a frio 50% foi calculado da mesma forma que para a condição de recozido, sendo assim foi possível obter os valores que são exibidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Coeficiente de difusão a diferentes temperaturas após Laminação a Frio em 50%.

Cálculo do coeficiente de difusão	
Temperatura (°C)	Coeficiente (m ² /s)
350	8,3x10 ⁻¹²
400	9,0x10 ⁻¹²
450	2,2x10 ⁻¹¹
500	4,2x10 ⁻¹¹

A Figura 4.22 transforma em gráfico as Tabelas 4.1 e 4.2, onde é possível observar a evolução do coeficiente de difusão de hidrogênio numa liga de alta entropia (CoCrFeNiMn) em temperaturas distintas.

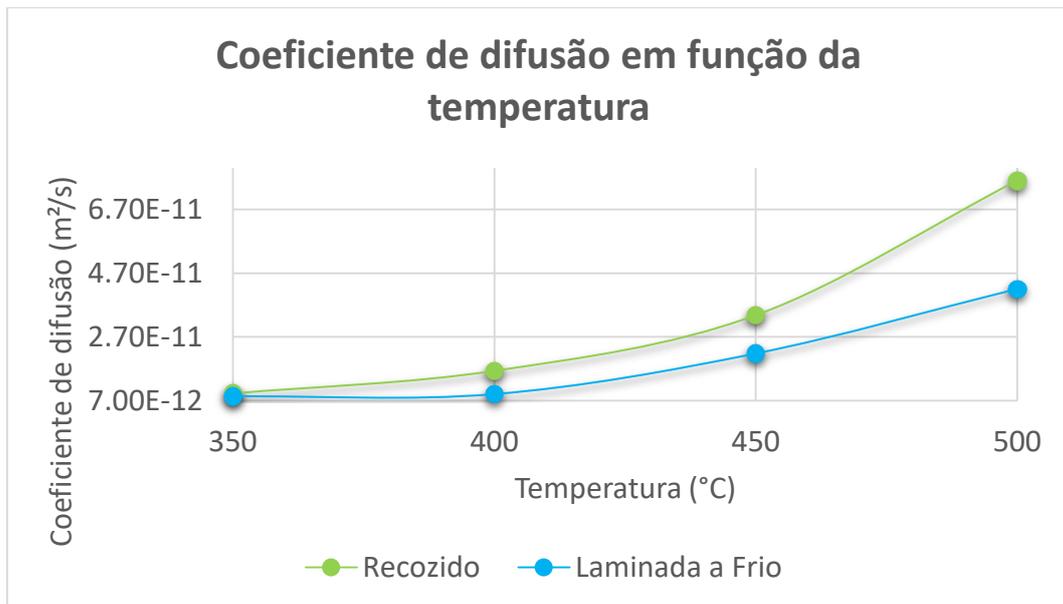


Figura 4.22. Coeficiente de difusão de hidrogênio em função da temperatura para as duas condições.

As curvas apresentam um comportamento de funções exponenciais, o que faz sentido, visto que o coeficiente pode ser calculado como (CALLISTER, 2007):

$$D = D_0 * \exp \frac{-Q_d}{R * T}$$

Tendo conhecimento dos coeficientes de difusão em várias temperaturas e utilizando a equação acima, foi possível equacionar o coeficiente de difusão do material (em m²/s) para diferentes temperaturas, conforme é exibido abaixo.

$$D_{recozido} = 4,9 * 10^{-7} * \exp \frac{-56,3}{R * T} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$$

$$D_{LF\ 50\%} = 3,6 * 10^{-8} * \exp \frac{-43,3}{R * T} \left(\frac{kJ}{mol} \right)$$

O valor da energia de ativação foi de 56,3 kJ/mol e 43,3 kJ/mol para a liga recozida e laminada a frio, respectivamente. A energia de ativação para aços inoxidáveis austeníticos é em média 54 kJ/mol (MARCHI, *et al.*, 2007). Em relação ao coeficiente de difusividade, a média encontrada foi de 6,6x10⁻⁷ m²/s, enquanto que o da liga de alta entropia é de 4,9x10⁻⁷ m²/s e 3,6x10⁻⁸ m²/s para a condição de recozida e laminada a frio 50%, respectivamente (MARCHI, *et al.*, 2007).

A Figura 4.23 exibe um comparativo da difusividade do material nas duas condições, com o eixo y em escala logarítmica.

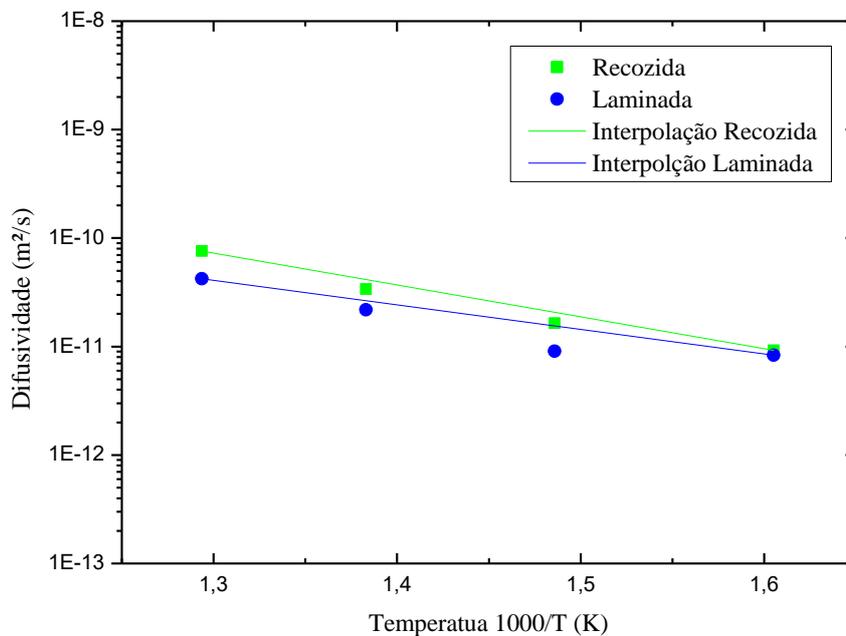


Figura 4.23. Difusividade do material em função da razão 1000/temperatura em Kelvin.

Ao realizar uma comparação com a difusividade de aços inoxidáveis austeníticos (estruturas CFC), é possível observar que a liga CoCrFeNiMn equimolar apresenta uma difusividade um pouco menor que a do aço inoxidável austenítico, como pode ser observado nas Figuras 4.24 e 4.25. Ao traçar uma linha imaginária a partir do ponto $(1000/T) = 1,5$, por exemplo, quando essa linha tocar o gráfico, a difusividade será de aproximadamente $3E^{-11}$ tanto para um aço inoxidável 304, quanto para um 316 (MARCHI, *et al.*, 2007). Quando se faz o mesmo procedimento de traçar essa linha, no mesmo ponto ($(1000/T) = 1,5$), mas para a liga de alta entropia aqui estudada, chegamos a uma difusividade de aproximadamente $9E^{-12}$.

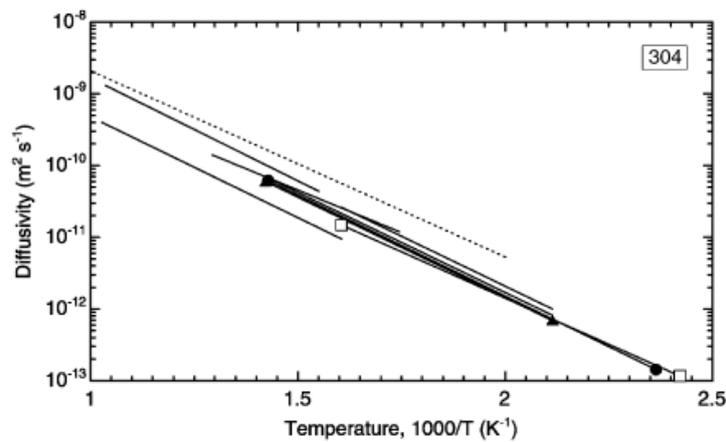


Figura 4.24. Difusividade de ligas de aço inoxidável 304. Fonte: MARCHI (2007).

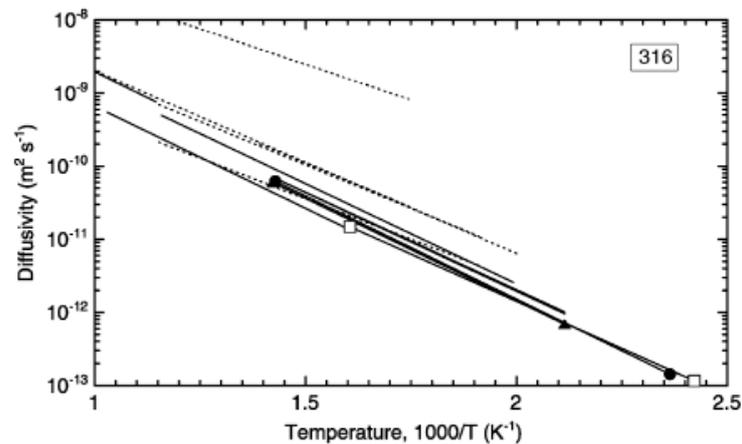


Figura 4.25. Difusividade de ligas de aço inoxidável 316. Fonte: MARCHI (2007).

4.6. Espectroscopia de Dessorção Térmica (TDS)

A Figura 4.26 exibe uma comparação entre os resultados de TDS para o material após recozimento e após laminação a frio (70%). É possível observar através dos gráficos os sinais de hidrogênio do material. Esses sinais são referentes à dessorção de hidrogênio no material. É notório que existe um afastamento entre os picos, ficando estes em 150 °C para o material após recozimento e 210 °C para o material laminado 70% a frio. Isso indica que a temperatura de dessorção do hidrogênio material é maior para o material deformado, ou seja, a quantidade de energia necessária para retirar hidrogênio tem que ser maior para o material trabalhado a frio. Marques, *et al.* realizaram um estudo semelhante, no qual a liga continha os mesmos elementos. No entanto, em proporções diferentes, sendo não-equimolar. Os resultados mostraram que as temperaturas de dessorção eram aproximadamente as mesmas. Isso indica que a equimolaridade altera drasticamente o comportamento do material.

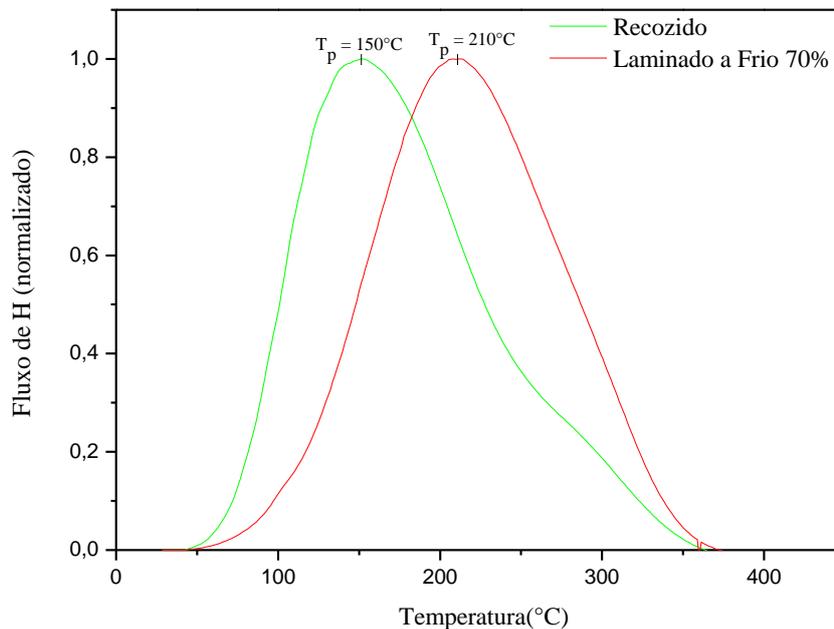


Figura 4.26. Comparativo de TDS entre amostra após recozimento e após laminação a frio 70%.

A Figura 4.27 faz a mesma comparação da figura anterior, alterando apenas o material laminado pelo material submetido a Torção sob Elevada Pressão. O material

nanocristalino apresenta o pico de dessorção em 200 °C, bem próximo ao laminado, indicando que há uma saturação da relação trabalho a frio e dessorção de hidrogênio.

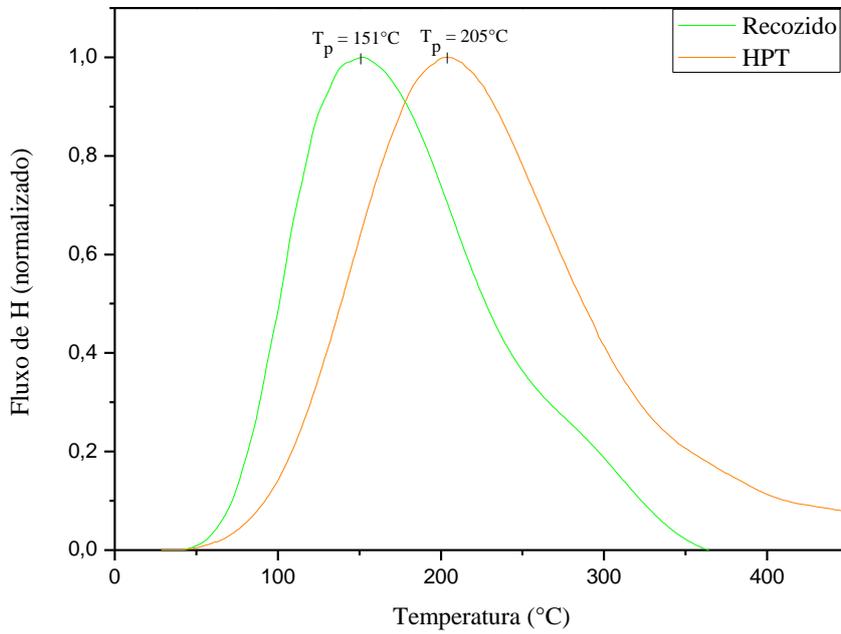


Figura 4.27. Comparativo de TDS entre amostra após recozimento e após Torção sob Elevada Pressão.

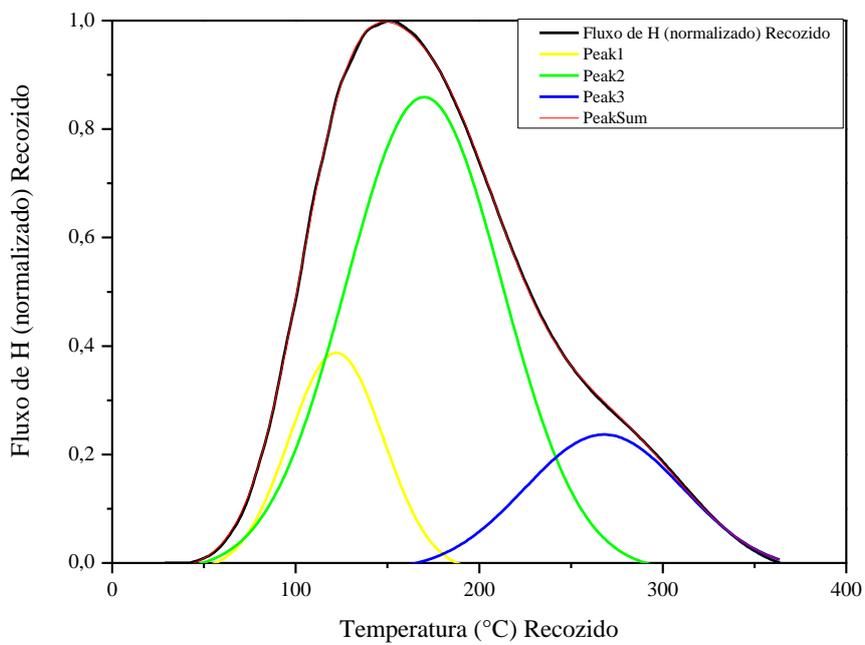


Figura 4.28. Deconvolução da curva de TDS para amostra recozida.

Nas figuras 4.26 e 4.27 é possível observar que nas curvas de TDS para a amostra recozida, existe mais de um pico compondo a curva, por isso foi preciso fazer uma deconvolução da curva, conforme é exibido na figura 4.28. Após a análise, nota-se que o pico único, na verdade, era a união de 3 picos menores, sendo estes, indicadores de diferentes aprisionadores de hidrogênio, podendo ser, discordâncias, contornos de grão e precipitados.

Através de análise de TDS ainda foi possível estimar os coeficientes de difusão de hidrogênio do material nanocristalino, mas para isso, fez-se necessária a realização de ensaios isotérmicos, diferentemente dos ensaios anteriores, onde havia um crescimento da temperatura.

A Figura 4.29 exibe uma curva de dessorção isotérmica e a Figura 4.30 a integração dessa curva, todas para o material nanocristalino.

Para uma análise de TDS isotérmica, a curva não tem um comportamento de uma aproximação gaussiana (Figura 4.28), mas sim uma integração desta, formando uma curva sigmoideal (Figura 4.30), característico de uma permeação. O ponto máximo da curva gaussiana pode ser identificado como o ponto de inflexão da curva sigmoideal.

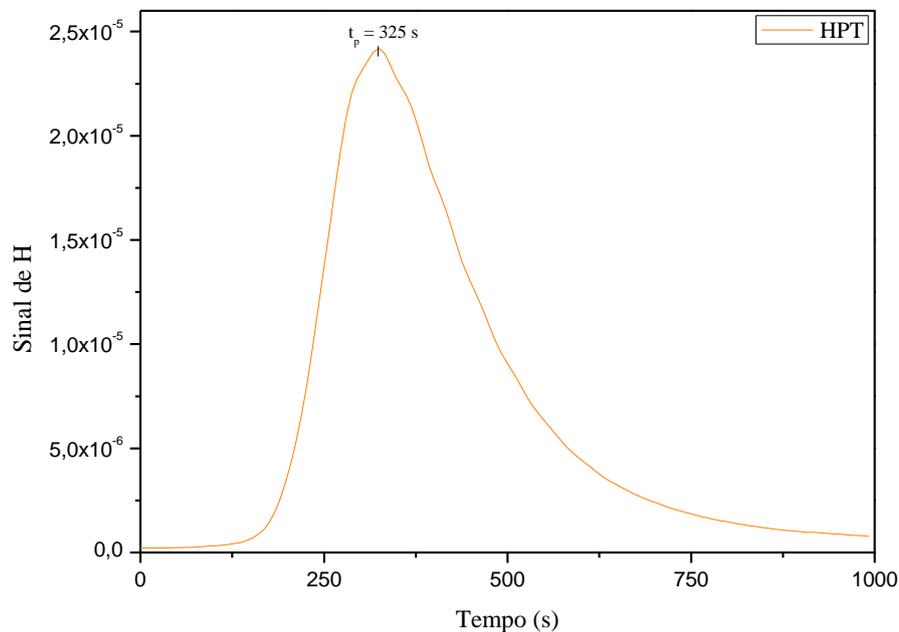


Figura 4.29. Análise de TDS isotérmica a 300 para material após Torção sob Elevada Pressão.

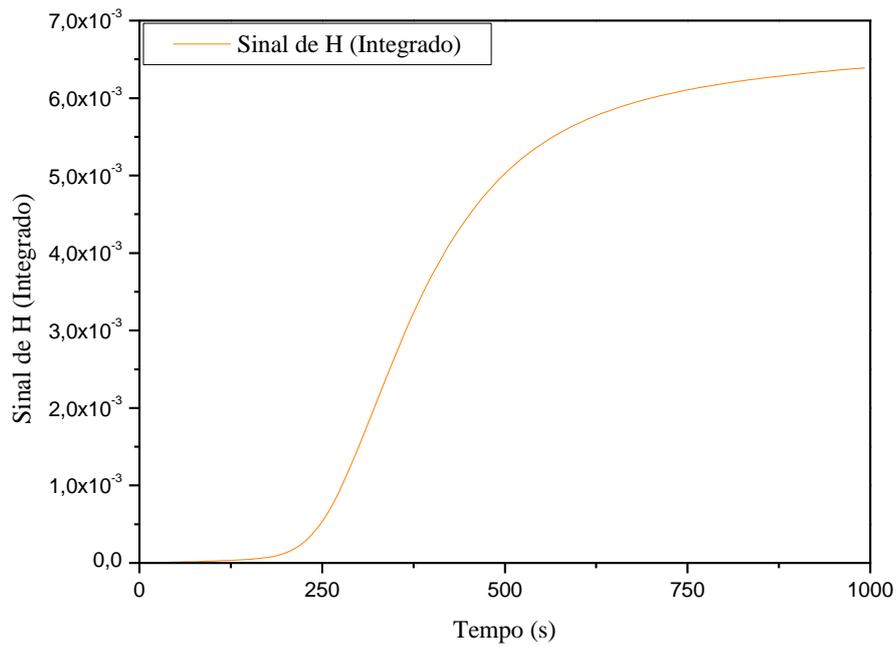


Figura 4.30. Integração da curva da Figura 4.29.

Na figura 4.30, é possível visualizar o comportamento da curva em função do tempo, em que o sinal de hidrogênio começa a aumentar (t_b). Para uma temperatura de 300 °C, t_b é igual a 255 segundos. Utilizando o mesmo cálculo do coeficiente de difusão das condições anteriores, foi obtido o coeficiente para o material nanocristalino, sendo ele $5,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 300°C.

Conclusões

Com base nos resultados apresentados e comparando os mesmos com os obtidos na literatura, foi possível concluir:

1) A reprodução da liga de elevada entropia configuracional produzida no PENt/COPPE foi realizada com sucesso, visto que os resultados de análises microestruturais e de microdureza da liga após o recozimento são semelhantes às encontradas na literatura.

2) Apesar da deformação por laminação a frio, não houve redução do tamanho de grão, apenas o aumento da dureza da liga, diferentemente do processo de Torção sob Elevada Pressão, quando os grãos reduziram de forma severa com o aumento da dureza. Isso se deve principalmente pelo fato de ligas CFC sofrerem recuperação dinâmica, mesmo após elevadas taxas de deformação. Essa recuperação não aconteceu com o material submetido à HPT, pois esta deformação ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, onde discordâncias e lacunas são geradas em grandes quantidades para que possam acomodar a deformação plástica do material em confinamento (caso do HPT);

3) O processo de Torção sob Elevada Pressão induziu à nanocristalinização, com consequente redução do tamanho de grão. No entanto, não foi possível determinar o tamanho do grão resultante.

4) Quando laminado a frio 50%, o coeficiente de difusão de hidrogênio é menor que o da liga após recozimento, o que se deve à geração de elevada densidade de defeitos e os mesmos servirem como aprisionadores de hidrogênio;

6) A difusibilidade do hidrogênio na liga submetida à HPT foi determinada por TDS e o valor encontrado foi de $5,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, a 300°C .

Proposta para trabalhos futuros

Diversos estudos ainda podem ser realizados baseados na proposta inicial deste trabalho, sendo fortemente baseado pelos resultados aqui obtidos, destacando-se:

- Mapeamento do comportamento mecânico do material, utilizando de ensaios de tração, após vários graus de laminação a frio;
- Análise de textura do material após laminação e Torção sob Elevada Pressão;
- Simulação computacional das propriedades mecânicas e microestrutural do material após o processo de Torção sob Elevada Pressão;
- Análise de difusão de hidrogênio a diferentes taxas de temperatura e graus de deformação, bem como uma modelagem matemática mais apurada do mapeamento dos coeficientes de difusão em diferentes condições.

Referências Bibliográficas

CALLISTER, W. D., **Materials Science and engineering: an introduction**, 7 ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CANTOR, B., **Multicomponent and High Entropy Alloys – Review**, Entropy, v. 19, pp. 4749-4768, Ago. 2014.

CASTRO, F. J., Meyer, G., **A novel thermal desorption spectroscopy apparatus**, **Review of Scientific Instruments**, v. 71, pp. 2131-2133, Mai. 2000.

CHANG, H. W., HUANG, P. K., YEH, J. W., DAVIDSON, A., TSAU, C. H., YANG, C.C., **Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings**, Surface Coating Technology, v. 202, pp. 3360-3366, Abr. 2008.

CHANG, Y. J., YEH, A. C., **The evolution of microstructures and high temperature properties of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high entropy alloys**, Journal of Alloys and Compounds, v. 653, pp. 379-385, Dez. 2015.

CHEN, Y. Y., DUVAL, T., HONG, U. T., YEH, J. W., SHIH, H. C, WANG, L. H., OUNG, J. C., **Corrosion properties of a novel bulk $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ glassy alloy in 288 C high-purity water**, Materials Letter, v.61, pp. 2692-2696, Mai. 2007.

CRAIDY, P., BRIOTTET, L., SANTOS, D., **Hydrogen-Microstructure-Mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, pp. 17084-17090, Dec. 2015.

DEPARTAMENTO DE ENERGIA DOS ESTADOS (DOE), **Hydrogen and Fuel Cells Program**, Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/science.html>. Acessado dia 03/12/2015.

DEPARTAMENTO DE ENERGIA DOS ESTADOS (DOE), **Hydrogen and Fuel Cells Program**, Disponível em: <http://www.hydrogen.energy.gov/storage.html>. Acessado dia 03/12/2015.

HIRSCHER, M., **Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

INOUE, A.; KIMURA, H., **Bulk amorphous, nanocrystalline and nanoquasicrystalline aluminium alloys**, Aerospace Materials, IOP, Oxford, 2001.

LAPLANCHE, G., GADAUD, P., HORST, O., OTTO, F., EGGELER, G., George, E. P., **Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy**, Journal of Alloys and Compounds, v. 623, pp. 348-353, Fev. 2015.

LAPLANCHE, G., HORST, O., OTTO, F., EGGELER, G., GEORGE, E. P., **Microstructural evolution of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy after swaging and annealing**. Journal of Alloys and Compounds, v. 647, pp. 548-557, Out. 2015.

LEE, D-H., SEOK, M-Y., YAKAI, Z., CHOI, I-C., HE, J., LU, Z., SUH, J-Y., RAMAMURTY, U., KAWASAKI, M., LANGDON, T. C., JANG, J., **Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys**, Acta Materialia, v. 109, pp. 314-322, Mai. 2016.

MAA, D., YAO M., PRADEEP, K. G., TASAN, C. C., SPRINGER, H., RAABE, D., **Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys**, Journal of Alloys and Compounds, v. 98, pp. 288-296, Out. 2015.

MANSOORI, G. A. **Principles of Nanotechnology – Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems**, World Scientific Publishing Co. Pte, Ltd, Singapura, 2005.

MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L., **Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, pp. 100-116, Jan. 2007.

MARQUES, S. C., **Síntese e caracterização de ligas de elevada entropia configuracional (HEAs) não equiatômicas**, Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

MURPHY, B.S., YEH, J.W., RANGGANATHAN, S., **High Entropy Alloys**, Elsevier Inc., Odford, 2014.

PETTIFOR, D.G., **Phenomenology and theory in structural prediction**, Journal of Phase Equilibria, v. 17, pp. 384-395, Out. 1996.

PINTOR, T. B., **Desenvolvimento de testes híbridos de permeação de hidrogênio em metais e ligas metálicas**, Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

PIPPAN, R., SCHERIAU, S., HOHENWARTER, A., **Advantages and Limitations of HPT: A Review**, Article in Materials Science Forum, v. 584, pp. 16-21, Jan. 2008.

PIPPAN, R., SCHERIAU, S., HOHENWARTER, A., **Saturation of fragmentation during severe plastic deformation**, Article in Materials Science Forum, v. 40, pp. 319-430, Set. 2010.

POLETTI, M. G., S. BRANZ, G. FIORE, B. A. SZOST, W. A. CRICHTON, L., **Equilibrium high entropy phases in X-NbTaTiZr (X = Al, V, Cr and Sn) multiprincipal component alloys**, Journal of Alloys and Compounds, v. 655, pp. 138-146, Jan. 2016.

SCHUH, B., MENDEZ-MARTIN, F., VÖLKER, B., GEORGE, E. P., CLEMENS, H., PIPAN, H., HOHENWARTER, A., **Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation**, Acta Materialia, v. 96, pp. 258-268, Set. 2015.

SINGH, S., WANDERKA, N., MURTY, B. S., GLATZEL, U., BANHART, J., **Decomposition in multicomponent AlCoCr- CuFeNi high-entropy alloy**. Acta Materialia, 2011.

STEWART, A. S., **Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials**, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 1983.

SURYANARAYANA, C. **The Structure and Properties of Nanocrystalline Materials**, Bulletin of Materials Science, v. 17, pp. 307-346, Ago. 1994.

TAKEUCHI, A., INOUE, A., **Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys**. Materials Transactions, v. 41, pp. 1372-1378, Nov. 2000.

TONG, C. J., TONG, Y. L., CHEN, S. K., YEH, J. W., Shun, T. -T., TSAU, C. -H., LIN, S. -J., CHANG, S. -Y., **Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements**, Metallurgical and Materials Transactions, v. 36, pp. 881-893, Abr. 2005.

TSAI, C. W., CHEN, Y. L., TSAI, M. H., YEH, J. W., SHUN, T. T., CHEN, S. K., **Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi**, Journal of Alloys and Compounds, v. 486, pp. 427-435, Jul. 2009.

TSAI, K.-Y., TSAI, M. H., YEH, J. W., **Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni highentropy alloys**, Acta Materialia, v. 61, pp. 4887-4897, Ago. 2013.

TSAI, M. H., WANG, C. W., TSAI, C. W., SHEN, W. J., YEH, J. W., GAN, J. Y., WU, W. W., **Thermal stability and performance of NbSiTa- TiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization**, Journal of The Electrochemical Society, v. 158, pp. 1161-1165, Out. 2011.

VIDA, A., **Preparation and investigation of high entropy alloys**, Master's Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest, Hungria, 2015.

YEH, J. W., CHEN, S. K., LIN S. J., GAN, J. Y., CHIN, T. S., SHUN, T. T., TSAU, C.H., CHANG, S. Y., **Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes**, Advanced Engineering Materials, v. 6, pp. 299-303, Mai. 2004.

YEH, J.W., **Recent Progress in High Entropy Alloys**, Annales de Chimie Science des Matériaux, v. 31, pp. 633-648, Dez. 2006.

ZHILYAEV, A. P., LANGDON, T. G., **Using high-pressure torsion for metal processing fundamentals and applications**, Progress in Materials Science, v. 53, pp. 893-979, Mar. 2008.