

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Alexandre Roberto Soares

**ESTUDO DO RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE LIGAS DE
ZIRCÔNIO PARA MITIGAÇÃO DO DESGASTE EM VARETAS
COMBUSTÍVEIS**

TAUBATÉ - SP

2022

ALEXANDRE ROBERTO SOARES

**ESTUDO DO RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE LIGAS DE
ZIRCÔNIO PARA MITIGAÇÃO DO DESGASTE EM VARETAS
COMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada para obtenção do Título de Mestre
pelo curso de Mestrado Profissional do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté
Área de Concentração: Energia e Materiais
Orientador: Prof. Dr. Evandro Luís Nohara

TAUBATÉ - SP

2022

**Grupo Especial de Tratamento da Informação – GETI
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBi
Universidade de Taubaté – Unitau**

C352u Soares, Alexandre Roberto

Estudo do recobrimento superficial de ligas de zircônio para mitigação do desgaste em varetas combustíveis / Soares, Alexandre Roberto – 2022
149 f.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Taubaté, Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação, Taubaté – 2021

1.Desgaste. 2. Recobrimento. 3. HAPC.4. Zircaloy-4.5. Zr-Al. I
Universidade de Taubaté. Departamento de Engenharia Mecânica.
Mestrado em Engenharia Mecânica. II. Título.

CDD-XXX.X

ALEXANDRE ROBERTO SOARES

**ESTUDO DO RECOBRIMENTO SUPERFICIAL DE LIGAS DE
ZIRCÔNIO PARA MITIGAÇÃO DO DESGASTE EM VARETAS
COMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre pelo Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté – UNITAU.
Área de Concentração: Energia e Materiais

Data: 04 de Junho de 2022

Resultado: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. EVANDRO LUÍS NOHARA
Departamento de Engenharia Mecânica
Presidente da banca – Orientador

Universidade de Taubaté



Prof. Dr. NILSON RODRIGUES DA SILVA
Membro Externo

Faculdades Dom Bosco



Prof. Dr. JOSÉ RUBENS CAMARGO
Membro interno

Universidade de Taubaté



Dedicatória

Dedico este trabalho à Deus, à sociedade brasileira, à minha família e irmão Evandro Carlos Soares.

Em especial à minha esposa Rosa Maria Pereira das Neves Soares, meus queridos e amados filhos Mariana das Neves Soares e Felipe Miguel das Neves Soares.

Por fim dedico este trabalho à memória da minha mãe e de meu pai, Onice Lopes Soares e Carlos Roberto Soares, onde tudo começou.

Obrigado por acreditarem em mim!

Agradecimentos

À Universidade de Taubaté – UNITAU e ao Prof. Dr. Evandro Nohara.

À Universidade de São Paulo - USP e ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho por transmitir muitos dos conhecimentos ora apontados durante minha passagem pela USP, os valores recebidos na USP vão além do simples sucesso. Obrigado por ajudar-me a entender mais um pouco os materiais avançados aplicados à Engenharia. Recomeçar sempre!

Ao Dr. Nabil Chaia por sua ajuda fundamental no desenvolvimento do estudo e por sua atuação, obrigado pela boa vontade e disponibilidade.

À Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Campus de Guaratinguetá e ao Prof. Dr. Humberto Lopes Rodrigues (em memória) pela ajuda, disponibilidade de equipamentos e atenção no desenvolvimento dos testes de desgaste.

Ao Prof. Dr. Nilson Rodrigues da Silva e à Associação Educacional Dom Bosco – AEDB pela participação e colaboração na fase final deste trabalho.

Aos colegas de turma do mestrado da UNITAU, aos amigos das Indústrias Nucleares do Brasil - INB, aos Mestres, Doutores e Pesquisadores do Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté - UNITAU.

"Daria tudo que sei pela metade do que ignoro"

René Descartes

Resumo

Esse estudo teve como objetivo o recobrimento de ligas de zircônio pelos sistemas Zr-Al e Zr-Ni-Al para formar regiões intermetálicas pelo processo de cementação, *Halide Activated Pack Cementation* – HAPC, almejando níveis satisfatórios de resistência aos desgastes mecânicos, comparando o fenômeno nas ligas de zircônio com e sem o recobrimento. Os sistemas Zr-Al e Zr-Ni-Al foram testados no intervalo de temperaturas de 600°C a 1000°C na fase exploratória. As amostras de substratos de zircaloy-4, com recobrimento de níquel formando novo substrato e sem recobrimento de níquel, foram imersas em uma mistura de pó de alumina, alumínio e os ativadores NH₄Cl, NaF, KCl e NaCl, em seguida processadas via HAPC em fornos com temperaturas de 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C e tempos de 4, 9, 16, 24, 25, 36, 72 e 96 horas. Posteriormente em função dos resultados obtidos, os parâmetros de processamento foram otimizados com a utilização do ativador CrCl₃ e na temperatura de 600°C. Foram estudadas a dureza superficial do recobrimento e a verificação de fragilidade pela identificação de potenciais formações de imperfeições, como poros, trincas ou fraturas visíveis. Experimentos de desgastes mecânicos com as amostras recobertas no sistema Zr-Al foram realizados com percursos de ensaios de até 4000m em um equipamento de tribologia adaptado para as amostras, com tempo de ensaio de até 6h:30min. As medições das massas antes e após os ensaios permitiram obter os coeficientes de desgaste que assumiram valores da ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁴ mm³/m para o sistema Zr-Al. O estudo também permitiu identificações de algumas fases e confirmações dessas fases por técnicas mais apuradas como as técnicas de MEV/EDS e difração de raios-x, consolidando a direção correta do estudo. Os resultados foram considerados satisfatórios e promissores, principalmente porque o desenvolvimento ainda é preliminar na área nuclear brasileira para os sistemas Zr-Al e Zr-Ni-Al no recobrimento de ligas de zircônio.

Palavras-chave: Desgaste, recobrimento, HAPC, Zircaloy-4, Zr-Al

Abstract

This study aimed at the coating of zirconium alloys by Zr-Al and Zr-Ni-Al systems to form intermetallic regions by the cementation process, Halide Activated Pack Cementation – HAPC, aiming at satisfactory levels of resistance to mechanical wear, comparing the phenomenon in zirconium alloys with and without the coating. The Zr-Al and Zr-Ni-Al systems were tested in the temperature range of 600°C to 1000°C in the exploratory phase. Samples of zircaloy-4 substrates, with nickel coating forming a new substrate and without nickel coating, were immersed in a mixture of alumina powder, aluminum, and the activators NH_4Cl , NaF , KCl and NaCl , then processed via HAPC in ovens with temperatures of 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C and times of 4, 9, 16, 24, 25, 36, 72 and 96 hours. Subsequently, depending on the results obtained, the processing parameters were optimized using the CrCl_3 activator at a temperature of 600°C. The surface hardness of the coating and the verification of fragility by identifying potential imperfections formation, such as pores, cracks, or visible fractures, were studied. Mechanical wear experiments with the samples coated in the Zr-Al system were carried out with test paths of up to 4000m in a tribology equipment adapted for the samples, with a test time of up to 6h:30min. The measurements of the masses before and after the tests allowed to obtain the wear coefficients that assumed values in the order of 10^{-5} to 10^{-4} mm^3/m for the Zr-Al system. The study also allowed identification of some phases and confirmations of these phases by more refined techniques such as the SEM/EDS and X-ray diffraction techniques, consolidating the correct direction of the study. The results were considered satisfactory and promising, mainly because the development is still preliminary in the Brazilian nuclear area with the Zr-Al and Zr-Ni-Al systems in the coating of zirconium alloys.

Keywords: Wear, coating, HAPC, Zircaloy-4, Zr-Al

Lista de figuras

Figura 1 – Processos de conversão de energia (VIANA et al., 2012).

Figura 2 – Ciclo do combustível nuclear (BERANGAN, 2010), tradução do autor

Figura 3 – Custo médio comparado de geração de eletricidade (Plano Nacional de Energia 2030, 2007)

Figura 4 - Reator *PWR* (USNRC, 2003)

Figura 5 – Elemento Combustível 16x16: (a) Elemento combustível completo; (b) Componentes do combustível.

Figura 6 – Mecanismos de falhas em reatores nucleares *LWR* nos Estados Unidos

Figura 7 – Número de falhas em combustíveis (BARRET, 2012), tradução do autor

Figura 8 – Falhas por *fretting wear* (KYU-TAE KIM, 2010)

Figura 09 – Localização das falhas devido ao *fretting wear* (IAEA, 2005)

Figura 10 – Detalhes da mola e *dimples* típicos de uma grade (LEE, 2013)

Figura 11 – Marcas causadas pela mola e *dimples* da grade (KIM, 2012)

Figura 12 – Zircaloy 4 recoberto com cromo (IDARRAGA-TRUJILLO et al., 2013)

Figura 13 – a) Tundo de Zircaloy 4 com CrN ensaiado e b) Tundo de Zircaloy 4 com CrN mostrado em escala (VAN NIEUWENHOVE et al., 2016)

Figura 14 – Tundo de M5 recoberto com Cr (SCHWEITZER e BISCHOFF, 2017), tradução adaptada pelo autor

Figura 15 – a) aplicação do processo cold spray, b) retirada da peça recoberta e c) conjunto de tubos de ligas de zircônio recobertos por cold spray (*Westinghouse Electric Company* - Zeses Karoutas, 2017)

Figura 16 – b) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo de recobrimento por deposição física de vapores, (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Figura 17 – c) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo de recobrimento por pulverização à frio (Cold Spraying), (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Figura 18 – b) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo de revestimento de fusão a laser 3D, (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Figura 19 – Morfologia da seção transversal e distribuição de elementos do revestimento Zr-Al-C depositado no substrato de zircônio (WEI et al, 2021) adaptado pelo autor

Figura 20 – Revestimento de Cr sobre a liga de zircônio ZIRLO (FAZI et al, 2021) adaptado pelo autor

Figura 21 – Revestimento de Cr sobre a liga Zircaloy-4 (DINIASI et al, 2021) adaptado pelo autor

Figura 22: Ilustração do mecanismo de HAPC citado por STERN (STERN,1996), adaptado pelo autor

Figura 23 – Diagrama de fases Ni-Al (MIETTINEN, 2005)

Figura 24 – Células unitárias: (a) NiAl (B2, cP2) e (b) Ni₃Al (L12, cP4), onde A é o Al e B é o Ni (MITRA, 2015)

Figura 25 – Diagrama de fases Ni-Zr (WANG et al., 2007)

Figura 26 – Diagrama de fases Al-Zr (OKAMOTO, 2002)

Figura 27 – Estrutura cristalina de algumas fases do sistema Al-Zr.

Figura 28 – Diagrama de fases do ternário Al-Ni-Zr moderno (GHOSH, 1993).

Figura 29 – Diagrama de fases do ternário Al-Ni-Zr (MAKIV et al., 1966)

Figura 30 – Fluxograma das etapas do planejamento do desenvolvimento do recobrimento superficial

Figura 31 – Primeiro modelo de recobrimento das ligas de Zr

Figura 32 – Segundo modelo de recobrimento das ligas de Zr

Figura 33 - Terceiro modelo de recobrimento das ligas de Zr

Figura 34 – Barras de Zircaloy 4 cortadas para produção dos corpos de prova

Figura 35 – Corpo de prova preparado para a cementação

Figura 36 – Esquema do aparato de eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

Figura 37 – Aspecto do níquel depositado sobre a liga de zircônio

Figura 38 – Mistura do alumínio, alumina e haleto para a cementação

Figura 39 – Tubos de quartzo

Figura 40 – Encapsulamento dos materiais para a cementação a), b) e c).

Figura 41 – Durômetro BUEHLER utilizado para os ensaios

Figura 42 – Direções das medições (perpendicular e paralela ao recobrimento)

Figura 43 – Bancada de ensaios de desgaste pin-on-disc.

Figura 44 – a) Display da célula de carga; b) Frequência; c) Umidade.

Figura 45 – a) Dispositivo desenvolvido para o ensaio; b) Um ensaio em andamento.

Figura 46 – a) Pino e disco de Zircaloy; b) Barra e disco de Zircaloy.

Figura 47 – Primeiro aspecto da eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

Figura 48 – Segundo aspecto da eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

Figura 49 – Ponto de aplicação do espectro por espectroscopia de energia dispersiva – EDS na camada de níquel depositada

Figura 50 – Espectro por espectroscopia de energia dispersiva – EDS na camada de níquel depositada

Figura 51 – a) Falha da aluminização utilizando o ativador NH_4Cl e b) Detalhe de a)

Figura 52 – Aluminização satisfatória utilizando o ativador NaCl

Figura 53 – Falha da aluminização utilizando o ativador KCl

Figura 54 – Falha da aluminização utilizando o ativador NaF

Figura 55 – Aluminização com aspecto bom utilizando o ativador NaCl

Figura 56 – Aspecto da aluminização com o ativador NaCl a 900°C

Figura 57 – Microestrutura do recobrimento usando o ativador KCl

Figura 58– Microestrutura do recobrimento usando o ativador NaCl a 700°C

Figura 59 – Microestrutura do recobrimento usando o ativador NaCl a 800°C

Figura 60 – Microestrutura do recobrimento usando o ativador NaCl a 900°C

Figura 61 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 700°C

Figura 62 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 800°C

Figura 63 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 900°C

Figura 64 – Difração de raios x demonstrando a formação da fase ZrAl_3 – 900°C

Figura 65 – Dureza micrométrica das amostras na direção perpendicular ao recobrimento

Figura 66 – Dureza micrométrica das amostras na direção paralela ao recobrimento

Figura 67 – Dureza micrométrica das amostras processadas com KCl e NaCl na direção perpendicular ao recobrimento

Figura 68 – Dureza micrométrica das amostras processadas com KCl e NaCl na direção paralela ao recobrimento

Figura 69 – Dureza micrométrica das amostras processadas com NaCl na direção perpendicular ao recobrimento

Figura 70 – Dureza micrométrica das amostras processadas com NaCl na direção paralela ao recobrimento

Figura 71 – Dureza média em função do tempo de exposição em oxidação (LUSCHER et al., 2013) adaptado pelo autor

Figura 72 – Descolamento do recobrimento e potenciais fases – 800°C (sistema ternário Zr-Ni-Al)

Figura 73 – Descolamento do recobrimento e detalhes – 800°C (sistema ternário Zr-Ni-Al)

Figura 74 – Trincas no recobrimento do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Figura 75 – Fases remanescentes observadas no sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Figura 76 – Detalhe das fases remanescentes do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Figura 77 – Exemplo dos pontos de medição no sistema Zr-Ni-Al – 800°C a), b), c) e d)

Figura 78 – Diagrama dos pontos experimentais das fases do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Figura 79 – Fragmentação do recobrimento e potenciais fases – 900°C

Figura 80 – Fragmentação do recobrimento e detalhes – 900°C

Figura 81 – Trincas no recobrimento do sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Figura 82 – Fases remanescentes observadas no sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Figura 83 – Detalhe das fases remanescentes do sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Figura 84 – Tomada de pontos de medição no sistema Zr-Ni-Al – 900°C a), b), c) e d)

Figura 85 – Diagrama dos pontos experimentais das fases – 900°C

Figura 86 – Difração de raios x aproximação da formação da fase $ZrAl_3$ – 900°C

Figura 87 – Difração de raios x aproximação da formação da fase $AlNi_2Zr$ – 800°C

Figura 88 – Curva de aproximação da formação da fase $AlNi_2Zr$ – 800°C

Figura 89 – Comparativo da curva experimental e de diferentes bases de dados

Figura 90 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 5

Figura 91 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 2

Figura 92 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 3

Figura 93 - Micrografia demarcada com a linha analisada (à esquerda) e análise qualitativa via EDS da amostra 3 (à direita).

Figura 94 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 4

Figura 95 – Amostra 4

Figura 96 – Perda de massa dos corpos de prova

Figura 97 – Perda de massa dos pinos

Figura 98 – Aspectos de desgaste das amostras

Figura 99 – Ensaio de desgaste sendo realizado

Figura 100 – a) Ensaio de desgaste fora da quina; b) Detalhe do disco desgastado

Figura 101 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 1

Figura 102 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 1

Figura 103 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 2

Figura 104 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 2

Figura 105 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 3

Figura 106 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 3

Figura 107 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 5

Figura 108 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 5

Figura 109 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 110 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 111 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 112 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 25 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 113 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Figura 114 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Figura 115 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 116 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 25 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 117 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 96 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 118 – Amostra processada a 700°C (NaCl) - 24 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 119 – Amostra processada a 800°C (NaCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 120 – Amostra processada a 900°C (NaCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Figura 121 – Amostra processada a 600°C ($CrCl_3$) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Figura 122 – Amostra processada a 600°C ($CrCl_3$) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Figura 123 – Amostra processada a 600°C ($CrCl_3$) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Figura 124 – Amostra processada a 600°C ($CrCl_3$) - 36 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Lista de quadros

Quadro 1 – Institutos líderes nas pesquisas de recobrimento de ligas de zircônio (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Quadro 2 – Tipos de revestimento de ligas de zircônio e materiais típicos (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Quadro 3 – Tratamentos superficiais baseado na metalurgia dos materiais (DAVIS, 2001)

Quadro 4 – Tratamentos superficiais baseado na química dos materiais (DAVIS, 2001)

Quadro 5 – Tratamentos superficiais baseado na adição física de materiais (DAVIS, 2001)

Lista de tabelas

Tabela 1 – Fases importantes do sistema Ni-Al

Tabela 2 – Fases importantes do sistema Ni-Zr

Tabela 3 – Fases importantes do sistema Al-Zr

Tabela 4 – Fases importantes do sistema Zr-Ni-Al (GHOSH, 2005)

Tabela 5 – Composição química de algumas ligas de Zircônio comerciais

Tabela 6 – Composição química da solução eletrolítica de Watts

Tabela 7 – Haletos usados no processamento

Tabela 8 – Materiais, parâmetros de processamento, fase do estudo e condição

Tabela 9 – Composição das fases identificadas – 700°C

Tabela 10– Composição das fases identificadas – 800°C

Tabela 11 – Composição das fases identificadas – 900°C

Tabela 12 – Dureza micrométrica Vickers (HV0.1) na direção perpendicular ao recobrimento

Tabela 13 – Dureza micrométrica Vickers (HV0.1) ao longo do recobrimento

Tabela 14 – Composição das fases para o sistema Zr-Ni-Al a 800°C

Tabela 15 – Composição das fases para o sistema Zr-Ni-Al a 900°C

Tabela 16 - Relação de amostras e suas condições de preparo antes e após o processo de HAPC

Tabela 17 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 5

Tabela 18 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 2

Tabela 19 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 3

Tabela 20 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 4

Tabela 21 – Perda de massa das amostras e pino durante ensaios de desgaste

Tabela 22 – Cargas observadas durante os ensaios

Tabela 23 – Perda de massa e volumétrica média das amostras e pinos

Tabela 24 – Perda de massa e volumétrica da amostra 1 e pino 1

Tabela 25 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 4 h

Tabela 26 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 9 h

Tabela 27 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 16 h

Tabela 28 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 25 h

Tabela 29 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 4 h

Tabela 30 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 9 h

Tabela 31 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 16 h

Tabela 32 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 25 h

Tabela 33 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 96 h

Tabela 34 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (NaCl) - 24 h

Tabela 35 – Medições das espessuras da amostra processada a 800°C (NaCl) - 16 h

Tabela 36 – Medições das espessuras da amostra processada a 900°C (NaCl) - 16 h

Tabela 37 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 4 h

Tabela 38 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 9 h

Tabela 39 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 16 h

Tabela 40 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 36 h

Tabela 41 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 600°C (KCl)

Tabela 42 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 700°C (KCl)

Tabela 43 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 700, 800 e 900°C (NaCl)

Tabela 44 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 600°C (CrCl₃)

Lista de abreviações, siglas, conceitos e identificações

16 STD – 16 *Standard*, Elemento combustível 16x16 antigo do projeto de Angra I

Angra I – Usina Nuclear de Angra I

Angra II – Usina Nuclear de Angra II

Areva- Empresa Franco-Alemã de Energia nuclear

BWR – *Boiling Water Reactor*

CRUD - *Chalk River Unidentified Deposits*

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

Debris - Detritos

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

EPRI – Electric Power Research Institute

Gap – Folga ou intervalo entre as varetas combustíveis e as grades

GE – *General Electric*

GRF - *Grid-to-Rod Fretting*

IAEA – *International Atomic Energy Agency*

INB – Indústrias Nucleares do Brasil

KOFA - *Korean Optimized Fuel Assembly*

LWR – *Light Water Reactor*

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

NEA – *Nuclear Energy Agency*

HAPC - *Halide Activated Pack Cementation*

PCI-SCC - *Pellet Cladding Interaction - Stress Corrosion Cracking*

PWR - *Pressurized Water Reactor*

Sumário

Resumo.....	I
Abstract.....	II
Lista de figuras.....	III
Lista de quadros.....	IV
Lista de tabelas.....	V
Lista de abreviações, siglas, conceitos e identificações.....	VI
1. Introdução.....	21
1.1 A energia elétrica de origem nuclear: Brasil e seus condicionantes.....	22
1.2 Problemas de desempenho e falhas em combustíveis nucleares.....	26
2. Objetivos.....	30
2.1 Geral.....	30
2.2 Específicos.....	30
3. Revisão bibliográfica.....	31
3.1 Desgastes por esfregaço: visão dos aspectos mecânicos e de materiais.....	31
3.2 Recobrimento superficial de componentes nucleares, testes e tecnologias.....	35
3.2.1 Avanços na proteção de revestimentos das ligas de zircônio.....	40
3.3 Classificação dos processos de recobrimentos superficiais.....	44
3.4 Proteção contra desgastes mecânicos com recobrimentos superficiais.....	47
3.5 Processos de cementação via <i>Halide Activated Pack Cementation</i>	48
3.5.1 Termodinâmica do recobrimento com <i>Halide Activated Pack Cementation</i>	49
3.6 Materiais Intermetálicos e seus compostos.....	50
3.6.1 Uma visão geral dos sistemas Intermetálicos.....	50
3.6.1.1 O sistema binário Ni-Al.....	51
3.6.1.2 O sistema binário Ni-Zr.....	53
3.6.1.3 O sistema binário Al-Zr.....	54
3.6.1.4 O sistema ternário Zr-Ni-Al.....	56
4 Materiais e Métodos.....	58
4.1 Planejamento para o recobrimento superficial.....	58
4.1.1 Modelos binários Zr-Al e Zr-Ni.....	59
4.1.2 Modelo ternário Zr-Ni-Al.....	60
4.2 Materiais adotados para o recobrimento superficial.....	61
4.2.1 Material do substrato: liga de zircônio comercial.....	61
4.2.2 Material eletrodepositado: níquel.....	62
4.2.3 Material mestre para cementação: Alumínio.....	64
4.2.4 Material inerte para cementação: Alumina.....	64
4.2.5 Haletos testados e utilizados no processamento da cementação.....	64
4.2.6 Mistura dos materiais: alumina, alumínio e haletos.....	65
4.3 Métodos adotados para o recobrimento superficial.....	66
4.3.1 Encapsulamento da mistura dos materiais.....	66
4.4 Parâmetros de processamento e formação de deposição.....	67
4.5 Método de medição da dureza superficial do recobrimento.....	68
4.6 Método para estimar o desgaste das amostras recobertas.....	68
4.7 Métodos para observações das camadas de revestimento.....	71
5. Resultados e discussão.....	72
5.1 Resultados e discussões relacionados ao binário Zr-Ni.....	72
5.2 Resultados e discussões relacionados ao binário Zr-Al.....	74
5.2.1 Experimentos das amostras para o binário Zr-Al.....	74
5.2.2 Microestruturas das amostras do binário Zr-Al.....	78

5.2.3	Investigação das fases formadas para o binário Zr-Al.....	80
5.2.3.1	Difração de raios x das amostras do binário Zr-Al.....	83
5.2.4	Durezas superficiais dos recobrimentos no binário Zr-Al.....	84
5.3	Sistema ternário Zr-Ni-Al.....	90
5.3.1	Difração de raios x das amostras do ternário Zr-Ni-Al.....	101
5.3.2	Aluminetos por HAPC usando CrCl ₃ no ternário Zr-Ni-Al.....	103
5.3.2.1	Caracterização das amostras 1 e 2 a 600°C e 5, 6 e 7 a 800°C.....	104
5.3.2.2	Caracterização das amostras 3 e 4 processadas a 700 °C.....	107
5.4	Desgaste das amostras recobertas.....	110
5.5	Resultados e discussões sobre as espessuras das camadas recobertas utilizando os ativadores KCl, NaCl e CrCl ₃ no processamento via HAPC.....	119
6.	Conclusões.....	139
	Sugestão de trabalho futuro.....	141
	Referências bibliográficas.....	142

1. Introdução

A energia é um ente físico conceitualmente abstrato, porém é sabido que surge e manifesta-se nas fronteiras dos sistemas quando em interação, seja na forma de calor e/ou trabalho, além de mudar de forma de sistema para sistema. Durante essas conversões energéticas, utilizam-se os efeitos decorrentes dos processos em prol do bem comum para a humanidade. Na Figura 1 são descritos alguns exemplos de conversão de energia entre alguns sistemas (VIANA et al., 2012).

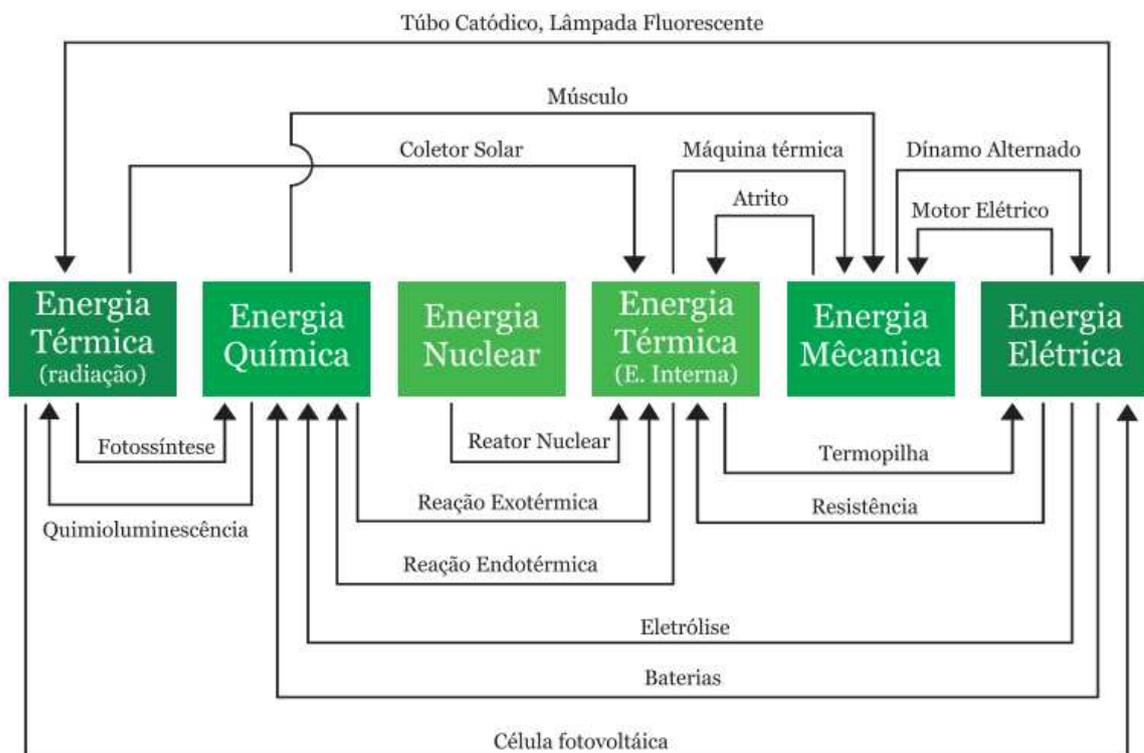


Figura 1 – Processos de conversão de energia (VIANA et al., 2012).

A sobrevivência da humanidade depende diretamente da utilização adequada da energia em suas variadas formas. Os desenvolvimentos econômicos, sociais e tecnológicos são alavancados com o uso eficaz e eficiente dos sistemas energéticos, onde os recursos da energia elétrica destacam-se pela ampla demanda e utilização.

A energia nuclear é uma das fontes para a geração de energia elétrica por meio da operação de um reator nuclear, o qual é instalado em uma Central Térmica Nuclear

ou Termonuclear. São usinas térmicas onde a fonte de calor surge de uma reação nuclear de fissão, normalmente do Urânio-238 (^{238}U) enriquecido com o Urânio-235 (^{235}U). Nesse segmento mostra-se importante o conhecimento sobre o ciclo do combustível nuclear que são etapas de um processo industrial de transformação dos minerais, beneficiamentos, enriquecimento e utilização como combustível nuclear. O ciclo do combustível nuclear é representado na Figura 2.



Figura 2 – Ciclo do combustível nuclear (BERANGAN, 2010), tradução do autor

1.1 A energia elétrica de origem nuclear: Brasil e seus condicionantes

A indústria nuclear continua sendo uma indústria estratégica no âmbito das políticas energéticas brasileiras segundo a Empresa de Pesquisa Energética – EPE, com capacidade competitiva em termos de custos médios comparados frente outras fontes de energia, tal como gás natural, carvão, energia eólica e a própria energia hidrelétrica para parques com potenciais de 60.000MW ou superiores, conforme mostrado na Figura 3 (EPE - PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030, 2007), além disso, é uma indústria que apresenta um fornecimento contínuo de combustíveis para as usinas em operação no país.

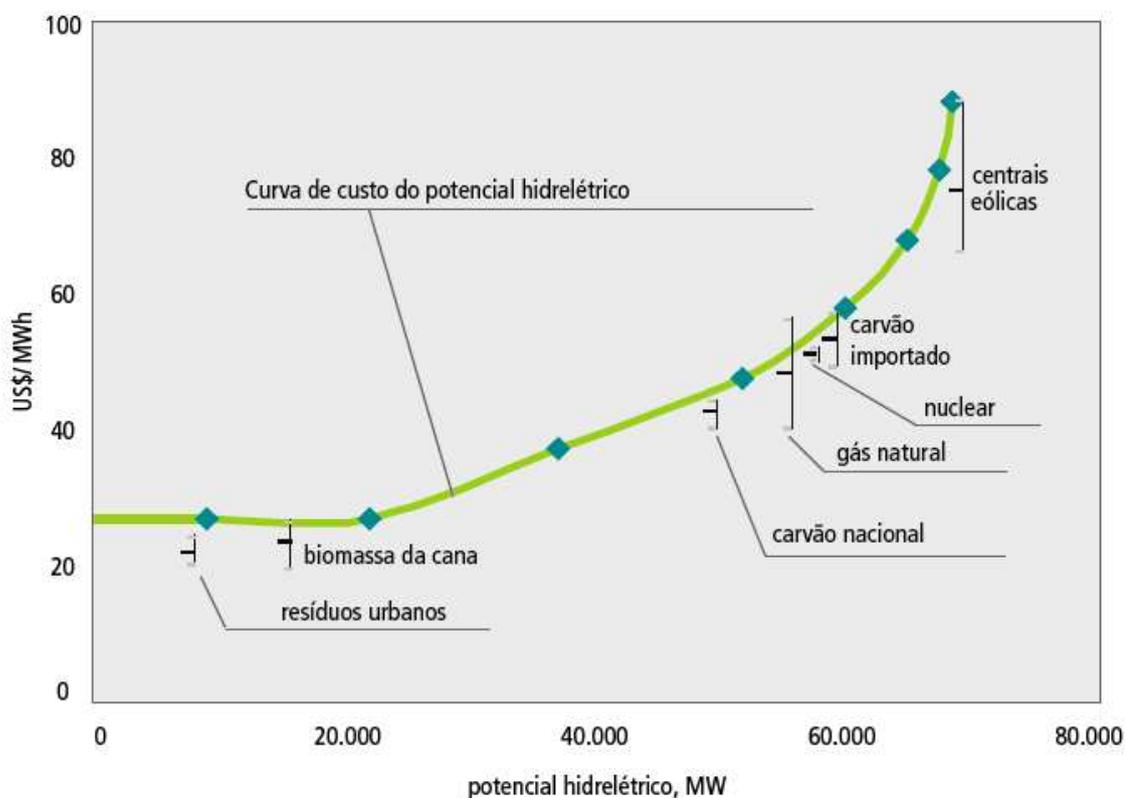


Figura 3 – Custo médio comparado de geração de eletricidade (Plano Nacional de Energia 2030, 2007)

No mundo estão em operação em torno de 436 reatores de potência (IAEA, 2015). No Brasil estão em operação apenas dois reatores de potência, Usina Nuclear de Angra I e de Angra II, o primeiro com potência elétrica de 640 MW sendo um projeto de origem norte americana, da empresa *Westinghouse Electrical Company* e o segundo com 1350 MW, sendo um projeto de origem alemã, da empresa *Siemens-Framatome* atualmente *Areva*.

Independente da tecnologia do reator aplicada, os combustíveis nucleares são produzidos pelas Indústrias Nucleares do Brasil – INB, empresa pública do Governo Federal detentora do monopólio do ciclo do combustível nuclear no Brasil. Os reatores nucleares de potência utilizados no Brasil apresentam no geral o arranjo mecânico-estrutural típicos dos reatores PWR – *Pressurized Water Reactor*, apresentado na Figura 4 (USNRC, 2003).

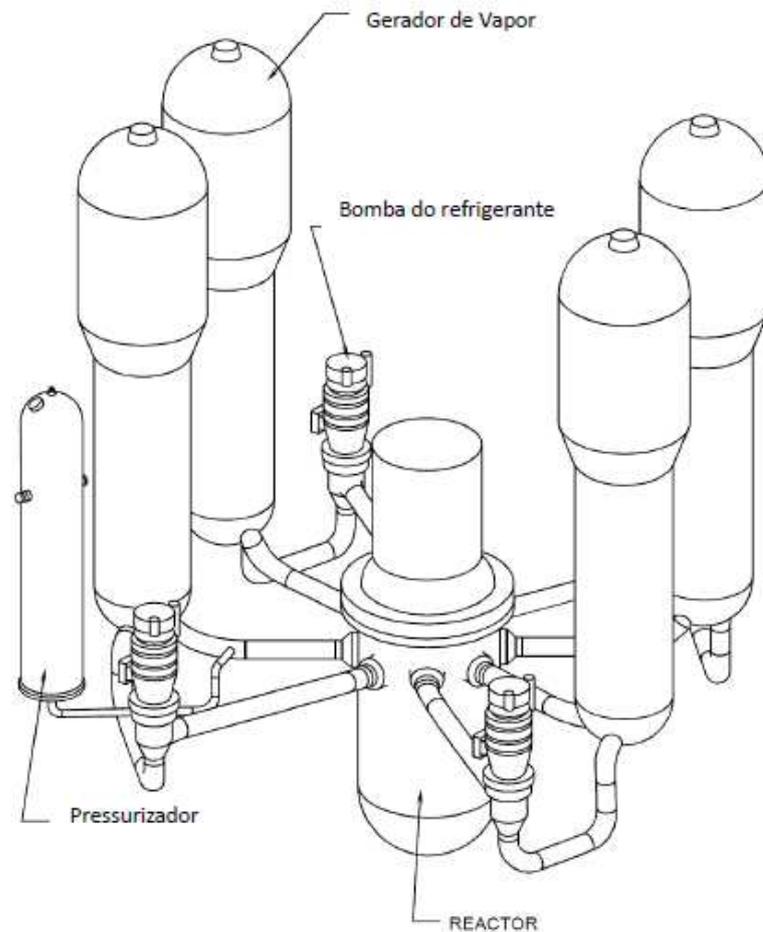
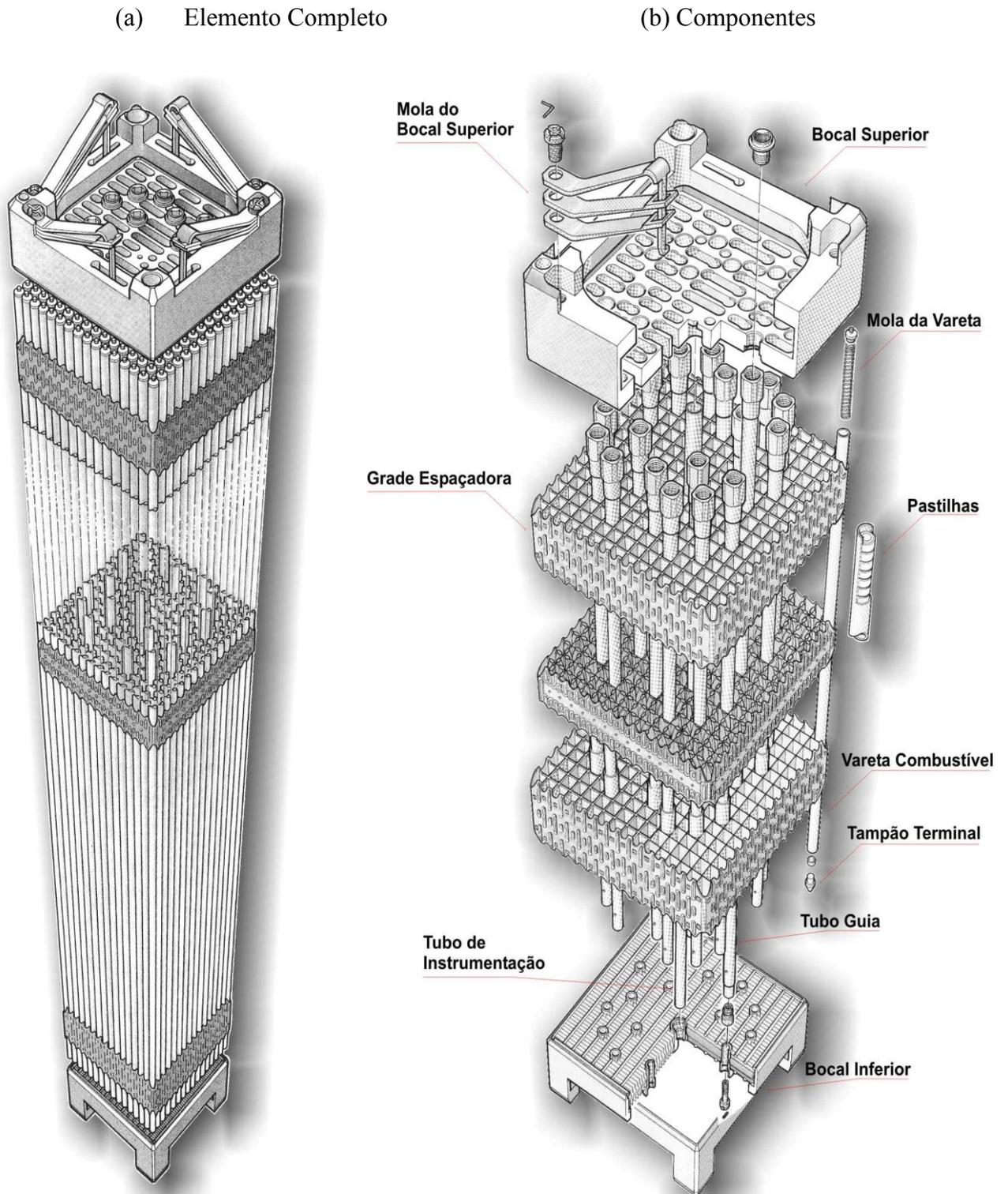


Figura 4 - Reator *PWR* (USNRC, 2003)

Na área nuclear brasileira, outro ponto importante que corrobora para o incentivo ao seu desenvolvimento são as grandes reservas de Urânio, material base para a fabricação dos elementos combustíveis, onde o Brasil detém uma reserva estimada (um cenário otimista) de mais de 300 milhões de toneladas de Urânio. Isso permite uma correlação de 28 Kg U_3O_8 /GWh, gerando uma potência total de 36400 MW, sendo 33000 MW para potenciais 33 novas usinas, ou seja, em termos de recursos disponíveis, o Brasil encontra-se em situação favorável a uma ampliação de sua área nuclear (EPE - MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL 2030, 2007).

Os combustíveis nucleares utilizados no Brasil são chamados de elementos combustíveis 16x16 dos reatores PWR. Na Figura 5 é apresentado o elemento combustível antigo 16 STD, ou seja, 16 *Standard* - elemento combustível antigo do projeto de Angra 1.



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil SA – INB adaptado pelo Autor

Figura 5 – Elemento Combustível 16x16: (a) Elemento combustível completo; (b) Componentes do combustível.

1.2 Problemas de desempenho e falhas em combustíveis nucleares

O Instituto de Pesquisas em Potência Elétrica dos Estados Unidos ou *EPRI – Electric Power Research Institute*, relatou após análises e pesquisas no setor nuclear entre os anos de 1989 e 2010, que os maiores problemas de desempenho e falhas em reatores de potência nucleares do tipo PWR e BWR são oriundos da fabricação dos elementos combustíveis, de depósitos de materiais não identificados (CRUD - *Chalk River Unidentified Deposits*) e corrosão associada, da interação entre as pastilhas e as varetas que podem provocar corrosão sobtensão (PCI-SCC - *Pellet Cladding Interaction - Stress Corrosion Cracking*), dos problemas de origem desconhecidas, detritos no reator (debris) e desgastes mecânicos entre as varetas combustíveis e grades (GRF - *Grid-to-Rod Fretting*) (KURT EDSINGER, 2010), relacionados na Figura 6 (BARRET, 2012).

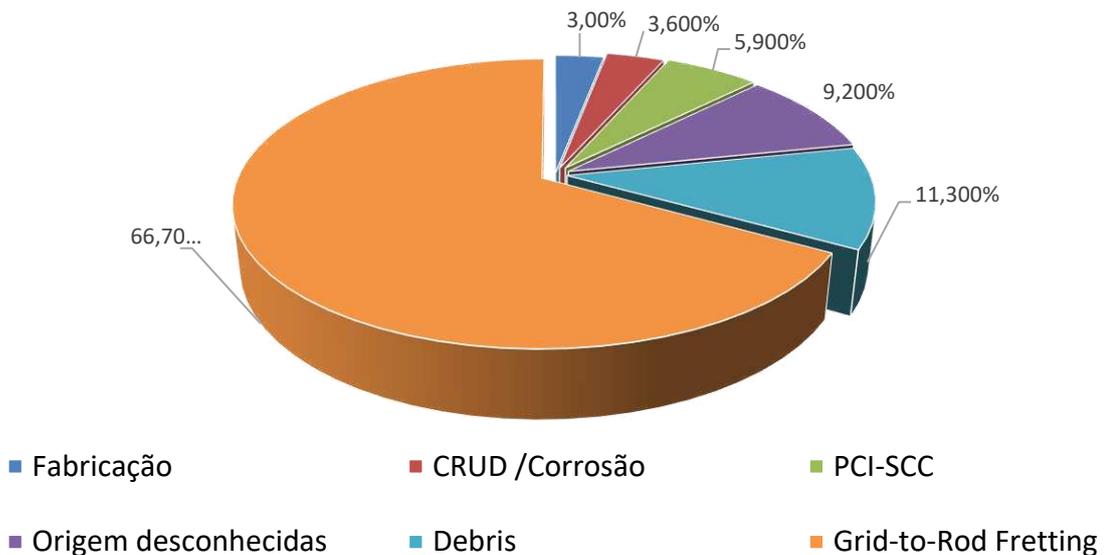


Figura 6 – Mecanismos de falhas em reatores nucleares *LWR* nos Estados Unidos

BARRET também relatou o número de falhas por mais de 20 anos, apresentado na Figura 7 (BARRET, 2012), sendo que nesse gráfico é válido salientar que apesar dos níveis de falhas estarem sensivelmente em queda, as falhas ainda estão presentes mesmo com os aumentos de segurança nos reatores durante a mudança de geração II para III e III+, ou seja, fica evidente que ainda existem riscos associados

a operação de tais reatores. BARRET também deixou claro que o número de problemas nos reatores PWR foram significativamente maiores que os mesmos problemas nos reatores BWR ao longo desses anos, evidenciando uma tendência maior de problemas nos reatores de segunda e terceira geração do tipo PWR, similares aos de Angra I e II.

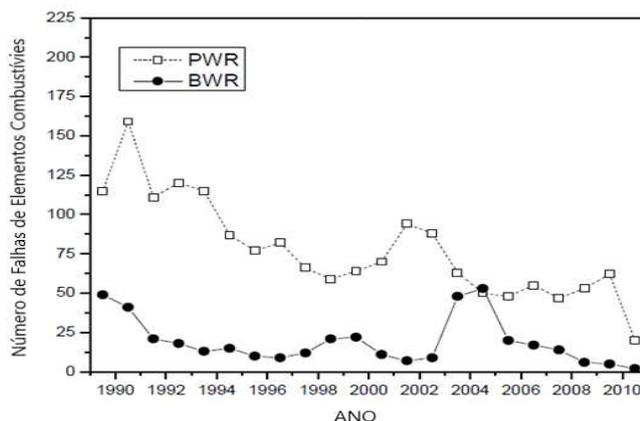


Figura 7 – Número de falhas em combustíveis (BARRET, 2012), tradução do autor

Como observado por BARRET (BARRET, 2012), um dos graves problemas de desempenho dos elementos combustíveis, notadamente o maior, que ocorrem nas operações dos reatores nucleares de potência é com relação ao desgaste excessivo entre os suportes das grades espaçadoras (molas e *dimples* ou covas) e as varetas combustíveis por um processo de *fretting wear* ou desgaste por esfregaço, tal como demonstrado nos estudos para o elemento combustível coreano, 16x16 KOFA – *Korean Optimizad Fuel Assembly* (KYU-TAE KIM, 2010). Na Figura 8 é demonstrado o aspecto destrutivo causado pelo mecanismo de desgaste por *fretting wear*.

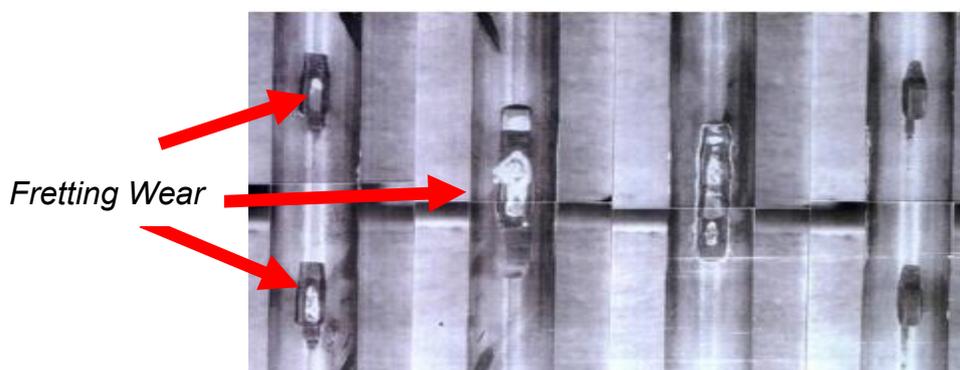


Figura 8 – Falhas por *fretting wear* (KYU-TAE KIM, 2010)

Outro fato conhecido e amplamente divulgado, até mesmo pelos órgãos internacionais reguladores da área nuclear é que os maiores acometimentos de falhas devido ao problema do *fretting wear* estão localizados nas interfaces entre as grades inferiores dos elementos combustíveis e as varetas. Uma boa parte dessas falhas acontece também nas grades intermediárias e algumas outras possuem origem nos detritos ou *debris* do reator (IAEA, 2005) como pode ser observado na Figura 9.

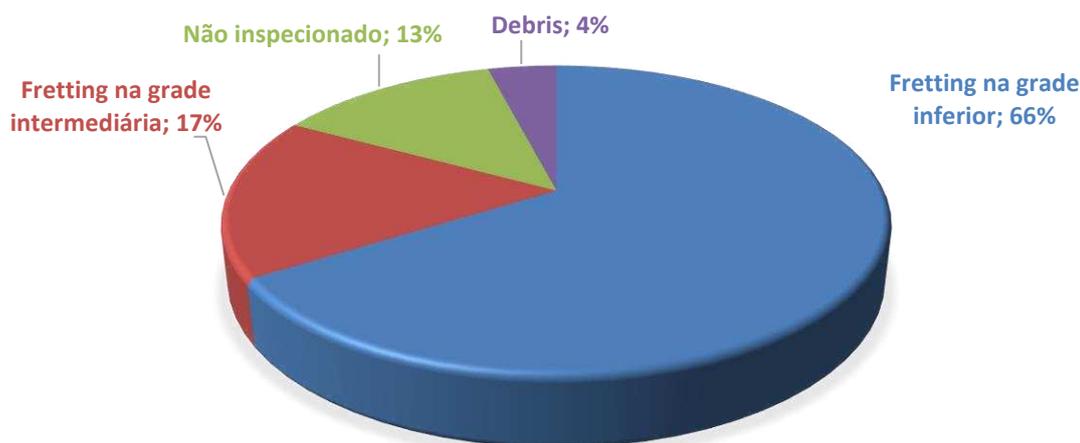


Figura 9 – Localização das falhas devido ao *fretting wear* (IAEA, 2005)

Contudo, existem estudos pontuais que afirmam que os problemas de *fretting wear* podem ocorrer em qualquer elevação axial do elemento combustível, incluindo as grades inferiores e superiores (KIM e SUH, 2012).

Os desenvolvimentos de recobrimentos superficiais para varetas combustíveis são soluções de curto prazo, de 2ª geração, ou seja, visam uma mitigação do *fretting wear* até que surjam outros revestimentos de 3ª geração, tal como materiais cerâmicos (BARRETT, BRAGG-SITTON e GALICK, 2012). Essa perspectiva de mitigar os efeitos do desgaste por esfregaço ou *fretting wear* com recobrimentos mostra-se muito positiva, apesar de algumas discordâncias quanto a recobrimentos duros (KIM, LEE e LEE, 2008).

É importante salientar e registrar como um adendo particular ao assunto e pela importância do tema, que a Usina Nuclear de Angra 1 teve registros operacionais de falhas por *fretting wear* na década de 90. Maiores detalhes podem ser obtidos no documento da IAEA que descreve tais eventos, contudo, notório é que tais eventos

ocorreram em condições operacionais consideradas conservativas para a época, apesar das questões comerciais envolvidas quanto aos elementos combustíveis utilizados (IAEA, 2003).

Sendo assim, decorre uma importância singular ainda mais reforçada para o desenvolvimento proposto na presente dissertação, pois tal desenvolvimento buscará atuar numa perspectiva (ainda científica e não puramente de aplicação tecnológico-industrial) de melhoria para esta condição de segurança operacional e prevenção contra futuras ocorrências de desgastes por esfregaço.

Frente a esse tipo de problema, o desenvolvimento de varetas combustíveis utilizando recobrimentos (camadas protetoras), envolvendo óxidos especiais, materiais intermetálicos e/ou materiais cerâmicos em regiões específicas onde os problemas são mais acentuados mostra-se uma hipótese de atenuação interessante e de suma importância para mitigar os efeitos desse processo de *fretting wear*.

Notadamente essa alternativa pela mitigação do desgaste por esfregaço, *fretting wear*, faz parte de uma tecnologia um tanto quanto recente e não totalmente compreendida e aprovada junto aos órgãos reguladores do setor nuclear, inclusive no Brasil. É uma tecnologia que ainda está em desenvolvimento e testes preliminares pelas grandes empresas do setor nuclear mundial, tal como *Westinghouse* e *Areva* desde o ano de 2014 (BRAGG-SITTON, 2014). Essas mesmas empresas ainda buscam aperfeiçoar e alavancar tais desenvolvimentos nos anos recentes, como nos novos estudos realizados pela *Areva* (SCHWEITZER e BISCHOFF, 2017) e pela própria (*Westinghouse Electric Company - Zeses Karoutas*, 2017).

2. Objetivos

2.1 Geral

O objetivo geral do estudo é desenvolver uma solução para mitigar os potenciais efeitos dos desgastes mecânicos por esfregaço que possam surgir nas ligas de zircônio das varetas combustíveis, o chamado GRFW (*Grid to Rod Fretting Wear*).

2.2 Específicos

Desenvolver materiais especiais para aplicação em recobrimentos superficiais de ligas de zircônio, materiais intermetálicos do sistema binário Zr-Al e do sistema ternário Zr-Ni-Al e suas fases.

Identificar correlações entre os sistemas binário Zr-Al e ternário Zr-Ni-Al em termos de estruturas, propriedades e comportamentos das fases intermetálicas formadas.

Desenvolver processos de cementação (recobrimentos superficiais) pelo método de *Halide Activated Pack Cementation - HAPC*.

Realizar a caracterização microestrutural, identificação de fases, por fim avaliar a resistência ao desgaste nos revestimentos produzidos.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Desgastes por esfregaço: visão dos aspectos mecânicos e de materiais

É útil e necessário investigar as causas de origem mecânica dos desgastes por esfregaço nas varetas combustíveis, entender a visão mecânico-estrutural do problema visando buscar soluções que possam se adequar a situação específica do problema. A princípio, os danos causados por desgastes envolvendo o esfregaço nas varetas combustíveis em reatores *PWR* podem advir de vários mecanismos e eventos, divididos em mecanismos oriundos das condições/fenômenos associados com sua fabricação/materiais, ou condições inadequadas de suporte (KIM, 2010), com maior importância no início de operação do reator e em condições/fenômenos associados ao problema quando em plena operação do reator, além do posicionamento dos combustíveis no reator (KIM, 2009). Antes da operação do reator, as varetas combustíveis são mantidas suportadas firmemente (forças específicas de contato) entre as grades do combustível por meio de molas e “*dimples*” (covas ou ondulações de reforço) destinados para tal (LEE e KIM, 2013), ver detalhe da grade na Figura 10.

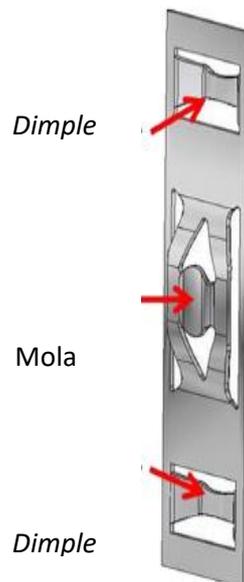


Figura 10 – Detalhes da mola e *dimples* típicos de uma grade (LEE, 2013)

Logo após o início da operação, num pequeno intervalo de tempo da operação, as grades de zircônio, em especial as molas, relaxam parcialmente (relaxação térmica

da estrutura) ocasionando um decréscimo da força de mola e os revestimentos das varetas sofrem fluência, “*creep down*”, em direção às pastilhas (HYUNG-KYU KIM, 1999) e essas por sua vez sofrem inchamento, “*Swelling*”, e densificação formando um *gap* no conjunto, um espaço que se abre entre a superfície externa das varetas e as molas e “*dimples*” (KOVÁCS et al., 2009), tais fenômenos permitem movimentos relativos entre as varetas e as grades (suportes). Esses movimentos relativos tendem a ocasionar inicialmente marcas na superfície das varetas combustíveis e tais marcas tendem a ficar mais acentuadas no decorrer dos ciclos de operação transformando-se em desgastes. Uma vareta simplesmente marcada está mostrada na Figura 11.

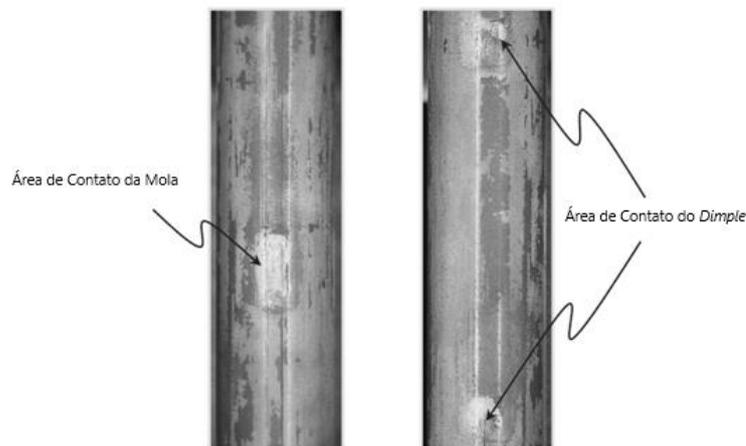


Figura 11 – Marcas causadas pela mola e *dimples* da grade (KIM, 2012)

É de suma importância a observação dos desgastes em relação a espessura mínima para operação com segurança das varetas combustíveis, sendo que o limite de desgaste é tido como crítico para a segurança se atingir 10% da espessura do revestimento. Contudo essas medições são normalmente realizadas somente em exames pós-irradiação (NEA, 2012).

Durante a operação plena do reator as varetas combustíveis e as grades vibram em resposta aos escoamentos do fluido refrigerante do reator e outras excitações externas (KIM e SUH, 2012). Esse movimento vibratório produz os ditos movimentos relativos e impactos entre as varetas combustíveis e os suportes das grades (HYUNG-KYU KIM, 1999). Sob o ponto de vista da excitação das varetas combustíveis e das grades, o escoamento do fluido refrigerante pode causar a excitação das varetas devido ao escoamento axial turbulento e devido a uma vibração em determinados espectros de frequência das tiras das grades com esse escoamento

axial. Essas vibrações relativas entre as varetas e suportes das grades estão normalmente em desarmonia e durante este contato pode ocorrer um desgaste localizado (IAEA, 2005).

Outro tipo de escoamento que pode causar problemas de vibrações são os chamados escoamentos cruzados. Vários fatores podem ocasionar esse escoamento cruzado, tal como arqueamento do elemento, variações do escoamento na entrada e saída do reator e escoamentos cruzados locais induzidos pelos padrões das aletas das grades. Dentre outras fontes potenciais de excitação das varetas e grades devido ao escoamento cruzado tem-se a excitação turbulenta randômica e a instabilidade elástica do fluido na camada limite da região do “*gap*” (IAEA, 2005). O desgaste por esfregaço normalmente é iniciado pela turbulência do escoamento (durante a interação fluido-estrutura) e pode ser ampliado pela presença de vibração em determinados espectros de frequência dos sistemas em contato (IAEA, 2005).

Os danos do desgaste por esfregaço podem ficar mais severos conforme os movimentos relativos entre as partes dos elementos em vibração e o impacto causado por essa vibração entre as superfícies externas das varetas combustíveis e os suportes das grades se amplificam, o que cria tensões locais que podem levar às falhas do material naquela região específica. Vários fatores afetam a taxa com que esse desgaste por esfregaço ocorre, dentre eles, destacam-se a geometria dos suportes das grades (molas e *dimples*) que podem afetar a profundidade dos desgastes para um dado volume do material removido e a taxa com que esse volume é removido, normalmente expressam-se essas relações através de um coeficiente, coeficiente de desgaste. Outra questão que contribui para o desgaste é o movimento da superfície do revestimento abaixo da mola, como o crescimento das varetas através da exposição à irradiação que podem espalhar esse desgaste a uma grande área, ao passo que pouco crescimento das varetas tende a concentrar esse desgaste a uma pequena área (IAEA, 2005).

Adicionalmente, há a questão da centralização das varetas combustíveis, pois as varetas podem não estar centralizadas perfeitamente dentro da célula de suporte, as varetas combustíveis podem estar mais pressionadas em uma mola ou *dimples* com uma determinada pré-carga excessiva ou pode até não estar contactando algum suporte, sendo que essa variação no alinhamento das varetas afeta suas respostas às vibrações, impactos e movimentos relativos, e conseqüentemente o desgaste. As

taxas de crescimento neutrônico (absorção de nêutrons) dos componentes (grades e tubos guias) do elemento combustível afetam a geometria e o comportamento desse durante sua operação no reator e conseqüentemente o alinhamento das varetas nas grades. Por fim, a resposta das varetas às vibrações dos sistemas pode ser afetada por mudanças de propriedades mecânicas, tal como módulo de elasticidade, em função da exposição à radiação durante os ciclos de operação de determinado elemento combustível (IAEA, 2005).

Sob o ponto de vista dos materiais, o processo de desgaste por esfregaço é um processo de destruição das camadas superficiais dos materiais nos elementos cooperantes tendo uma força normal aplicada com um carregamento específico o qual pode causar dano estrutural aos materiais quando existem movimentos relativos tangenciais oscilatórios de determinada amplitude. A complexidade do desgaste por esfregaço resulta de fenômenos físicos e químicos localizados nos pontos de contato das superfícies dos materiais cooperantes. Apesar dos muitos fatores associados que influenciam a natureza e intensidade dos desgastes por esfregaço, destacam-se as cargas, as amplitudes, a duração, a geometria da área de contato, propriedades dos elementos de contato (propriedades adesivas, resistência à corrosão, dureza, resistência mecânica, limite de escoamento, resistência à fadiga), além das condições ambientes (campo de temperatura, lubrificação, refrigeração da zona afetada e presença de partículas) (KULESZA et al., 2012).

É comum alguns autores definirem os desgastes por esfregaço, *fretting wear*, como um tipo de desgaste que ocorre durante deslizamentos nos movimentos mútuos de corpos em contato. São um grupo de fenômenos mecânicos, térmicos, químicos e elétricos que ocorrem no lugar de contato dos corpos que estão em movimento de deslizamentos relativos (movimentos rotacionais ou alternativos), resultantes de vibração, cargas de propulsão etc. Este desgaste ocorre nos lugares onde as conexões são nominalmente imóveis (HEBDA e WACHAL, 1980) e um tipo especial de fricção ocorrendo em determinadas condições de movimento em microescalas (SMITH, 1980).

A literatura distingue três tipos básicos de desgastes sob o ponto de vista dos materiais em contato: o desgaste mecânico por esfregaço; o desgaste por esfregaço e corrosão e o desgaste por esfregaço e fadiga (KULESZA et al., 2012).

Contudo podem-se classificar de forma genérica os desgastes relacionados com mecanismos de adesão, que são dependentes: das forças interatômicas; da área de contato; da macro geometria ou contorno dos corpos; de deformação em ciclos simples, que produz deformação plástica ou remoção de material em um único passo ou ciclo; a deformação em ciclos repetidos, que envolve ciclos de deformação progressivos; fluência; compressão dos conjuntos; processos de fadiga e escoamento mecânico de subsuperfícies; a oxidação, que consiste numa retirada contínua de camadas de óxidos em função do movimento de deslizamento entre superfícies ásperas; os mecanismos térmicos, que estão diretamente relacionados ao atrito e ao calor histerético resultante dos movimentos relativos; os mecanismos em tribofilmes, que estão relacionados à formação de detritos nas superfícies em contato durante o movimento de deslizamento; os mecanismos atômicos e os mecanismos abrasivos que são causados por partículas duras e protuberâncias superficiais (BAYER, 2004).

3.2 Recobrimentos superficiais de componentes nucleares, testes e tecnologias.

Problemas de desempenho relacionados com desgaste e corrosão de componentes nucleares não são novidades na área nuclear, algumas empresas do segmento entendem que são fenômenos indesejáveis que podem ocorrer e por isso, em contrapartida, atuam preventivamente com critérios de projeto e programas de desenvolvimento de tecnologias para a mitigação de seus efeitos envolvendo a operação dos reatores. Empresas da área nuclear tais como a *Westinghouse Electrical Company* (*Westinghouse Electric Company*, 2008) e *Areva NP* (VAN NIEUWENHOVE et al., 2016) possuem equipes e estruturas voltadas para pesquisas específicas relacionadas aos fenômenos e aos recobrimentos superficiais para mitigação do desgaste.

As bases dos projetos nucleares devem prever condições em que os sistemas dos combustíveis não sejam danificados por desgaste por esfregaço das varetas combustíveis (*Westinghouse Electric Company*, 2008). A capacidade a respeito das resistências aos desgastes em varetas combustíveis são medidas/testadas em sistemas fechados de escoamento de fluidos chamados *Loop*, onde simulam-se os fluxos dos reatores nucleares.

O revestimento superficial também é conhecido e utilizado há algumas décadas, pois o processo de adição de um revestimento de óxido à extremidade inferior das varetas combustíveis foi desenvolvido no início da década de 1990 como um recurso para resistir a detritos dos reatores. Este revestimento de óxido fornece uma superfície mais dura, pois quando os detritos se atritam contra a superfície (*Westinghouse Electric Company, 2008*), há proteção da extremidade das varetas combustíveis na região da grade inferior dos elementos combustíveis durante a operação do reator nuclear. Nesse tipo de revestimento o óxido utilizado é o próprio ZrO_2 obtido num processo de oxidação controlada e somente aplicado na extremidade dos tubos de revestimento que serão utilizados para a produção das varetas combustíveis.

Após esses desenvolvimentos iniciais e com a preocupação a respeito dos fenômenos ao longo das recargas nucleares, novas tecnologias necessitavam ser desenvolvidas e aprimoradas, e a atenção voltava-se inclusive para os revestimentos dos combustíveis que potencialmente poderiam suportar eventos postulados, falhas dos sistemas previamente idealizados, tal como o LOCA – *Loss of Coolant Accident* (acidente de perda de resfriamento), onde um aumento de temperatura acima $800\text{ }^\circ\text{C}$ resulta em uma oxidação rápida de alta temperatura das ligas de zircônio, num ambiente de vapor, resultando em uma fragilização significativa (risco de ruptura) e uma grande liberação de hidrogênio (risco de explosão). Assim reduzir a suscetibilidade do revestimento a oxidação de alta temperatura pode limitar e até eliminar esses riscos. As tecnologias de revestimentos superficiais mostravam-se promissoras, tal como a utilização do processo PVD - *Physical Vapor Deposition* ou deposição física de vapor com recobrimentos de cromo. Na Figura 12 é possível observar uma seção do tubo de zircônio, Zircaloy 4, recoberto por cromo e após uma oxidação em vapor pelo tempo de 15.000 segundos a 1000°C (IDARRAGA-TRUJILLO et al., 2013).

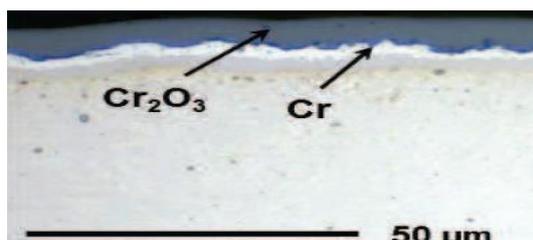


Figura 12 – Zircaloy 4 recoberto com cromo (IDARRAGA-TRUJILLO et al., 2013)

Conforme apontado por VAN NIEUWENHOVE (VAN NIEUWENHOVE et al., 2016) a melhoria dos revestimentos das varetas combustíveis mostra-se necessária devido principalmente as demandas de condições operacionais (ciclos longos, altas queimas, uma mais alta concentração de hidróxido de lítio – LiOH e ambientes mais corrosivos em termos de temperatura e química), necessidade de melhorias nos níveis de segurança (evitar corrosão excessiva e liberação de hidrogênio durante condições de acidente) e por fim reduzir as falhas de operação das varetas combustíveis (evitar falhas dos combustíveis induzidas pelo desgaste por esfregaço e redução da absorção de hidrogênio e consequente fragilização). Segundo os autores existem dois tipos principais de revestimentos que podem atuar na mitigação de tais fenômenos, a chamada aproximação evolucionária, envolvendo a modificação das ligas de zircônio, modificação das superfícies incluindo tratamentos e revestimentos) e a chamada aproximação revolucionária, envolvendo o desenvolvimento de revestimentos de carbeto de silício SiC, de ligas Fe-Cr-Al, híbridos de cerâmica-metais e baseados em ligas de molibdênio – Mo). Nos experimentos de VAN NIEUWENHOVE (VAN NIEUWENHOVE et al., 2016) além do tubo de zircônio, foram investigados os recobrimentos das ligas de zircônio com TiAlN, CrN e AlCrN sob os aspectos de corrosão. O tubo de zircônio com revestimento de CrN foi ensaiado em condições controladas de acidente por LOCA por mais de 150 dias e não oxidou significativamente, conforme mostrado na Figura 13 a) e b).

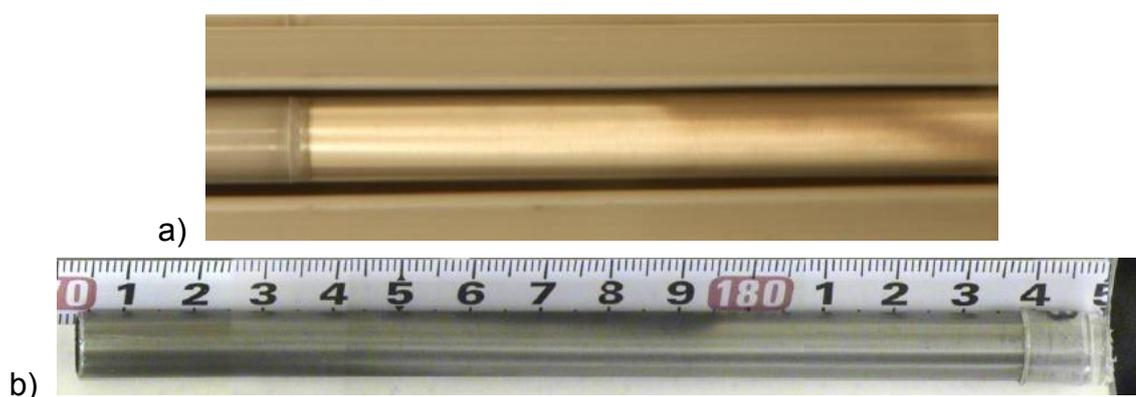


Figura 13 – a) TUDO de Zircaloy 4 com CrN ensaiado e b) TUDO de Zircaloy 4 com CrN mostrado em escala (VAN NIEUWENHOVE et al., 2016)

Outras pesquisas recentes, em termos de recobrimento superficial de tubos para varetas combustíveis, têm sido conduzidas pela empresa Areva NP

(SCHWEITZER e BISCHOFF, 2017), tanto sob os aspectos de revestimentos evolucionários quanto revolucionários, são pesquisas de longo prazo com um horizonte até 2029. As pesquisas, na aproximação evolucionária usaram o revestimento em ligas de Zircônio proprietária denominada M5, com a deposição de cromo. Na Figura 14 está mostrada uma micrografia com o recobrimento do M5 com cromo, onde observa-se uma pequena espessura de recobrimento com espessura entre 5 a 20 μm , numa estrutura com aspecto homogêneo e densa, sem irregularidades aparentes, e também sem interferência ou presença do substrato de zircônio da liga M5 nessa região de recobrimento.

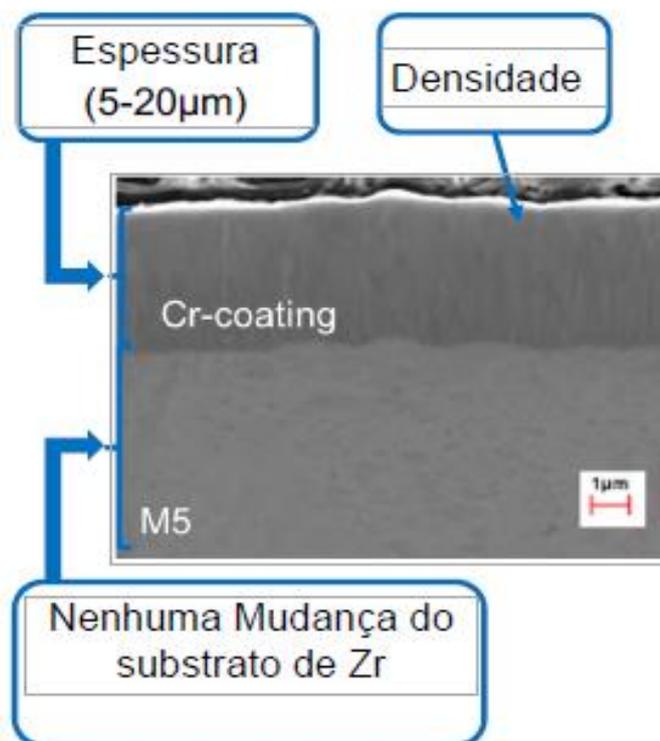


Figura 14 – Tudo de M5 recoberto com Cr (SCHWEITZER e BISCHOFF, 2017), tradução adaptada pelo autor

Os principais requisitos para o recobrimento de revestimento de tubos de varetas combustíveis sejam considerados fortes candidatos a testes, implementações e que tenham resultados efetivos, é necessário primeiramente a redução da oxidação e da captação de hidrogênio no material de base durante a operação normal do reator (faixa de temperatura de 250 a 350 °C); na sequência que apresentem boa resistência ao vapor em altas temperaturas e corrosão durante o evento de LOCA (> 1200 °C); tenham baixa absorção de nêutrons térmicos (<5 barns); que não resultem em

rachaduras ou lascas quando tensionado (sem rachaduras durante a operação normal e sem fragmentação durante transientes); a fabricação seja econômica e em escala industrial; a deposição do CRUD durante a operação seja comparável ao combustível atual sem recobrimentos; seja promovida uma maior resistência ao desgaste (de detritos do reator, das grades nas varetas ou varetas nas grades) e uma possível melhoria no chamado fluxo de calor crítico (*Westinghouse Electric Company - Zeses Karoutas, 2017*). Em pesquisas recentes da empresa *Westinghouse* sobre o recobrimento em revestimentos de ligas de zircônio estão sendo investigadas a aplicação de processos *cold spray* para a deposição de cromo (Cr), ferro cromo alumínio (FeCrAl) e molibdênio (Mo). Na Figura 15 estão mostrados a a) aplicação do processo *cold spray*, b) retirada da peça recoberta e c) conjunto de tubos de ligas de zircônio recobertos por *cold spray*.

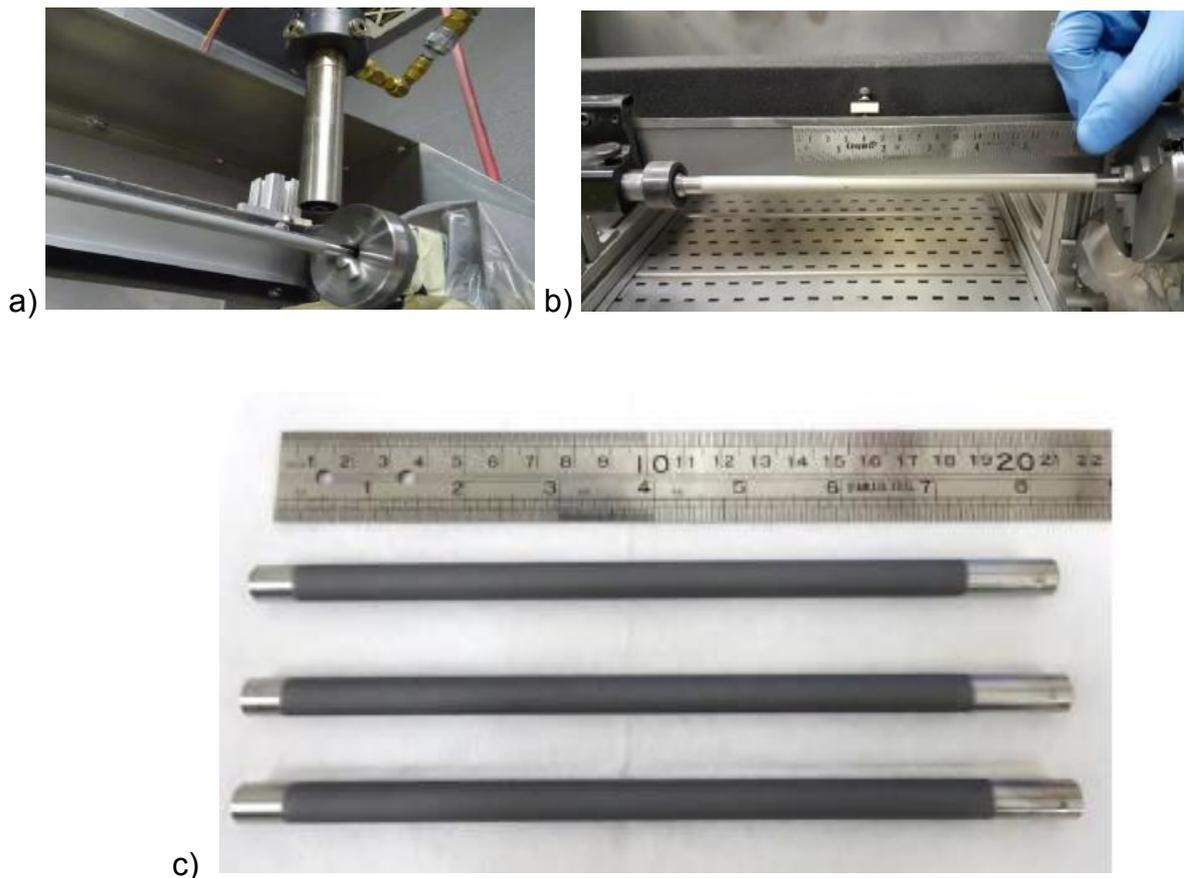


Figura 15 – a) aplicação do processo *cold spray*, b) retirada da peça recoberta e c) conjunto de tubos de ligas de zircônio recobertos por *cold spray* (*Westinghouse Electric Company - Zeses Karoutas, 2017*).

3.2.1 Avanços na proteção de revestimentos das ligas de zircônio

Existem muitas instituições e grupos de pesquisas que se dedicam a descrever e atuar com estudos especializados sobre recobrimentos dos revestimentos de ligas de zircônio, ora visando proteção anticorrosiva ora proteção mecânica. Nos estudos de (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) os autores apontam que o atual estado da arte de revestimentos de superfície constituem a estratégia mais promissora para ser aplicada especificamente em aplicações de engenharia em um curto período, apresentam também uma revisão abrangente com os recentes progressos no desenvolvimento de revestimentos superficiais à base de Cr sobre ligas de zircônio, traz uma retrospectiva do status de aplicação do revestimento de liga de zircônio, além do processo de seleção de materiais de revestimento e finalizam com as vantagens e desvantagens dos atuais métodos de preparação convencionais de revestimentos à base de Cr, tal como os processos de deposição física de vapores, os processos de pulverização à frio e processos de revestimento de fusão a laser 3D.

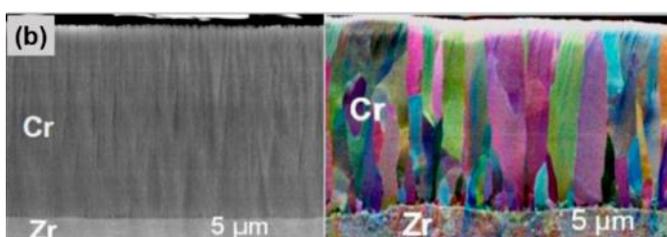


Figura 16 – b) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo de recobrimento por deposição física de vapores, (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

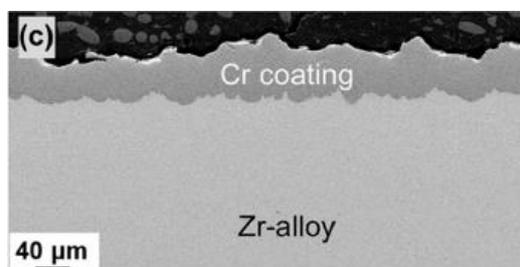


Figura 17 – c) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo de recobrimento por pulverização à frio (Cold Spraying), (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

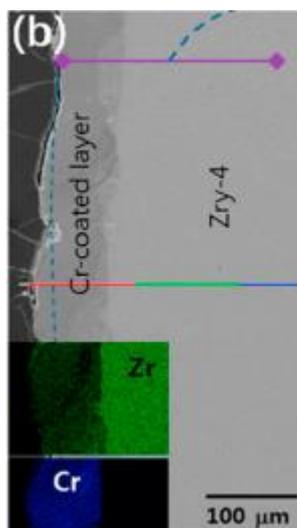


Figura 18 – b) Uma seção transversal de uma liga de zircônio recoberta com cromo através do processo *de revestimento de fusão a laser 3D*, (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Destaca-se nos estudos, Quadro 1, as seguintes instituições:

Quadro 1 – Institutos líderes nas pesquisas de revestimento de ligas de zircônio (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Instituto Líder	Direções das Pesquisas
Oak Ridge National Laboratory - ORNL	Ligas de zircônio recobertas com FeCrAl, SiC _f /SiC, Fases MAX
Los Alamos National Laboratory - LANL	Ligas de Mo, FeCrAl
Westinghouse Electric Corporation - WHE	Ligas de zircônio recobertas com SiC _f /SiC
General Electric Company - GE	Liga FeCrAl
Electric Power Research Institute - EPRI	Liga de Mo
Areva SA - Areva	Ligas de zircônio recobertas
French Alternative Energies and Atomic Energy Commission - CEA	Ligas de Zircônio recobertas com SiC _f /SiC
Korea Atomic Energy Research Institute - KAERI	Ligas de Zircônio recobertas com SiC _f /SiC
Japan Atomic Energy Agency - JAEA	FeCrAl, SiC _f /SiC
Nuclear Power Onstitute of China - NPIC	Ligas de zircônio recobertas com FeCrAl, SiC _f /SiC

O estudo ainda acrescenta que são usuais 5 tipos de revestimentos adotados, com alguns materiais típicos descritos no Quadro 2.

Quadro 2 – Tipos de revestimento de ligas de zircônio e materiais típicos (CHEN, WANG e ZHANG, 2020) adaptado pelo autor

Tipo	Materiais de revestimento resistentes a altas temperaturas
Metais	Cr, CrAl, AlTiCr, FeCrAl, 310 SS e ligas de alta entropia
Carbetos	Carbetos das Fases MAX (Cr_2AlC , Zr_2AlC , Ti_2AlC e Ti_3SiC), Cr_xC_y e SiC
Nitretos	CrN, AlCrN, TiAlN, TiAlCrN e TiAlSiN
Silicetos	ZrSi_2
Multicamadas	Cr-Zr/Cr/CrN, CrN/Cr, Cr/CrAl, Cr/FeCrAl, Mo/FeCrAl e TiN/TiAlN

Existem aplicações de revestimento de ligas de zircônio até mesmo para naves espaciais, tal como nos estudos de (WEI et al, 2021) que buscou a preparação de materiais cerâmicos Zr-Al-C compostas pela fase MAX que possuem excelentes propriedades herdadas de metais e cerâmicas, tornando-os úteis como materiais de naves espaciais para proteção contra oxigênio atômico, tais materiais combinam algumas propriedades dos metais, como usinabilidade, baixa dureza e tolerância a danos, com os da cerâmica, como módulos de alta elasticidade, resistência a altas temperaturas, oxidação e resistência à corrosão. No estudo foram encontrados resultados com a deposição bem-sucedida para os revestimentos de Zr-Al-C consistindo-se de $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_4$, $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ e ZrAl_3 na superfície da liga de zircônio, adicionando uma camada intermediária usando rota de pulverização de magnetron.

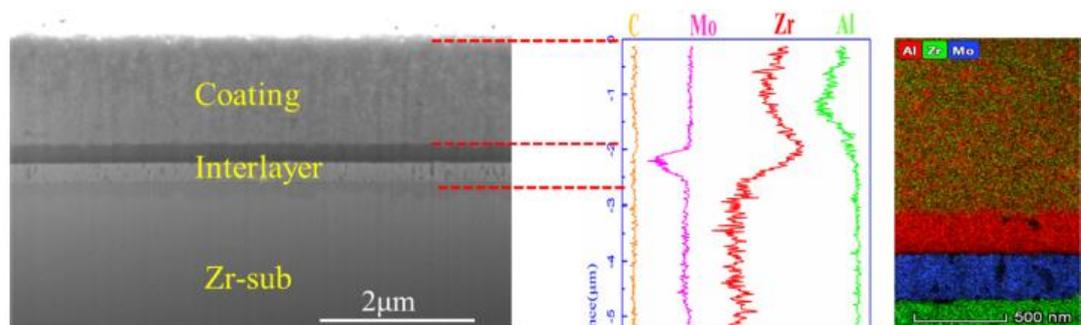


Figura 19 – Morfologia da seção transversal e distribuição de elementos do revestimento Zr-Al-C depositado no substrato de zircônio (WEI et al, 2021) adaptado pelo autor

Nos estudos de (FAZI et al, 2021) foi investigado o material de revestimento de ligas de zircônio ZIRLO™ otimizado revestido com Cr, onde os revestimentos de Cr foram realizados com o processo de deposição por pulverização à frio (cold-spray). Nos estudos verificou-se que a superfície anterior do substrato de Zr tinha uma microestrutura nanocristalina altamente deformada, cuja formação foi atribuída à recristalização dinâmica que ocorre durante a deposição do revestimento. Essa mudança microestrutural, avaliada com difração de elétrons retroespalhados e perfil de nanodureza, parecia estar confinada a uma profundidade de alguns microns, uma região de ligação misturada de 10 a 20 nm de espessura foi observada na interface entre o revestimento e o substrato, o estudo ainda revelou uma estrutura compacta hexagonal distorcida. Na Figura 20 pode-se observar as regiões de deposição de Cr sobre a liga de zircônio Zirlo.

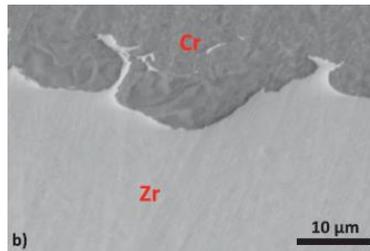


Figura 20 – Revestimento de Cr sobre a liga de zircônio ZIRLO (FAZI et al, 2021) adaptado pelo autor

Nos estudos de (DINIASI et al, 2021) obteve-se o revestimento de Cr através do procedimento de arco de vácuo termiônico no revestimento de Zircaloy-4. A espessura do revestimento de Cr determinada a partir de imagens microscopia eletrônica é de cerca de 500 nm de camadas. Na Figura 21 pode-se observar as regiões de deposição de Cr sobre a liga de zircônio Zircaloy-4.

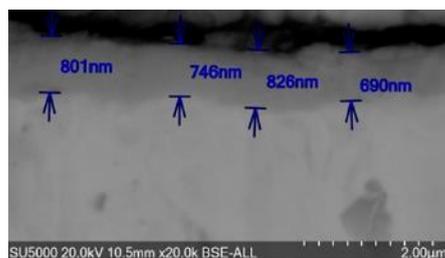


Figura 21 – Revestimento de Cr sobre a liga Zircaloy-4 (DINIASI et al, 2021) adaptado pelo autor

3.3 Classificação dos processos de recobrimentos superficiais

De uma maneira geral a engenharia de superfícies preocupa-se em melhorar as características das superfícies engenheiradas e incluem melhorias de resistência à corrosão através de barreiras ou proteção de sacrifício, melhorias de resistência à oxidação, redução da energia perdida por atrito, melhorias em propriedades mecânicas como resistência à fadiga superficial, melhorias em propriedades de isolamento térmico, melhorias em desgaste e outras (DAVIS, 2001).

Existem basicamente três grandes maneiras de modificação das superfícies dos materiais visando às aplicações de engenharia, essas modificações são advindas de mudanças da superfície metalúrgica dos materiais, da superfície química dos materiais e da adição de materiais superficiais ou recobrimentos. As mudanças da superfície metalúrgica dos materiais dizem respeito às transformações da própria estrutura do material substrato superficial, há também as mudanças da superfície química dos materiais que dizem respeito às mudanças da estrutura do material substrato superficial com melhorias das interações / ligações químicas, melhorias nas propriedades de adesão, lubricidade, anti-ranhuras e muitas outras através de uma deposição química de materiais.

Por fim há as mudanças da superfície através da adição de outros materiais superficiais ou recobrimentos, e dizem respeito às mudanças da estrutura do material substrato superficial com um depósito localizado (adição física) de materiais, e de uma maneira geral busca melhorias nas mesmas propriedades evidenciadas pelos tratamentos metalúrgicos e químicos, conforme descrito nos Quadros 3, 4 e 5 (DAVIS, 2001).

Quadro 3 – Tratamentos superficiais baseado na metalurgia dos materiais (DAVIS, 2001)

Tratamento superficial	Propriedades primárias beneficiadas
Endurecimento Superficial localizado (por exemplo, chama, indução, Laser e feixe de elétrons)	Resistência ao desgaste melhorada através do desenvolvimento de uma superfície dura e martensítica
Fusão a Laser	Resistência ao desgaste melhorada através do refinamento do grão e formação de dispersões e precipitados
Shot <i>Peening</i>	Resistência à fadiga superficial devido às tensões compressivas na superfície contribui para o alívio de tensões superficiais que influenciam o fenômeno de trincas na interação tensão-corrosão

Quadro 4 – Tratamentos superficiais baseado na química dos materiais (DAVIS, 2001)

Tratamento superficial	Propriedades primárias beneficiadas
Revestimentos da conversão química de fosfatos	Usado principalmente em aços para o fim de uma resistência à corrosão melhorada, aumento da adesão chapeamento ou pintura, e de lubrificação (por exemplo, para aumentar a formabilidade de chapas metálicas).
Revestimentos da conversão química de cromatos	Resistência à corrosão reforçada a nu ou pintado, a melhoria da adesão de tinta ou de outros revestimentos orgânicos, e fornece a superfície metálica com um acabamento decorativo.
Revestimentos da conversão química de óxidos negros	Usado para aplicações decorativas, por exemplo, o "bluing" ou azulamento em barris de arma de aço.
Anodização (revestimentos de conversão eletroquímica)	Usado principalmente com o alumínio para maior resistência à corrosão, para melhoria da aparência decorativa, para melhorar a resistência à abrasão, melhoria da aderência da tinta e melhor ligação adesiva (maior resistência de união e durabilidade).
Carbonetação	Usado principalmente para aços para aumentar a resistência ao desgaste, fadiga de flexão e fadiga de rolamentos.
Nitretação	Usado principalmente para os aços para melhorar a resistência ao desgaste, aumentar a resistência à fadiga e resistência à corrosão (com exceção de aços inoxidáveis).
Carbonitretação	Usado principalmente para aços para melhorar a resistência ao desgaste, anti-ranhuras em ligas ferrosas.
Nitrocarbonetação Ferrítica	Usado principalmente para aços para melhorar as propriedades anti-ranhuras em ligas ferrosas
Boretação	Melhorar a resistência ao desgaste, o desgaste oxidativo e fadiga de superfície.
Implantação de Íons	Melhorar a resistência à fricção e ao desgaste para uma variedade de substratos.
Tratamentos com vapor	Usado em peças da metalurgia do pó para aumentar a resistência ao desgaste e resistência à ruptura transversal.
Formação de ligas à Laser	Melhoria da resistência ao desgaste.
Cromagem por difusão (<i>Halide Activated Pack Cementation</i>)	Melhoria da resistência à corrosão a quente.
Aluminização por difusão (<i>Halide Activated Pack Cementation</i>)	Melhoria da resistência à oxidação, melhoria da resistência à corrosão por sulfuretos e resistência à carburação (adição de compostos voláteis de carbono).
Siliconização por difusão (<i>Halide Activated Pack Cementation</i>)	Melhoria da resistência à oxidação.

Quadro 5 – Tratamentos superficiais baseado na adição física de materiais (DAVIS, 2001)

Tratamento superficial	Propriedades primárias beneficiadas
Revestimentos orgânicos (tintas e poliméricos ou elastoméricos revestimentos e forros).	Maior resistência à corrosão, resistência ao desgaste e aparência estética.
Revestimentos cerâmicos (revestimentos de vidro, revestimentos de cimento e esmaltes de porcelana).	Maior resistência à corrosão.
Revestimentos cerâmicos com deslizamento / sinterização	Melhoria da resistência ao desgaste e ao calor.
Galvanização a quente (revestimentos de zinco).	Maior resistência à corrosão através de proteção de sacrifício do substrato de aço.
Aluminização por imersão a quente.	Melhoria da resistência à corrosão e oxidação.
Revestimento terne que é uma imersão a quente em banhos de ligas de chumbo-estanho.	Melhoria da resistência à corrosão do substrato.
Eletrodeposição contínua de placas de estanho.	Melhoria da resistência à corrosão do substrato.
Eletrodeposição contínua de ligas de Zinco-Níquel.	Melhoria da resistência à corrosão do substrato.
Galvanoplastia	Melhorias da resistência à corrosão e desgastes (revestimento de camadas múltiplas de níquel-cromo, de cádmio e de zinco e de revestimentos de sacrifício) e a aparência estética.
Chapeamento eletrolítico	Melhoria da resistência à corrosão (níquel-fósforo) e melhoria da resistência ao desgaste.
Chapeamento mecânico	Maior resistência à corrosão.
Sobreposição de soldas	Melhorias da resistência ao desgaste e resistência à corrosão (aço inoxidável ou sobreposições de níquel-base) e ainda recuperação dimensional.
Aspersão Térmica	Melhorar resistência ao desgaste (cerâmica e cimentos), para a melhoria da resistência à corrosão e resistência à oxidação, proteção térmica como barreira, revestimentos de condutores e recuperação dimensional.
Revestimento (ligação por rolos, ligação explosiva, prensagem a quente isostática).	Maior resistência à corrosão.
Revestimento a Laser	Melhoria da resistência ao desgaste.
Difusão de Carbetos (Banho de sal)	Melhor resistência ao desgaste em ferramentas.
Deposição Química de Vapor (CVD)	Melhorias da resistência ao desgaste, à erosão e corrosão, crescimento epitaxial de semicondutores.
Deposição Física de Vapor (PVD)	Melhorias da resistência ao desgaste, à erosão e corrosão, melhoria de propriedades ópticas e eletrônicas e para aplicações decorativas.

3.4 Proteção contra desgastes mecânicos com recobrimentos superficiais

Sob o ponto de vista do desgaste mecânico existem basicamente quatro tipos principais de tribosistemas ou sistemas de desgastes e seis etapas de controle desses desgastes (DAVIS, 2001). Os quatro tribosistemas básicos são:

- 1) Materiais macios (superfícies) que deslizam sobre outros materiais macios.
- 2) Materiais duros e/ou afiados (superfícies) que deslizam em materiais mais macios.
- 3) Fadiga de superfícies por repetições (ciclos), geralmente por compressão.
- 4) Fluidos com ou sem sólidos em suspensão em movimento em relação a uma superfície sólida, por exemplo, detritos ou *debris*.

Os desgastes que ocorrem especificamente nestes tribosistemas podem ser atenuados por revestimentos projetados para combater tais fenômenos, por exemplo, por modificações na metalurgia do substrato ou por modificações na química do substrato. Para isso, as seis técnicas tradicionais aplicadas aos materiais (superfícies ou substratos) para lidar com esses desgastes são (DAVIS, 2001):

- 1) Separação de superfícies com uma película lubrificante.
- 2) Adicionar uma superfície dura de desgaste por meio do uso de revestimento duro, ou tratamentos térmicos de difusão, ou uma cromagem dura, ou outras técnicas desenvolvidas mais recentemente.
- 3) Técnicas de deposição de vapor ou processos de alta energia.
- 4) Adição de superfícies de desgaste resistentes às fraturas.
- 5) Adição de superfícies resistentes à corrosão (corrosão é uma das fontes dos desgastes mecânicos).
- 6) Escolhas casuais de materiais que são resistentes à interação em deslizamentos, ou seja, resistente aos desgastes metal-metal.

Outras opções incluem engenharia de superfícies por meio de outras técnicas de endurecimento superficial, difusão de materiais, endurecimento de superfícies seletivas e algumas técnicas de chapeamento.

3.5 Processos de cementação via *Halide Activated Pack Cementation*

O método *Halide Activated Pack Cementation* - HAPC é um tipo de deposição de vapores químicos *in situ* utilizado para recobrimento superficial através de mecanismos de difusão (KUNG, 1989) entre os materiais depositados e os materiais de um substrato. O processo normalmente utiliza quatro componentes que participam efetivamente do recobrimento, o material substrato ou a parte que sofrerá o recobrimento, um material mestre constituído de pó de elementos químicos ou conjunto de elementos para serem depositados, um sal haleto ativador ou energizador e outras cargas em pó inertes quando necessário (STERN, 1996). A cinética e as análises termodinâmicas correlatas ao processo de recobrimento por HAPC são de grande interesse científico (GUPTA et al., 1975), sendo que esse processo inclusive permite a possibilidade de co-deposição de materiais (BIANCO, 1991). O método de HAPC mostra-se versátil e relativamente econômico, capaz de revestir grandes objetos como tubos longos ou formas complexas como peças para turbinas. Este processo produz camadas uniformes que são resistentes ao desgaste e à oxidação.

A Figura 22 em suas partes são uma adaptação baseada no mecanismo da circulação e condensação do ativador apresenta no trabalho de STERN, (STERN, 1996). A Figura 22 (a) ilustra a reação entre o ativador e a liga de revestimento para formar uma fase gasosa estável, e assim essa fase gasosa reage com o substrato para formar outra fase mais estável, onde o metal de revestimento reage com o substrato, mostrado na Figura 22 (b), então o ativador é liberado e reage novamente com a liga mãe, mostrado na Figura 22 (c) e, logo em seguida, com o substrato, continuando o processo de revestimento Figura 22 (d) e 16 (e).

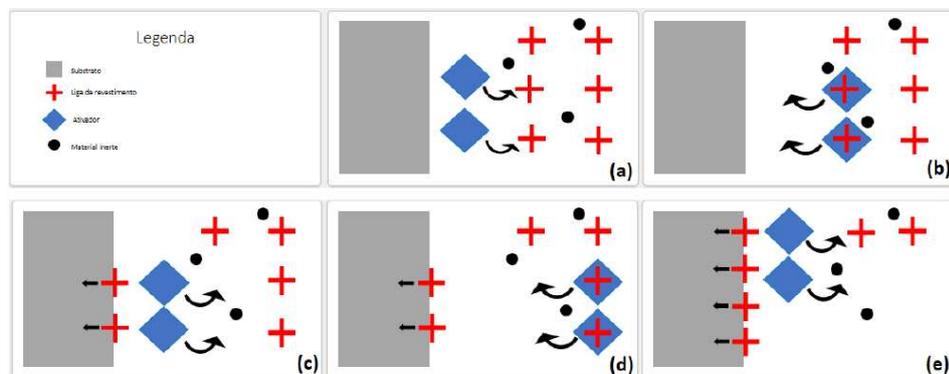


Figura 22: Ilustração do mecanismo de HAPC citado por STERN (STERN, 1996), adaptado pelo autor

3.5.1 Termodinâmica do recobrimento com *Halide Activated Pack Cementation*

O estudo, a pesquisa, o entendimento e o levantamento das informações termodinâmicas aplicadas e correlacionadas ao processo de recobrimento superficial ou depósito material, bem como o aspecto cinético do depósito do método de HAPC mostram-se de suma importância no que diz respeito ao delineamento dos experimentos, envolvendo a definição dos parâmetros e variáveis termodinâmicas de controle durante o processamento e a própria aquisição e interpretação da evolução dos sistemas materiais. Segundo CHAIA a disponibilidade de tais informações e dados relacionados à análise termodinâmica, podem contribuir decisivamente para a otimização dos processos de recobrimentos superficiais ou depósitos em alguns aspectos (CHAIA, 2013), tais como:

- Obter uma análise termodinâmica mais confiável do processo de cementação.
- Definir planos de ajustagens e seleção das ligas doadoras, os agentes de ativação e as temperaturas de processamento e tratamentos térmicos de modo a permitir a preparação correta da composição das fases a serem depositadas.
- Previsão dos caminhos de difusão dos materiais depositados.
- Cálculos dos parâmetros cinéticos envolvidos (coeficientes de difusão, fluxos de materiais) que controlam o crescimento das diferentes fases do depósito.
- Previsão e interpretação das várias transformações de fases que podem ocorrer em determinadas temperaturas.

O método HAPC é processo de deposição de vapores químicos, conhecido como *CVD – Chemical Vapor Deposition*, o qual ocorre *in situ*, sendo um processo para produzir recobrimentos (ou revestimentos) resistentes ao desgaste e corrosão segundo BIANCO e HARPER (STERN, 1996), o qual está dividido em processos de aluminização, cromagem e siliconização.

Tal processo já foi, por exemplo, comumente utilizado para formar recobrimentos por difusão para melhorias de resistência à oxidação e corrosão de materiais utilizados em altas temperaturas (KUNG, 1989) onde os sais ativadores utilizados foram NaCl, NaF, Na₃AlF₆, AlF₃ e AlCl₃ e foram investigados os comportamentos de cada um desses ativadores na formação de gases de cloretos e fluoretos para a deposição de alumínio, silício e cromo, foram investigados aspectos

termodinâmicos e cinéticos das formações gasosas utilizando o código computacional *SOLGASMIX* de Erikson e da Universidade do Estado de Ohio nos Estados Unidos, por fim, foram investigadas também as pressões parciais dos sistemas.

A co-deposição de materiais também é factível de ocorrência com o método de *Halide Activated Pack Cementation* e mostra-se uma área bastante estudada, tal como demonstrado para os sistemas de Cr-Al e Cr-Si no substrato de um aço ferrítico, Fe-12Cr (CHOQUET, HARPER e RAPP, 1989). Outro autor afirma que a co-deposição de alumínio e cromo sobre ligas de níquel e de ferro carbono são factíveis desde que se utilize um sal haleto estável (BIANCO, HARPER e RAPP, 1991), onde foram investigados os haletos ativadores NH_4Cl , ZrCl_2 , YCl_3 e YCl_4 em seus aspectos de equilíbrio termodinâmicos e para a formação de cloretos de alumínio, de cromo e de silício, além de análises específicas baseadas nas distâncias da superfície com relação as concentrações de Al, Cr e Si nas camadas cementadas. Dois dos autores citados anteriormente investigaram a co-deposição de Cr e Si em aços, contudo acrescido da utilização de dois ativadores NaF+NaCl simultâneos alguns anos depois (HARPER e RAPP, 1994), onde foram investigadas as fases formadas no recobrimento tomando pontos da superfície para identificação, são investigados os gases bases de fluoretos e cloretos em suas pressões parciais para a realização da deposição, aspectos correlacionados ao tamanho de grão e tempo de processamento, aspectos cinéticos como o ganho de massa com o tempo, além de testes de oxidação.

3.6 Materiais Intermetálicos e seus compostos

3.6.1 Uma visão geral dos sistemas intermetálicos

Um diagrama de fases binário de materiais metálicos, exibe concentrações intermediárias de metais e em um dado intervalo não pode existir componentes puros, isto é, existem componentes intermetálicos se houver composição estequiométrica e existe uma fase ou liga intermetálica se não houver composição ou fase estequiométrica entre os componentes.

De uma maneira geral é importante sob o ponto de vista da formação da liga intermetálica o conhecimento sobre a solubilidade entre os componentes, o quanto um material é solúvel no outro e qual é a solubilidade completa do sistema. A obtenção de soluções sólidas substitucionais exige a satisfação das regras de *Hume-Rothery*:

(i) a diferença dos raios atômicos não deve exceder 15%; (ii) a diferença de eletronegatividade deve ser pequena; (iii) as estruturas cristalinas do soluto e do solvente devem ser a mesma; (iv) o número de valência de elétrons não deve ser muito diferente. Neste ponto vale salientar que a formação de ligas intermetálicas com formação de segunda fase é preferencialmente favorecida pelo não atendimento de pelo menos uma das regras, sendo que a formação e a evolução da microestrutura desses sistemas dependem da estabilidade termodinâmica. Geralmente fases metaestáveis são formadas com composições não homogêneas, decorre disso que adequados tratamentos são necessários para a avaliação do equilíbrio de fases de tais sistemas. As propriedades mecânicas normalmente desejadas para as ligas intermetálicas são fortemente dependentes das estruturas cristalinas formadas, advém desse relacionamento (propriedades mecânicas versus estruturas cristalinas) a necessidade do conhecimento do equilíbrio de fases ao longo dessas estruturas e o entendimento das relações processamento-estrutura-propriedade dos muitos sistemas binários e multicomponentes intermetálicos (MITRA, 2015).

A redução da energia livre de Gibbs dos sistemas dirigem as forças para a formação dos intermetálicos, contudo, a estabilidade das fases intermetálicas é dependente também das energias livres das fases em equilíbrio com a fase intermetálica. O autor MITRA descreve em mais profundidade a estabilidade das fases intermetálicas, suas nomenclaturas e sistemas cristalinos (MITRA, 2015).

3.6.1.1 O sistema binário Ni-Al

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Al, apresentado na Figura 23 segundo MIETTINEN (MIETTINEN, 2005), contém algumas fases também apontadas nos estudos de MITRA, $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , NiAl, Ni_5Al_3 e Ni_3Al , fases intermetálicas de formadas de acordo com o percentual atômico de Ni e Al (MITRA, 2015).

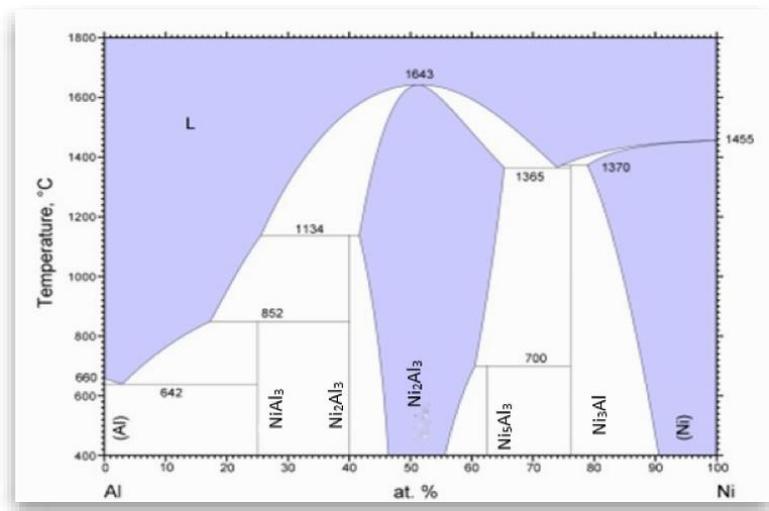


Figura 23 – Diagrama de fases Ni-Al (MIETTINEN, 2005)

Dentre as fases intermetálicas do diagrama de fases da Figura 23, NiAl tem a mais alta temperatura de fusão congruente em composição estequiométrica, isto é, 1638°C. Devido às altas temperaturas de fusão, as fases NiAl e Ni₃Al são as fases de maior interesse no sistema binário Ni-Al (MITRA, 2015), ambas são mais bem descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Fases importantes do sistema Ni-Al

Fase de Aluminato	Estrutura Cristalina	Estrutura e grupo espacial	Parâmetro de rede (nm)
Ni ₃ Al [#]	cfc	L12, cP4, Pm-3m	0,356
NiAl [*]	ccc	B2, cP2, Pm-3m	0,287

Fonte: [#] (Shee e Pradham, 1998) e ^{*} (Zhang et al., 2005) via *Pearson's Crystal Data Software*

O campo de fases homogêneo da fase NiAl está no intervalo de 45% a 59% atômico de Ni. Deve-se notar que a fase Ni₃Al é a primeira fase intermetálica formada pela reação peritética (líquido+NiAl → Ni₃Al) em temperaturas ≤ 1395°C com o alumínio adicionado ao níquel. A fase Ni₃Al tem uma homogeneidade no intervalo de até 4,5 % atômicos (~4,5 % at) em torno da composição estequiométrica.

A fase NiAl possui estrutura cúbica ordenada B2 (cP2, protótipo CsCl), esta estrutura pode ser visualizada na forma de duas células cúbicas primitivas em interpenetração, onde os átomos de Ni e Al ocupam os vértices da primeira e segunda subrede, apresentado na Figura 24 (a). A transformação de ordenação para

desordenação para esta fase ocorre em 600°C, e transformações martensíticas já foram registradas para a fase NiAl, o que contribui para o fenômeno e efeito reversível da memória de forma desta fase em determinadas condições. Segundo a Tabela 1, a fase Ni₃Al possui uma estrutura ordenada de faces centradas (L12, cP4), com as células unitárias contendo três átomos de Ni e um de Al, o que sugere que os átomos de Ni ocupam as posições de faces centradas e o átomo de Al está localizado nos vértices da célula unitária. As estruturas cristalinas das fases NiAl e Ni₃Al, que são as fases mais representativas do sistema Ni-Al pelo interesse de aplicação em campos térmicos elevados (MITRA, 2015) estão descritas na Figura 18.

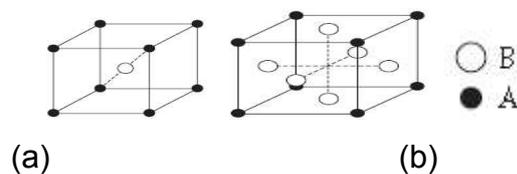


Figura 24 – Células unitárias: (a) NiAl (B2, cP2) e (b) Ni₃Al (L12, cP4), onde A é o Al e B é o Ni (MITRA, 2015)

3.6.1.2 O sistema binário Ni-Zr

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Zr ou Zr-Ni contém entre outras fases, Ni₅Zr, Ni₇Zr₂, Ni₁₀Zr₇, NiZr₂ e NiZr (TANAJI e ALOKE, 2015), fases intermetálicas de acordo com o percentual atômico de Zr, algumas dessas fases podem ser observadas na Figura 25 (WANG et al., 2007).

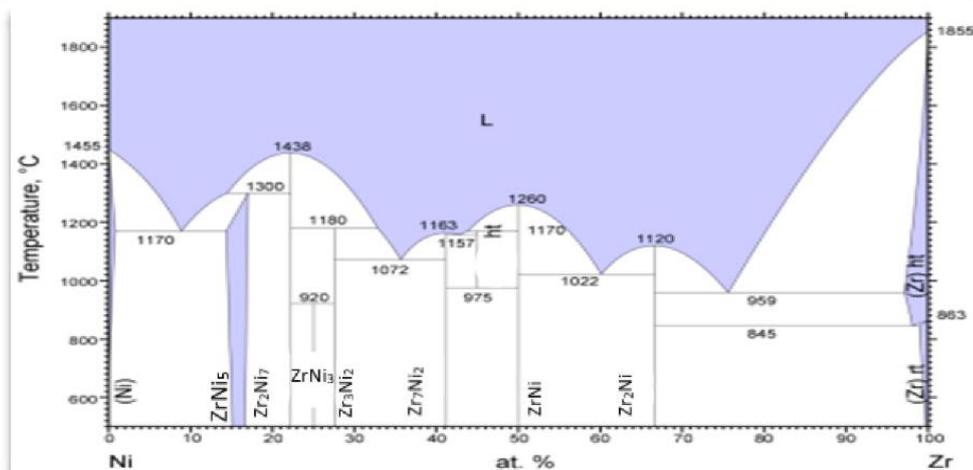


Figura 25 – Diagrama de fases Ni-Zr (WANG et al., 2007)

Algumas dessas fases apresentam as estruturas descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Fases importantes do sistema Al-Zr

Fase	Composição (% de Al)	Símbolo de Pearson	Protótipo
Zr ₃ Al	25	cP4	AuCu ₃
Zr ₂ Al	33,3	hP6	Ni ₂ In
Zr ₅ Al ₃	40	tI32	W ₅ Si ₃
Zr ₅ Al ₄	44,4	hP18	Ga ₄ Ti ₅
Zr ₂ Al ₃	60	oF40	Al ₃ Zr ₂
ZrAl ₂	66,7	hP12	MgZn ₂
ZrAl ₃	75	tI16	Al ₃ Zr
ZrAl	50	oC8	CrB

Fonte: Zr-Al Crystal Structure (MURRAY, PERUZZI e ABRIATA, 1992)

Como visto o sistema Al-Zr inclui as fases ZrAl₃, ZrAl₂, Zr₂Al₃, ZrAl, Zr₅Al₄, Zr₄Al₃, Zr₃Al₂, Zr₅Al₃, Zr₂Al e Zr₃Al. Na Figura 27 são apresentadas as estruturas cristalinas (modelos espaciais) das citadas fases (DUAN et al., 2014).

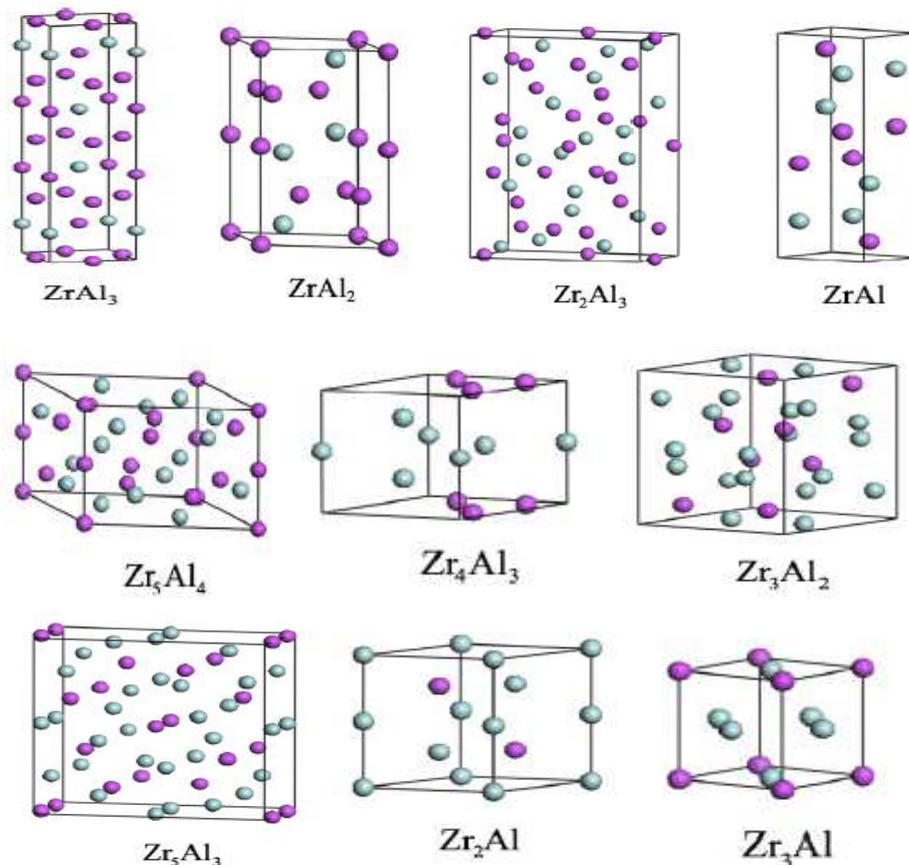


Figura 27 – Estrutura cristalina de algumas fases do sistema Al-Zr.

3.6.1.4 O sistema ternário Zr-Ni-Al

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al-Ni-Zr para composições completas já é estudado desde a década de 60 e contém as seguintes fases intermetálicas: $ZrNiAl$, $ZrNi_2Al$, $Zr_6Ni_8Al_{15}$, Zr_6NiAl_2 , Zr_2NiAl_5 , $ZrNi_2Al_5$, Zr_5Ni_4Al (GHOSH, 2005). Um diagrama de fases calculado mais moderno e mostrando a composição completa (seção isotérmica de 800°C) está descrito na Figura 28.

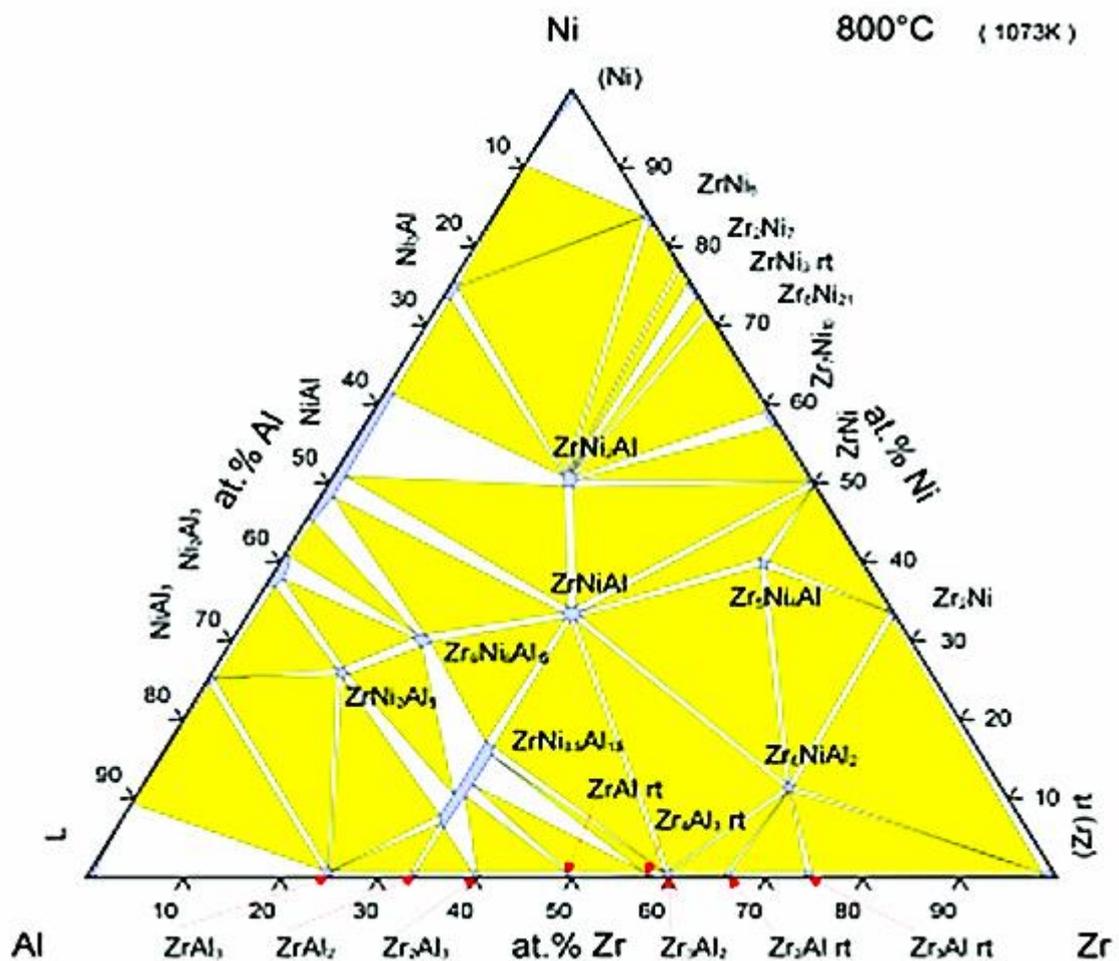


Figura 28 – Diagrama de fases do ternário Al-Ni-Zr moderno (GHOSH, 1993)

O sistema Al-Ni-Zr não é um sistema novo, como pode-se ver no diagrama de fases calculado em composição parcial (seção isotérmica de 800°C) mostrado na Figura 29 (MARKIV et al., 1966).

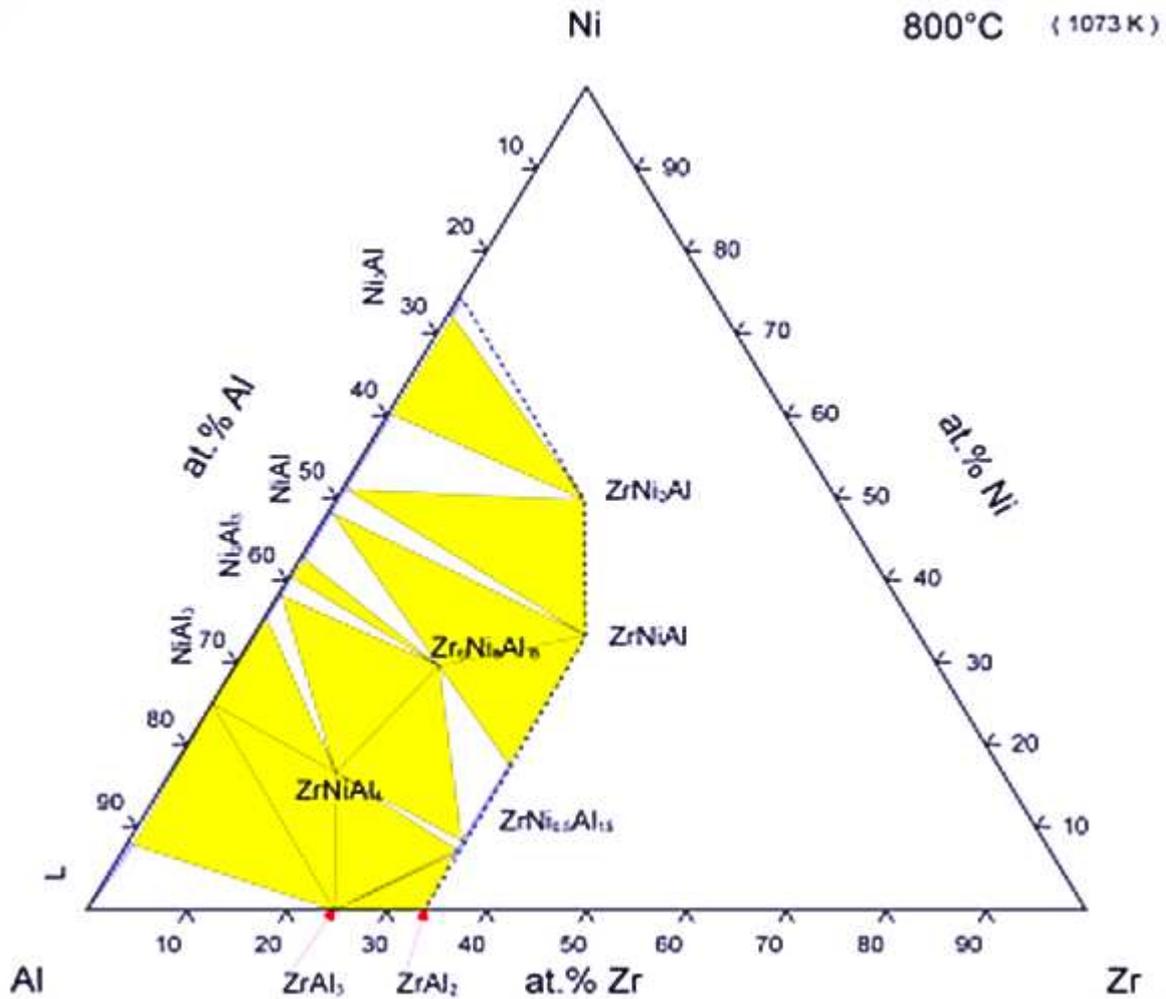


Figura 29 – Diagrama de fases do ternário Al-Ni-Zr (MAKIV et al., 1966)

Algumas das fases apresentam as estruturas descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Fases importantes do sistema Zr-Ni-Al (GHOSH, 2005)

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial / Protótipo	Parâmetro de rede (pm)
ZrNiAl	hP9	P62m / Fe ₂ P	a=691,57 c=694,12
ZrNi₂Al	cF16 ou cP2	Fm3m / MnCu ₂ Al ou CsCl	a=611,47 ou a=302,0
Zr₆Ni₈Al₁₅	cF116	Fm3m / Th ₆ Mn ₂₃	a= 1208,0
Zr₆NiAl₂	hP9	P62m / Zr ₆ CoAl ₂	a=792,0 c=334,0 ou a=792,8 c=334,7
Zr₂NiAl₅	cP4	Pm3m / AuCu ₃	a=406,0
ZrNi₂Al₅	tI16	I4/mmm / ZrNi ₂ Al ₅	a=402,3 c=1444,0 ou a=401,0 c=1441

4 Materiais e métodos

4.1 Planejamento para o recobrimento superficial

Uma forma prática de visualizar as etapas do planejamento para o desenvolvimento do recobrimento superficial e suas caracterizações pode ser através do fluxograma da Figura 30 seguinte.

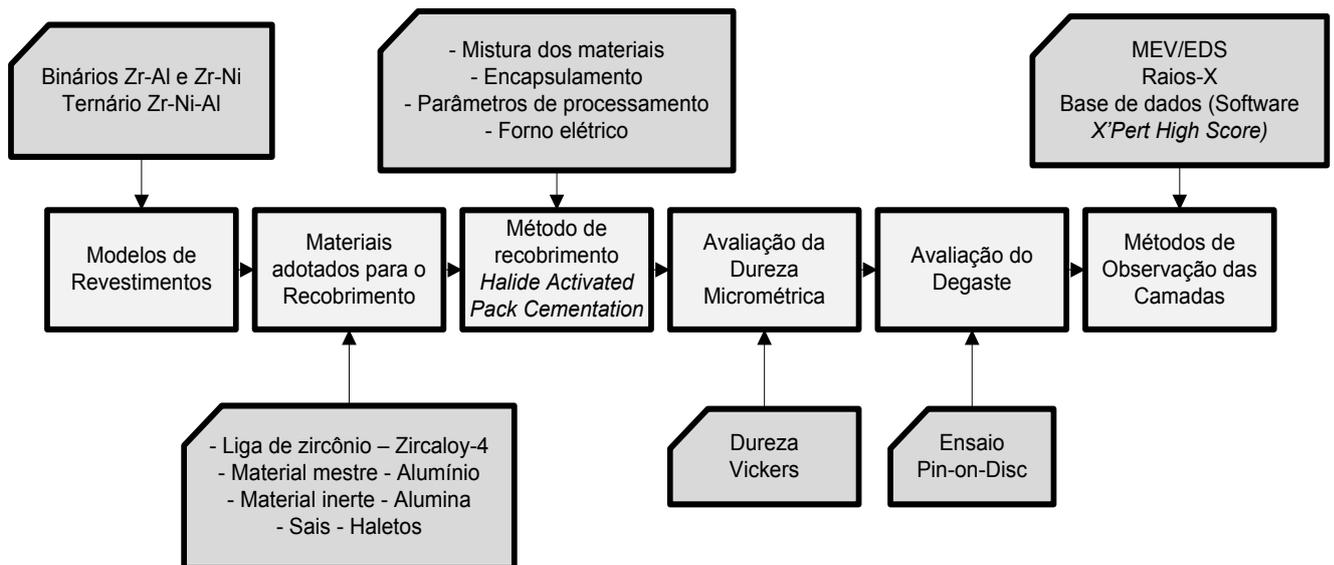
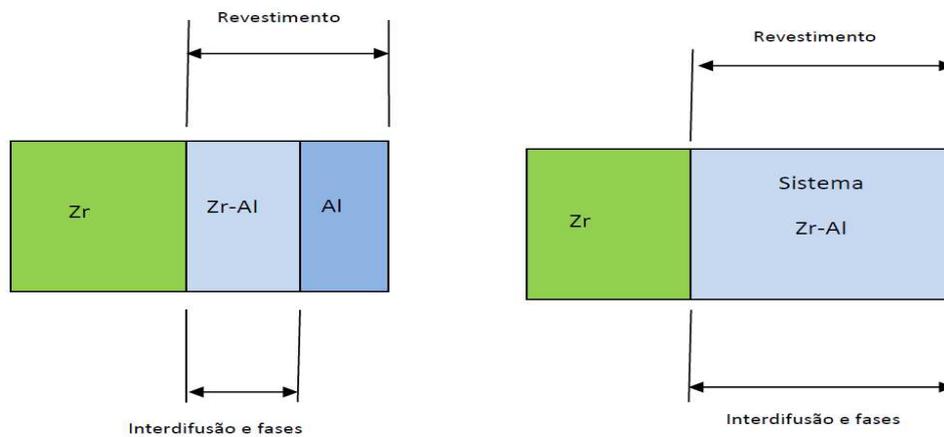


Figura 30 – Fluxograma das etapas do planejamento do desenvolvimento do recobrimento superficial

Algumas destas etapas são necessariamente etapas anteriores umas às outras, contudo em algumas circunstâncias e necessidades pode haver alterações na ordem das execuções, por exemplo, entre a avaliação dos desgastes e observações das camadas recobertas, caso demandado. Em outras circunstâncias pode haver repetições de algumas etapas para melhores resultados e esclarecimentos. Esse planejamento é um guia de execução das atividades do desenvolvimento e é entendido como o nível básico de horizonte da pesquisa.

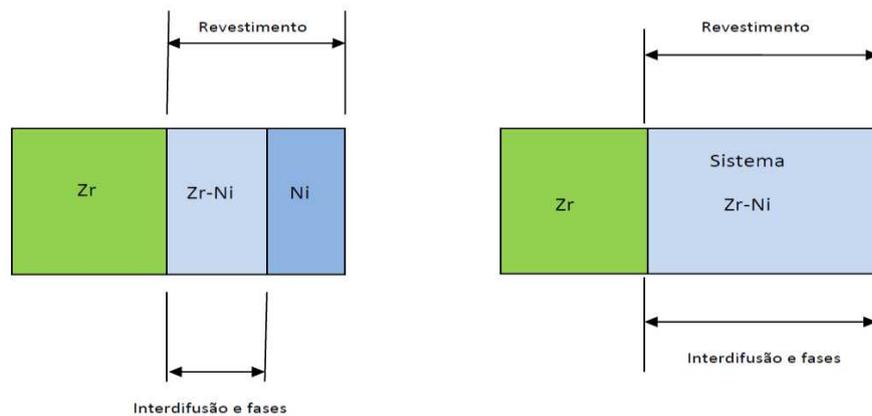
4.1.1 Modelos binários Zr-Al e Zr-Ni

Os modelos propostos para investigação são modelos de recobrimento de ligas de zircônio com uma camada de alumínio por *Halide Activated Pack Cementation*, e também com uma camada de níquel por eletrodeposição, conforme esquematizado nas Figuras 31 e 32. A intenção é investigar a formação e o comportamento dos sistemas binários Zr-Al, Zr-Ni e suas fases, incluindo aspectos termodinâmicos, diagramas de fases e cinéticos.



- a) Modelo aproximado com fases intermediárias b) Modelo aproximado com fases difundidas

Figura 31 – Primeiro modelo de recobrimento das ligas de Zr

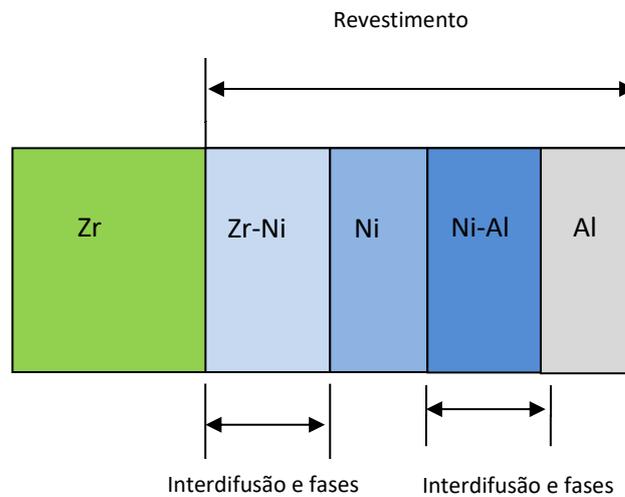


- a) Modelo aproximado com fases intermediárias b) Modelo aproximado com fases difundidas

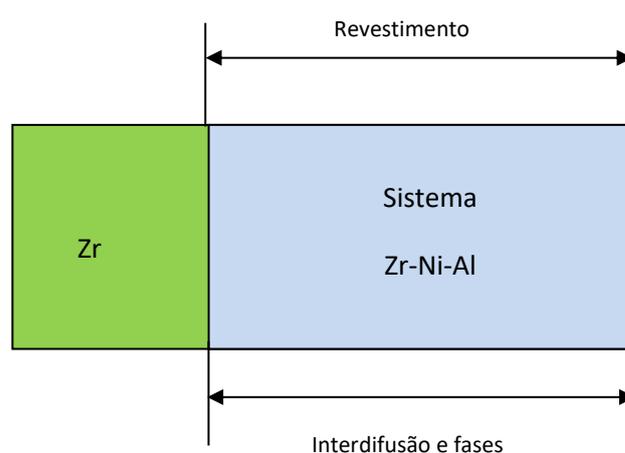
Figura 32 – Segundo modelo de recobrimento das ligas de Zr

4.1.2 Modelo ternário Zr-Ni-Al

O terceiro modelo proposto para ser investigado é o modelo com a liga de zircônio já recoberta com uma camada de níquel onde será adicionada uma camada de Alumínio por *Halide Activated Pack Cementation*, conforme descrito na Figura 33. O objetivo é investigar a formação e o comportamento do sistema ternário zircônio-níquel-alumínio (Zr-Ni-Al) e suas fases formadas, incluindo as pesquisas sob os aspectos termodinâmicos, diagramas de fases e cinéticos.



a) Modelo aproximado com fases intermediárias



b) Modelo aproximado com fases difundidas

Figura 33 - Terceiro modelo de recobrimento das ligas de Zr

4.2 Materiais adotados para o recobrimento superficial

4.2.1 Material do substrato: liga de zircônio comercial

As ligas de zircônio utilizadas na área nuclear são ligas especiais onde o controle de composição química é de extrema importância, principalmente porque se correlaciona ao seu comportamento sob radiação. As ligas comumente utilizadas nos reatores nucleares tipo PWR estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química de algumas ligas de zircônio comerciais

Elemento	Zircaloy 2**	Zircaloy 4**	Zirlo**	Zirlo # Otimizado	M5™#
Sn	1.20-1.45	1.20-1.45	0.80-1.20	0.67	0.67
Fe	0.15-0.20	0.18-0.24	0.09-0.13	0.10	0.10
Cr	0.05-0.15	0.07-0.13	-	-	-
Ni	0.03-0.08	<0.007	-	-	-
Si	0.002-0.012	0.008-0.012	<0.080		
Fe+Cr+Ni	0.23-0.38	-	-		
Fe+Cr	-	0.28-0.37	-		
Nb	-	-	0.80-1.20	1.0	1.0
O	0.09-0.16	0.100-0.150	0.105-0.145		
Zr	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante

** (Informações de manuais dos fabricantes das ligas, não sujeitos a divulgação do fabricante) e # (BRAGG-SITTON, 2012)

Na presente pesquisa foi adotada a liga Zircaloy 4 como material utilizado como substrato para a deposição por *Halide Activated Pack Cementation*. Essa adoção deve-se ao fato da disponibilidade do material nas Indústrias Nucleares do Brasil – INB no formato de barras cilíndricas e a condição geométrica favorável, que permite uma maior quantidade de massa para as deposições nas amostras do que as extraídas de tubos. Na Figura 34 observa-se a barra de Zircaloy 4 onde foi cortado e extraído a amostra para a cementação.



Figura 34 – Barras de Zircaloy 4 cortadas para produção dos corpos de prova

Na Figura 35 observa-se a amostra preparada (cortada, lixada e com a remoção das quinas para reduzir efeitos de borda) para a posterior inserção nas cápsulas onde serão realizados os processos de cementação por *Halide Activated Pack Cementation*. O corte foi realizado numa máquina cortadora metalográfica de precisão ISOMET 1000 para corte de amostras com baixa deformação de corte e utilizando discos de corte diamantados. A velocidade de corte foi de 450 rpm e cargas mecânicas de 200g.

As amostras cortadas (com diâmetros de ~9,45mm por 2mm ou 3mm de espessuras) foram lixadas com lixa d'água de granulometria 800, 1000 e 1200 numa máquina de lixar-polir de laboratório tipo P-2T, apenas para remoção de sujeiras e películas de óxidos passivos e não houve a necessidade de que elas fossem polidas para esta etapa antes da cementação. Após algumas amostragens exploratórias observou-se a necessidade de remover as bordas, tal operação foi feita de forma manual na máquina de lixar-polir.



Figura 35 – Corpo de prova preparado para a cementação

4.2.2 Material eletrodepositado: níquel

O material utilizado no processo de eletrodeposição foi o níquel, depositado através de um processo eletrolítico. O processo foi realizado com uma corrente de 60 miliampères durante 1,5 horas numa solução de Watts. Na Figura 36 está representado um esquema do aparato utilizado para a eletrodeposição do níquel sobre a liga de zircônio.

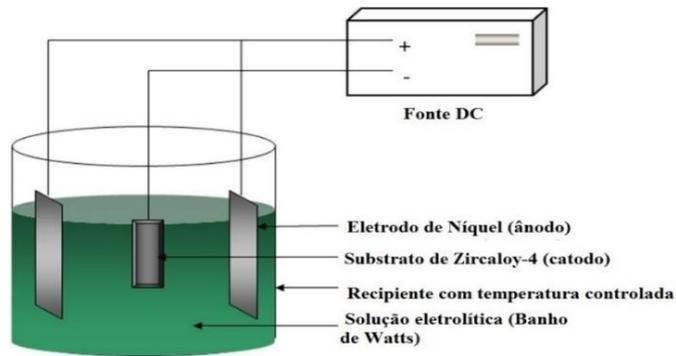


Figura 36 – Esquema do aparato de eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

As substâncias foram homogeneizadas pelo período de 2 h, a 60 °C, com uso de uma corrente de 20 mA/cm², onde se obtém uma taxa de deposição de aproximadamente 20 µm/h (KOPELIOVICH, 2013). O banho de Watts apresenta a solução com a composição descrita na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química da solução eletrolítica de Watts

Substância química	Quantidade
NiSO ₄ .6H ₂ O	360 g/L
NiCl ₂ .H ₂ O	83 g/L
H ₃ BO ₃ (Ácido Bórico)	48 g/L
Lauril Sulfato	0,2 g/L
Água destilada	500 mL

O recobrimento com níquel após o término do processamento via eletrodeposição apresenta o aspecto da Figura 37.

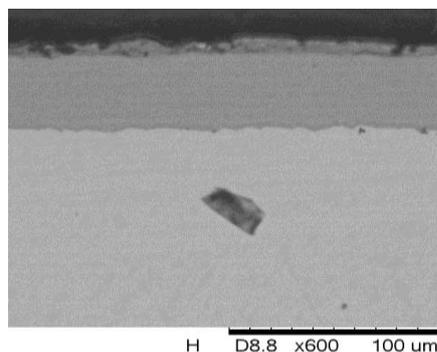


Figura 37 – Aspecto do níquel depositado sobre a liga de zircônio

A eletrodeposição de níquel é tida como um processo adicional, auxiliar e complementar a deposição dos materiais alvo da pesquisa e visa sobretudo a posterior utilização do método de *Halide Activated Pack Cementation* na formação do sistema Zr-Ni-Al e suas fases. O uso desse processamento adicional advém do conhecimento teórico-empírico sobre a não viabilidade técnica de deposição do níquel através do método de *Halide Activated Pack Cementation*, principalmente pela falta de condições de reatividade do processamento em termos de equilíbrio químico e termodinâmico durante a aplicação do método.

4.2.3. Material mestre para a cementação: Alumínio

O material mestre utilizado na aluminização foi o alumínio puro micrométrico em pó (400 microns) com 99,50% de pureza, marca Sigma-Aldrich Brasil Ltda. Foi utilizado 1,0910 gramas por encapsulamento aproximadamente.

4.2.4 Material Inerte para a cementação: Alumina

O material inerte utilizado na aluminização foi a alumina, Al_2O_3 - óxido de alumínio P.A. com 99,81% de pureza, marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Foi utilizado 2,0964 gramas por encapsulamento aproximadamente.

4.2.5 Haletos testados e utilizados no processamento da cementação

Os haletos são formados a partir dos sais ativadores, tais sais são utilizados no método de *Halide Activated Pack Cementation*. A escolha dos haletos passou por 3 critérios: pelo histórico de utilização na literatura (vide item 3.5.1 deste estudo), como indicado nos estudos pioneiros de (KUNG, 1989) com sais ativadores NaCl, NaF, Na_3AlF_6 , AlF_3 e AlCl_3 , nos estudos de (BIANCO, HARPER e RAPP, 1991) com NH_4Cl , ZrCl, YCl_3 e YCl_4 , nos estudos com NaF+NaCl simultâneos por (HARPER e RAPP, 1994) e nos estudos com CrCl_3 por (CHAIA, 2013). Pela questão da escassez econômica de recursos do grupo do projeto e pela disponibilidade em laboratório dos 4 primeiros haletos da Tabela 6. Já o haleto CrCl_3 foi adquirido pela equipe do projeto, mesmo com o dispêndio financeiro, pois visava a realização de um teste específico, após as indicações de grande sucesso no trabalho de (CHAIA, 2013).

Como observado pelo histórico da literatura outros haletos poderiam ser testados, contudo pelas razões apontadas, no presente estudo foram realizados experimentos somente com os haletos descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Haletos usados no processamento

Haleto usado	Agente ativador
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl
Fluoreto de sódio	NaF
Cloreto de potássio	KCl
Cloreto de sódio	NaCl
Cloreto de cromo	CrCl ₃

A quantidade utilizada de haleto para o encapsulamento da amostra deve ser em torno de 0,5% (0,0162g) do total, comparativamente ao material a ser adicionado e o material inerte da reação. Essa ordem de grandeza para os haletos foi utilizada com base nos estudos de (CHAIA, 2013), que utilizou (0,017g) com CrCl₃, tal estudo experimental serviu de base para a utilização dos haletos da Tabela 7. Cloreto de amônio – NH₄Cl com pureza de 99,80% da marca Merck, fluoreto de sódio – NF com pureza de 90 % da marca Jinshengwei, cloreto de potássio - KCl com pureza de 90 % da marca Synth, cloreto de sódio – NaCl com pureza de 90% da marca YXCHEM e o cloreto de cromo – CrCl₃ com pureza de 99% da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

4.2.6 Mistura dos materiais: alumina, alumínio e haletos

A mistura do material foi realizada de forma mecânica e manual, onde os conteúdos para cada encapsulamento seguiram as medições descritas anteriormente, ou seja, os conteúdos foram adicionados, triturados e misturados até atingir certa homogeneidade perceptível de forma visual, na Figura 38 tem-se o aspecto da mistura.



Figura 38 – Mistura do alumínio, alumina e haleto para a cementação

A deposição de alumínio sobre a liga de zircônio pelo método de *Halide Activated Pack Cementation* é tida como o processo principal de investigação, pois caso ocorra sucesso nesta etapa do estudo, poderão surgir as condições favoráveis (ótimas) ou não para as etapas seguintes. Além disso, o sucesso da etapa de deposição do alumínio poderá esclarecer melhor as informações termodinâmicas e cinéticas para a formação das camadas dos dois sistemas investigados, sistema intermetálico Zr-Al e Zr-Ni-Al.

4.3 Métodos adotados para o revestimento superficial

O revestimento superficial foi realizado por *Halide Activated Pack Cementation* conforme item 3.5 deste estudo, onde utiliza-se uma mistura de materiais com funções definidas (materiais mestres, inertes e sais haletos). O processo de produção dos revestimentos em si consiste em realizar o encapsulamento e selagem da mistura dos materiais juntamente com a amostra de zircaloy-4 em um tubo de quartzo, na sequência as amostras encapsuladas e seladas são inseridas em fornos elétricos com temperaturas delineadas para os experimentos, bem como os tempos de processamento são pré-definidos no delineamento. Por um processo de deposição *in situ* as camadas de revestimentos são formadas com a cinética dos gases no encapsulamento, após o resfriamento das amostras as capsulas são quebradas e as amostras para análises extraídas.

4.3.1 Encapsulamento da mistura dos materiais

O encapsulamento foi realizado em tubos de quartzo, mostrados na Figura 39 e 39, após a realização da desumidificação, vácuo no recipiente e a estabilização da pressão do sistema em 1 atm.

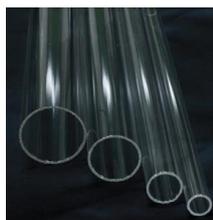


Figura 39 – Tubos de quartzo

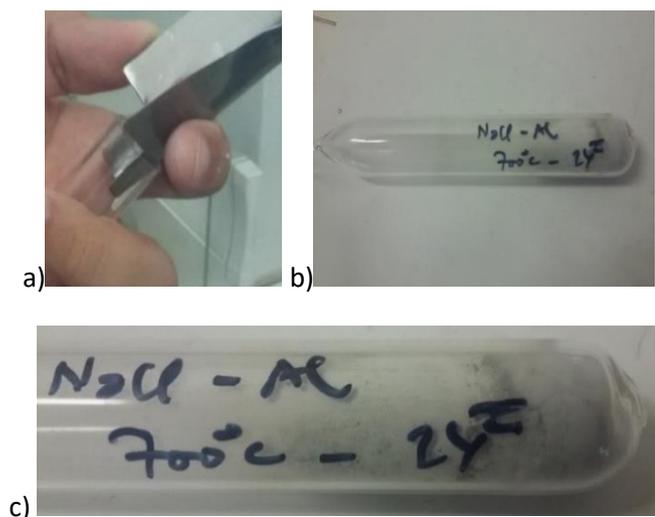


Figura 40 – Encapsulamento dos materiais para a cementação a), b) e c).

4.4 Parâmetros de processamento e formação da deposição

Os ativadores utilizados efetivamente nos experimentos da fase exploratória para o método de *Halide Activated pack cementation* foram o cloreto de amônio (NH_4Cl) o fluoreto de sódio (NaF), o cloreto de potássio (KCl) e o cloreto de sódio (NaCl) e os parâmetros de processamento foram às temperaturas (650°C , 700°C , 800°C , 900°C e 1000°C), tempos de processamento (4, 9, 12, 16, 24 e 72 h), pressão inicial de simulação (1 atm), o conhecimento das quantidades das massas reagentes (peso/ massa molar) e os substratos para o depósito (liga de zircônio para o sistema bifásico e a camada de níquel para o sistema ternário) e suas massas. Os ativadores utilizados efetivamente nos experimentos da fase de conclusões para o estudo da dissertação com o método de *Halide Activated pack cementation* foram o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de cromo (CrCl_3) e os parâmetros de processamento foram às temperaturas (600°C , 650°C , 700°C , 800°C), tempos de processamento (4, 9, 16, 25, e 36 h), na fase de aprofundamento da dissertação os ativadores cloreto de amônio (NH_4Cl), o fluoreto de sódio (NaF) e o cloreto de potássio (KCl) foram descartados. Os critérios da escolha dos haletos bem como o quantitativo foram definidos no item 4.2.5 deste estudo.

4.5 Método de medição da dureza superficial do revestimento

A dureza superficial é uma propriedade importante a ser estudada em trabalhos de revestimentos. Tal identificação é necessária para uma correta investigação e posterior correlação com as fases presentes nas amostras de forma a propiciar uma caracterização mais adequada e representativa das amostras. As medições da dureza micrométrica Vickers será realizada na escala 0,1 gramas. O equipamento a ser utilizado é o durômetro BUEHLER da Figura 41.



Figura 41 – Durômetro BUEHLER utilizado para os ensaios

As medições da dureza micrométrica serão realizadas numa série de pontos em duas direções, uma perpendicular à superfície recoberta e outra paralela a direção do revestimento, conforme orientações da Figura 42.



Figura 42 – Direções das medições (perpendicular e paralela ao revestimento)

4.6 Método para estimar o desgaste das amostras recobertas

Foi realizado o ensaio de desgaste para a caracterização tribológica através do pino-em-disco (*pin-on-disc*), utilizando discos de Zircaloy 4 recobertos / sem revestimentos e pinos de Zircaloy 4 e Inconel 718. Os resultados destes ensaios foram obtidos em conformidade com a norma ASTM G-99 que trata de ensaios de desgaste com corpos de prova esféricos ou cilíndricos contra discos. Para os ensaios pino-em-

disco, com o pino da liga Zircaloy e Inconel 718 contra o disco de Zircaloy 4 revestido, o acompanhamento foi realizado por meio de medidas da perda de massa do disco e do pino. Os ensaios de pino-em-disco (*pin-on-disc*) foram realizados em um equipamento pertencente ao Departamento de Materiais e Tecnologia – DMT/FEG-UNESP. A Figura 43 apresenta uma fotografia da bancada de ensaios utilizada, mostrando os equipamentos secundários para controle da velocidade de rotação do prato porta-disco, monitoramento indireto da força de atrito e temperatura e umidade do ambiente local.



Figura 43 – Bancada de ensaios de desgaste *pin-on-disc*.

O tribômetro é constituído pelos seguintes elementos: base de regulagem do raio de teste, braço de atrito, haste de aplicação de carga, haste porta-pino, prato porta-disco e célula de carga. Na Figura 44 são mostrados o *display* da célula de carga a), do controle de frequência b) e da umidade c).



Figura 44 – a) *Display* da célula de carga; b) Frequência; c) Umidade.

A velocidade de deslizamento do par tribológico nos testes de atrito e desgaste foi obtida regulando-se a rotação do prato porta-disco e a base de ajuste do raio de

teste. A aplicação da carga normal nos testes foi feita por meio da adição de pesos estáticos sobre a haste de aplicação de carga. A medida da força de atrito foi feita pela aquisição de sinais de saída de uma célula de carga que impede o movimento de rotação do braço de atrito, impondo uma força de reação de mesma intensidade daquela da força de atrito. Esta força de atrito foi convertida em coeficiente de atrito, partindo da força normal (carga) utilizada.

Antes dos testes, os corpos de prova (pinos e discos) foram limpos com álcool etílico absoluto em banho ultrassônico por 10 min, secos com um jato de ar a 37,5°C e então pesados em uma balança analítica da marca *Quimis modelo Q-500L210C*. Após esta etapa os corpos de prova foram fixados na bancada de ensaio, com carga (força normal) de 5N. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem lubrificação (a seco) e com controle de umidade ambiente. A medição da umidade relativa e temperatura foi realizada por um sensor termo higroscópico da marca *Instrutherm modelo HTR-152* situado junto ao porta disco. A Figura 45 está demonstrando o detalhe do dispositivo desenvolvido para a realização do ensaio Figura 45 a) e um ensaio de pino-em-disco em andamento Figura 45 b).

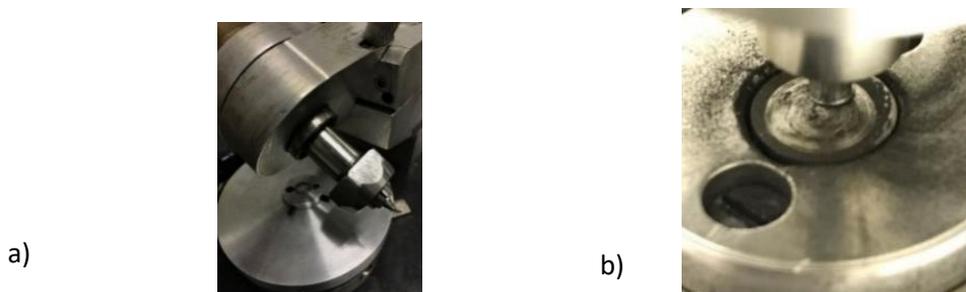


Figura 45 – a) Dispositivo desenvolvido para o ensaio; b) Um ensaio em andamento.

Durante os ensaios, para as distancias percorridas de 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 e 4500 metros (9 ensaios para cada amostra), foram realizadas as seguintes medidas: perda de massa do pino e dos discos (amostras), medição da umidade relativa e da temperatura do ambiente. A utilização dos ensaios com percursos de 500 metros e múltiplos foram adotados de forma experimental e teve a intenção de levantar informações de forma regular para as massas perdidas, tempos e distâncias percorrida, além disso as distâncias servem para observar o comportamento do desgaste na formação da curva em S que demonstra os regimes de desgastes como apontado por (BAYER,2001). A cada medida de perda de massa

o pino e os discos foram limpos e pesados. Na Figura 46 é demonstrado o aspecto do pino e do disco de Zircaloy (sem revestimento) e uma barra e disco cortado.

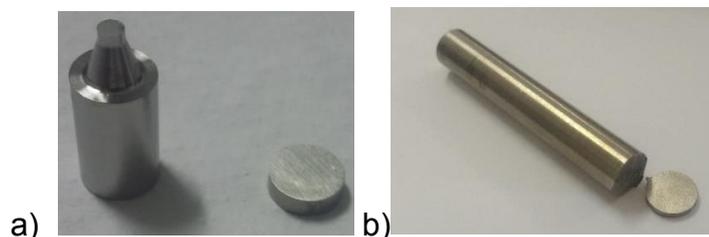


Figura 46 – a) Pino e disco de Zircaloy; b) Barra e disco de Zircaloy.

O disco de Zircaloy revestido tem em média 9,3 a 9,7 mm de diâmetro, para acoplar o pino no teste foi adotado um ponto a 6 mm do centro do disco, evitando assim a borda recoberta, o percurso padrão de cada bateria de ensaio foi adotado com 500 m, ou seja durante o ensaio a extremidade do pino percorrerá 500 m, a velocidade de deslizamento do pino sobre o disco foi de 0,2 m/s ou 12 m/min, a velocidade de rotação adotada para essa velocidade do pino foi de 636,94 rpm numa frequência de 10,61 hertz, o tempo de cada ensaio foi de 41,66 min (a cada 500 m).

4.7 Métodos para observações das camadas de revestimento

As avaliações microestruturais e as observações da morfologia das camadas dos recobrimentos, bem como as medidas das espessuras foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, onde o equipamento usado foi um microscópio de bancada da marca Hitachi TM 3000 dotado de um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, o EDS visando a identificação das fases formadas nas camadas de revestimentos.

Para a confirmação das fases observadas foi adotado um equipamento difratômetro de raios-x modelo *Empyrean Panalytical*, sendo que tal equipamento foi utilizado com radiação Cu-K α , tensão de 40 kV, corrente de 30 Ampères, apresentando varredura entre 0° e 60° e com tempo de 20 s/ponto. As curvas experimentais de difração de raios-x foram comparadas com uma base de dados para a identificação das fases presentes nas amostras. A análise pós-aquisição dos dados e curvas de difração de raios x foram realizadas através do auxílio da base de dados do Software *X'Pert High Score*.

5 Resultados e discussão

5.1 Resultados e discussões relacionados ao binário Zr-Ni

Os resultados relacionados com o primeiro modelo proposto, modelo Zr-Ni, é um modelo auxiliar para eletrodeposição de níquel sobre as ligas de Zircônio.

A eletrodeposição de níquel é tida como um processo adicional, auxiliar e complementar a deposição dos materiais alvo da pesquisa e visa sobretudo a posterior utilização do método de *Halide Activated Pack Cementation* na formação do sistema Zr-Ni-Al e suas fases. Observando as imagens e suas escalas nas Figuras 40 e 41, resta demonstrado que a eletrodeposição conseguiu depositar com sucesso uma espessura da ordem de 50 μ m sobre a liga de zircônio. Tal espessura pode ser considerada uma condição experimental favorável para que se realize os testes com aluminização via HAPC, isto porque durante tais testes espera-se que essa espessura de níquel seja consumida e/ou sofra difusão para o substrato e para o revestimento de alumínio, ou seja, em termos de material e espessura espera-se que seja suficiente para a reação com o alumínio e o substrato durante a aluminização e formação do sistema Zr-Ni-Al. Na Figura 47 é demonstrado o aspecto regular da formação do modelo Zr-Ni na escala de 100 μ m.

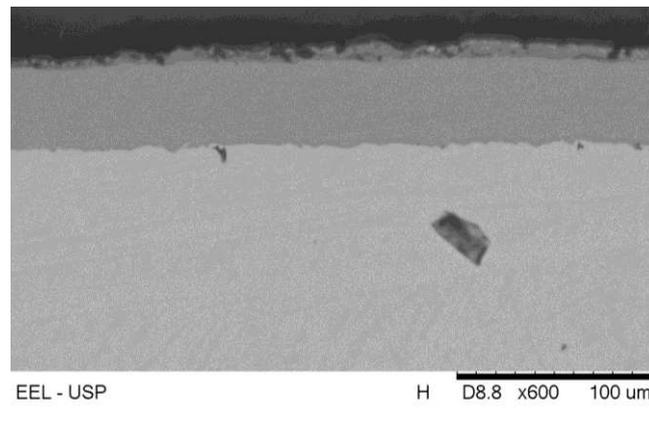


Figura 47 – Primeiro aspecto da eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

Uma segunda imagem demonstrando o sucesso da eletrodeposição pode ser vista na Figura 48.

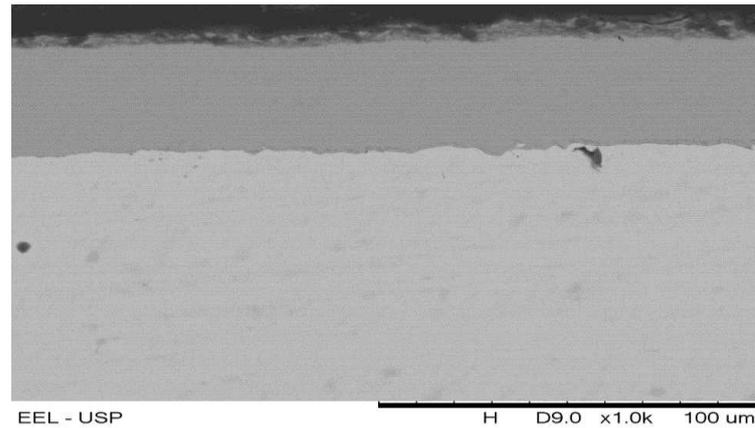


Figura 48 – Segundo aspecto da eletrodeposição de níquel sobre a liga de zircônio

As análises através da espectroscopia de energia dispersiva - EDS no microscópio eletrônico de varredura – MEV revelaram, de forma qualitativa, que a camada eletrodeposta é formada em sua totalidade por níquel, evidenciando e corroborando a não contaminação de qualquer espécie durante o processamento.

Nas Figuras 49 e 50 seguintes são apresentados os resultados referentes ao espectro utilizando EDS da camada de níquel.

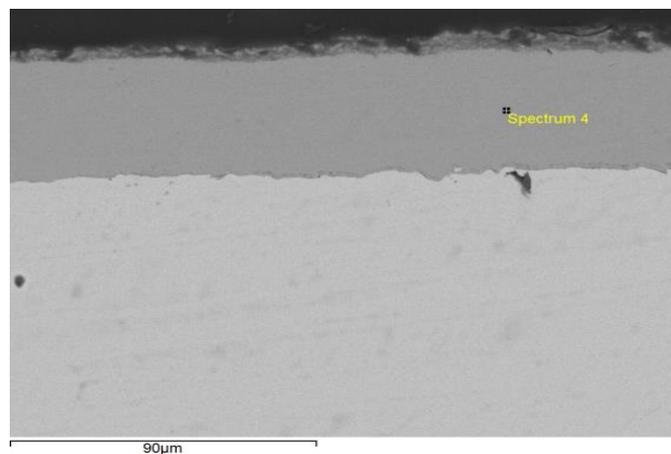


Figura 49 – Ponto de aplicação do espectro por espectroscopia de energia dispersiva – EDS na camada de níquel depositada

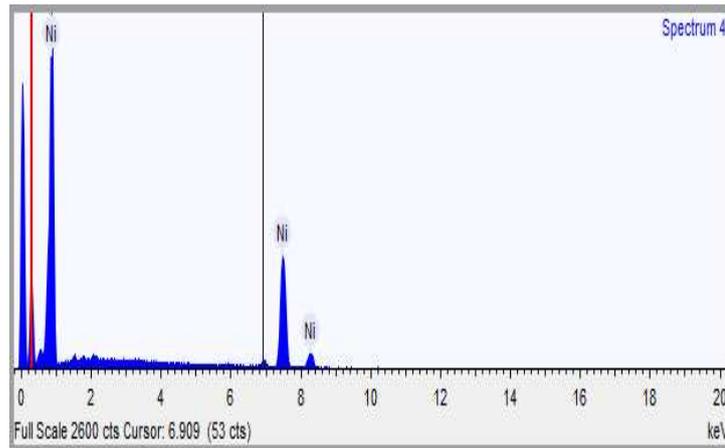


Figura 50 – Espectro por espectroscopia de energia dispersiva – EDS na camada de níquel depositada

O resultado da espectroscopia de energia dispersiva - EDS demonstrou que a região analisada é composta em sua totalidade pelo elemento químico níquel.

5.2 Modelo binário Zr-Al

5.2.1 Experimentos das amostras para o binário Zr-Al

Os resultados relacionados com o terceiro modelo proposto, modelo Zr-Al, modelo principal para a deposição de alumínio sobre as ligas de Zircônio, é um processo de aluminização pelo método de *Halide Activated Pack Cementation* e foi realizado nas condições descritas no item 4.4, transcritas para a Tabela 8 para permitir uma avaliação qualitativa se os aspectos/ resultados com cada tipo de agente ativador e parâmetro foi efetivo. Foi avaliado se o aspecto da amostra apresentava uma condição ruim, melhor ou boa e se o resultado do ensaio com o referido haleto falhou ou funcionou, ou seja, esses 2 parâmetros qualitativos são avaliações da qualidade dos resultados dos ensaios em cada condição e servem para orientações da escolha adequada do ativador e a otimização desses parâmetros de processamento nas duas fases do estudo, uma fase exploratória e uma fase final e mesmo para repetição dos testes e análises de forma mais direcionada e assertiva, ver Tabela 8.

Tabela 8 – Materiais, parâmetros de processamento, fase do estudo e condição

Substrato	Agente ativador	Temperatura de processamento(°C)	Tempo de processamento (horas)	Fase	Aspecto / resultado
Zr	NH ₄ Cl	650	24	Exploratória	Ruim / falhou
Zr	NH ₄ Cl	1000	4	Exploratória	Ruim / falhou
Ni	NaF	650	24	Exploratória	Ruim / falhou
Zr	NaF	650	72	Exploratória	Melhor / funcionou
Zr	NaF	650	24	Exploratória	Melhor / funcionou
Ni	NaF	1000	9	Exploratória	Ruim / falhou
Zr	KCl	650	72	Exploratória	Ruim / falhou
Zr	KCl	700	24	Exploratória	Bom / funcionou
Zr	NaCl	650	72	Exploratória	Bom / funcionou
Zr	NaCl	700 / 800 / 900	24 /16 /16	Exploratória / Final	Bom / funcionou
Zr	KCl	600 700	4, 9, 16, e 25 4, 9, 16, 24, 25 e 96	Final	Bom / funcionou
Zr	CrCl ₃	600	4, 9, 16 e 36	Final	Bom / funcionou

Na Figura 51 é demonstrado o aspecto ruim e de falha para a aluminização realizado com o ativador NH₄Cl. Tal amostra é considerada ruim e com falha porque houve avarias superficiais, com aglomerações de material de recobrimento, regiões muito oxidadas e mesmo rupturas superficiais atingindo o substrato visíveis a olho nu.

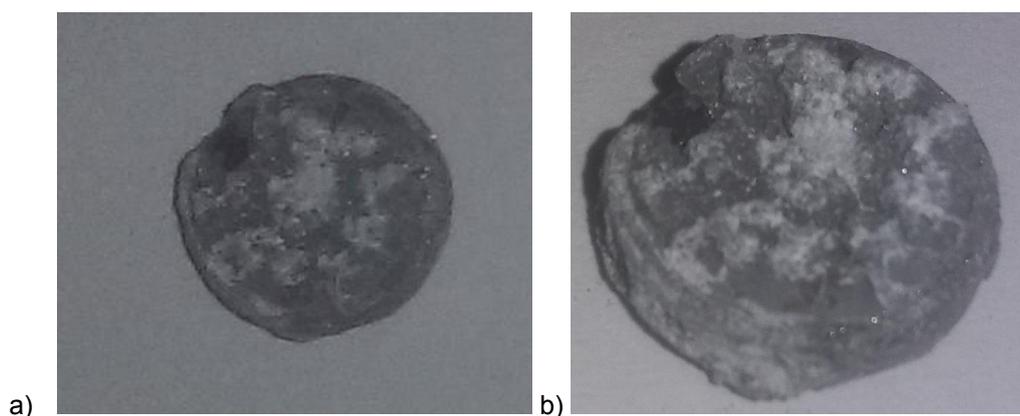


Figura 51 – a) Falha da aluminização utilizando o ativador NH₄Cl e b) Detalhe de a)

Na Figura 52 é demonstrado o aspecto melhor e se aproximando do funcionamento para a aluminização realizada com o ativador NaCl.



Figura 52 – Aluminização satisfatória utilizando o ativador NaCl

Na Figura 53 é demonstrado o aspecto de ruim e de falha para a aluminização realizado com o ativador KCl, onde pode-se observar que a amostra oxidou em elevado nível, ficou totalmente escura.



Figura 53 – Falha da aluminização utilizando o ativador KCl

Na Figura 54 é demonstrado o aspecto de ruim e de falha para a aluminização realizado com o ativador NaF, novamente com nível elevado de oxidação, como pode ser observado pela coloração negra.



Figura 54 – Falha da aluminização utilizando o ativador NaF

Na Figura 55 é demonstrado o aspecto bom e de funcionamento para a aluminização realizada com o ativador NaCl. Como pode ser observado, houve apenas um efeito de borda com acúmulo de material e ruptura na aresta circular.



Figura 55 – Aluminização com aspecto bom utilizando o ativador NaCl

O fenômeno de borda aconteceu para a amostra processada a 900°C , como apresentado na Figura 56. Tal fenômeno está associado com acúmulo de material nasquinas vivas da amostra (substrato anguloso e sem adoçamento) e com a temperatura de processamento, lembrando que as amostras foram extraídas de barras cilíndricas, onde o corte transversal da barra em pequenas placas cilíndricas expunha o canto vivo das mesmas. Quanto maior a temperatura de processamento maior a cinética de deposição, porque o gás envolvido na deposição apresenta maior energia e

movimentação, sendo que cantos vivos propiciam o acúmulo de material e a temperatura alta sua fragilização e ruptura nessas regiões. Uma alternativa para atenuar tais fenômenos é o tratamento com adoçamento dos cantos vivos, tal como realizado posteriormente para outras amostras.

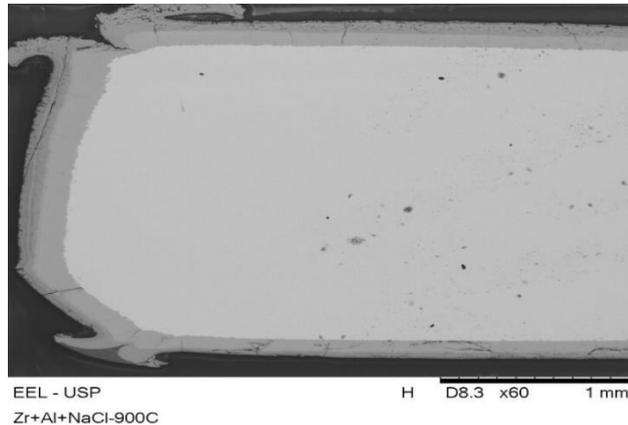


Figura 56 – Aspecto da aluminização com o ativador NaCl a 900°C

5.2.2 Microestruturas das amostras do binário Zr-Al

Na Figura 57 demonstra-se a microestrutura e a formação do revestimento superficial da liga de zircônio por *Halide Activated Pack Cementation* utilizando o ativador KCl. Na amostra da Figura 56 observa-se que a deposição formou uma monocamada de revestimento, com uma região central homogênea, sem trincas e outros defeitos entre o substrato e boa parte da camada, contudo a região externa do revestimento apresentou irregularidades superficiais terminais.

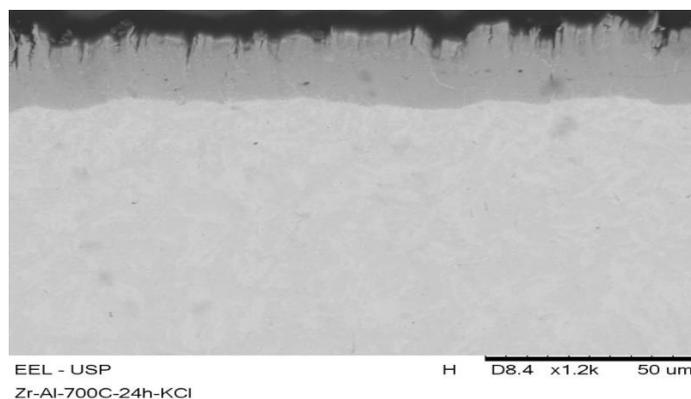


Figura 57 – Microestrutura do revestimento usando o ativador KCl

Na Figura 58 demonstra-se a microestrutura e a formação do recobrimento superficial da liga de zircônio por *Halide Activated Pack Cementation* utilizando o ativador NaCl. Essa amostra foi processada a uma temperatura de 700°C e apresentou uma região estável com dupla camada de recobrimento, sem irregularidades ou defeitos aparentes.

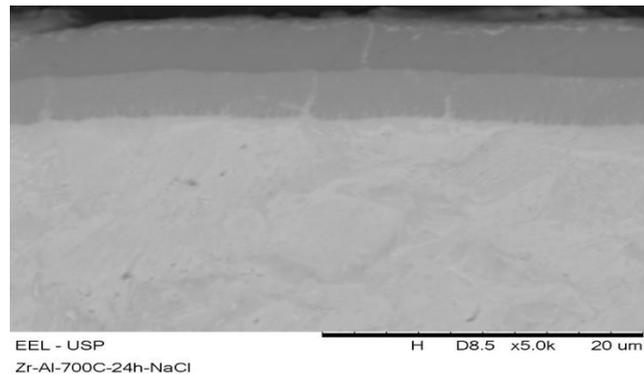


Figura 58– Microestrutura do recobrimento usando o ativador NaCl a 700°C

Na Figura 59 é investigada a microestrutura e a formação do recobrimento superficial da liga de zircônio por *Halide Activated Pack Cementation* utilizando o ativador NaCl. Essa amostra foi processada numa temperatura de 800°C, apresentou uma camada estável e homogênea em dupla camada e com aparentemente outras fases do recobrimento ao longo da primeira camada a partir do substrato.

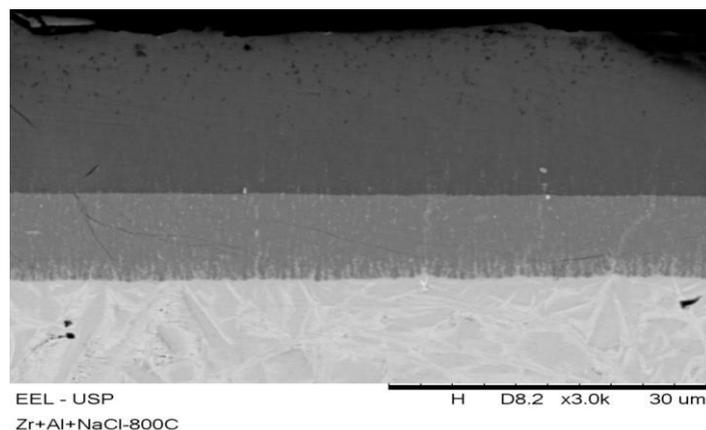


Figura 59 – Microestrutura do recobrimento usando o ativador NaCl a 800°C

Na Figura 60 é investigada a microestrutura e a formação do recobrimento superficial da liga de zircônio por *Halide Activated Pack Cementation* utilizando o

ativador NaCl. Essa amostra foi processada numa temperatura de 900°C, apresentou uma dupla camada, a primeira camada próxima ao substrato mais estável, mas com uma trinca que cresceu a partir da segunda camada. A segunda camada do revestimento apresentou, de forma visível e apenas qualitativa, pela técnica de observação no MEV certa quantidade de imperfeições como trincas e vazios.

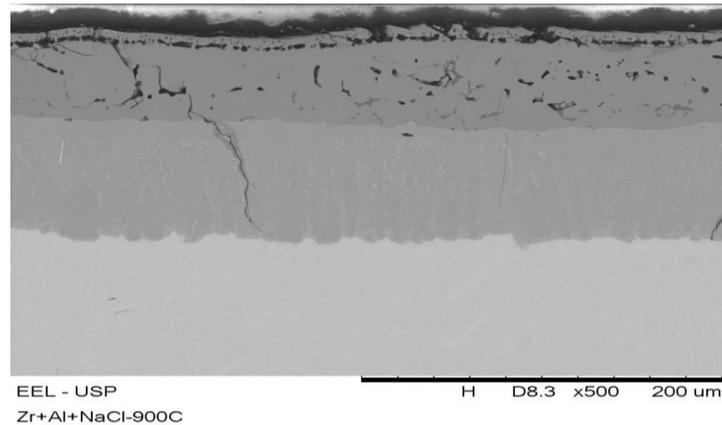


Figura 60 – Microestrutura do revestimento usando o ativador NaCl a 900°C

5.2.3 Investigação das fases formadas para o binário Zr-Al

Para a amostra processada a 700°C foram medidos 5 pontos conforme mostrado na Figura 61.

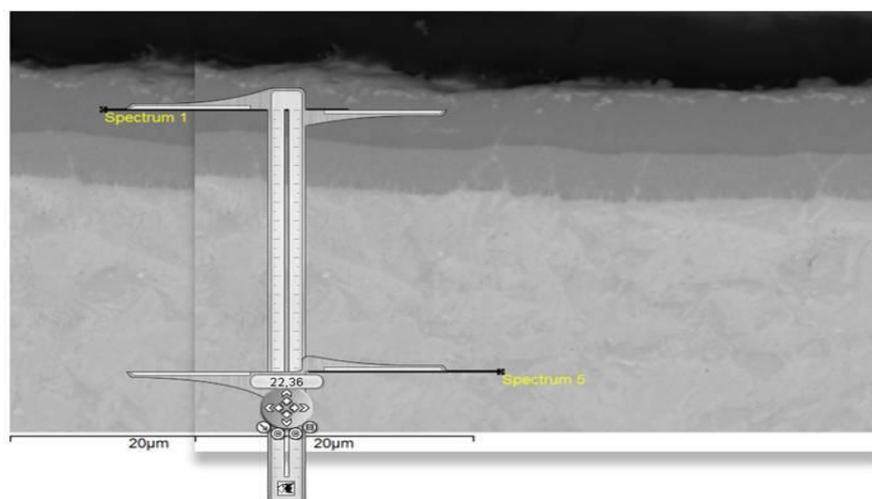


Figura 61 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 700°C

A distância entre a tomada de leitura do espectro 1 e o espectro 5 foi de $22,36\mu\text{m}$ e a distância entre a tomada de medida de cada um dos cinco espectros foi de $5,59\mu\text{m}$. Esses pontos foram medidos em termos de distância a partir da superfície externa do recobrimento até o substrato e por técnicas de EDS para a identificação dos % em peso atômico de Al e Zr e conseqüentemente as fases nas regiões da camada de recobrimento. Para a amostra foram identificadas 3 fases Zr-Al nas regiões da camada ZrAl_2 , Zr_2Al_3 e Zr_3Al , além da fase Zr, vide Tabela 9.

Tabela 9 – Composição das fases identificadas – 700°C

Ponto:	Distância (μm)	Al - % peso atômico	Zr - % peso atômico	Fases
1	0	71,458	28,542	ZrAl_2
2	5,59	60,474	38,268	Zr_2Al_3
3	11,18	0	100	Zr
4	16,77	1,458	98,542	Zr_3Al
5	22,36	0	100	Zr

Para a amostra processada a 800°C foram medidos 14 pontos por técnicas de EDS, conforme a Figura 62.

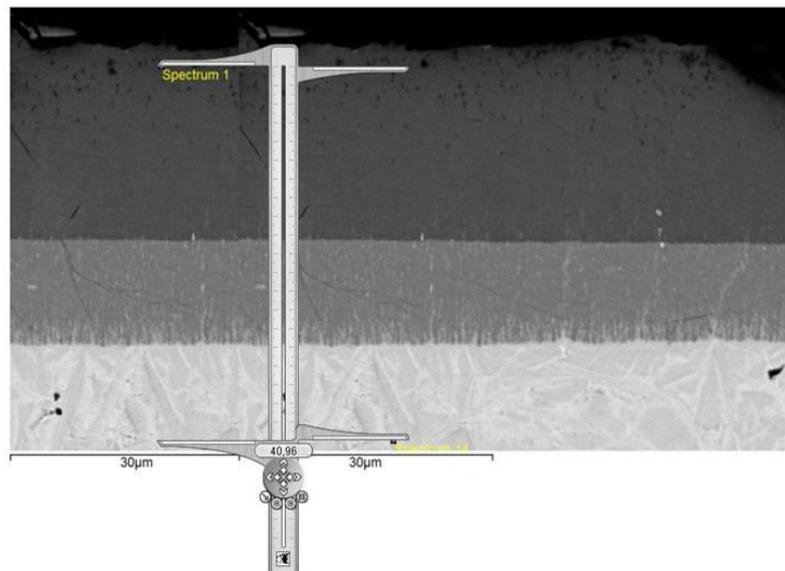


Figura 62 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 800°C

A distância entre a tomada de leitura do espectro 1 e o espectro 13 foi de $40,96\mu\text{m}$ e a distância entre a tomada de medida de cada um dos espectros foi de

3,15 μm . Novamente os pontos foram medidos em termos de distância a partir da superfície externa do recobrimento até o substrato e por técnicas de EDS. Para a amostra foram identificadas 3 fases Zr-Al nas regiões da camada ZrAl_2 , Zr_2Al_3 e Zr_3Al , vide Tabela 10.

Tabela 10 – Composição das fases identificadas – 800°C

Ponto:	Distância (μm)	Al - % peso atômico	Zr - % peso atômico	Fases
1	0	64,636	24,447	ZrAl_3
2	3,15	71,861	27,199	ZrAl_2
3	6,30	71,902	27,800	ZrAl_2
4	9,45	71,773	27,999	ZrAl_2
5	12,60	71,546	28,012	ZrAl_2
6	15,75	71,537	28,096	ZrAl_2
7	18,90	71,519	28,098	ZrAl_2
8	22,06	60,300	37,358	Zr_2Al_3
9	25,21	60,521	37,480	Zr_2Al_3
10	28,36	59,265	38,274	Zr_2Al_3
11	31,51	53,244	44,557	ZrAl
12	34,66	1,807	97,278	Zr_3Al
13	37,81	1,444	97,748	Zr_3Al
14	40,96	1,130	98,050	Zr_3Al

Para a amostra processada a 900°C foram medidos 15 pontos, conforme a Figura 63.

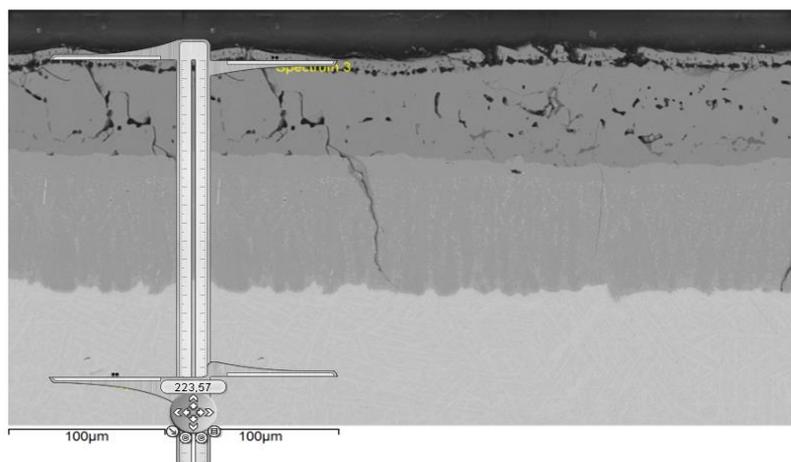


Figura 63 – Distância entre os pontos de tomada dos espectros a 900°C

A distância entre a tomada de leitura do espectro 1 e o espectro 14 foi de 223,57 μ m e a distância entre a tomada de medida de cada um dos espectros foi de 15,97 μ m. Através da distância a partir da superfície externa do recobrimento até o substrato e por EDS foram identificadas as fases presentes na amostra, fases ZrAl₂, Zr₂Al₃ e Zr₃Al, vide Tabela 11.

Tabela 11 – Composição das fases identificadas – 900°C

Ponto:	Distância (μ m)	Al - % peso atômico	Zr - % peso atômico	Fases
1	0	70,537	29,440	ZrAl ₂
2	15,97	71,916	27,941	ZrAl ₂
3	31,94	71,806	28,041	ZrAl ₂
4	47,91	73,068	26,301	ZrAl ₂
5	63,88	71,867	27,947	ZrAl ₂
6	79,85	62,475	36,960	Zr ₂ Al ₃
7	95,82	60,692	37,356	Zr ₂ Al ₃
8	111,79	62,512	36,907	Zr ₂ Al ₃
9	127,76	60,597	37,711	Zr ₂ Al ₃
10	143,73	58,859	38,451	Zr ₂ Al ₃
11	159,70	62,000	37,514	Zr ₂ Al ₃
12	175,67	3,627	95,873	Zr ₃ Al
13	191,64	2,092	97,006	Zr ₃ Al
14	207,61	1,967	97,045	Zr ₃ Al
15	223,57	1,888	97,044	Zr ₃ Al

5.2.3.1 Difração de raios x das amostras do binário Zr-Al

Para a amostra processada a 900°C, Figura 61, foram observadas algumas fases presentes, contudo a análise revelou uma grande consonância dos picos e intensidades com a fase ZrAl₃. Na Figura 64 é evidenciada a análise gráfica e identificação da fase ZrAl₃ utilizando a curva experimental em vermelho e a curva da base de dados em azul (base de dados 02.1093).

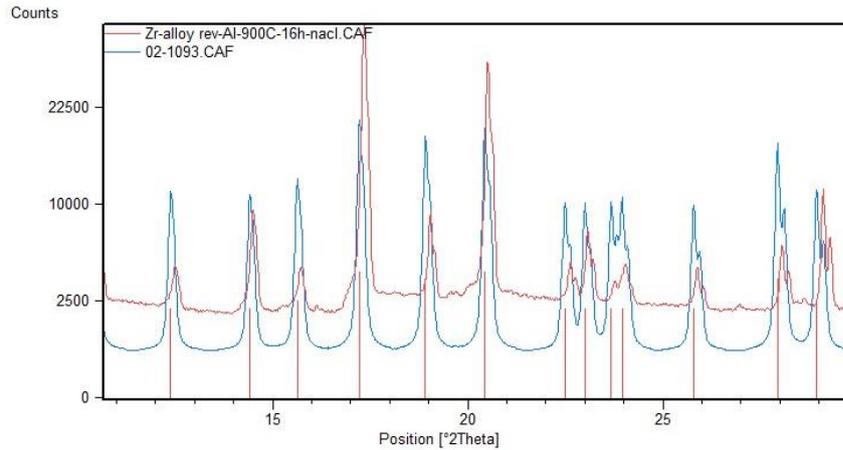


Figura 64 – Difração de raios x demonstrando a formação da fase $ZrAl_3$ – 900°C

Tal fase apresenta os seguintes parâmetros cristalográficos segundo a base de dados 02.1093. CAF: sistema cristalográfico tetragonal, grupo espacial I4/mmm, número do grupo espacial é igual a 139 e a seguinte célula unitária: a (Å): 4,0130, b (Å): 4,0130, c (Å): 17,3210 com raios Alpha (°): 90,00, Beta (°): 90,00 e Gama (°): 90,00, além da densidade calculada e medida ser de 4,11g/cm³.

5.2.4 Durezas superficiais dos recobrimentos do binário Zr-Al

Na Tabela 12 estão descritas as medições da Dureza micrométrica na formação do recobrimento superficial (na direção perpendicular ao recobrimento) - *Halide Activated Pack Cementation* utilizando os ativadores KCl e NaCl para as amostras ensaiadas nas temperaturas 700°C (por 24 h), 800°C (por 16 h) e 900°C (por 16h).

Tabela 12 – Dureza micrométrica Vickers (HV0.1) na direção perpendicular ao recobrimento

Ponto	Amostra (700°C) KCl	Amostra (700°C) NaCl	Amostra (800°C) NaCl	Amostra (900°C) NaCl
1	256,3	346,5	353	624,6
2	263,3	227	269,9	970,9
3	270,4	215,6	236,9	858,2
4	260,9	229,6	261,5	327,7
5	255,1	216,6	254	290,4
6	253,1	244,5	269,3	259,2
7	263,5	238,2	267,5	273,3
8	259	240,7	276	266,1
9	262,7	262,5	239,8	266,5

Na Tabela 13 as durezas foram medidas a partir da superfície do revestimento até o substrato de zircônio numa direção perpendicular. Um ponto importante é que a dureza aumenta com o aumento de temperatura de processamento. Os primeiros pontos (até em torno do ponto 6) estão localizados no revestimento e não no substrato, com isso as durezas dos primeiros pontos são mais altas, atingindo o valor de 970,9 HV0.1 para temperaturas de 900°C

Na Tabela 13 também estão descritas as medições da dureza micrométrica na formação do revestimento superficial (na direção paralela ao revestimento) - *Halide Activated Pack Cementation* utilizando os ativadores KCl e NaCl para as amostras ensaiadas nas mesmas temperaturas indicadas.

Tabela 13 – Dureza micrométrica Vickers (HV0.1) ao longo do revestimento

Ponto	Amostra (700°C) KCl	Amostra (700°C) NaCl	Amostra (800°C) NaCl	Amostra (900°C) NaCl
1	266,5	330,6	824,7	973,7
2	208,3	324,8	850	840,9
3	232,9	401	748,5	800,5
4	232,4	300,4	768,9	794,2
5	247,4	292,7	642,4	903
6	229,3	269,6	840,9	831,9
7	224,8	325,6	857,9	781,9
8	251,2	303,7	601,4	978
9	218,1	327,5	562,6	1035,8

Na Tabela 13 as durezas foram medidas ao longo da superfície do revestimento (medições realizadas no revestimento) e não no substrato de zircônio. Novamente a dureza aumenta com o aumento de temperatura de processamento. Para a temperatura de 700°C observou-se um pequeno incremento nos níveis da dureza quando comparado o ativador NaCl e o ativador KCl, ou seja, existe uma indicação de efeito do ativador para a dureza superficial. Além disso, o efeito da temperatura para a dureza entre as amostras processadas a 700°C, 800° e 900°C utilizando o mesmo ativador NaCl restou demonstradas. O maior valor atingido foi de 1035,8 HV0.1 para temperaturas de 900°C utilizando o ativador NaCl.

No gráfico da Figura 65 são observadas as durezas micrométricas de todas as amostras da Tabela 13 (direção perpendicular ao revestimento). Como pode ser observado no gráfico, efetuando as medidas e partindo do revestimento em direção

ao substrato a dureza é assume um valor maior no revestimento, porém cai e se estabiliza no substrato. Observa-se também que a temperatura tem um efeito acentuado na dureza uma vez que para a amostra processada a 900°C usando o ativador NaCl atingiu-se valores de 970,9 HV0.1.

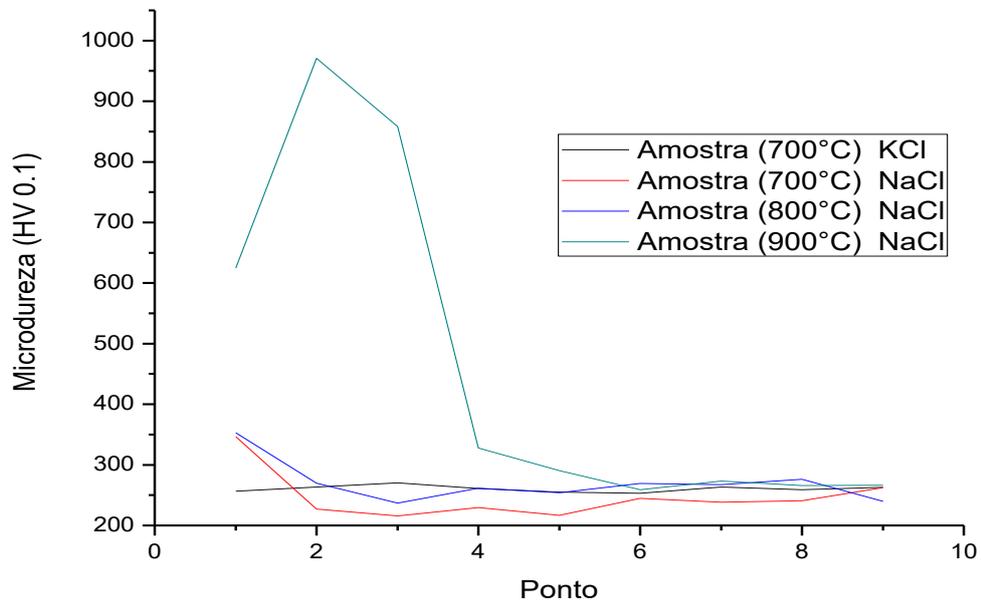


Figura 65 – Dureza micrométrica das amostras na direção perpendicular ao revestimento

No gráfico da Figura 66 são observadas as durezas micrométricas de todas as amostras da Tabela 12 (direção paralela ao revestimento). Neste caso as medições foram feitas ao longo do revestimento apenas e em 9 pontos, para as amostras processadas em maior temperatura, 800 e 900°C utilizando o ativador NaCl, os níveis de dureza assumiram valores de até 857,9 HV0.1 para a amostra processada a 800°C e de até 1035,8 HV0.1 para a amostra produzida a 900°C, já as amostras processadas a 700°C utilizando KCl e NaCl tiveram um nível de dureza bem menor, atingindo 266,5 HV0.1 para a amostra processada a 700°C com o ativador KCl e de 401 HV0.1 com o ativador NaCl.

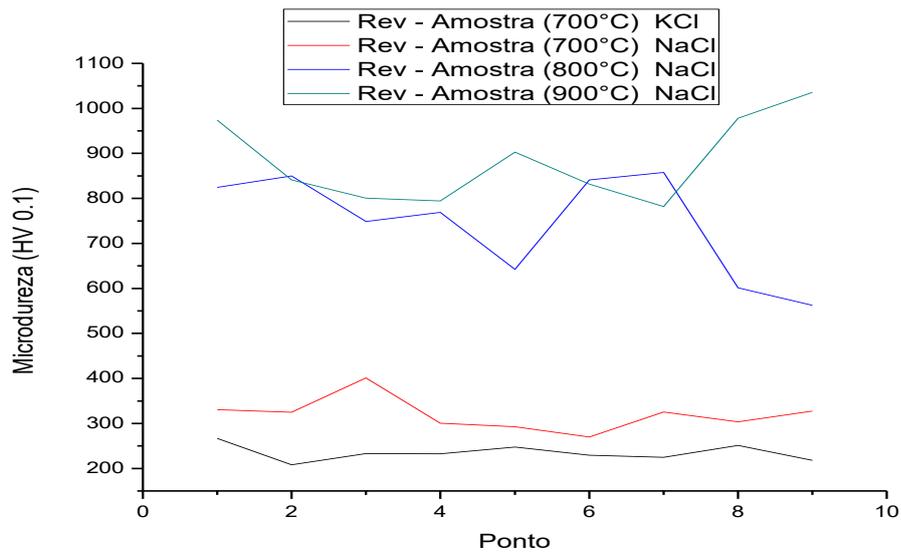


Figura 66 – Dureza micrométrica das amostras na direção paralela ao recobrimento

No gráfico Figura 67 são observadas as durezas micrométricas das amostras processadas a 700°C com os ativadores KCl e NaCl, cujas informações foram extraídas da Tabela 12 (direção perpendicular ao recobrimento). Observa-se que para as amostras processadas a 700°C, aquela processada com o ativador KCl apresentou um maior nível médio de dureza, contudo a amostra usando NaCl apresentou um ponto de maior valor, atingindo 346,5 HV0.1. Outro ponto a se destacar é que a amostra usando NaCl apresentou um comportamento com mais instabilidade dos valores.

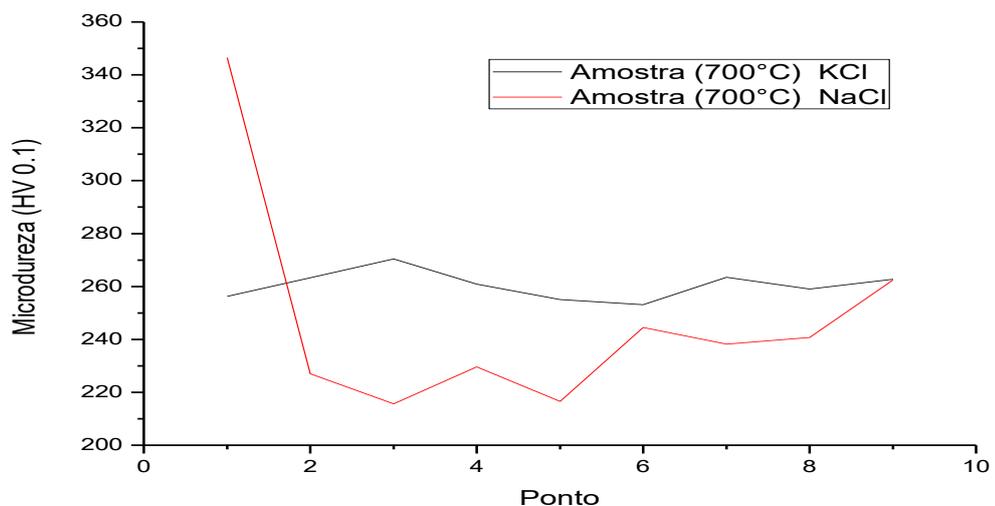


Figura 67 – Dureza micrométrica das amostras processadas com KCl e NaCl na direção perpendicular ao recobrimento

No gráfico da Figura 68 são observadas as durezas micrométricas das amostras processadas com o ativador KCl e NaCl, cujas informações foram extraídas da Tabela 13 (direção paralela ao recobrimento). Para essa direção de avaliação das durezas das amostras processadas a 700°C com os ativadores KCl e NaCl, aquela processada com NaCl apresentou maiores níveis de dureza e um maior comportamento médio, a amostra com KCl apresentou uma maior estabilidade dos valores medidos, mas o seu comportamento médio foi menor que aquela com NaCl.

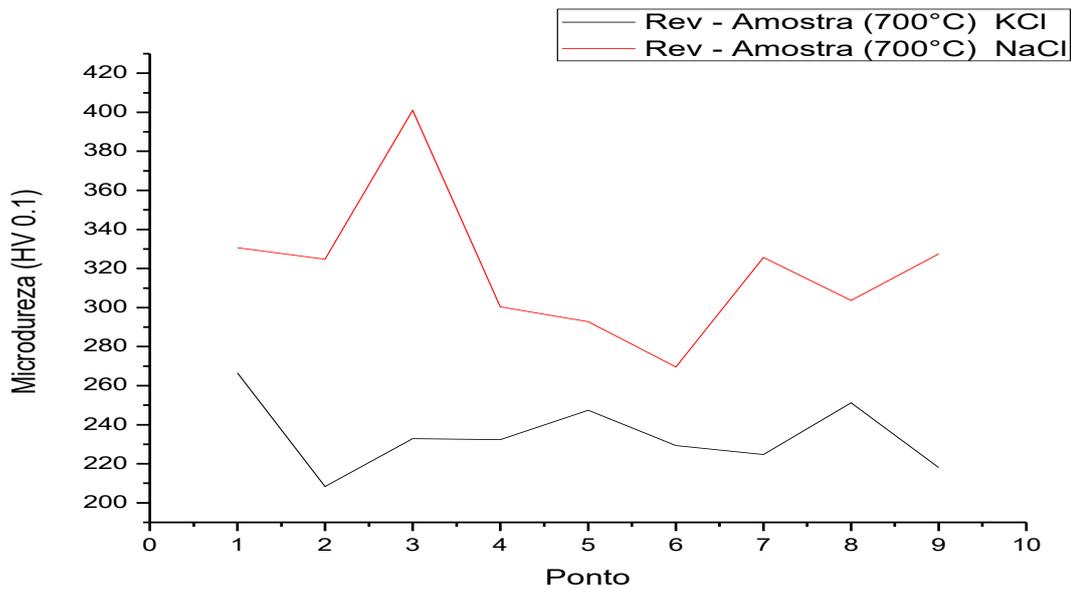


Figura 68 – Dureza micrométrica das amostras processadas com KCl e NaCl na direção paralela ao recobrimento

No gráfico da Figura 69 são observadas as durezas micrométricas das amostras processadas com NaCl, cujas informações foram extraídas da Tabela 12 (direção perpendicular ao recobrimento). Neste gráfico, que tem a intenção de observar o efeito da temperatura (700°C, 800° e 900°C) na dureza para amostras processadas com o mesmo ativador NaCl, resta evidente que na superfície da camada de recobrimento quanto maior a temperatura maior a dureza, com maior destaque para a temperatura de 900°C que apresentou 4 pontos de maior dureza.

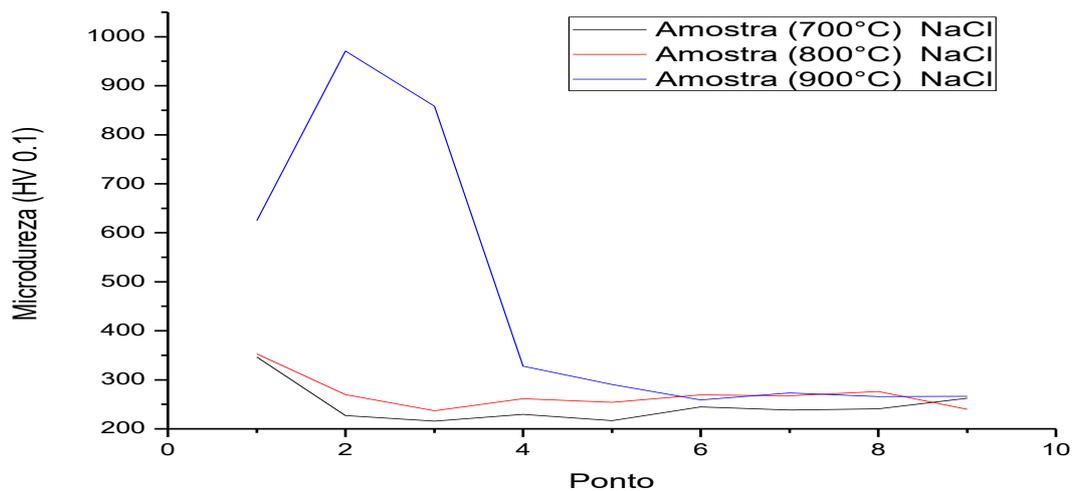


Figura 69 – Dureza micrométrica das amostras processadas com NaCl na direção perpendicular ao recobrimento

No gráfico da Figura 70 são observadas as durezas micrométricas das amostras processadas com NaCl, cujas informações foram extraídas da Tabela 13 (direção paralela ao recobrimento). No gráfico observa-se que o fato de aumentar em 100°C no nível da temperatura de processamento aumentou muito os níveis de dureza das amostras processadas a 800°C e 900°C com o ativador NaCl, chegando a valores de até 3,8 vezes maior do que a amostra processada a 700°C.

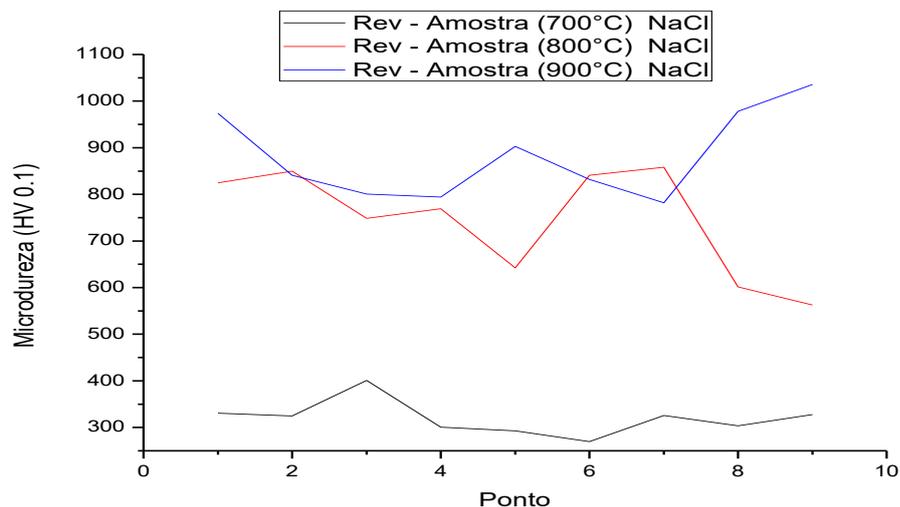
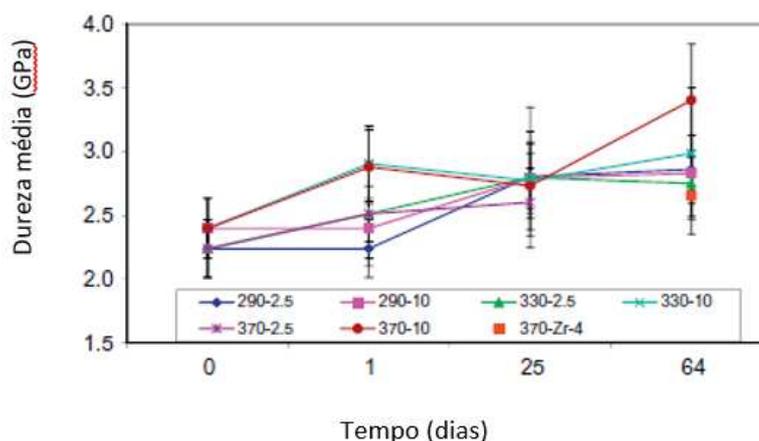


Figura 70 – Dureza micrométrica das amostras processadas com NaCl na direção paralela ao recobrimento

Um estudo interessante, contudo, do sistema Ni-Zr após uma análise de oxidação foi realizado por (LUSCHER et al., 2013), que apresentou a dureza média

do material em função do tempo de exposição de oxidação em temperaturas especificadas, onde os autores concluem que há uma tendência sutil dentro do erro da medição de dureza aumentar com o aumento do tempo de exposição, vide Figura 71. Esta tendência é consistente com endurecimento devido à entrada de oxigênio e hidrogênio, apesar da falta de gradientes de dureza detectados dentro dos substratos.



. Figura 71 – Dureza média em função do tempo de exposição em oxidação (LUSCHER et al., 2013) adaptado pelo autor

No estudo de (KOSHURO et al., 2018), foram observadas durezas da ordem de cerca de 4,5-5,5 GPa (400- 570HV01) para uma superfície morfologicamente heterogênea de amostras de zircônio tratadas com correntes de alta frequência num processo de endurecimento superficial. Por fim no estudo de (WEI et al., 2019) que observou a dureza da liga de zircônio Zirlo pura de 220 HV e de 349-873 HV para o revestimento da liga Zirlo através do processo de oxidação de microarco, resultados esses obtidos com grande aproximação dos resultados do estudo realizado com HAPC apesar de processos diferentes. Durezas maiores para o revestimento de ligas de zircônio com filmes de nitretos de zircônio foram observadas por (MENG et al., 2012) que observaram durezas de até 30,48 GPa (3100 HV).

5.3 Sistema ternário Zr-Ni-Al

A amostra que foi processada a 800°C apresentada na Figura 72 sofreu bastante avaria (descolamento quase completo) quanto ao comportamento mecânico, uma vez que o revestimento se soltou, descolou do substrato. Contudo algumas

potenciais fases foram formadas no recobrimento remanescente, como pode ser observado nos detalhes dos círculos da Figura 72.

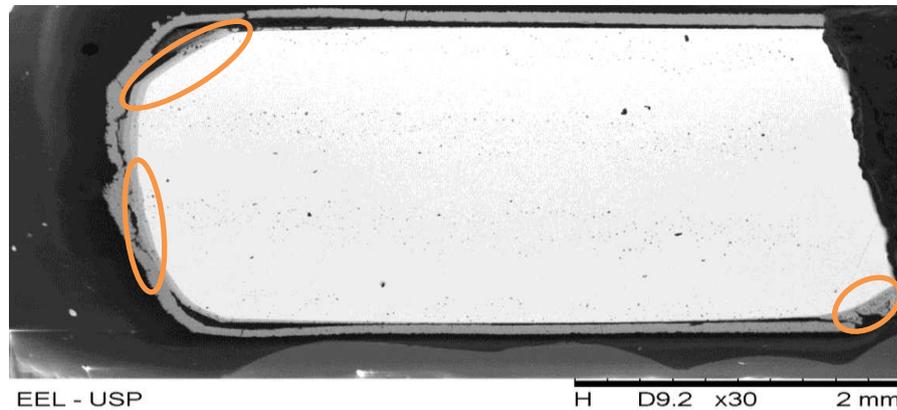


Figura 72 – Descolamento do recobrimento e potenciais fases – 800°C (sistema ternário Zr-Ni-Al)

Na Figura 73 é possível ver em maior ampliação (500x) uma região que apresenta descolamento do recobrimento e as camadas com possíveis fases remanescentes.

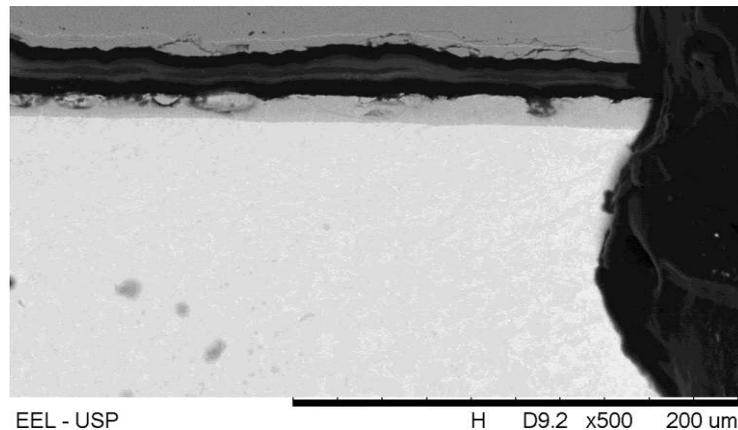


Figura 73 – Descolamento do recobrimento e detalhes – 800°C (sistema ternário Zr-Ni-Al)

Outra característica observada foi o surgimento de muitas trincas. Verificou-se que as trincas se formaram no recobrimento e próximo ao material substrato, contudo nenhuma trinca se propagou através do substrato, como apresentado na Figura 74.

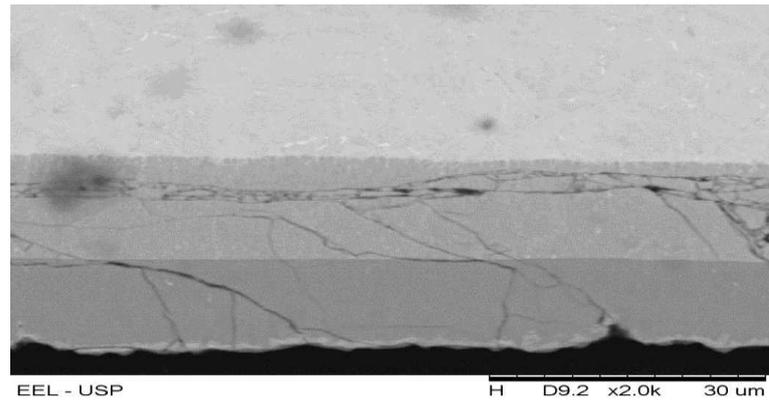


Figura 74 – Trincas no recobrimento do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Apesar do fenômeno do descolamento e das muitas trincas observadas, foi possível observar as potenciais fases remanescentes no substrato, como pode ser observado nos círculos da Figura 75.

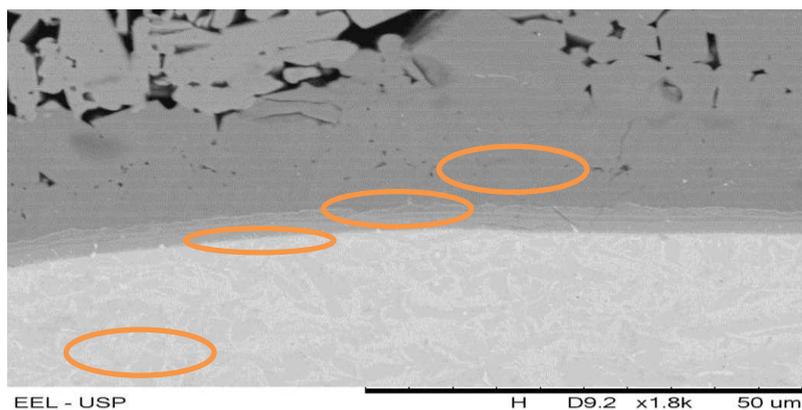


Figura 75 – Fases remanescentes observadas no sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Com uma ampliação (5.0kx) observa-se com maior precisão os detalhes do recobrimento e fases remanescentes formadoras do revestimento, descrita na Figura 76 e detalhes nos círculos vermelhos.

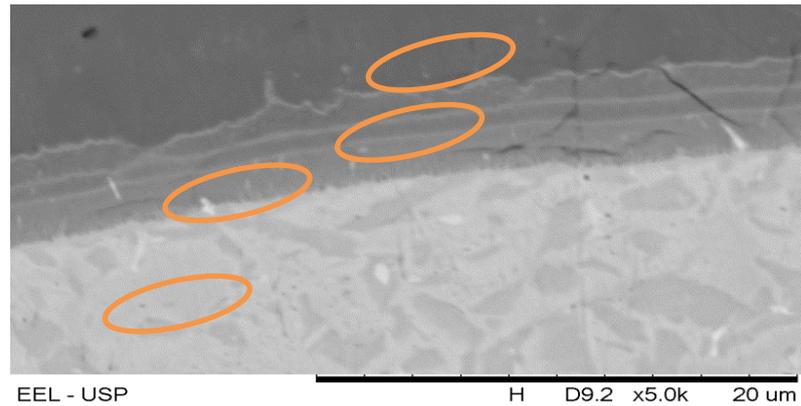


Figura 76 – Detalhe das fases remanescentes do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

Uma série de pontos de medições realizada por espectroscopia de energia dispersiva – EDS foi tomada nas superfícies dos recobrimentos remanescentes (5 espectros com até 15 pontos), recobrimento não descolado. A título de exemplificação, uma amostra fotográfica do espectro 4 mostrando 4 pontos (spectrum 1, 2, 9 e 11) foi realizada na Figura 77.

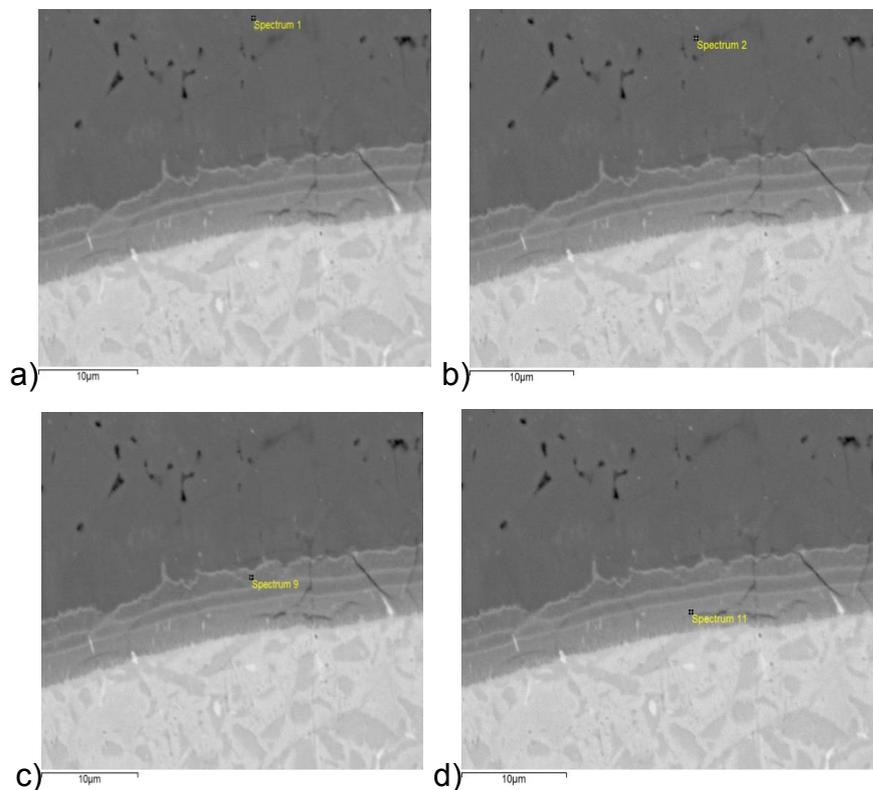


Figura 77 – Exemplo dos pontos de medição no sistema Zr-Ni-Al – 800°C a), b), c) e d)

Na Tabela 14 estão sumarizados todos os resultados da análise de composição realizada no MEV pela técnica de EDS, sendo que foram 5 espectros com até 15 pontos para a amostra que foi processada a 800°C, tal como o exemplo da Figura 76. Os 5 espectros perpassaram as fases renascentes, potenciais fases como apontado nas Figuras 78 e 79, sendo que o espectro 4 foi realizado com um maior número de pontos.

Tabela 14 – Composição das fases para o sistema Zr-Ni-Al a 800°C

	Ponto:	Al - % peso atômico	Ni - % peso atômico	Zr - % peso atômico
Espectro 1	1	1,400	0,446	98,153
	2	58,654	0,875	40,471
	3	19,101	0,951	79,948
	4	1,622	0,891	97,486
	5	52,977	1,814	45,209
Espectro 2	1	62,384	37,231	0,385
	2	61,393	38,327	0,280
	3	60,455	39,269	0,276
	4	50,503	28,747	20,751
	5	59,275	1,022	39,703
	6	1,823	0,806	97,371
	7	1,400	0,446	98,153
Espectro 3	1	59,329	40,526	0,145
	2	60,648	39,166	0,186
	3	61,393	38,240	0,367
	4	66,515	33,180	0,305
	5	61,396	1,023	37,582
	6	50,194	0,658	49,149
	7	1,339	0,145	98,517
	8	1,320	0,112	98,568
Espectro 4	1	67,235	0,748	32,018
	2	68,118	0,673	31,209
	3	66,890	8,656	24,454
	4	67,973	0,720	31,307
	5	68,041	0,872	31,086
	6	67,339	0,809	31,852
	7	66,862	0,864	32,274
	8	66,098	0,901	33,001
	9	58,426	1,000	40,574
	10	56,969	0,060	42,972
	11	25,576	0,300	74,124
	12	1,911	0,280	97,809
	13	59,128	1,081	39,791
	14	55,435	0,621	43,945
	15	58,073	0,412	41,515
Espectro 5	1	29,112	2,241	68,647
	2	28,800	2,819	68,381
	3	29,651	1,673	68,675
	4	67,817	3,204	28,978
	5	67,814	0,892	31,293
	6	68,114	0,661	31,226
	7	54,416	0,517	45,067
	8	57,874	0,378	41,748
	9	1,808	0,095	98,097

Os resultados experimentais do sistema Zr-Ni-Al e os pontos das fases formadas para a amostra ensaiada a 800°C durante 12 horas podem ser observados no diagrama de equilíbrio de fases ternário da Figura 78. Este gráfico evidencia a distribuição dos pontos das fases descritas na Tabela 14, entretanto não fornece a identificação exata das fases, pois a análise desses pontos foi realizada pela técnica de EDS, de cunho qualitativo, não trazendo desta forma, meios quantitativos adequados para a correta aquisição dos dados e interpretação. Contudo o gráfico serve como um guia de observação para a distribuição percentual das fases formadas.

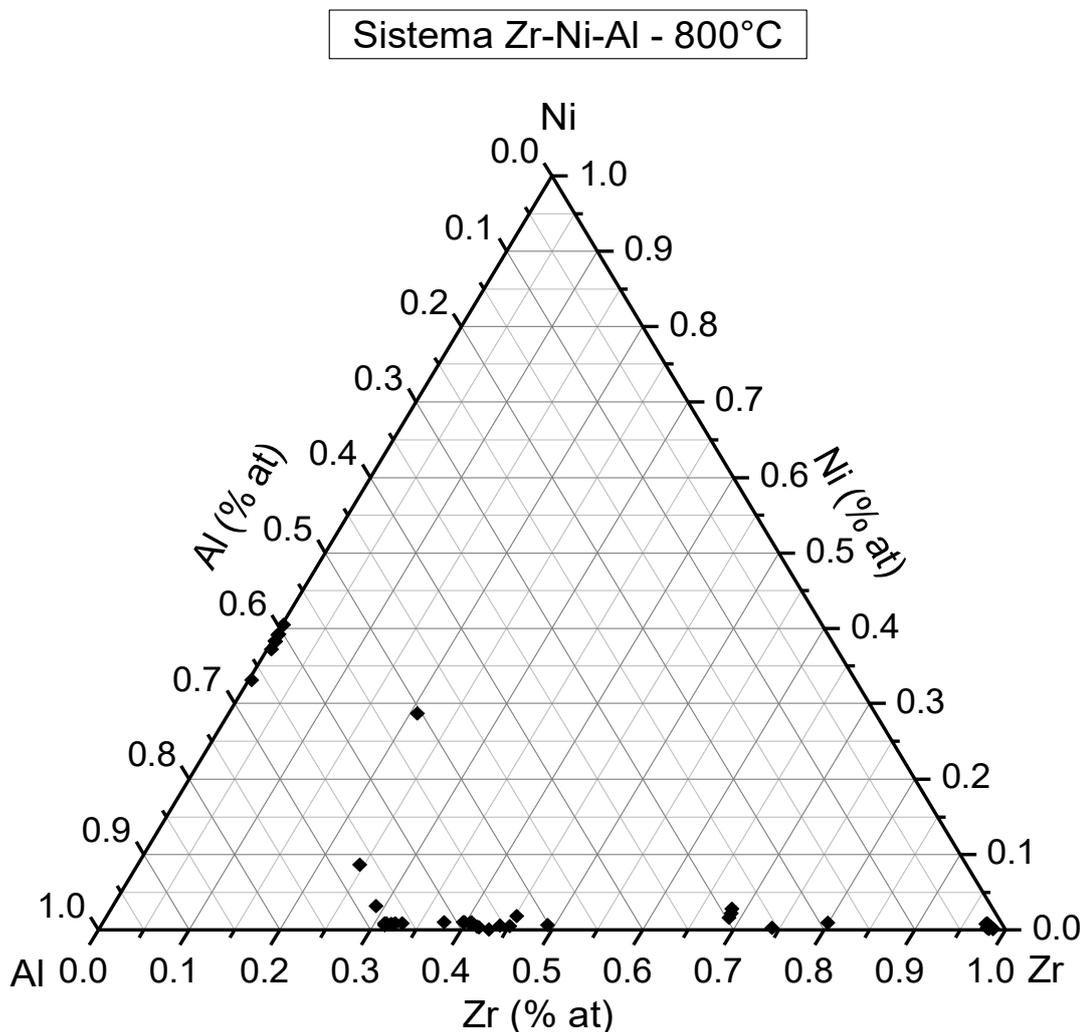


Figura 78 – Diagrama dos pontos experimentais das fases do sistema ternário Zr-Ni-Al – 800°C

A amostra que foi processada a 900°C, mostrada na Figura 79, também sofreu avarias quanto ao comportamento mecânico, pois o recobrimento se fragmentou e

algumas de suas partes se soltaram do substrato. Entretanto algumas potenciais fases também foram formadas no recobrimento remanescente, como pode ser observado nos detalhes dos círculos vermelhos da Figura 79.

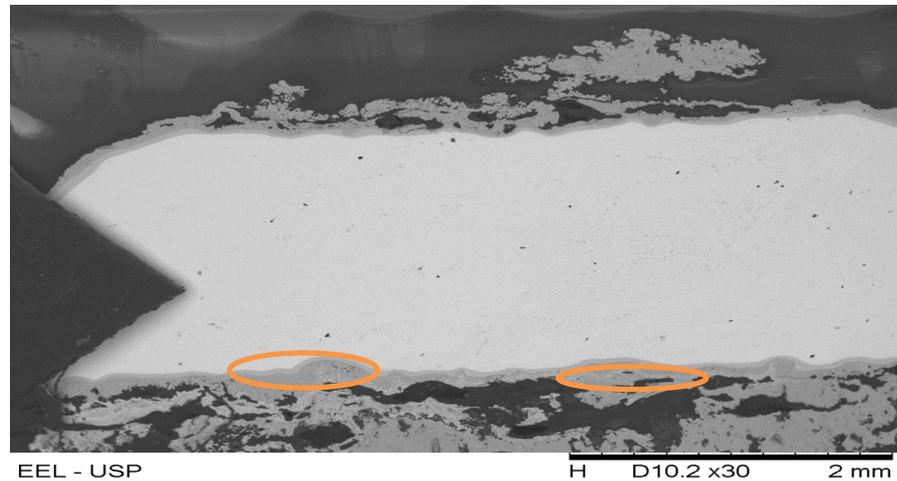


Figura 79 – Fragmentação do recobrimento e potenciais fases – 900°C

Na Figura 80 observa-se com maiores detalhes o aspecto referente à fragmentação do recobrimento e as camadas com possíveis fases remanescentes, como pode ser observado nos detalhes dos círculos vermelhos da Figura 80. Como pode ser observado a fragmentação pode inviabilizar a aplicação do recobrimento, mas não atrapalha o estudo das fases formadas sobre o substrato, ou seja, a identificação das fases nas regiões de formação.

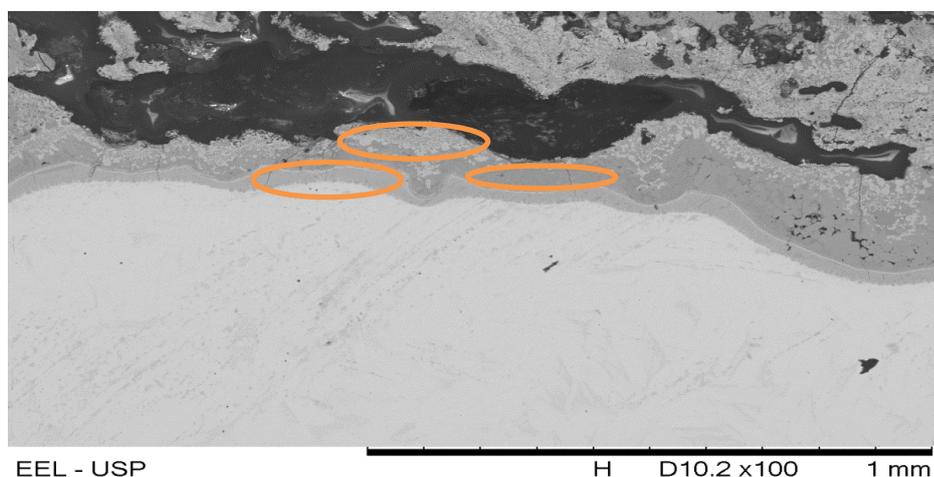


Figura 80 – Fragmentação do recobrimento e detalhes – 900°C

Outra característica observada é que o surgimento de trincas foi menor como mostrado na Figura 81. Contudo algumas trincas chegaram próximas à superfície do substrato e em sua direção, o que de certa forma é grave uma vez que podem concentrar tensões nessas regiões.

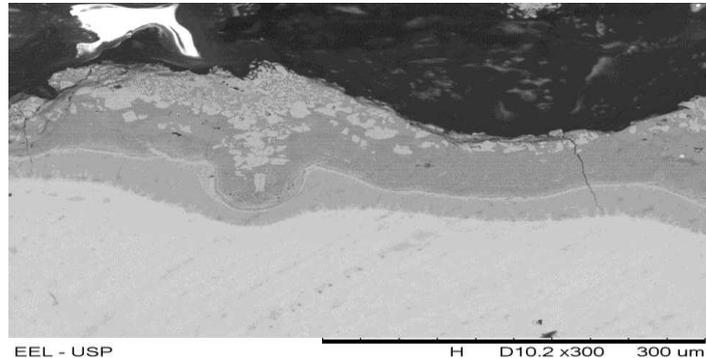


Figura 81 – Trincas no recobrimento do sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Apesar do fenômeno de fragmentação do recobrimento e da aparição de algumas trincas, foi possível observar as potenciais fases remanescentes no substrato, como pode ser observado nos detalhes dos círculos vermelhos da Figura 82.

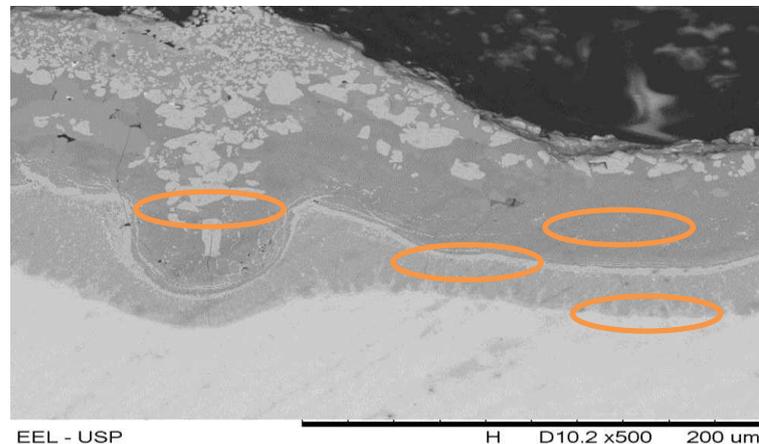


Figura 82 – Fases remanescentes observadas no sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Um maior aumento e com maiores detalhes do recobrimento e fases remanescentes formadoras do revestimento podem ser vistas na Figura 83. As potenciais fases estão em destaque nos círculos vermelhos da Figura. Nesta figura podemos observar desde o destaque com o círculo vermelho no substrato de Zr e outras regiões com outras fases, cujas análise por EDS confirmaram de forma semi-quantitativa ou qualitativa.

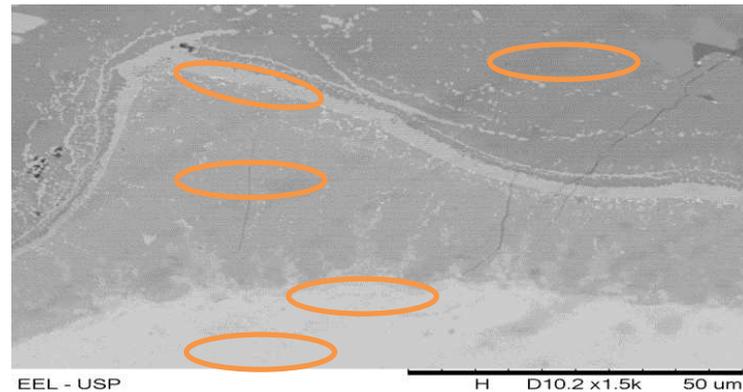


Figura 83 – Detalhe das fases remanescentes do sistema Zr-Ni-Al – 900°C

Uma série de pontos de medições realizada por espectroscopia de energia dispersiva – EDS foi tomada nas superfícies dos recobrimentos remanescentes (2 espectros com até 26 pontos), recobrimento não fragmentado, tal como na indicação da Figura 84.

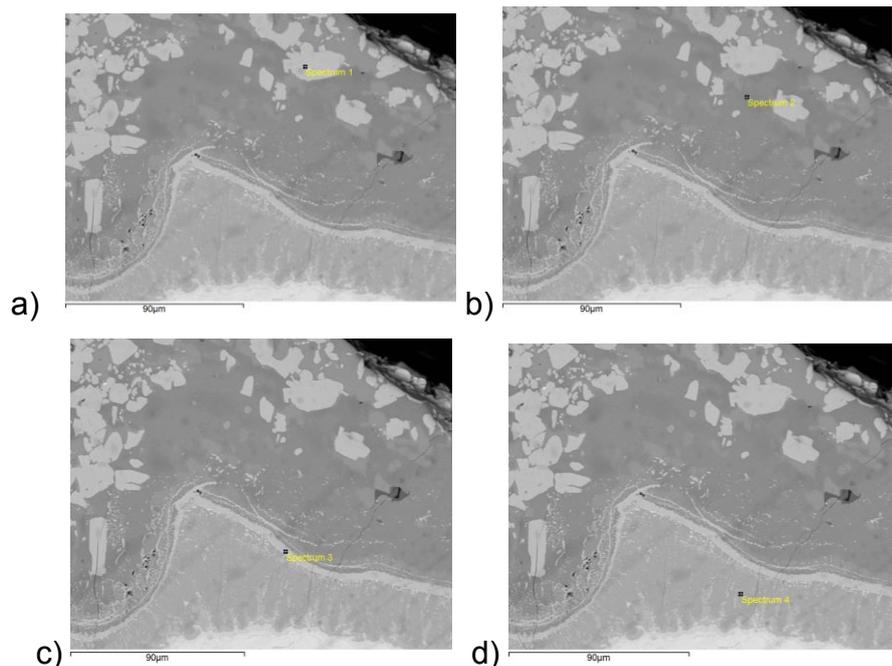


Figura 84 – Tomada de pontos de medição no sistema Zr-Ni-Al – 900°C a), b), c) e d)

Na Tabela 15 estão sumarizados os resultados da análise de composição realizada no MEV pela técnica de EDS, foram 2 espectros com até 26 pontos. Os 2 espectros passaram as fases remanescentes em pontos selecionados, potenciais fases como apontado nas Figuras 83 e 84, sendo que o espectro 1 foi realizado com

um maior número de pontos. Na Tabela 15 pode-se observar as variações percentuais dos elementos químicos Al, Ni e Zr nos recobrimentos e de posse desses percentuais é possível estimar quais as fases presentes naquela região por EDS.

Tabela 15 – Composição das fases para o sistema Zr-Ni-Al a 900°C

	Ponto:	Al - % peso atômico	Ni - % peso atômico	Zr - % peso atômico
Espectro 1	1	71,337	1,203	27,460
	2	71,029	1,972	26,998
	3	67,970	14,054	17,977
	4	70,062	6,008	23,930
	5	70,645	0,625	28,730
	6	64,750	0,915	34,335
	7	60,809	1,085	38,107
	8	62,140	0,749	37,111
	9	62,198	0,215	37,587
	10	62,511	0,755	36,733
	11	62,358	0,488	37,154
	12	62,355	0,374	37,270
	13	60,333	0,229	39,438
	14	62,122	0,468	37,410
	15	62,975	0,105	36,921
	16	59,451	0,322	40,227
	17	54,632	0,306	45,062
	18	54,749	3,690	41,561
	19	55,022	3,643	41,335
	20	100	0	0
	21	61,328	0	38,672
	22	39,812	0	60,188
	23	81,843	0	18,157
	24	85,974	0	14,026
	25	80,709	8,966	10,325
	26	11,594	81,577	6,829
Espectro 2	1	7,334	1,075	91,591
	2	66,689	16,155	17,156
	3	33,120	0,793	66,087
	4	61,913	0,402	37,685
	5	55,130	0,428	44,442
	6	31,894	0,052	68,054
	7	10,373	0,287	89,339
	8	65,827	17,583	16,590
	9	65,304	15,855	18,840
	10	67,113	16,072	16,815
	11	66,511	16,557	16,932
	12	67,032	15,856	17,112
	13	65,752	1,791	32,457
	14	16,585	5,857	77,558
	15	62,194	0,450	37,356
	16	62,346	0,502	37,152
	17	62,956	0,452	36,592
	18	62,459	0,445	37,096
	19	56,553	0,168	43,279
	20	10,379	0,486	89,135
	21	68,175	3,071	28,754
	22	27,083	0,775	72,142
	23	7,513	0,707	91,780
	24	62,090	0,977	36,934

5.3.1 Difração de raios x das amostras do ternário Zr-Ni-Al

Para a amostra processada a 800°C foram observadas algumas fases presentes, contudo a análise por difração de raios x revelou forte consonância dos picos e intensidades supostamente com a fase $ZrAl_3$ como pode ser observado na Figura 86 segundo a base de dados 02.1093.CAF. No gráfico a linha azul representa a base de dados e a linha vermelha a amostra.

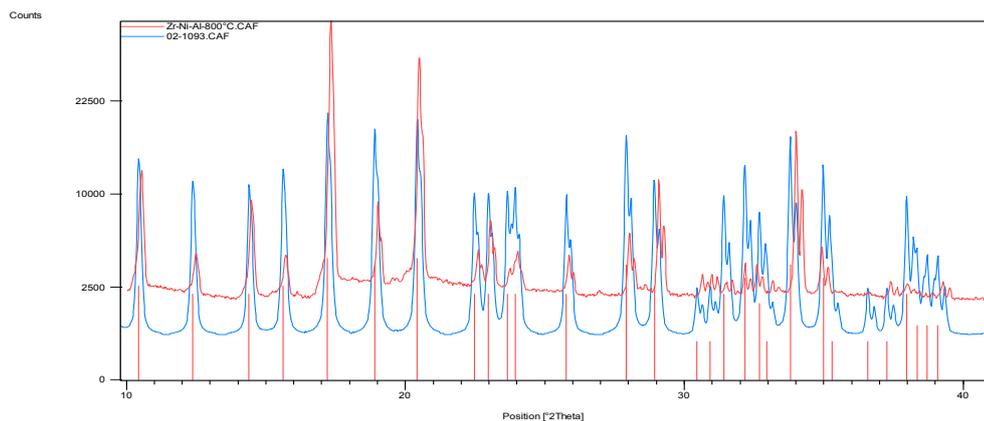


Figura 86 – Difração de raios x aproximação da formação da fase $ZrAl_3$ – 900°C

No gráfico da Figura 87 é evidenciada a análise gráfica e uma aproximação das curvas de identificação, onde tem-se a curva experimental em vermelho e a curva da base de dados em verde, supostamente a fase $AlNi_2Zr$ segundo a base de dados 20.0037.CAF. A identificação da fase não é tão clara e evidente, devido principalmente a dificuldade de medições mais precisas em sistemas ternários, contudo o gráfico é um bom indicativo da presença da fase $AlNi_2Zr$, em especial quando observamos os picos das maiores intensidades.

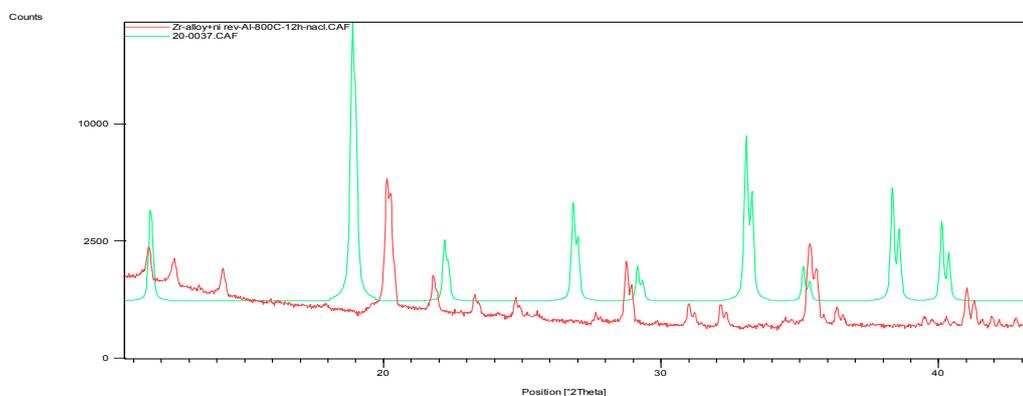


Figura 87 – Difração de raios x aproximação da formação da fase $AlNi_2Zr$ – 800°C

Na Figura 88 pode ser observado uma aproximação para a superposição entre a curva experimental e a curva modelada pelo Software *X'Pert High Score*. A superposição é usada principalmente para observar os picos de maior intensidade, pois os picos de maior intensidade tendem a ter um efeito de se aproximarem ou igualarem, o que pode confirmar a consonância entre a base de dados e os resultados experimentais, já picos de baixas intensidades e vales tendem a apresentarem comportamento de independência entre as curvas. Na superposição dos gráficos da Figura 88 podemos observar que alguns picos de intensidade apresentaram a mesma magnitude e tiveram um efeito de aproximação dos picos.

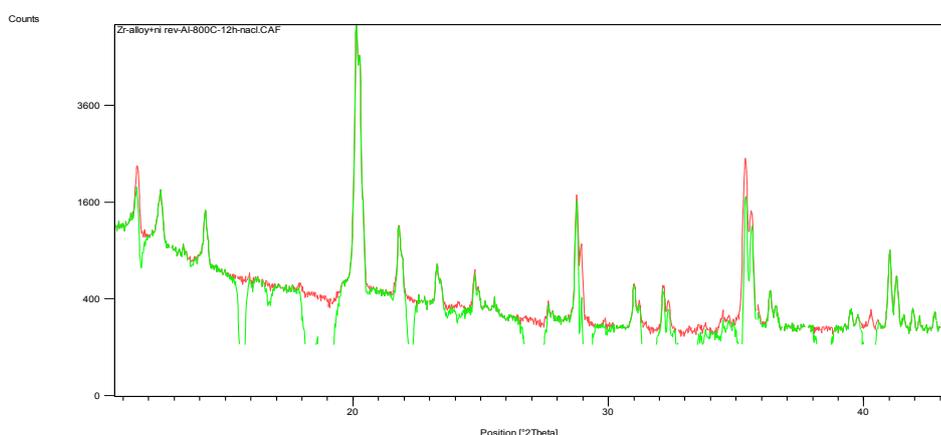


Figura 88 – Curva de aproximação da formação da fase AlNi_2Zr – 800°C

Tal suposta fase identificada para o modelo Zr-Ni-Al apresenta os seguintes parâmetros cristalográficos segundo a base de dados 20.0037.CAF: sistema cristalográfico cúbico, grupo espacial Fm3m, número do grupo espacial é igual a 225 e a seguinte célula unitária: a (Å): 6,1230, b (Å): 6,1230, c (Å): 6,1230 com ângulos Alpha (°): 90,00, Beta (°): 90,00 e Gama (°): 90,00, além da densidade calculada e medida ser de 6,82 segundo a base de dados do Software *X'Pert High Score*.

Na Figura 89 são apresentadas as curvas para a análise da difração de raios-x de dois espectros da base de dados, aliás, únicas bases de dados encontradas para o sistema Zr-Ni-Al completo processado a 800°C e analisado pelo Software *X'Pert High Score*. Na observação dessas curvas fica evidente uma maior aproximação para a identificação da fase AlNi_2Zr . Entretanto, mais investigações serão necessárias para a correta inferência sobre as fases presentes uma vez que a difração de raios x não permite acurácia em sistemas com mais de dois componentes, pela falta de base de dados adequadas.

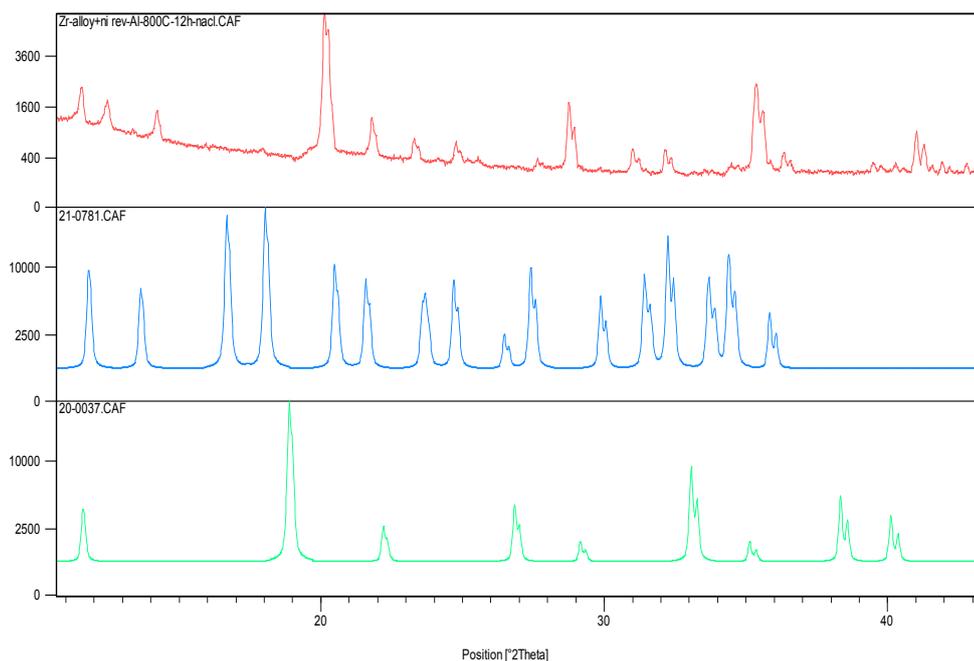


Figura 89 – Comparativo da curva experimental e de diferentes bases de dados

5.3.2 Aluminetos por HAPC usando CrCl_3 no ternário Zr-Ni-Al

O sistema Zr-Ni-Al foi investigado na fase final dos estudos utilizando o ativador CrCl_3 , as amostras estão listadas na Tabela 16 incluindo as suas condições de processamento. As amostras 1 e 2 foram processadas a 600°C , as amostras 3 e 4 foram processadas a 700°C e as amostras 5,6 e 7 foram processadas a 800°C . Para as deposições realizadas a uma temperatura de 600°C , as amostras 1 e 2 apresentaram uma variação de massa de $+0,51\%$ e $-2,64\%$, já o processamento a 700°C , a amostra 4 apresentou uma perda de massa de $0,07\%$ e a amostra 3 apresentou um ganho de $4,35\%$, por fim as amostras 5, 6 e 7 apresentaram ganhos de $0,33\%$, $15,94\%$ e de $1,76\%$. Este comportamento de ganho de massa para as amostras preparadas corresponde a uma cinética de deposição inconstante. Por outro lado, a relação da perda de massa com o aumento do tempo de deposição indica uma cinética de crescimento de dentro (substrato) para fora (atmosfera gasosa do pack) (STERN, 1996).

Tabela 16 - Relação de amostras e suas condições de preparo antes e após o processo de HAPC

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa após niquelagem (g)	Massa Final (g)	Varição de massa (g) em %
1T0	600	16	0,9887	0,9938	0,51
2T12	600	9	1,3871	1,3607	-2,64
3T1	700	9	0,9497	0,9932	4,35
4T10	700	16	1,1984	1,1977	-0,07
5T4	800	25	1,0277	1,031	0,33
6T8	800	16	1,2726	1,432	15,94
7T11	800	9	1,2225	1,2401	1,76

5.3.2.1 Caracterização das amostras 1 e 2 a 600°C e 5, 6 e 7 a 800°C

As temperaturas utilizadas no processamento são devido à transição de fase de $\alpha(\text{Zr})$ para $\beta(\text{Zr})$ na temperatura de 863°C. Esta transição é observada no diagrama de fases Ni-Zr (Figura 25) bem como no diagrama Al-Zr (Figura 26). A transição mencionada é indesejada porque pode ocorrer a retenção da fase $\beta(\text{Zr})$ após o resfriamento. A fase $\beta(\text{Zr})$ torna o material inutilizável nos reatores nucleares por não apresentar a propriedade de transparência a nêutrons como em ligas de Zircaloy 4 que contêm a fase $\alpha(\text{Zr})$ (FOGAÇA, 2016). Os teores de alumínio medidos por espectroscopia de energia dispersiva – EDS das amostras 5 e 2 que foram produzidos de acordo com o descrito nos itens 4.2.6, 4.3 e 4.4, estão apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

Estes teores de alumínio estão elevados e compatíveis com a existência de fases intermetálicas previstas no diagrama ternário Al-Ni-Zr (Figuras 28 e 29). As microestruturas das amostras 5 e 2 apresentam fases intermetálicas por todo o revestimento, indicando que houve uma difusão de aluminetos durante o HAPC. Isso é evidenciado pela formação de vazios de Kirkendall, abaixo do revestimento de

níquel puro junto a precipitados aciculares de elementos do substrato que não puderam ser dissolvidos por completo no composto NiAl, que estão indicados em ambas as figuras. Os poros são formados pela condensação do fluxo de contracorrente de vacâncias criadas para balancear o fluxo desigual de Ni difundindo para o exterior e de Al para o interior do revestimento de Ni. Estes vazios são formados a menos que exista um mecanismo para a sua aniquilação (STERN, 1996)

As amostras utilizadas no experimento foram recobertas por níquel puro antes de passarem pelo processo de HAPC, pois o Ni depositado tem dois propósitos: (i) Formação de fases intermetálicas do tipo Ni_xAl_y ; (ii) É um metal de sacrifício (substrato) para o processo, evitando a interdifusão primária do Zircaloy 4 com o Al. No entanto, substratos de níquel puro frequentemente geram vazios de Kirkendall, enquanto que nenhum vazio é observado em revestimentos realizados em superligas de níquel porque ocorre a aniquilação de vacâncias nas interfaces nas zonas de interdifusão multifásica (STERN, 1996). O processamento à temperatura de 800 °C teve uma maior reação com o substrato de Zr em comparação com a de 600 °C. A ocorrência de trincas nos revestimentos, são compatíveis com a natureza intermetálica das fases precipitadas. Para a amostra 5 pode-se observar a microestrutura e a indicação dos espectros medidos por EDS na Figura 90, bem como o resultado dos valores medidos na Tabela 17.

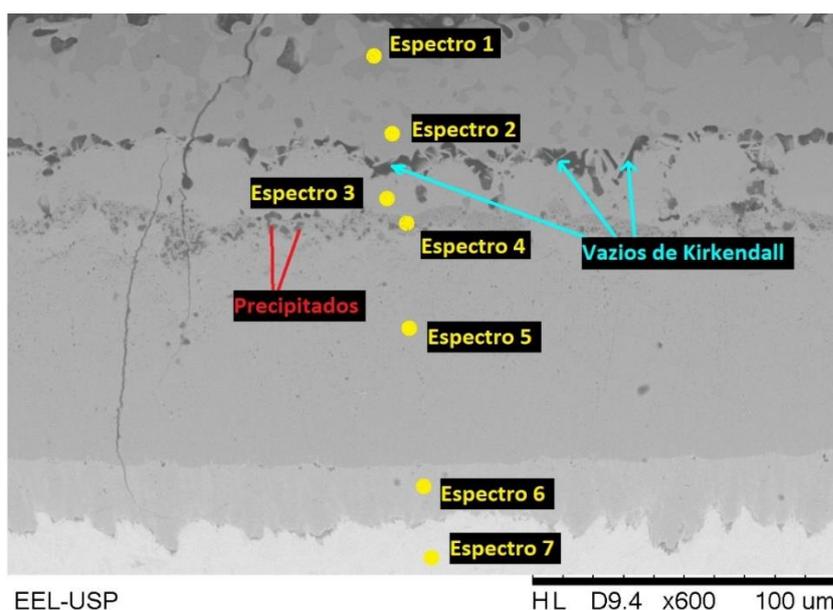


Figura 90 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 5

Tabela 17 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 5

Espectro	Al (%at)	Ni (%at)	Zr (%at)
1	74,932	20,396	4,671
2	63,615	30,282	6,103
3	65,843	15,002	19,155
4	72,105	5,097	22,798
5	69,144	0,660	30,197
6	58,177	0,633	41,189
7	11,497	1,031	87,472

Para a amostra 2 pode-se observar a microestrutura e a indicação dos espectros medidos por EDS na Figura 91, bem como o resultado dos valores medidos na Tabela 18.

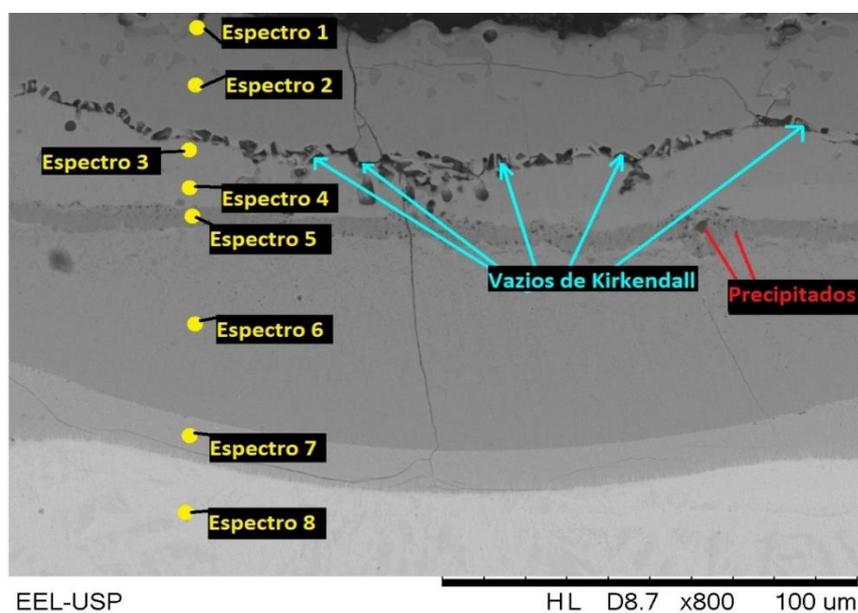


Figura 91 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 2

Tabela 18 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 2

Espectro	Al (%at)	Ni (%at)	Zr (%at)
1	76,297	18,571	5,131
2	64,743	29,134	6,122
3	66,419	14,417	19,165
4	65,709	14,131	20,161
5	72,728	2,382	24,890
6	68,952	0,411	30,637
7	58,296	0,956	40,748
8	10,992	0,605	88,403

5.3.2.2 Caracterização das amostras 3 e 4 processadas a 700 °C

A micrografia da amostra 3 (Figura 92) apresenta um descolamento do revestimento, contudo foi possível realizar uma análise qualitativa em linha por EDS.

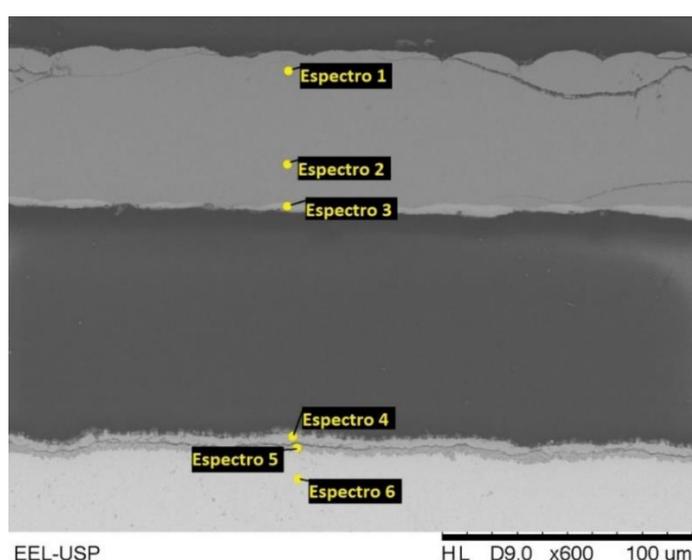


Figura 92 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 3

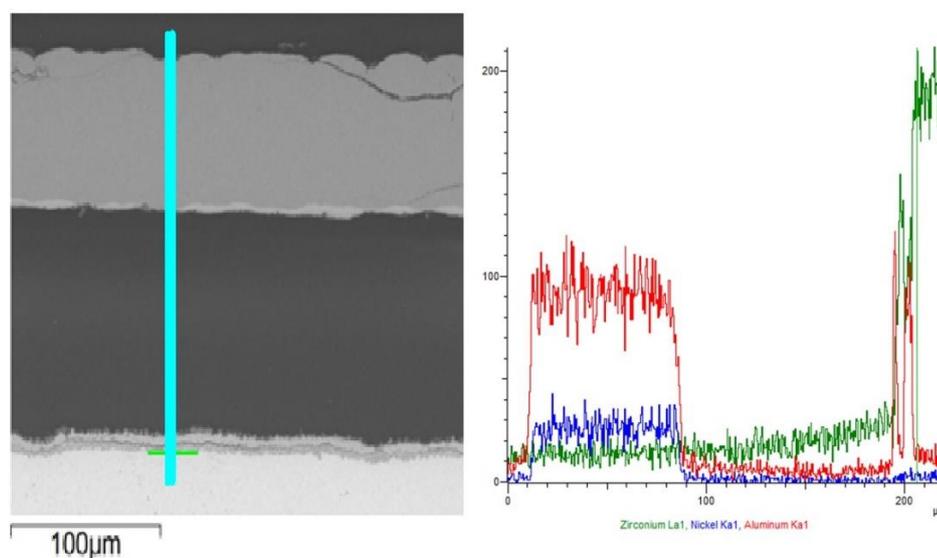


Figura 93 - Micrografia demarcada com a linha analisada (à esquerda) e análise qualitativa via EDS da amostra 3 (à direita).

A análise qualitativa em linha via EDS (Figura 93) evidencia que o descolamento ocorreu após o processo de HAPC em razão de haver aluminetos difundidos no substrato de Zr.

A análise composicional dos espectros de 1 a 6 estão listados na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 3

Espectro	Al (%at)	Ni (%at)	Zr(%at)
Espectro 1	58,783	36,187	5,029
Espectro 2	56,927	37,478	5,596
Espectro 3	46,184	43,804	10,012
Espectro 4	9,500	2,077	88,422
Espectro 5	35,169	1,441	63,390
Espectro 6	3,487	1,543	94,969

Os espectros de 1 a 3 correspondem à camada de níquel com Al difundido, e os espectros de 4 a 6 representam uma difusão do Al sobre o Zr, formando compostos ricos em Al em consonância com o afirmado pelo autor (WHITMARSH, 1962).

A caracterização da amostra 4 resultou na micrografia da Figura 94, onde foi realizado também uma análise em linha por EDS para identificação das fases.

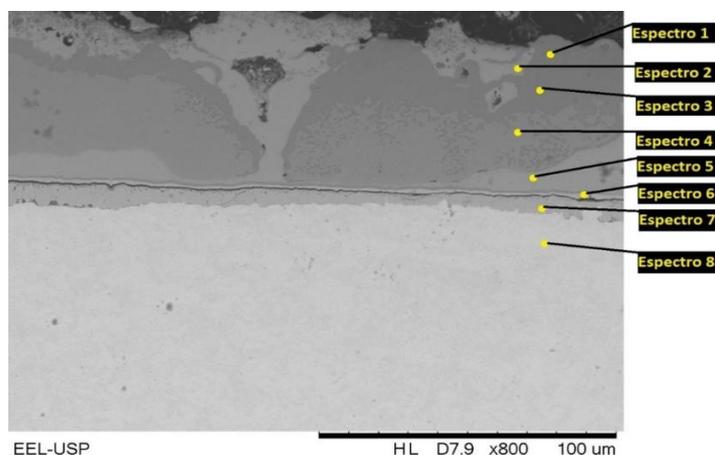


Figura 94 - Caracterização via microscopia eletrônica de varredura - MEV, amostra 4

A análise composicional dos espectros de 1 a 8 estão listados na Tabela 20.

Tabela 20 - Composição em % atômica dos espectros da micrografia da amostra 4

Espectro	Al (%at)	Ni (%at)	Zr (%at)
1	53,867	1,669	44,464
2	8,444	1,195	90,361
3	6,099	1,211	92,690
4	5,250	1,075	93,674
5	4,422	0,805	94,773
6	3,672	1,143	95,185
7	4,315	0,802	94,883
8	3,819	0,095	96,086

A análise composicional revela que ocorreu a difusão de grande parte do Ni para o cimento. Este resultado pode ter ocorrido por conta de uma falha durante a niquelagem.

5.4 Desgaste das amostras recobertas

De forma experimental observou-se as massas iniciais e finais, antes e após cada percurso de ensaio e registrou-se as perdas de massa dos corpos de prova e dos pinos utilizados no processo de desgaste conforme a Tabela 21. A Tabela 21 apresenta as perdas de massa dos corpos de prova (cp) e perdas de massa dos pinos usados nas amostras 1, 2, 3 e 5.

Tabela 21 – Perda de massa das amostras e pino durante ensaios de desgaste

Percurso (m)	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 5	
	Perda de massa da amostra (g)	Perda de massa do pino (g)	Perda de massa da amostra (g)	Perda de massa do pino (g)	Perda de massa da amostra (g)	Perda de massa do pino (g)	Perda de massa da amostra (g)	Perda de massa do pino (g)
500	0,0046	0,00282	0,0084	0,00314	0,0057	0,0064	0,0129	0,0027
1000	0,00542	0,0054	0,00862	0,00258	0,0092	0,0042	0,0114	0,0015
1500	0,00564	0,00334	0,00354	0,0024	0,0096	0,0055	0,0061	0,0019
2000	0,00516	0,00204	0,01792	0,0041	0,0126	0,0068	0,0074	0,001
2500	0,00572	0,00404	0,01248	0,00424	0,0331	0,0066	0,0075	0,0015
3000	0,0054	0,00354	0,02176	0,00812	0,0335	0,0097	0,006	0,0012
3500	0,0233	0,0062	0,0084	0,00514	-	-	0,0694	1,7055
4000	0,00808	0,0041	0,0178	0,004	-	-	0,0178	0,004

As amostras efetivamente utilizadas nos ensaios e avaliações de perda de massa foram as amostras 1, 2, 3 e 5, pois a amostra 4 que foi processada a 700°C por 24 horas durante os ensaios sofreu danos mecânicos, fraturou, por isso foi descartada da análise e mantidas as amostras 1, 2, 3 e 5, amostra 4 é apresentada na Figura 95.



Figura 95 – Amostra 4

O gráfico da Figura 96 obtido a partir dos dados da Tabela 21 está demonstrando o comportamento dos desgastes através da perda de massa dos corpos de prova. Os pontos foram obtidos para cada percurso do ensaio a partir das perdas de massa, basicamente o gráfico mostra todos os pontos experimentais das 4 amostras até o percurso de 3000 m, pois a amostra 3 foi ensaiada até 3000 m somente.

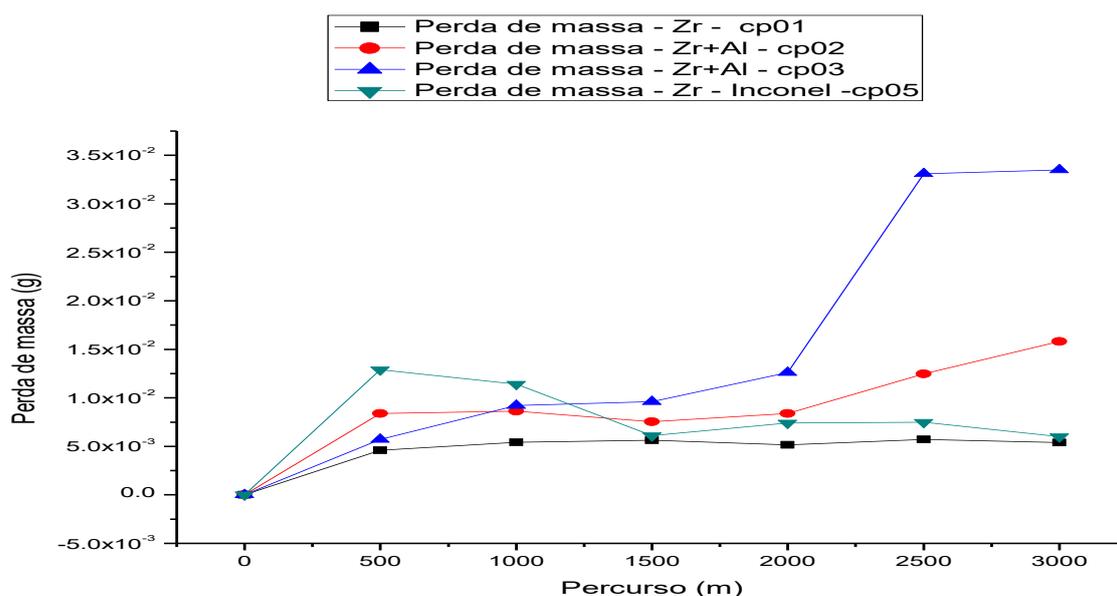


Figura 96 – Perda de massa dos corpos de prova

Observa-se no gráfico da Figura 97 que a perda de massa da amostra referente ao corpo de prova 3 aumentou bruscamente após 2000 m de ensaio, já as amostras 1 e 5 tiveram um comportamento estável para o percurso maior que 1500 m e a amostra 2 apresentou um aumento de perda de massa também após 2000 m.

O gráfico da Figura 97 obtido a partir dos dados da Tabela 21 está demonstrando o comportamento dos desgastes através da perda de massa dos pinos.

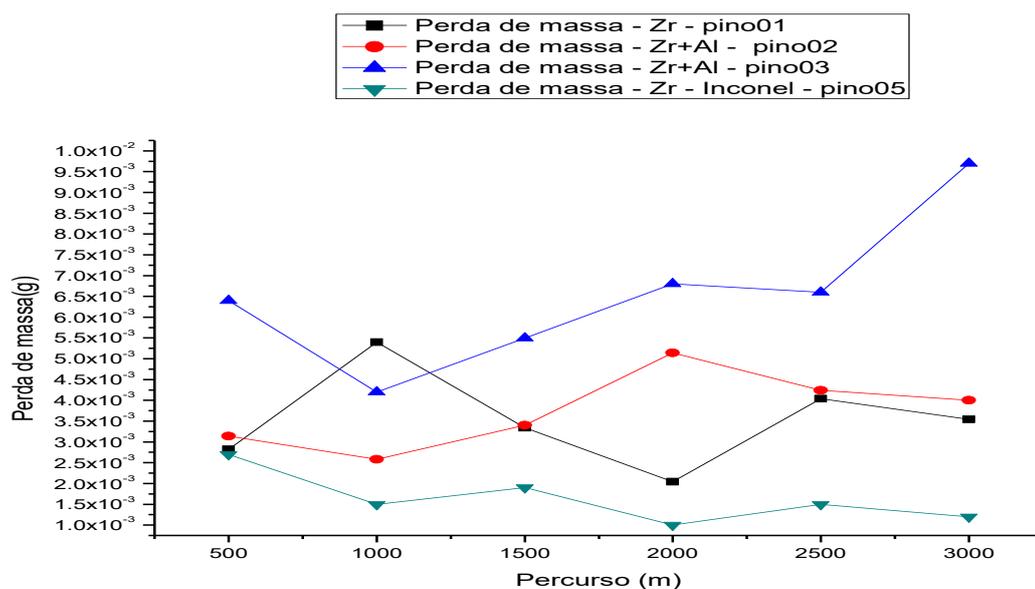


Figura 97 – Perda de massa dos pinos

Observa-se no gráfico da Figura 98 que a perda de massa dos pinos foram estáveis, mas em níveis diferentes, o pino 3 apresentou a maior perda de massa. Os pinos 1 e 2 apresentaram níveis semelhantes de perda de massa, já o pino 5 apresentou um comportamento diferente, apresentou um ganho de massa ao longo do percurso pois é um pino de Inconel 718 mais duro que o material do revestimento e do substrato, promovendo um arrancamento de material e acúmulo no pino. As cargas flutuantes observadas durante os ensaios foram registradas e estão descritas Tabela 22. Essas cargas representam os níveis médios de força exercidas nas amostras no percurso de ensaio.

Tabela 22 – Cargas observadas durante os ensaios

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 5
Percurso (m)	Carga (N) Média	Carga (N) Média	Carga (N) Média	Carga (N) Média
500	1,039	3,093	2,460	22,746
1000	1,334	2,580	1,420	4,924
1500	1,598	4,234	0,951	2,599
2000	2,133	3,527	2,081	1,522
2500	2,263	1,315	4,857	11,990
3000	1,784	2,179	6,429	11,049
3500	10,898	1,519	-	11,418
4000	0,797	2,268	-	11,976

Observa-se que os maiores níveis de carga se deram para a amostra 5, no início do percurso com 22,74 N e após 2000 m de ensaio da ordem de 11 N. Essa carga aumenta ou diminui em função de maior ou menor resistência entre o pino e o revestimento durante os ensaios.

De uma maneira geral os corpos de prova submetidos aos ensaios de desgaste ficam com uma área desgastada como uma coroa circular, é a região onde o pino transita arrancando e trocando material. Nas Figuras 98 e 99 seguintes são apresentados alguns aspectos observados durante os ensaios.



Figura 98 – Aspectos de desgaste das amostras



Figura 99 – Ensaio de desgaste sendo realizado

Na Figura 99 a) é possível ver que o ensaio preserva a quina, o canto vivo do revestimento, com o detalhe mostrado na Figura 100 b).

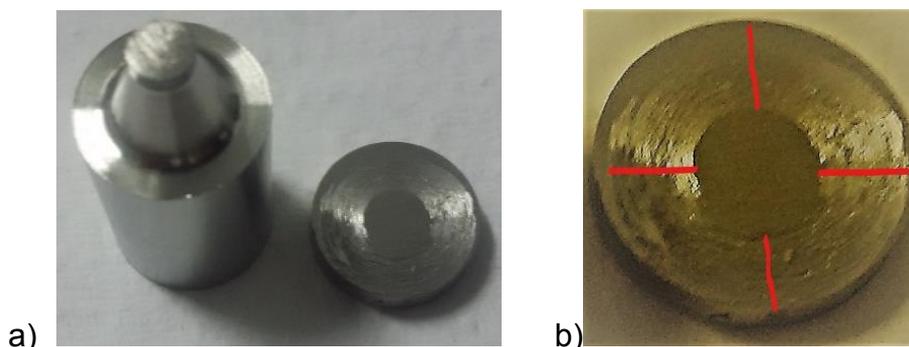


Figura 100 – a) Ensaio de desgaste fora da quina; b) Detalhe do disco desgastado

Os coeficientes de desgaste podem ser estimados pelos coeficientes das curvas de desgastes levando em conta a perda de massa e volumétrica das amostras e dos pinos. Uma vez que as densidades da liga de zircaloy e de Inconel 718 são conhecidas, $6,56 \text{ g/cm}^3$ e $8,19 \text{ g/cm}^3$ respectivamente, além da densidade da fase ZrAl_2 ($4,62 \text{ g/cm}^3$) (ZEMTAE, 2004, via *Pearson Crystal Data Software*), é possível estimar a perda volumétrica de material em termos de valores médios, então criar os gráficos de perdas volumétricas versus percurso e com essas curvas calcular os coeficientes angulares que correspondem aos coeficientes de desgaste. Os resultados das perdas de massa e volumétrica médias para os corpos de prova e pinos, bem como os coeficientes angulares usando a relação entre massa e

densidade estão descritos na Tabela 23. A perda de massa é o resultado de perdas de materiais, seja da amostra ou do pino. A perda volumétrica é uma estimativa com base na perda de massa e na densidade da fase do recobrimento. Assim, através da perda de volume e com o percurso ensaiado foi possível calcular os coeficientes de desgastes das amostras e dos pinos.

Tabela 23 – Perda de massa e volumétrica média das amostras e pinos

Amostras / Pinos	Perda de massa (g)	Perda volumétrica V(mm ³)	Coefficiente angular ou coeficiente de desgaste (mm ³ /m)
Amostra 1	0,097	14,717	5,365x10 ⁻⁵
Amostra 2	0,126	19,149	4,306x10 ⁻⁴
Amostra 3	0,051	7,749	4,424x10 ⁻⁴
Amostra 5	0,085	12,881	3,405x10 ⁻⁴
Pino 1	0,041	6,314	6,18467x10 ⁻⁵
Pino 2	0,038	5,845	7,282x10 ⁻⁵
Pino 3	0,039	5,976	2,177x10 ⁻⁴
Pino 5	0,010	1,196	-5,858x10 ⁻⁵

O procedimento de cálculo dos coeficientes de desgaste, cujos valores podem ser observados na Tabela 24, foi realizado através do cálculo dos coeficientes angulares das curvas de cada amostra e pino. Na Tabela 24 são mostrados os valores das perdas de volume para a amostra 1 e pino 1, tal procedimento foi realizado e se repetiu para todas as 4 amostras e 4 pinos.

Tabela 24 – Perda de massa e volumétrica da amostra 1 e pino 1

Percurso (m)	Perda de massa (g) amostra 1	Perda de volume (mm ³) amostra 1	Perda de volumes (mm ³) pino 1
500	0,005	0,001	0,430
1000	0,005	0,001	0,372
1500	0,006	0,001	0,509
2000	0,005	0,001	0,311
2500	0,006	0,001	0,616
3000	0,005	0,001	0,540
3500	0,008	0,001	0,625
4000	0,023	0,004	0,945
4500	0,034	0,005	1,966
Média	0,097	0,015	6,314

O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para a amostra 1, apresentado na Figura 100, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste da amostra 1, no caso de 5.365x10⁻⁵ mm³/m.

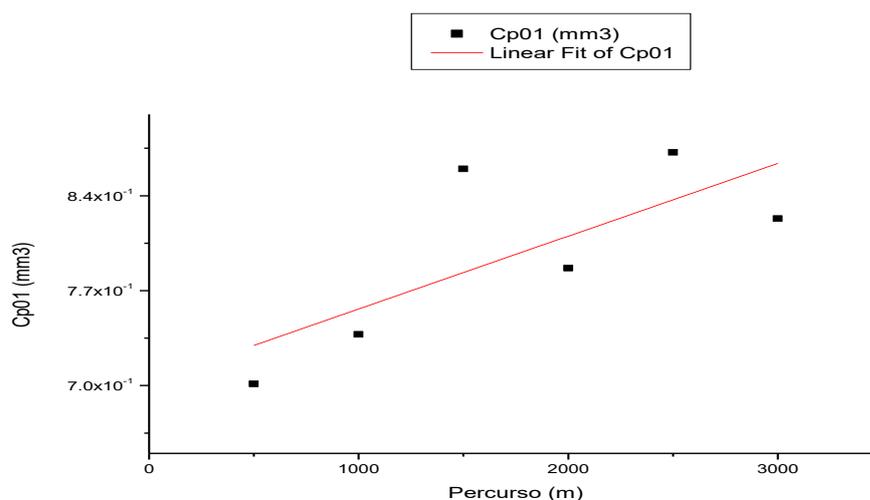


Figura 101 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 1

Existe uma inclinação positiva no gráfico da Figura 93 que indica uma relação de desgaste aumentando ao longo do percurso, contudo para pequenos percursos o desgaste também é pequeno. Existe certa dispersão, principalmente no ponto a 1500 m de percurso. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para o pino 1, apresentado na Figura 102, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste do pino 1, no caso de $6.184 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$.

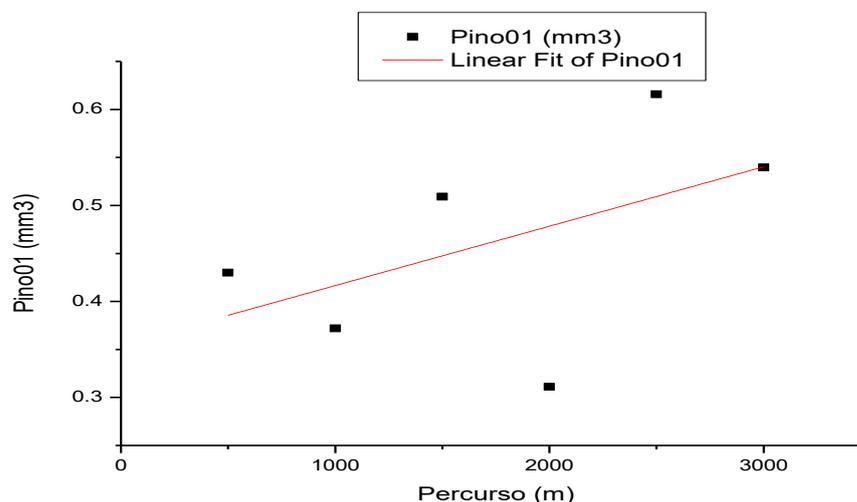


Figura 102 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 1

No gráfico da Figura 94 verifica-se a alta dispersão dos pontos de desgaste para o pino, contudo o efeito médio permanece positivo e crescente. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para a amostra 2, apresentado na Figura 103, é

o usado para estimar o coeficiente de desgaste da amostra 2, no caso de $4.306 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

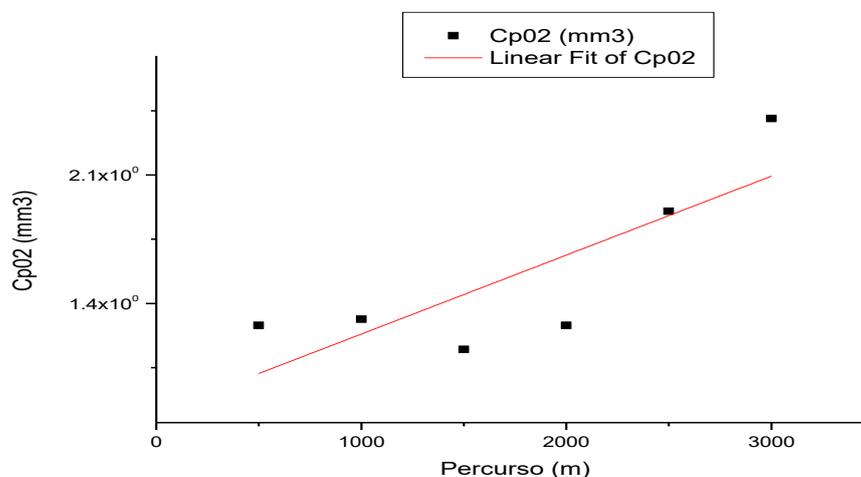


Figura 103 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 2

No gráfico da Figura 103 verifica-se uma tendência de aumento do desgaste para o corpo de prova 2. Se observarmos o comportamento até cerca de 2000 m de percurso o desgaste seria uma reta na horizontal, uma constante de desgaste, contudo aumenta drasticamente a partir de 2000 m, evidenciando que o recobrimento funcionou bem reduzindo o desgaste até este ponto. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para o pino 2, apresentado na Figura 104, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste do pino 2, no caso de $7.282 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{m}$.

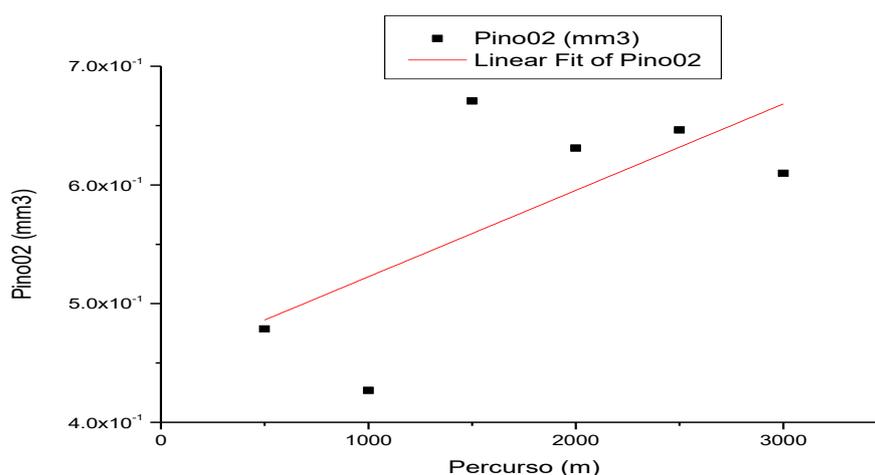


Figura 104 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 2

No gráfico da Figura 104 existe uma tendência de aumento do desgaste para o pino 2, contudo a dispersão dos pontos foi acentuada, compatível com as variações

observadas para os pinos que possuem uma pequena região para acumular o material arrancado das amostras. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para a amostra 3, apresentado na Figura 105, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste da amostra 3, no caso de $4.424 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

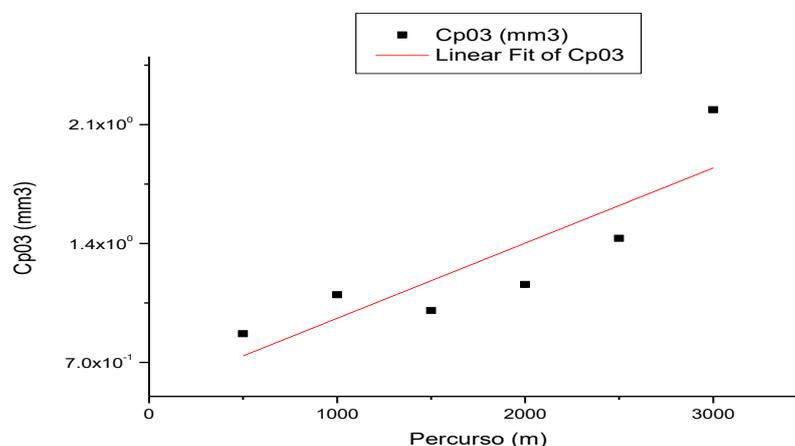


Figura 105 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 3

No gráfico da Figura 105, como ocorreu no gráfico da Figura 90, observa-se uma tendência de aumento do desgaste para o corpo de prova 3. Novamente o comportamento até cerca de 2000 m de percurso apresenta um desgaste como uma reta próximo da horizontal, uma constante de desgaste, contudo que aumenta drasticamente a partir de 2000 m. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para o pino 3, apresentado na Figura 106, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste do pino 3, no caso de $2.177 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

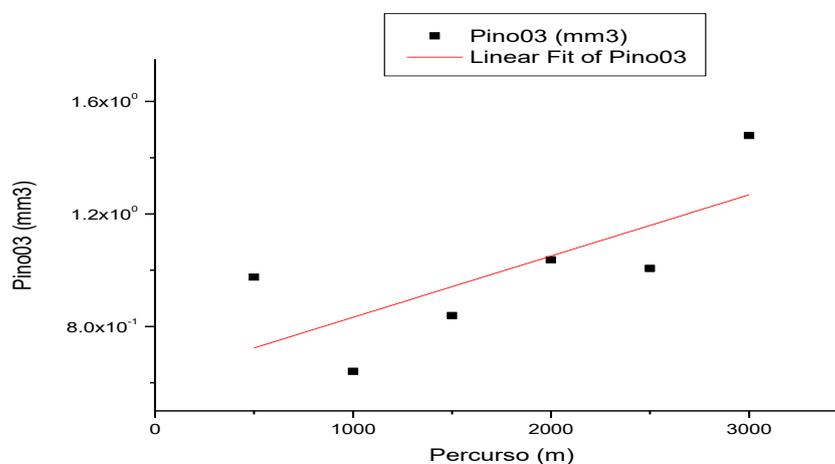


Figura 106 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 3

No gráfico da Figura 106 existe uma tendência de aumento do desgaste para o pino 3, apresentou dispersão até 2000 m de percurso, mas com tendência de aumentar a taxa de desgaste, que foi observada também para valores acima de 2000 m. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para a amostra 5, apresentado na Figura 107, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste da amostra 5, no caso de $3.405 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

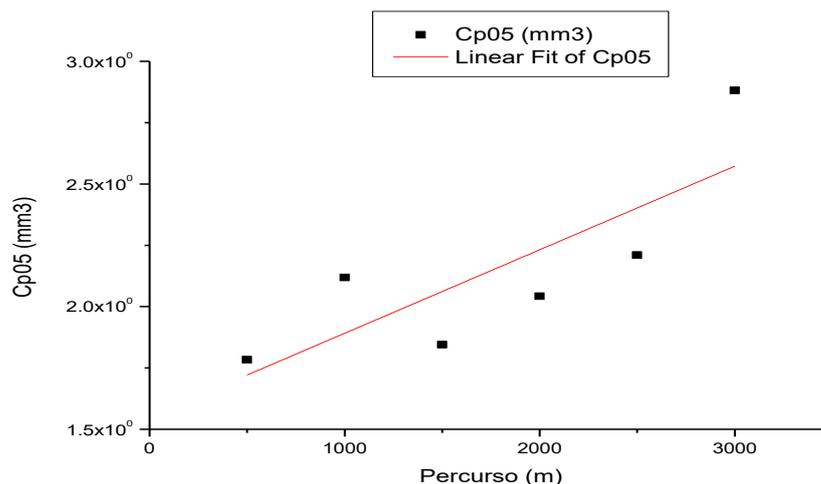


Figura 107 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para a amostra 5

No gráfico da Figura 107 observa-se novamente a tendência de aumento do desgaste como efeito médio para a amostra 5, principalmente a partir de 2000 m. O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para o pino 5, apresentado na Figura 108, é o usado para estimar o coeficiente de desgaste do pino5, no caso de $-5.858 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m}$.

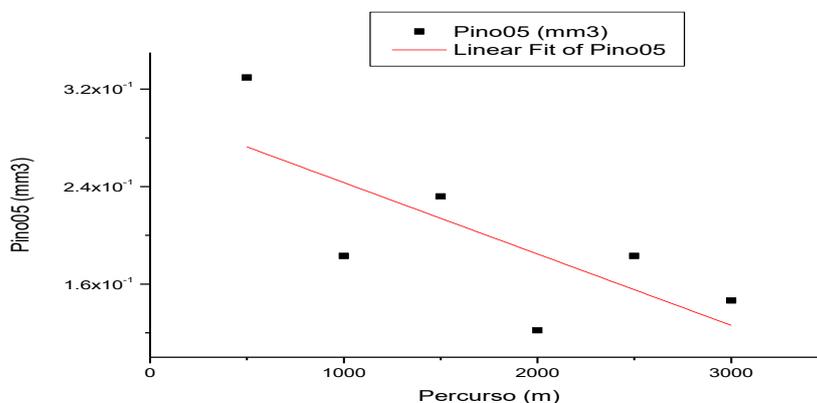


Figura 108 – Curva estimada do coeficiente de desgaste para o pino 5

O gráfico da perda volumétrica versus o percurso para o pino no caso da Figura 108, traz um coeficiente angular negativo, esse coeficiente indica na verdade que o pino ganhou material ao invés de perder, ou seja, a liga de Inconel 718 estava arrancando e acumulando material do revestimento, isto se justifica pelo fato da dureza da liga de Inconel 718 ser superior a liga Zircaloy 4. Os resultados relacionados com os ensaios de desgaste, mostraram-se satisfatórios para um estudo experimental inicial dos sistemas ensaiados e plenamente realizáveis frente o sucesso na obtenção das amostras, em especial com CrCl_3 . A deposição de Alumínio sobre a liga de zircônio pelo método de *Halide Activated Pack Cementation* promoveu de fato uma certa resistência superficial ao desgaste mecânico, principalmente se observarmos os desgastes até 2000 m.

5.5 Resultados e discussões sobre as espessuras das camadas recobertas utilizando os ativadores KCl, NaCl e CrCl_3 no processamento via HAPC

Na etapa final do estudo, as amostras recobertas foram processadas com 3 tipos de ativadores, o KCl, NaCl e o CrCl_3 . Com os ativadores KCl e NaCl, foram formadas duas camadas de revestimentos para algumas temperaturas, já utilizando o ativador CrCl_3 os resultados foram de uma monocamada de revestimento. Os corpos de prova foram ensaiados à temperatura de 600°C , 700°C , 800°C e 900°C , cada um deles serão mais bem explicados a seguir. Os corpos de prova produzidos com o ativador KCl foram processados à 600°C e a 4, 9, 16 e 25 horas, a 700°C com os tempos de 4, 9, 16, 24, 25 e 96 horas, a 800°C e 900°C com NaCl, e para 600°C a 4, 9, 16 e 36 horas usando CrCl_3 .

Na seguinte Figura 109 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a medida de sua espessura da fase ZrAl_2 .

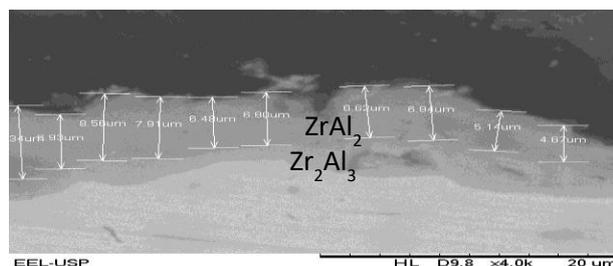


Figura 109 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes das fases ZrAl_2 e Zr_2Al_3

Para a temperatura de 600°C (KCl) a amostra produzida durante 4 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 (as identificações das fases se deram com a técnica de EDS e difração de raios-x, ainda com o auxílio do diagrama de fases Zr-Al conforme itens 5.2, 5.3 e subitens), que também foram medidas quanto a espessura através da técnica de medida com o MEV conforme a Tabela 25. Para a amostra processada à 600°C (KCl) - 4 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 25.

Tabela 25 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 4 h

Medida	KCL- 4 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 4 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	8.34	2.92
2	6.93	3.24
3	8.56	3.63
4	7.91	2.59
5	6.48	2.07
6	6.62	1.88
7	6.94	3.76
8	5.14	4.93
9	4.67	4.93
10	-	4.08
11	-	4.99
12	-	4.48
13	-	3.89

Observou-se na Tabela 25 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que as espessuras da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores, de até 8,56 μm . Para a temperatura de 600°C (KCl) a amostra produzida durante 9 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 110 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a medida da espessura da fase $ZrAl_2$.

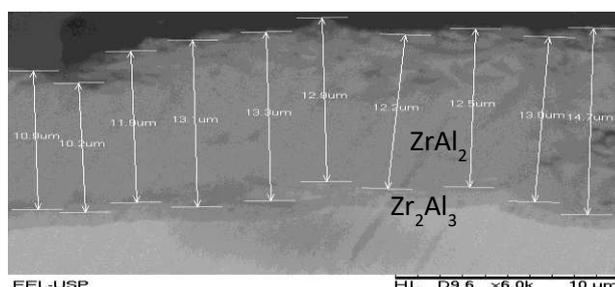


Figura 110 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 600°C por 9 h, as medidas das espessuras podem ser resumidas na Tabela 26.

Tabela 26 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 9 h

Medida	KCL- 9 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 9 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	10.90	1.60
2	10.20	1.36
3	11.90	1.64
4	13.10	1.48
5	13.30	1.38
6	12.90	1.27
7	12.50	1.52
8	13.00	1.38
9	14.70	1.38
10	-	1.69
11	-	1.60
12	-	1.27
13	-	0.95

Observou-se também, Tabela 26, variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que a espessura da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores de até 14,70 μm .

Para a temperatura de 600°C (KCl) a amostra produzida durante 16 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 111 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a medida da espessura da fase $ZrAl_2$.

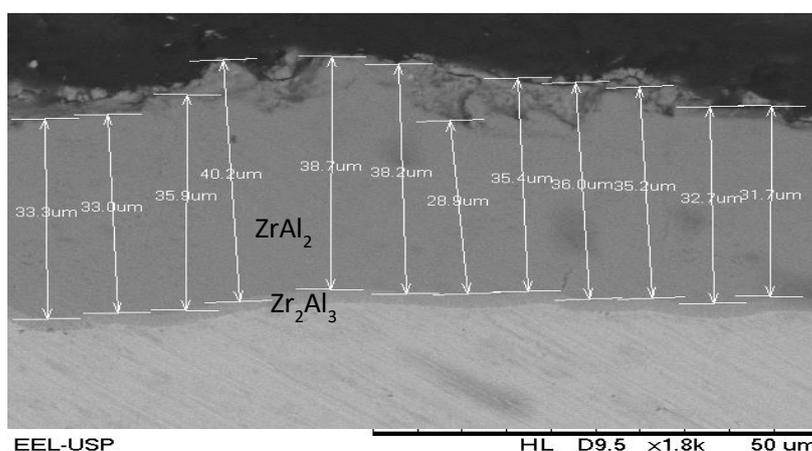


Figura 111 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 600°C por 16 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 27.

Tabela 27 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 16 h

Medida	KCL- 16 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 16 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	33.30	2.18
2	33.00	2.07
3	35.90	2.28
4	40.20	2.34
5	38.70	2.02
6	38.20	2.06
7	28.90	2.35
8	35.40	2.34
9	36.00	2.08
10	35.20	-
11	32.70	-
12	31.70	-

Observou-se na Tabela 27, espessuras para a fase $ZrAl_2$ de até 40,20 μm . Tanto comportamento confirma o efeito do tempo na espessura das camadas formadas uma vez que a temperatura é mantida constante em 600°C.

Para a temperatura de 600°C (KCl) a amostra produzida durante 25 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 112 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a medida da espessura da fase $ZrAl_2$.

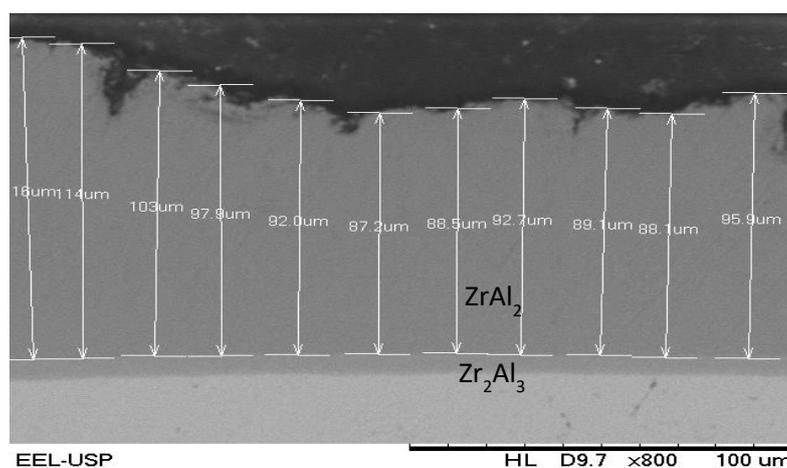


Figura 112 – Amostra processada a 600°C (KCl) - 25 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 600°C (KCl) - 25 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 28.

Tabela 28 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (KCl) - 25 h

Medida	KCL- 25 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 25 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	116.00	7.45
2	114.00	7.84
3	103.00	8.48
4	97.90	7.45
5	92.00	7.19
6	87.20	7.45
7	88.50	7.56
8	92.70	8.42
9	89.10	8.20
10	88.10	7.14
11	95.90	6.16

Observou-se na Tabela 28, espessuras para a fase $ZrAl_2$ de até 116,00 μm . Observou-se também que a fase Zr_2Al_3 não cresce proporcionalmente com o tempo como ocorre para a fase $ZrAl_2$ apesar do incremento observado. Para todas as amostras processadas a 600°C restou demonstrado a formação de duas camadas ou duas fases de recobrimento.

Para a temperatura de 700°C (KCl) a amostra produzida durante 4 h apresentou uma única fase, $ZrAl_2$, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 113 é possível visualizar a formação da fase bem como a medida da espessura, contudo essa amostra sofreu sério dano mecânico e foi degradada.

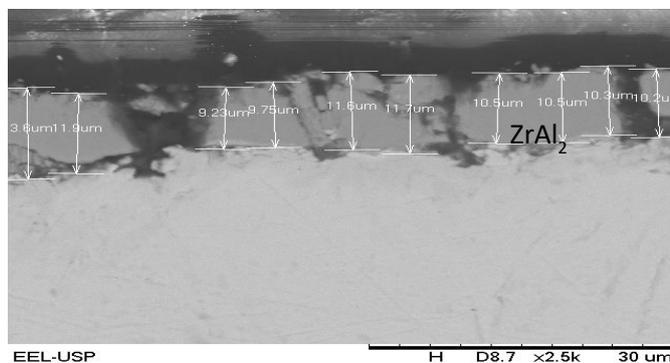


Figura 113 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Para a amostra processada à 700°C (KCl) - 4 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 29.

Tabela 29 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 4 h

Medida	KCL- 4 horas ZrAl ₂ (μm)
1	13.60
2	11.90
3	9.23
4	9.75
5	11.60
6	11.70
7	10.50
8	10.50
9	10.30
10	10.20

Observou-se na Tabela 29, espessuras para a fase ZrAl₂ de até 13,60 μm.

Para a temperatura de 700°C (KCl) a amostra produzida durante 9 h apresentou uma única fase, ZrAl₂, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 114 é possível visualizar a formação da fase bem como a medida da espessura, contudo essa amostra sofreu danos mecânicos e foi degradada.

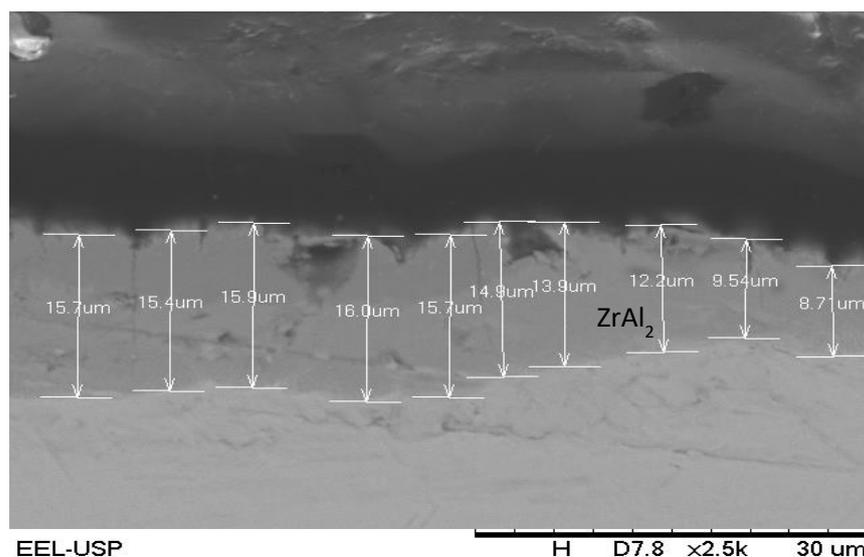


Figura 114 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes da fase ZrAl₂

Para a amostra processada à 700°C (KCl) - 9 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 30.

Tabela 30 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 9 h

Medida	KCL- 9 horas $ZrAl_2$ (μm)
1	15.70
2	15.40
3	15.90
4	16.00
5	15.20
6	14.90
7	13.90
8	12.20
9	9.50
10	8.70

Observou-se na Tabela 30, espessuras para a fase $ZrAl_2$ de até 16,00 μm .

Para a temperatura de 700°C (KCl) a amostra produzida durante 16 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 115 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a mensuração da fase Zr_2Al_3 .

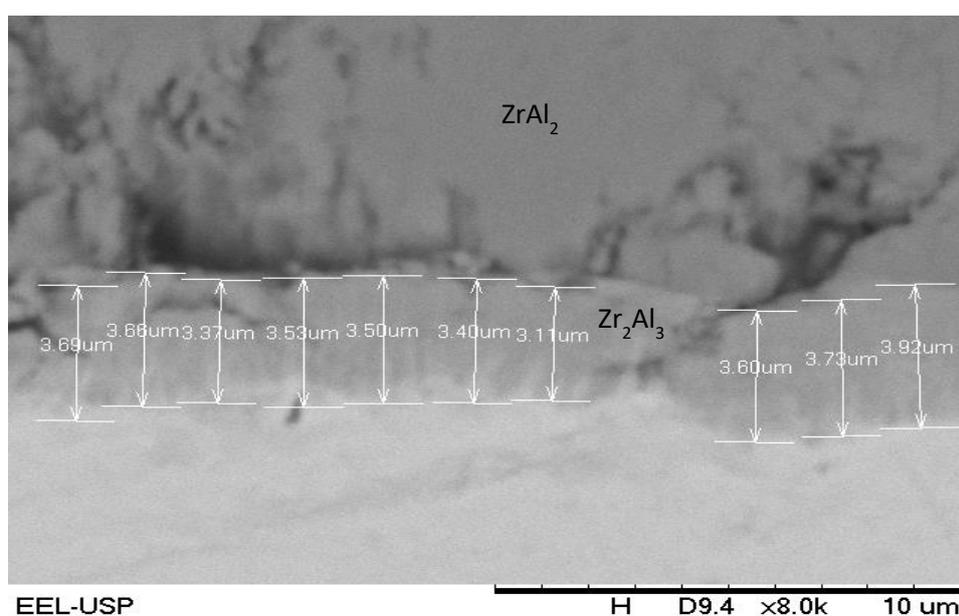


Figura 115 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 700°C (KCl) - 16 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 31.

Tabela 31 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 16 h

Medida	KCL- 16 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 16 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	27.80	3.96
2	29.10	3.66
3	28.10	3.37
4	27.90	3.53
5	27.10	3.5
6	27.40	3.4
7	25.30	3.11
8	25.40	3.6
9	26.60	3.73
10	27.20	3.92

Observou-se na Tabela 31 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que as espessuras da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores, de até 29,10 μm

Para a temperatura de 700°C (KCl) a amostra produzida durante 25 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 116 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a mensuração da fase Zr_2Al_3 .

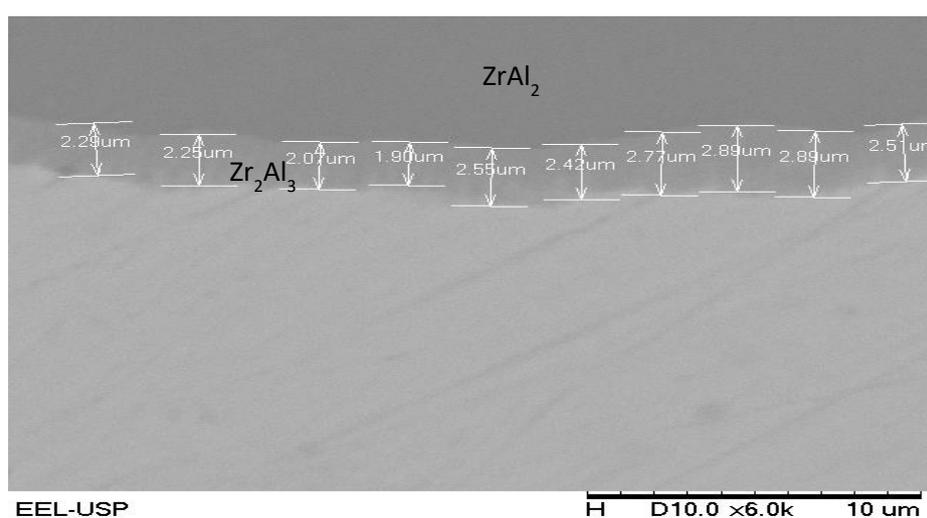


Figura 116 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 25 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 700°C (KCl) - 25 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 32.

Tabela 32 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 25 h

Medida	KCL- 25 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 25 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	27.91	2.29
2	30.75	2.25
3	24.23	2.07
4	26.2	1.9
5	25.15	2.55
6	24.78	2.42
7	24.43	2.77
8	25.91	2.89
9	29.51	2.89
10	29.69	2.51

Novamente observou-se na Tabela 32 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que as espessuras da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores, de até 30,75 μm

Para a temperatura de 700°C (KCl) a amostra produzida durante 96 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 117 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a mensuração da fase Zr_2Al_3 .

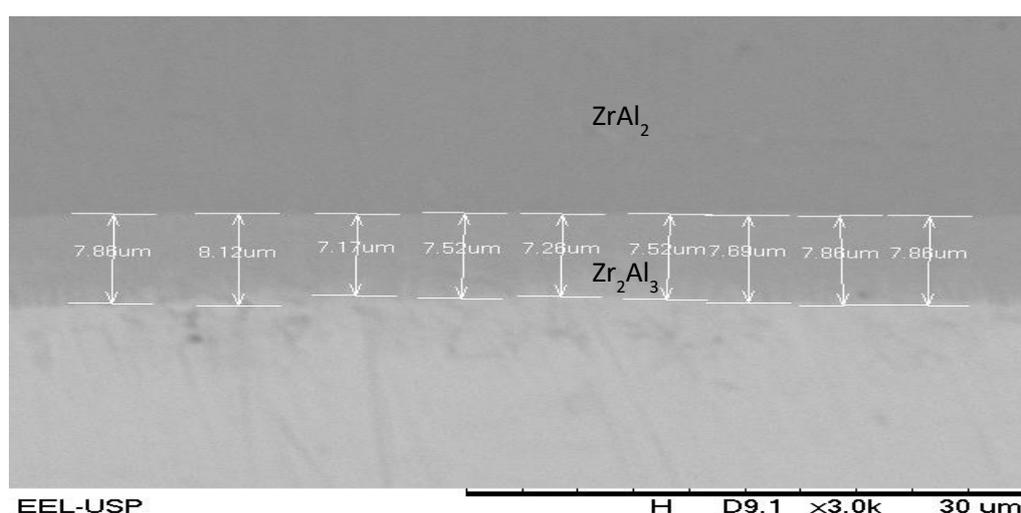


Figura 117 – Amostra processada a 700°C (KCl) - 96 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 700°C (KCl) - 96 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 33.

Tabela 33 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (KCl) - 96 h

Medida	KCL- 96 horas $ZrAl_2$ (μm)	KCL- 96 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	73.54	7.86
2	74.08	8.12
3	77.83	7.17
4	75.18	7.52
5	74.64	7.26
6	75.68	7.52
7	78.91	7.69
8	80.04	7.86
9	75.34	7.86
10	73.54	7.86

Observou-se na Tabela 33 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que as espessuras da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores, de até 80,04 μm . A formação das camadas e fases evidencia que a cinética de formação da fase $ZrAl_2$ é muito mais efetiva comparada a fase Zr_2Al_3 , comportamento similar foi observado para as amostras processadas a 600°C com estes mesmo ativador (KCl).

Para a temperatura de 700°C (NaCl) a amostra produzida durante 24 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 118 é possível visualizar a formação das duas fases com a indicação das fases.

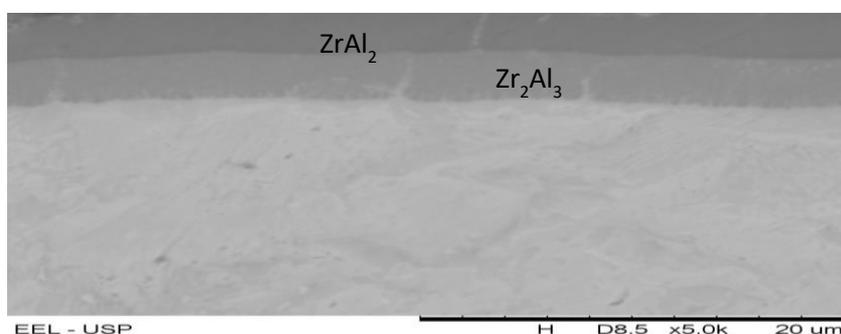


Figura 118 – Amostra processada a 700°C (NaCl) - 24 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 700°C (NaCl) - 24 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 34.

Tabela 34 – Medições das espessuras da amostra processada a 700°C (NaCl) - 24 h

Medida	NaCl- 24 horas $ZrAl_2$ (μm)	NaCl- 24 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	5.59	5.57
2	5.53	5.51
3	5.30	5.28
4	5.25	5.23
5	5.00	4.98
6	5.50	5.48

Observou-se na Tabela 34 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , neste caso algo curioso ocorreu, pois o comportamento fugiu ao que vinha sendo observado para as amostras processadas a 700° (KCl), pois neste caso, 700°C (NaCl) - 24, as espessuras ficaram da mesma ordem de grandeza, por volta de 5,5 μm . O maior valor da espessura foi da fase $ZrAl_2$ que atingiu 5,59 μm .

Para a temperatura de 800°C (NaCl) a amostra produzida durante 16 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 119 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a indicação das duas fases.

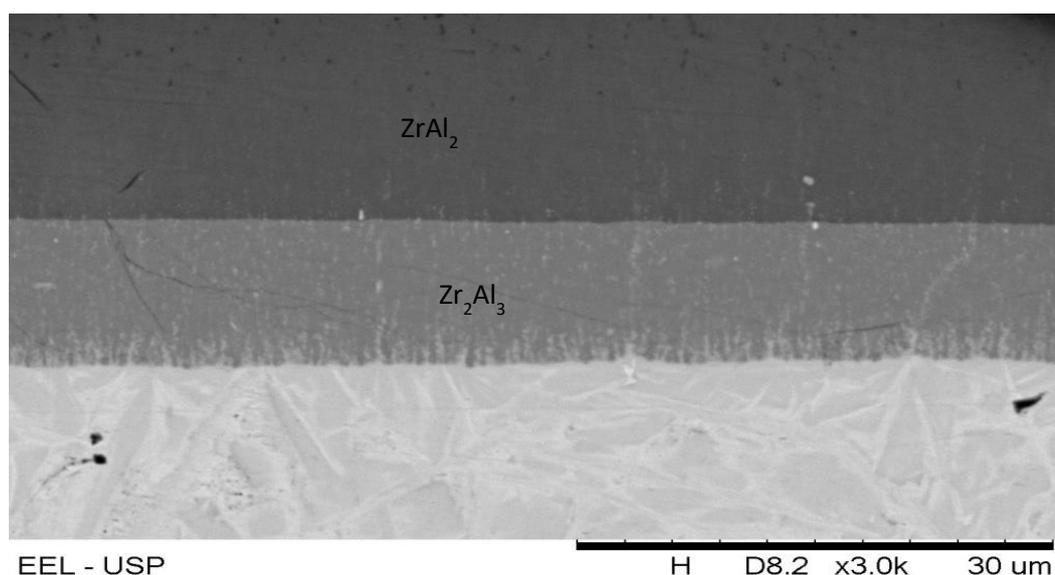


Figura 119 – Amostra processada a 800°C (NaCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 800°C (NaCl) - 16 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 35.

Tabela 35 – Medições das espessuras da amostra processada a 800°C (NaCl) - 16 h

Medida	NaCl- 16 horas $ZrAl_2$ (μm)	NaCl- 16 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	22	15
2	21.15	12.2
3	19.65	12.8
4	20.55	13.6
5	18.65	14.1
6	18.75	12.7

Observou-se na Tabela 35 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 , sendo que as espessuras da fase $ZrAl_2$ atingiram os maiores valores, de até 21,15 μm . Os valores das espessuras da fase Zr_2Al_3 foram relativamente mais altos para a amostra processada a 800°C mostrando que a temperatura tem efeito sobre a fase e a espessura que se forma.

Para a temperatura de 900°C (NaCl) a amostra produzida durante 16 h apresentou duas fases distintas, $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3 , que foram medidas quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 120 é possível visualizar a formação das duas fases bem como a indicação das duas fases.

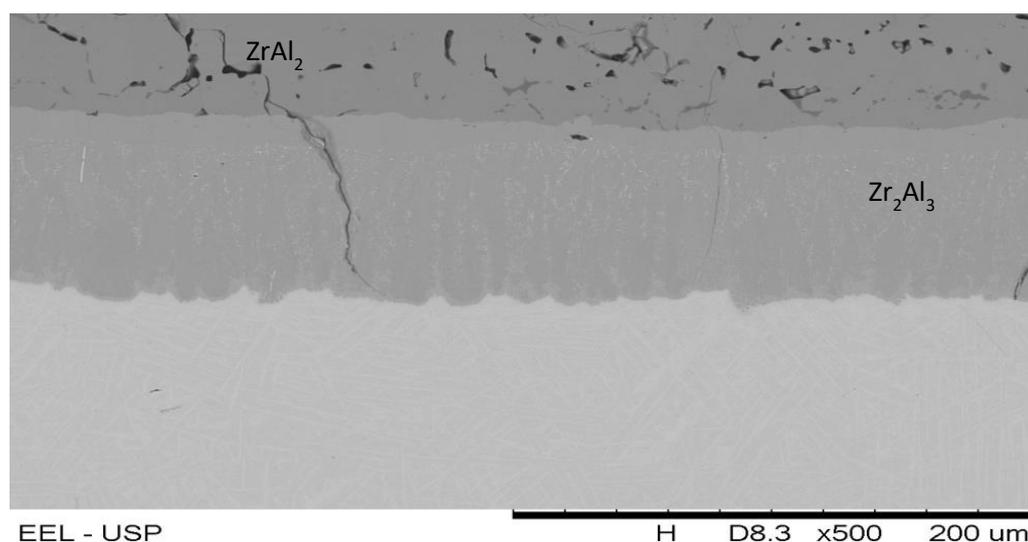


Figura 120 – Amostra processada a 900°C (NaCl) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes das fases $ZrAl_2$ e Zr_2Al_3

Para a amostra processada à 900°C (NaCl) - 16 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 36.

Tabela 36 – Medições das espessuras da amostra processada a 900°C (NaCl) - 16 h

Medida	NaCl- 16 horas $ZrAl_2$ (μm)	NaCl- 16 horas Zr_2Al_3 (μm)
1	87.2	119.1
2	85.2	116.4
3	83.9	116.8
4	84.7	116.8
5	87.3	119
6	85.1	116.3

Observou-se na Tabela 36 variações da espessura tanto para a fase $ZrAl_2$ quanto Zr_2Al_3 . Neste caso, outro fato curioso se manifestou, pois houve uma inversão de comportamento das espessuras das camadas. As espessuras da fase Zr_2Al_3 atingiram os maiores valores de até 119,10 μm . Tal comportamento corrobora a tendência de que maiores temperaturas aumentam a difusão das espécies aumentando as camadas de determinadas fases.

Para a temperatura de 600°C ($CrCl_3$) a amostra produzida durante 4 h apresentou uma única fase, $ZrAl_2$, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 121 é possível visualizar a formação da fase bem como a mensuração da fase $ZrAl_2$, nessa amostra observa-se uma camada homogênea com apenas a presença da fase $ZrAl_2$.

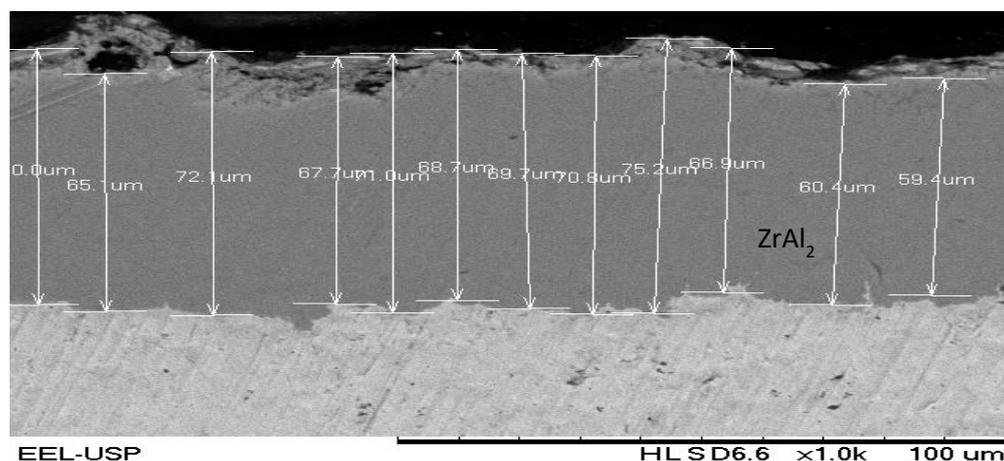


Figura 121 – Amostra processada a 600°C ($CrCl_3$) - 4 h com as medidas da espessura e detalhes da fase $ZrAl_2$

Para a amostra processada à 600°C (CrCl₃) - 4 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 37.

Tabela 37 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 4 h

Medida	CrCl ₃ - 4 horas ZrAl ₂ (μm)
1	70
2	65.1
3	72.1
4	67.7
5	68
6	68.7
7	69.7
8	70.8
9	75.2
10	66.9
11	60.4
12	59.4

Observou-se na Tabela 37, espessuras para a fase ZrAl₂ de até 75,20 μm. O que diferencia esse comportamento com a amostra utilizando CrCl₃ das outras observações experimentais com KCl é o fato de formar uma monocamada já espessa em tempos relativamente pequenos (4 h) de ensaio.

Para a temperatura de 600°C (CrCl₃) a amostra produzida durante 9 h apresentou uma única fase, ZrAl₂, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 122 é possível visualizar a formação da fase ZrAl₂ bem como sua mensuração, nessa amostra observa-se uma camada homogênea com regularidade aparente e apenas a presença da fase ZrAl₂.

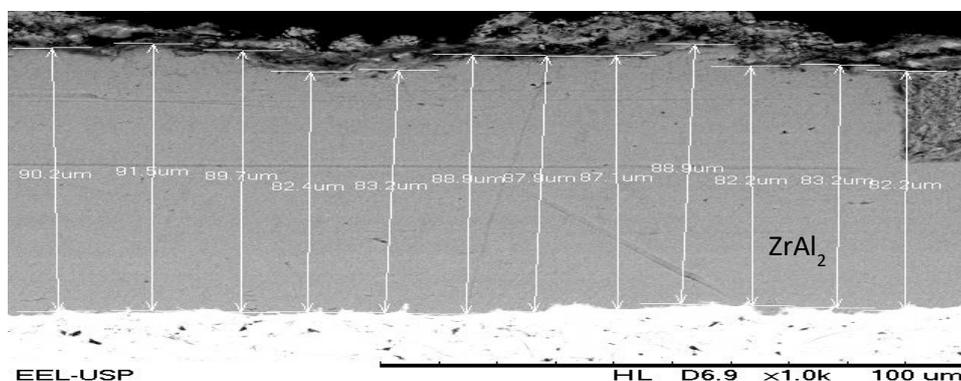


Figura 122 – Amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 9 h com as medidas da espessura e detalhes da fase ZrAl₂

Para a amostra processada à 600°C (CrCl₃) - 9 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 38.

Tabela 38 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 9 h

Medida	CrCl ₃ - 9 horas ZrAl ₂ (μm)
1	90.2
2	91.5
3	89.7
4	82.4
5	83.2
6	88.9
7	87.9
8	87.1
9	88.9
10	82.2
11	83.2
12	82.2

Novamente observou-se uma monocamada na Tabela 38, com espessuras para a fase ZrAl₂ de até 91,5 μm.

Para a temperatura de 600°C (CrCl₃) a amostra produzida durante 16 h apresentou uma única fase, ZrAl₂, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 123 é possível visualizar a formação da fase ZrAl₂ bem como sua mensuração, nessa amostra observa-se uma camada homogênea com regularidade aparente e apenas a presença da fase ZrAl₂, ou seja, é uma monocamada de recobrimento. O aspecto rugoso ou aparentemente não-polido, deve-se realmente ao polimento insuficiente da amostra e nada tem a ver com danos ou má formação do recobrimento em si. Fica nítido ao observar essa amostra, que ela é a amostra que melhor regularidade de recobrimento apresentou, pois apresenta uma camada constante e homogênea que é um dos fatores de sucesso esperado para o recobrimento. Sendo assim, essa amostra corrobora na demonstração e confirmação de que o uso de CrCl₃ combinado com a temperatura de 600°C é a melhor opção para o recobrimento das ligas de zircônio por HAPC. Obviamente para a análise da espessura acrescenta-se o tempo de processamento, que influencia na cinética de formação e na dimensão da camada final. Na Figura 123 podemos observar a amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 16 h.

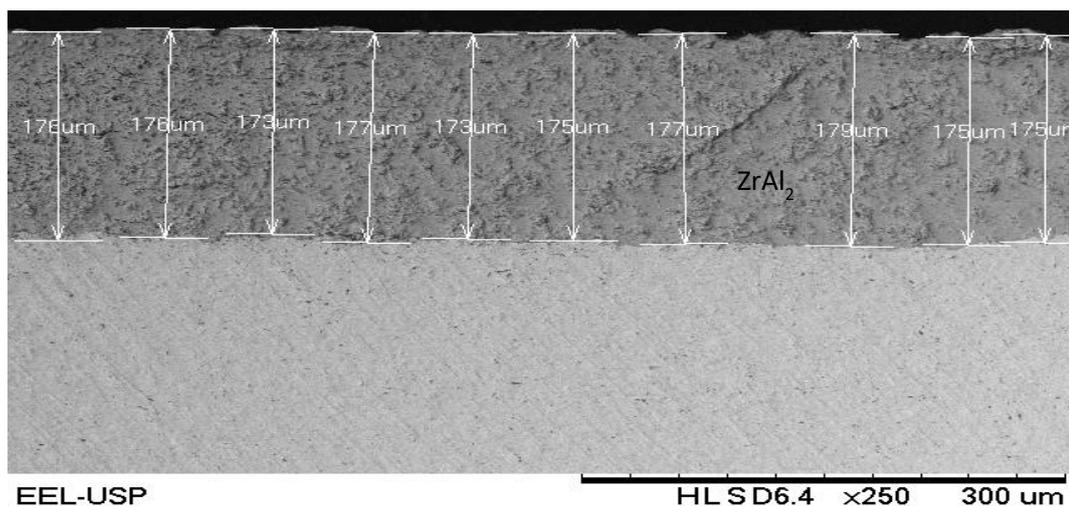


Figura 123 – Amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 16 h com as medidas da espessura e detalhes da fase ZrAl₂

Para a amostra processada à 600°C (CrCl₃) - 16h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 39.

Tabela 39 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl₃) - 16 h

Medida	CrCl ₃ - 16 horas ZrAl ₂ (μm)
1	176
2	176
3	173
4	177
5	173
6	175
7	177
8	179
9	175
10	175

A monocamada persiste para a amostra processada a 16 h, assim observou-se na Tabela 39 espessuras para a fase ZrAl₂ de até 179,00 μm.

Para a temperatura de 600°C (CrCl₃) a amostra produzida durante 36 h apresentou uma única fase, ZrAl₂, que foi medida quanto a espessura através da técnica com o MEV. Na seguinte Figura 123 é possível visualizar a formação da fase ZrAl₂ bem como sua mensuração, nessa amostra observa-se novamente uma camada homogênea com regularidade aparente e somente a fase ZrAl₂. Fica nítido ao observar essa amostra, Figura 124, que ela apresenta algumas irregularidades

terminais, possivelmente advindas do aumento do tempo de processamento para 36 horas, mas que de forma geral apresenta certa regularidade ao longo do recobrimento, a amostra também corrobora na demonstração e confirmação do uso de CrCl_3 combinado com a temperatura de 600°C é a melhor opção para o recobrimento.

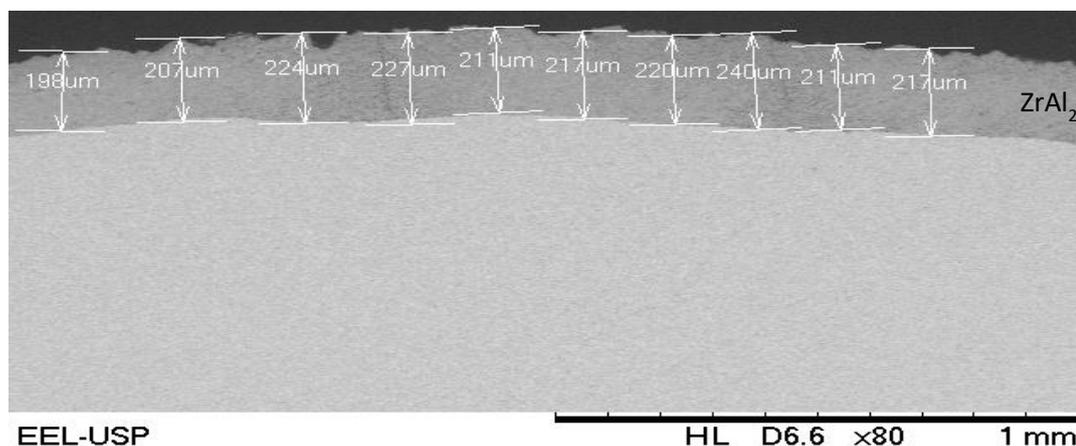


Figura 124 – Amostra processada a 600°C (CrCl_3) - 36 h com as medidas da espessura e detalhes da fase ZrAl_2

Para a amostra processado à 600°C (CrCl_3) - 36 h, as medidas podem ser resumidas na Tabela 40.

Tabela 40 – Medições das espessuras da amostra processada a 600°C (CrCl_3) - 36 h

Medida	CrCl_3 - 36 horas ZrAl_2 (μm)
1	198
2	207
3	224
4	227
5	211
6	217
7	220
8	240
9	211
10	217

A medida da monocamada da fase ZrAl_2 resumida na Tabela 40 apresentaram espessuras de até $240 \mu\text{m}$.

Os resultados relacionados aos revestimentos mostraram-se satisfatórios em termos das espessuras das camadas observadas e plenamente realizáveis frente o sucesso das amostras, essa análise é importante porque permite dentro de uma base científica realizar previsões de processamento para deposições em escalas diferentes daquelas realizadas em laboratório quando de uma aplicação tecnológica. A deposição de alumínio sobre a liga de zircônio pelo método de *Halide Activated Pack Cementation* utilizando-se os agentes ativadores foram bem-sucedidas com temperaturas mais baixas, em altas temperaturas os resultados não foram tão satisfatórios apesar de ocorrer a deposição, pois as fases sofreram degradação. As observações quanto as espessuras dos recobrimentos e suas fases podem ser resumidas nas Tabelas 41, 42, 43 e 44. A Tabela 41 apresenta os valores máximos, médios e mínimos para as amostras processadas à 600°C (KCl) com os tempos de 4, 9, 16 e 25 horas.

Tabela 41 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 600°C (KCl)

KCl - 600°C								
Espessura	4h ZrAl ₂	4h Zr ₂ Al ₃	9h ZrAl ₂	9h Zr ₂ Al ₃	16h ZrAl ₂	16h Zr ₂ Al ₃	25h ZrAl ₂	25h Zr ₂ Al ₃
Máximo (µm)	6.94	4.99	14.70	1.69	40.20	2.35	116.00	8.48
Média (µm)	5.97	3.65	13.28	1.42	34.93	2.19	96.76	7.58
Mínima (µm)	4.67	1.88	12.50	0.95	28.90	2.02	87.20	6.16

Na Tabela 41 pode-se observar que de uma maneira geral a fase Zr₂Al₃ apresenta um comportamento de formação com pequena espessura em praticamente todos os tempos de processamento, prevalecendo as maiores espessuras para a fase ZrAl₂, seja qual for o tempo de processamento e tanto nos níveis máximos, médios e mínimos. A Tabela 42 apresenta os valores máximos, médios e mínimos para as amostras processadas à 700°C (KCl) com os tempos de 4, 9, 16, 25 e 96 horas.

Tabela 42 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 700°C (KCl)

KCl - 700°C									
Espessura	4h ZrAl ₂	9h ZrAl ₂	16h ZrAl ₂	16h Zr ₂ Al ₃	24h ZrAl ₂	25h ZrAl ₂	25h Zr ₂ Al ₃	96h ZrAl ₂	96h Zr ₂ Al ₃
Máximo (µm)	13.60	16.00	29.10	3.96	26.20	30.75	2.89	80.04	8.12
Média (µm)	10.93	13.69	27.19	3.58	25.48	26.86	2.45	76.14	7.65
Mínima (µm)	9.23	8.70	25.30	3.11	24.70	24.23	1.90	73.54	7.17

Na Tabela 42 pode-se observar que de uma maneira geral a fase Zr₂Al₃ não surgiu para as amostras processadas com 4, 9 e 24 horas, ou seja, ao aumentar a temperatura de processamento sem aumentar o tempo de processamento a cinética

de formação envolveu apenas uma fase, $ZrAl_2$. Para tempos de processamento de 16, 25 e 96 horas novamente um comportamento de formação com pequena espessura em praticamente todos os tempos de processamento ocorreu com a fase Zr_2Al_3 , nestes casos também prevaleceram as maiores espessuras para a fase $ZrAl_2$, seja qual for o tempo de processamento e tanto nos níveis máximos, médios e mínimos.

A Tabela 43 apresenta os valores máximos, médios e mínimos para as amostras processadas à 700, 800 e 900°C (NaCl) com os tempos de 16 e 24 horas.

Tabela 43 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 700, 800 e 900°C (NaCl)

NaCl – 700, 800 e 900°C						
Espessura	700°C 24h $ZrAl_2$	700°C 24h Zr_2Al_3	800°C 16h $ZrAl_2$	800°C 16h Zr_2Al_3	900°C 16h $ZrAl_2$	900°C 16h Zr_2Al_3
Máximo (μm)	5.59	5.57	22.00	15.00	87.30	119.10
Média (μm)	5.36	5.34	20.13	13.40	85.57	117.40
Mínima (μm)	5.00	4.98	18.65	12.20	83.90	116.30

De uma maneira geral o comportamento observado na Tabela 44 não se repete para na Tabela 43 que utilizou o ativador NaCl, pois podemos observar que a fase Zr_2Al_3 apresenta um comportamento estável ou constante para a temperatura de 700°C, para 800°C com tempo de processamento de 16 horas a fase Zr_2Al_3 volta a ter valores menores que a fase $ZrAl_2$ e para 900°C com tempo de processamento de 16 horas ocorre uma inversão, pois a fase Zr_2Al_3 é que prevalece na formação da espessura, tanto nos níveis máximos, médios e mínimos.

A Tabela 44 apresenta os valores máximos, médios e mínimos para as amostras processadas à 600°C ($CrCl_3$) com os tempos de 4, 9, 16, 25 e 96 horas.

Tabela 44 – Valores máximo, médios e mínimos das espessuras a 600°C ($CrCl_3$)

$CrCl_3$ – 600°C				
Espessura	4h $ZrAl_2$	9h $ZrAl_2$	16h $ZrAl_2$	36h $ZrAl_2$
Máximo (μm)	75.20	91.50	179.00	240.00
Média (μm)	67.83	86.45	175.60	217.20
Mínima (μm)	59.40	82.20	173.00	198.00

Na Tabela 44 pode-se observar que para todos os tempos de processamento surgiu apenas uma monocamada com a fase $ZrAl_2$. Variando a temperatura aumenta-se as camadas do revestimento sem que ocorra a formação de outras fases. Os

valores das camadas formadas também atingiram maiores espessuras mesmo em pequenos tempos de processamento, tanto nos níveis máximos, médios e mínimos.

De forma geral a eletrodeposição de níquel sobre Zircônio no sistema Zr-Ni foi realizada com sucesso sem tratamentos térmicos específicos, contudo ainda é necessário investigar a formação da camada adicionada, principalmente quanto à aderência, difusão e espessura ótima para o recobrimento em conjunto com a aluminização, como no estudo dos autores (TANAJI e ALOKE, 2015) sobre interdifusão do sistema Ni-Zr e suas fases. O sistema Zr-Ni-Al, que é o modelo da formação do sistema ternário Zr-Ni-Al intermetálico de interesse, mostraram-se parcialmente satisfatórios pois com a degradação da amostra parte das análises foram prejudicadas, contudo realizáveis pois mesmo com pouca camada foi possível observar as fases. O nível de degradação mecânica do recobrimento foi muito elevado, sendo que a amostra que foi processada a 800°C sofreu bastante avaria, onde trincas apareceram tão somente no revestimento, já a amostra processada a 900°C o revestimento se fragmentou, porções do material de recobrimento se soltou. As fases foram estimadas através da técnica de EDS, mas não existe uma base de dados disponível que permita a identificação correta do sistema ternário, a difração de raios x permitiu uma estimativa grosseira da presença da fase supostamente de AlNi_2Zr , segundo a base de dados 20.0037. CAF. Um estudo no sistema Zr-Ni-Al que também obteve bons resultados, mas com amostras bastante degradadas foi realizado por (ROMANOWSKA, ZAGULA-YAVORSKA e SIENIAWSKI, 2013). As fases identificadas de certa forma qualitativamente, pelas técnicas de MEV/EDS e difração de raios-x, foram ZrAl_2 , Zr_2Al_3 e ZrAl_3 , sendo que a fase ZrAl_3 foi de fato confirmada por técnicas de difração de raios x. Estudos correlatos a respeito de zonas de difusão de intermetálicos do sistema Zr-Al também identificaram essa fase (LAIK, BHANUMURTHY e KALE, 2004). Outro estudo que corrobora com a tendência de melhores resultados em temperaturas mais baixas na formação das fases ZrAl_2 , e ZrAl_3 foi realizado no estudo de interdifusão do sistema Zr-Al em temperaturas na faixa de 425°C a 475°C por (MEHTA et al., 2019). Com as medições e o tratamento dos resultados dos ensaios de desgaste foram levantados os coeficientes de desgastes experimentais, que assumiram valores da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} mm^3/m para o sistema Zr-Al, estudos realizados por (BLAU, 2019) encontraram resultados da mesma ordem de grandeza para sistemas Zr-Zr e Zr-ZrO₂.

6 Conclusões

Por carência de referências bibliográficas com grande abrangência e condizentes com a presente estudo dos sistemas Zr-Al e Zr-Ni-Al, as descrições e análises seguintes são fruto da experimentação até então desenvolvida e algumas poucas referências correlacionadas e selecionadas.

O primeiro aspecto é com respeito à efetiva utilização dos haletos propostos e calculados para a aplicação pelo método de *Halide Activated Pack Cementation*, onde dentre os haletos testados, aqueles que apresentaram melhores resultados foram KCl, NaCl e CrCl₃. O ativador CrCl₃ apresentou um comportamento diferenciado, pois foram obtidos resultados melhores para a formação das camadas de recobrimento, tal como para o sistema Zr-Al. O sistema Zr-Al, modelo principal para a deposição de alumínio sobre as ligas de zircônio, mostraram bons resultados como descrito no item 5.5, em especial utilizando o ativador CrCl₃, onde obtivemos monocamadas com espessuras estáveis apresentando a fase ZrAl₂ e com valores médios para a espessura da ordem de 67 a 217 µm, contudo vale salientar que obtivemos alguns sucessos com os ativadores NaCl e KCl. Para o ativador KCl, as microestruturas das amostras revelaram espessuras das camadas da ordem de até 76 µm com superfície irregular. Já com o processamento das amostras com o ativador NaCl as superfícies se apresentaram mais regulares e com espessuras de até 117 µm.

É perceptível que o ativador, a temperatura e o tempo de processamento influenciam a formação da camada protetora. Os resultados ótimos em termos de boa formação, estabilidade das camadas de revestimento e camadas homogêneas, bem como melhor performance em termos de maior volume de material depositado frente as temperaturas de processamento (taxas de deposição), foram obtidos utilizando o CrCl₃ e em processamentos com tempos de 4, 9, 16 e 36 horas.

O estudo revelou a formação das camadas de recobrimentos das ligas de zircônio estáveis e homogêneas, em especial com o ativador CrCl₃ na temperatura de processamento de 600°C que formou apenas a fase ZrAl₂. No estudo como um todo, as fases identificadas qualitativamente pelas técnicas de MEV/EDS e difração de raios-x foram ZrAl₂, Zr₂Al₃ e ZrAl₃, sendo que a fase ZrAl₃ foi confirmada por técnicas de difração de raios x.

As durezas micrométricas superficiais das amostras, medidas na direção da superfície recoberta e perpendicular à mesma, atingiram valores da ordem de 970 HV0.1 na posição perpendicular e 1035 HV0.1 ao longo do revestimento, tais durezas estão condizentes com o tipo de revestimento proposto e em concordância com estudos na área por outros autores, que foram obtidos da ordem de 349-873 HV, vide item 5.2.4. Além disso foi realizada a verificação de fragilidade pela identificação de potenciais formações de imperfeições, como poros, trincas ou fraturas visíveis. As durezas superficiais observadas são um indicativo de sucesso, pois os recobrimentos promovem uma superfície com maior dureza em relação ao substrato e resistência aos desgastes.

Bons resultados foram obtidos com a eletrodeposição de níquel sobre zircônio, sistema Zr-Ni, sucesso atingido sem tratamentos térmicos específicos. Para o sistema Zr-Ni-Al, os resultados mostraram-se satisfatórios pois permitiram avaliações das camadas e realizáveis, mas o nível de degradação mecânica do recobrimento foi muito elevado, sendo que a amostra que foi processada a 800°C sofreu bastante avaria, salientando que as trincas apareceram tão somente no revestimento. Já para a amostra processada a 900°C o revestimento se fragmentou, porções do material de recobrimento se soltaram. As fases foram obtidas indiretamente com técnica de EDS, pois não existe uma base de dados disponível para o sistema ternário. A difração de raios x permitiu a identificação de uma fase, supostamente de AlNi_2Zr , segundo a base de dados 20.0037.CAF. Para as amostras do sistema Zr-Ni-Al, as análises de dureza micrométrica não foram realizadas devido ao estado de degradação que poderiam afetar as medidas.

Os ensaios de desgaste das amostras, que foram realizados através das medições das massas perdidas durante o ensaio, juntamente com o tratamento dos resultados, permitiram os cálculos e levantamentos dos coeficientes de desgastes experimentais, que assumiram valores da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} mm^3/m para o sistema Zr-Al.

Sugestão de Trabalho futuro

A realização de um delineamento de experimentos com uma amostragem maior para aquisição e confirmação de informações, uma análise experimental tanto com efeitos individuais quanto combinados do processamento, como a estabilidade, a espessura e homogeneidade das camadas, a dureza das camadas, a composição das fases e a fase preponderante para a condição de 600°C com o ativador CrCl₃. Um tratamento estatístico também poderá trazer níveis de significância e confiança para os resultados, em especial aos parâmetros e variáveis correlacionadas ao processo de desgaste por esfregaço. Por fim, uma análise adicional que poderá ser realizada é com respeito a fragilização das amostras, em especial do substrato em função do depósito e tratamento térmico sofrido durante o processamento, uma vez que envolve tempo, temperatura e composição diferenciada.

Referências bibliográficas

A. LAIK, K. BHANUMURTHY e G. B. KALE, **Intermetallics in the Zr–Al diffusion zone**, *Intermetallics* 12(2 004) 69–74, 2004.

Abhishek Mehta, Judith Dickson, Ryan Newell, Dennis D. Keiser Jr., Yongho Sohn, **Interdiffusion and Reaction Between Al and Zr in the Temperature Range of 425 to 475 °C**, Springer, *J. Phase Equilib. Diffus*, <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00729-9>, 2019.

Andrea Fazi, Hisham Aboufadi, Anand H.S. Iyer, Mohammad Sattari, Krystyna Marta Stiller, Pratik Lokhande, Mattias Thuvander, Hans-Olof Andren, **Characterization of as-deposited cold sprayed Cr-coating on Optimized ZIRLO TM claddings**, *Journal of Nuclear Materials* 549 (2021) 152892

BARRETT, BRAGG-SITTON e GALICK (2012), **Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Trade-off Study**, DOE Office of Nuclear Energy, December of 2012, INL/MIS-12-27090, www.inl.gov;

BAYER, R. G. (2004), **Mechanical Wear Fundamentals and Testing**, second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc.

BERANGAN, Nusantara. **Nuclear Fuel Cycle (2)**. Malásia (Selangor) de publicação: Nusantara Berangan, 15 de outubro de 2010. Disponível em: nusantaraberangan.blogspot.com/2010/10/nuclear-fuel-cycle-2.html. Acesso em: dia 3 de maio de 2021.

BIANCO, R., HARPER, A. e RAPP, R. (1991), **Codepositing Elements by Halide-Activated Pack Cementation**, *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society - JOM*, Vol 43, n° 11, p 20-25.

CHAIA, NABIL (2013), **Mise au point de revêtements protecteurs pour le gainage du combustible en alliage de vanadium V-4Cr-4Ti destiné aux RNR-Na**, Université de Lorraine - França. Tese (Doutorado) - Curso de Science Des Matériaux, Institut Jean Lamour Dept.2 Cp2s, Université de Lorraine, Lorraine.

CHOQUET, HARPER e RAPP (1989), **Chromizing-Aluminizing and Chromizing-Siliconizing Coating of a Ferritic Steel**, Journal de Physique, Colloque C5, Supplément au n°5, Tome 50, mai 1989.

DAVIS, J.R. (2001), **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**, ASM International.

Dr. Elmar Schweitzer e Dr. Jeremy Bischoff, **Enhanced Accident Tolerant Fuel at AREVA NP**, COP23, Bonn, 11/08/2017.

DUAN et al. (2014), **Stability, elastic properties, and electronic structures of the stable Zr–Al intermetallic compounds: A first-principles investigation**, Journal of Alloys and Compounds, 590, pp 50-60.

EPE, EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (2007), Ministério de Minas e Energia - MME, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético - SPE, **Plano Nacional de Energia 2030**.

EPE, EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (2007), Ministério de Minas e Energia - MME, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético – SPE, **Matriz Energética Nacional 2030**.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "**Reator Nuclear**"; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/reator-nuclear.htm>>. Acesso em 03 de agosto de 2016.

GHOSH (1993), **Aluminum-Nickel-Zirconium**, Ternary Alloys, VCH

GHOSH (2005), **Aluminum-Nickel-Zirconium**, Light Metal Systems. Part 3

GUPTA, B. SARKHEL, A., HANKAR, S e SEIGLE, L. (1975), **Thermodynamics and Kinetics of Reactions in Protective Coating Systems**, Semiannual Report, State University of New York.

HARPER e RAPP (1994), **Codeposited Chromium and Silicon Diffusion Coatings for Fe-Base Alloys via Pack Cementation**, Oxidation of Metals, Vol 42, Nos. 3/4.

Hebda M., Wachal A. (1980), **Trybologia**, WNT Warszawa, acesso: <http://www.tribologia.eu/ptt/try/tr.htm>, em 23 de outubro de 2021.

Huan Chen, Xiaoming Wang and Ruiqian Zhang, **Application and Development Progress of Cr-Based Surface Coatings in Nuclear Fuel Element: I. Selection, Preparation, and Characteristics of Coating Materials**, Coatings 2020, 10, 808; doi:10.3390/coatings10090808

HYUNG-KYU KIM (1999), **Mechanical analysis of fuel fretting problem**, Nuclear Engineering and Design 192, 81–93.

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (2003), **Fuel failure in water reactors - Causes and Mitigation**. IAEA-TECDOC-1345, ISBN 92–0–101703–0, ISSN 1011–4289

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (2005), **Structural behaviour of fuel assemblies for water cooled reactors**. IAEA-TECDOC-1454, ISBN 92–0–105105–0, ISSN 1011–4289

IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (2015), **Nuclear Power Reactors in the World**. Reference Data Series N° 2, IAEA-RDS-2/35, ISBN 978–92–0–104915–5, ISSN 1011–2642.

Isabel IDARRAGA-TRUJILLO, Marion LE FLEM, Jean-Christophe BRACHET, Matthieu LE SAUX, Didier HAMON, Sébastien MULLER^{1,2}, Valérie VANDENBERGHE, Marc TUPIN, Emilie PAPIN, Eric MONSIFROT, Alain BILLARD, and Frédéric SCHUSTER, **Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increasing margins in LOCA and beyond LOCA conditions**, The American Nuclear Society (www.ans.org) in the Proceedings of Top Fuel 2013, Charlotte, North Carolina, USA, September 15-19, 2013, pp. 860-867.

JOLANTA ROMANOWSKA*, MARYANA ZAGULA-YAVORSKA e JAN SIENIAWSKI, **Zirconium influence on microstructure of aluminide coatings deposited on nickel substrate by CVD method**, Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 6, November 2013, pp. 1043–1048 @ Indian Academy of Sciences, 2013.

Kejian Wei, Lin Chen, Yao Qua, Jiahao Yu, Xiaoyue Jin, Jiancheng Du, Wenbin Xue and Jinlong Zhang, **Tribological properties of microarc oxidation coatings on Zirlo alloy**, SURFACE ENGINEERING, 2019, VOL. 35, NO. 8, 692–700.

KIM (2009), **The study on grid-to-rod fretting wear models for PWR fuel**, Nuclear Engineering and Design 239 (2009) 2820–2824.

KIM (2010), **The effect of fuel rod supporting conditions on fuel rod vibration characteristics and grid-to-rod fretting wear**, Nuclear Engineering and Design 240, 1386–1391.

KIM E SUH (2012), **Impact of Nuclear Fuel Assembly Design on Grid to-Rod Fretting Wear**, Journal of Nuclear Science and Technology, 46:2, 149-157

KIM, H.K., LEE, Y.H., LEE, K.H. (2008), **On the geometry of the fuel rod supports concerning a fretting wear failure**, Nuclear Engineering and Design 238, 3321–3330.

KOPELIOVICH, Dr. Dmitri., **Nickel electroplating [SubTech]: Nickel electroplating**. 2013. Disponível em:

http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=nickel_electroplating. Acesso em: 20 jul. 2021.

KOVÁCS, Szilárd; STABELA, Jürgen; LADOUCEURB, Bruno (2009). **Comparative study on rod fretting behavior of different spacer spring geometries**, *Wear*, Volume 266, Issues 1–2, Pages 194-199.

KULESZA et al. (2012), **Fretting wear of materials – Methodological aspects of research**, *acta mechanica et automatic*, vol 6, n° 3.

KUNG, S.C., RAPP, R. A. (1989), **Analyses of the Gaseous Species in Halide-Activated Cementation Coating Packs**, *Oxidation of Metals*, Vol. 32, 1/2.

KURT EDSINGER (2010), EPRI and the zero fuel failures program, **Nuclear News**, Volume 53, Número 13, pág. 40.

KYU-TAE KIM (2010), **A study on the grid-to-rod fretting wear-induced fuel failure observed in the 16×16KOFA fuel**, *Nuclear Engineering and Design* 240, 756–762.

LEE e KIM (2013), **Fretting wear behavior of a nuclear fuel rod under a simulated primary coolant condition**, *Wear* 301, 569–574.

MARKIV et al. (1966), **Investigation of aluminum-rich alloys of the system Zr-Ni-Al**, *Journal Inorganic Materials*.

MIETTINEN (2005), **Thermodynamic description of the Cu-Al-Ni system at the Cu-Ni side**, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem*, Pag 54-65.

MITRA, R. (2015), **Structural Intermetallics and intermetallics matrix composites**, CRC Press.

MURRAY, PERUZZI e ABRIATA (1992), **The Al-Zr (Aluminium-Zirconium) System**, Phase Diagram Evaluations: section II, Journal of Phase Equilibria, Volume 13 N° 3.

NEA – Nuclear Energy Agency (2012), **Nuclear Fuel Safety Criteria Technical Review**, Nuclear Safety 2012, Second Edition.

OKAMOTO (2002), **Al-Zn (Aluminum-Zirconium)**, Journal of Phase Equilibria.

Peter J. Blau, **A microstructure-based wear model for grid-to-rod fretting of clad nuclear fuel rods**, Wear 426–427 (2019) 750–759, www.elsevier.com/locate/wear <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.056>, 2019.

Q.N. Meng, M. Wen, C.Q. Hu, S.M. Wang, K. Zhang, J.S. Lian, W.T. Zheng, **Influence of the residual stress on the nanoindentation-evaluated hardness for zirconium nitride films**, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3250–3257

Qiang Wei, Zheng Guo, Jun Xu, Wenhao Ye, Qing Huang, **Atomic oxygen effect of Zr-Al-C coatings on ZrNb alloys used in space environment**, Applied Surface Science 564 (2021) 150420

R. Van Nieuwenhove, V. Andersson, J. Balak and B. Oberländer, **In-pile testing of CrN, TiAlN and AlCrN coatings on Zircaloy cladding in the Halden Reactor**, Sector Nuclear Technology, Physics and Safety, Institutt for Energiteknikk (IFE), Halden Reactor Project (HRP), 17.06.2016.

SHANNON BRAGG-SITTON (2012), **Light Water Reactor Sustainability Program, Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development: Technical Program Plan**, Revision1, DOE Office of Nuclear Energy, December of 2012, INL/MIS-12-25696, www.inl.gov;

SHANNON M. BRAGG-SITTON (2014), **Overview of International Activities in Accident Tolerant Fuel Development for Light Water Reactors**, United States

Department of Energy, IAEA - Technical Working Group on Fuel Performance and technology.

Shee S. K., Pradhan S. K. de M., **Effect of alloying, on the microstructure and mechanical properties of Ni₃Al**, J. Alloys Compd. (1998) 265, 249-256

Smith E. H. (1980), **Mechanical Engineer's Reference Book**, Elsevier. **spacer spring geometries**, Wear 266,194–199

STERN, K. H. (1996), **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**, page 236, Chapman & Hall, 1st edition.

Tanaji, Paul e Aloke, Paul, **Interdiffusion in the Ni-Zr System**, Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 36 No. 4, 36:381–389, DOI: 10.1007/s11669-015-0393-3, 1547-7037 @ASM International, 2015.

USNRC, UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (2003), **Reactors Concepts Manual - Pressurized Water Reactor**, USNRC - Technical Training Center, 0603 - PWR Manual. <https://www.nrc.gov/cdn/legacy/reading-room/basic-ref/students/for-educators/04.pdf>

VIANA, Augusto Nelson Carvalho; BORTINI, Edson da Costa; NOGUEIRA, Fábio José Horta; HADDAD, Jamil; NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta; VENTURINI, Osvaldo José; YAMACHITA, Roberto Akira (2012). **Eficiência Energética: Fundamentos e Aplicações**, 1ª Edição, Campinas-SP, Elektro, Universidade Federal de Itajubá, Excen e Fupai, PEE - Programa de Eficiência Energética da ANEEL.

Vladimir Koshuro, Marina Fomina, Aleksey Voyko, Igor Rodionov, Andrey Zakharevich, Aleksandr Skaptsov, Aleksandr Fomin, **Surface morphology of zirconium after treatment with high-frequency currents**, Composite Structures 202 (2018) 210–215

WANG N., Li C., Du Z. e WANG F. (2007), **Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Ni-Zr system**, CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem, Pag 57.

Walter G. Luscher, Edgar R. Gilbert, Stan G. Pitman, Edward F. Love Jr., **Surface modification of Zircaloy-4 substrates with nickel zirconium intermetallics**, Journal of Nuclear Materials 433 (2013) 514–522

WANG, JIN, e ZHAO (2001), **Thermodynamic Assessment of the Al-Zr Binary System**, Section I: Basic and Applied Research Journal of Phase Equilibria Vol. 22 No. 5.

Westinghouse Electrical Company - Zeses Karoutas, **3D Printing of Components and Coating Applications at Westinghouse**, Fuel Engineering and Safety Analysis MIT Workshop on New Cross-cutting Technologies for Nuclear Power Plants (NPPs) – January 30 & 31, 2017.

Westinghouse Electrical Company, **WCAP-16498-NP – 17x17 Next Generation Fuel (17x17NGF) Reference Core Report**, March 2008, acesso em 23/05/2021 as 17:15 h, <https://www.nrc.gov/docs/ML0810/ML081010603.pdf>

WHITMARSH, C. L., **REVIEW OF ZIRCALOY-2 AND ZIRCALOY 4 PROPERTIES RELEVANT TO N.S. SAVANNAH REACTOR DESIGN**: 1962. Disponível em: <<http://web.ornl.gov/info/reports/1962/3445605716311.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

Zhang Q.A., Zhao G.P., Hou Q.Y., Wu H.Y., **Structural and hydriding studies of Ca(Al_{1-x}Ni_x)₂ alloys**, Mater. Sci. & Eng. A (2005) 397, 113-116