



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES
REFRATÁRIOS PARA A FUSÃO E A EVAPORAÇÃO
DE URÂNIO METÁLICO**

GETÚLIO DE VASCONCELOS

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. José Roberto Martinelli**

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES REFRATÁRIOS PARA A
FUSÃO E A EVAPORAÇÃO DE URÂNIO METÁLICO**

GETÚLIO DE VASCONCELOS



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de DOUTOR EM CIÊNCIAS NA ÁREA de
Tecnologia de Materiais.**

Orientador:

Dr. José Roberto Martinelli

SÃO PAULO

2004

Exemplar corrigido pelo autor

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES REFRACTÁRIOS PARA A
FUSÃO E A EVAPORAÇÃO DE URÂNIO METÁLICO**

GETÚLIO DE VASCONCELOS

Agradecimentos:

À direção do IEAv-CTA pela oportunidade de realizar esta tarefa.

Ao IPEN-USP pelo aceite do tema proposto.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli pela eficiente orientação, sugestões, e dedicação que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nicolau André Silveira Rodrigues, chefe do grupo de separação isotópica, pela compreensão, paciência, estímulos e liberdade concedida durante a execução deste trabalho.

A Maria Esther pela minuciosa correção e discussão da tese.

A Leila pela amizade e cooperação na realização deste trabalho.

A Professora Elisabete Pessine, pelo paciente auxílio na correção desta tese.

Ao Pesquisador Alvaro J. Damião pelo convite para participar da EFO.

Aos colegas da Divisão de Lasers pelo apoio e amizade.

Ao Pesquisador Cesar Bellinati, pelas valiosas discussões e dicas.

Ao Pesquisador Francisco Cristovão pelo estágio concedido na área de cerâmica.

Ao Técnico Oséas Domingues de Abreu pela ajuda constante.

A SUTEC: Divisão de Mecânica do IEAv pelo pronto atendimento.

Aos colegas do AMR-CTA, Ronaldo, Bete, Cairo, Daniel, Dalci, Olivério, João Bernardes, pela amizade e coleguismo.

À BRASIMET S/A pela realização das deposições física de vapor.

Ao Pesquisador Othon Monteiro pela oportunidade de utilizar os recursos do Lawrence Berkeley Institute, CA-USA.

Aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e não foram aqui citados.

A Deus...

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES REFRACTÁRIOS PARA A FUSÃO E A EVAPORAÇÃO DE URÂNIO METÁLICO

RESUMO

Em processos de fusão ou de evaporação do urânio metálico, deve-se evitar a reação da carga metálica na mudança de fase com o material usado como suporte. Para tal, deve-se utilizar um revestimento refratário e inerte. Na escolha deste material, deve prevalecer sua inércia química, bem como a baixa cinética de formação de possíveis produtos de reação, visto que, minimizando-se este ataque químico, o grau de impurezas presentes na carga metálica será reduzido e o suporte terá tempo de vida prolongado. Este trabalho apresenta um estudo das possíveis reações entre urânio metálico e compactos sinterizados de alumina e magnésia, alumina e grafita revestidas com nitreto de titânio e pós de nitreto de titânio, sob temperaturas superiores a 1200 K no vácuo. As reações entre o urânio metálico e os vários materiais empregados para suporte foram realizadas no interior de um forno em vácuo em temperatura controlada. As amostras foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: microscopia óptica e eletrônica, espectroscopia dispersiva de raios X, difratometria de raios X e medidas de rugosidade de superfície. A extensão da reação em função da temperatura foi determinada por meio de microscopia óptica e análises de rugosidade da superfície. A composição dos produtos da reação foi determinada por meio de espectroscopia dispersiva de raios X e análise de composição de fase por difratometria de raios X. Os resultados indicaram que a alumina apresenta maior energia de ativação para a reação com o urânio metálico (39 kcal.mol^{-1}) em relação ao óxido de magnésio (12 kcal.mol^{-1}), entretanto, na alumina o urânio difunde-se mais rapidamente, degradando-a. A deposição de um denso e espesso filme de nitreto de titânio, inerte ao urânio metálico, em sua superfície, proporcionou aumento em seu tempo de vida útil. Embora ocorra a reação entre a alumina e o TiN, gerando um produto de reação de alta pressão de vapor, isoladamente, o TiN é um candidato promissor para ser utilizado como suporte ao urânio metálico durante sua evaporação. Para um revestimento de TiN com $4\mu\text{m}$ de espessura sobre alumina, a presença da fase referente ao UO_2 só foi observada em temperaturas próximas a 1773K.

STUDY AND DEVELOPMENT OF REFRACTORY COATINGS FOR METALLIC URANIUM FUSION AND EVAPORATION

ABSTRACT

In melting process or evaporation of metallic uranium, the reaction with the crucible and the possible contamination of the molten metal should be avoided. This effect can be reduced using an inert and protective coating on the crucible walls. The selection of the coating should be based on the chemical inertia and the kinetic of the reaction products. By avoiding chemical reactions, the amount of impurities in the molten metal can be reduced, leading to an increased crucible lifetime. This work presents a comparative study among different crucible coatings used in the melting process of metallic uranium, at temperatures above its melting point. Samples of metallic uranium are melted in contact with different materials in a vacuum furnace. The reactions occur at a given temperature during a certain time interval; samples are then cooled down to room temperature. Finally, samples are characterized by optical and electronic microscopy, dispersive X-ray spectroscopy, surface roughness and X-ray diffraction. Samples preparation consists of polishing selected areas, and milling the reaction products originated from the corroded interfaces. The extent of the reactions is determined as a function of the temperature by optical microscopy and roughness analyses. The compositions of the reacted products are determined by Energy Dispersive Spectroscopy, and the phase changes by X-ray diffraction. The results indicate that alumina presented higher activation energy (39 kcal.mol^{-1}) than magnesia (12 kcal.mol^{-1}), otherwise, it is corroded faster. On the other hand, the alumina could be protected by a thick coating of titanium nitride, because no reaction between titanium nitride and uranium was observed at temperatures near to 1700 K. After cooling to the room temperature, there is stress concentration between the graphite and the TiN layer, generating a compressive stress of 0,5 GPa. When uranium is deposited on the TiN, a tensile stress is generated in this new layer, which is inversely proportional to the layer thickness. By increasing the uranium layer thickness, TiN loosens itself from the graphite.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Justificativa / Motivação	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4	A DEGRADAÇÃO DO SUPORTE	7
4.1	Detalhes do mecanismo de corrosão	7
4.1.1	Reação entre um líquido metálico e o material cerâmico	7
4.1.2	Reação entre um metal líquido e os aditivos de sinterização num componente cerâmico	8
4.1.3	Reações com os gases e vapores para formar compostos voláteis	9
4.1.4	Formação de produtos de reação com menor ponto de fusão	9
4.1.5	Reações de oxi-redução	9
4.1.6	Efeitos da porosidade	12
4.1.7	Molhabilidade de uma cerâmica por um metal	12
5	TEORIA DE DIFUSÃO	14
5.1	Mobilidade atômica	14
5.2	Difusão e lei de Fick	15
5.3	Influência da Temperatura no coeficiente de difusão	16
5.4	Mecanismos de difusão: Difusão em contorno de grão e em superfícies	18
6	AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA	19
6.1	Óxidos cerâmicos para conter líquidos metálicos	19
6.1.1	Alumina	21
6.1.2	Magnésia	21
6.1.3	Óxido de cálcio	22
6.1.4	Zirconato de cálcio	23
7	REVESTIMENTOS REFRAATÓRIOS – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	26
7.1	Natureza dos revestimentos	26
7.2	Principais processos de revestimentos	27
7.2.1	Deposição física de vapor - Processo PVD	28
7.2.1.1	Características gerais	28
7.2.1.1.1	Coeficiente de dilatação térmica	28
7.2.1.2	Processo PVD utilizando evaporação	28
7.2.1.2.1	Técnicas	28
7.2.1.2.2	Tipos de evaporação	31
7.2.1.3	Processo PVD por pulverização catódica ("sputtering")	32
8	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
8.1	Preparação dos substratos ou suportes e revestimentos	35

8.1.1	Substratos de alumina	35
8.1.2	Substratos de óxido de magnésio	35
8.1.3	Substratos de grafita	36
8.2	revestimento de Nitreto de titânio	38
8.2.1	Suporte de grafita revestida com TiN por processo a plasma	38
8.2.2	Suporte de grafita revestida com TiN por feixe eletrônico	41
8.2.3	Substratos de alumina revestidos com TiN	44
8.2.4	Misturas de pós TiN + U metálico:	47
8.3	Descrição do equipamento utilizado para realizar as reações entre o urânio e os materiais de interesse	48
8.4	Avaliação dos revestimentos em contato com o urânio	50
8.4.1	Preparação das amostras para caracterização e técnicas de caracterização utilizadas	52
9	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
9.1	experimentos realizados em temperaturas variáveis e tempo fixo de 3 h	54
9.2	Análise da reação entre urânio e alumina e urânio e óxido de magnésio	56
9.2.1	Análise da reação entre urânio e alumina	56
9.2.2	Análise da reação entre urânio e óxido de magnésio	62
9.2.3	Produtos da reação na interface U-Al ₂ O ₃ e u-MgO	63
9.3	Resultados obtidos para a alumina do grupo 2	69
9.4	Análise da reação do urânio com nitreto de titânio depositado por processo a plasma sobre grafita	72
9.5	Análise da reação de Mistura de pós TiN + U metálico	76
9.6	Análise da reação de urânio com alumina revestida com TiN	80
10	CONCLUSÕES	86
11	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	87
12	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 4-1: Ângulo de contato entre uma gota de líquido e um sólido.	13
Figura 5-1: Ilustração do processo de difusão atômica.	14
Figura 5-2: Esquema do processo de difusão quando um átomo se desloca de um sítio normal para um outro vizinho.	16
Figura 7-1: Principais tipos de canhões de elétrons.	30
Figura 7-2 Processo de deposição por "sputtering" ou pulverização catódica.	32
Figura 8-1: Detalhe do interior da câmara de trabalho do equipamento de deposição por plasma a arco.	39
Figura 8-2 : Filtro magnético de macro-partículas utilizado no processo de deposição por plasma a arco.	39
Figura 8-3: Micrografia da superfície da grafita antes da deposição de TiN.	40
Figura 8-4: Fotografia de um cadinho de grafita revestido com TiN.	41
Figura 8-5: Microscopia óptica da seção transversal do substrato da grafita revestida por TiN.	42
Figura 8-6: Micrografia óptica da superfície do filme de TiN sobre a grafita, apresentando as falhas ocasionadas pelo aumento da espessura do revestimento.	42
Figura 8-7: Vista geral do sistema de deposição por IBAD.	45
Figura 8-8: Detalhe da câmara de deposição por IBAD.	46
Figura 8-9: Arranjo experimental utilizado para avaliar a reação de revestimentos e suportes cerâmicos com o urânio metálico.	49
Figura 8-10: Montagem do conjunto a ser inserido no reator.	50
Figura 8-11: Curva de aquecimento do forno à temperatura de 1500 K.	51
Figura 9-1: Micrografia da interface entre urânio metálico e alumina sinterizada para temperatura de 1639 K e 1838 K.	56
Figura 9-2: Difratoograma de raios X dos produtos da reação obtidos quando se aqueceu uma amostra de urânio metálico sobre um substrato de alumina a 1423 K e 1639 K por 3 h a vácuo.	57
Figura 9-3: Microscopia óptica realizada na sessão transversal à superfície de uma carga de urânio metálico que esteve em contato com a alumina.	58
Figura 9-4: Espectroscopia dispersiva de raios X, EDS, realizada nos veios da Figura 9-3.	59
Figura 9-5: Urânio metálico aquecido sobre alumina a 1773 K.	60

Figura 9-6: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X realizada no grão em destaque mostrado na Figura 9-5.	61
Figura 9-7: Espectro obtido por EDS, na interface entre o urânio e o óxido de magnésio.	63
Figura 9-8: Esquema da sequência observada no processo.	64
Figura 9-9: Variação da espessura da interface entre U-MgO e U-Al ₂ O ₃ em função da temperatura.	66
Figura 9-10: Gráfico de Arrhenius (logarítmo da espessura da interface em função do inverso da temperatura), para determinar a energia de ativação da reação.	67
Figura 9-11: Variação da profundidade de penetração do urânio na alumina em função do tempo.	70
Figura 9-12: Micrografia por microscopia óptica da sessão transversal à superfície do urânio metálico que esteve em contato com alumina.	71
Figura 9-13: Detalhe do descolamento total e alteração de cor do revestimento de TiN.	72
Figura 9-14: Difratoograma de raios X da grafita revestida com TiN antes do contato com urânio e TiN destacado após reação com urânio a T=1423 K.	73
Figura 9-15: Difratoogramas de raios X dos materiais de partida.	76
Figura 9-16: Difratoogramas de raios X dos pós, TiN + U após 2 h e 24 h expostos ao ar atmosférico em temperatura ambiente.	78
Figura 9-17: Difratoograma dos pós de TiN e U. Observa-se o aumento da presença da fase referente ao UO ₂ e UO _{2,25}	79
Figura 9-18: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da alumina revestida com TiN na região que esteve em contato com o urânio metálico.	80
Figura 9-19: Difratoograma de raios X da alumina revestida com TiN.	82
Figura 9-20: EDS realizado na seção transversal do produto da reação obtido entre alumina revestida com TiN e U a 1773 K.	83
Figura 9-21: EDS na mesma amostra deslocado a 20 µm de profundidade.	84
Figura 9-22: Difratoograma realizado na superfície da alumina recoberta com TiN após aquecimento a 1773 K.	85

1 INTRODUÇÃO

O Comitê Coordenador do Planejamento da Expansão dos Sistemas Elétricos - CCPE do Ministério das Minas e Energia, em seu Plano Decenal^[1] de planejamento da expansão do setor elétrico brasileiro, referente ao período de 2003 à 2012, baseou-se na hipótese de que a economia do país deverá recuperar sua trajetória de crescimento e que, em 2012, a população brasileira será de aproximadamente 205 milhões de habitantes. Este crescimento econômico e demográfico refletirá diretamente no aumento do consumo de energia elétrica. Se houver, por exemplo, um crescimento em torno de 5 % anualmente, até 2012 ocorrerá um esgotamento do potencial hidroelétrico^[2], elevando-se, de forma significativa, a necessidade de geração de energia por meio de fontes térmicas.

Atualmente, 77,8 % da energia consumida no Brasil é gerada em usinas hidroelétricas^[3]. Embora estes recursos apresentem um potencial inexplorado de aproximadamente 200 GW, a localização das bacias hídricas e a transmissão da energia para os pólos industriais ainda são obstáculos a serem vencidos.

A geração térmica de energia poderia ser uma alternativa factível, não fossem os problemas ecológicos criados com a liberação de poluentes na atmosfera. Outras fontes energéticas, tais como energia solar e eólica, também apresentam obstáculos econômicos ou logísticos.

Cerca de 17 % da energia total produzida no mundo é de origem nuclear. Isto a coloca como a segunda maior fonte de produção de energia em países industrializados e a terceira em nível mundial. A geração de toda esta energia é obtida em 430 reatores espalhados em mais de 30 países, correspondendo a mais de 330.000 MW. Dentre estes, em 16 países a geração núcleo-elétrica supera 25 % das suas produções totais, em 7 deles as contribuições passam de 40 %, atingindo 80 % na Lituânia e 75 % na França. E, mesmo após os acidentes ocorridos em Three Mile Island (EUA - 1979) e em Chernobyl (ex-URSS - 1986), não houve redução drástica na construção de usinas nucleares. Ao contrário, entre 1987 e 1992 foi iniciada a construção de 30 novas unidades no mundo.

Gerar energia por meio de usinas nucleares reduz o impacto ambiental em relação a poluição atmosférica quando comparada a outras fontes térmicas convencionais, pois não são lançados gases tóxicos na atmosfera, não há contribuição para o efeito estufa e nem para chuvas ácidas. Se centrais termoeletricas que utilizam carvão como fonte

energética fossem utilizadas para gerar os 17 % pertinentes às nucleares, 2 bilhões de toneladas adicionais de CO₂ seriam emitidos anualmente.

Um reator nuclear é considerado eficiente quando apresenta, além de menor custo de fabricação, maior eficiência na conversão de energia térmica em elétrica. Estas exigências são plenamente satisfeitas quando se utiliza um reator que emprega urânio enriquecido como combustível e água leve como moderador e refrigerador (PWR - Pressurized Water Reactor). O combustível nuclear usado nestes reatores deverá conter de 3 % a 4,5 % do isótopo ²³⁵U. Entretanto, o urânio em sua forma natural ^[4,5,6] é composto de 99,275 % de ²³⁸U, 0,720 % de ²³⁵U e 0,005 % de ²³⁴U, necessitando, assim, de um aumento no teor do isótopo físsil.

Existem várias técnicas de enriquecimento de urânio, por exemplo: ultracentrifugação, difusão gasosa e métodos que utilizam lasers. No Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial (IEAv-CTA) são realizadas pesquisas sobre o processo atômico por laser.

No Processo Atômico de Separação Isotópica por Lasers ^[7,8,9,10] (Projeto PASIL), utiliza-se o vapor de urânio metálico. Este vapor é gerado pelo bombardeamento de um alvo sólido de urânio metálico, contido em uma lingoteira de cobre refrigerada a água, por um feixe de elétrons. As perdas térmicas geradas neste processo podem ser minimizadas usando-se uma camada cerâmica entre o urânio e o cobre. Em um estudo anterior ^[11] verificou-se que o uso de revestimentos cerâmicos pode proporcionar ganhos de até 50 % na energia consumida no processo de evaporação. Finalmente, a interação de feixes de lasers com o vapor metálico provoca a ionização seletiva do isótopo ²³⁵U, permitindo, assim, sua separação do U natural. No entanto, um inconveniente que surge neste processo é a formação de ligas envolvendo o urânio metálico e o material que do suporte ^[12,13,14] ou a formação de óxidos prejudiciais ao processo de separação. Com a elevação da temperatura, este processo é ainda mais acentuado, aumentando-se sensivelmente a velocidade com que o revestimento do suporte de cobre é deteriorado. A temperatura máxima estimada neste processo é de 2373 K, utilizando-se nitretos e carbetos como revestimentos ^[15]. Contudo, as reações entre estes revestimentos e o urânio metálico não são completamente conhecidas, e como é um fator relevante na otimização do processo de separação ^[16], esta avaliação deve ser realizada.

2 OBJETIVOS

Um problema que surge quando se funde ou se evapora metais reativos é a reduzida disponibilidade de materiais adequados para serem utilizados como suportes. Entretanto, como o urânio possui ponto de fusão de 1403K é possível utilizar, durante um curto intervalo de tempo de contato, um refratário como revestimento.

Quando uma cerâmica reage com um metal reativo, ocorre na interface a formação de um novo composto. Na condição de equilíbrio, ocorrerá dissolução total da fase cerâmica no metal. Para reduzir este efeito, é recomendável utilizar uma cerâmica que seja inerte, ou menos reativa ao metal no estado líquido.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a reação dos seguintes materiais com o urânio metálico: alumina, óxido de magnésio, grafita e TiN, visando avaliar sua possível utilização como suporte ao urânio no processo PASIL. Verificar também, se a deposição de nitreto de titânio sobre alumina e grafita, proporciona proteção ao ataque do urânio metálico líquido. E identificar a ocorrência e o comportamento da formação de possíveis produtos da reação desses materiais com o U metálico em função da temperatura.

2.1 JUSTIFICATIVA / MOTIVAÇÃO

Os resultados desta pesquisa viabilizarão a seleção de um material resistente a corrosão, adequado para o processamento a quente do urânio metálico no processo PASIL, considerando-se os efeitos de perdas térmicas.

Embora para se realizar a fusão do urânio metálico, a alumina, o óxido de magnésio e a grafita sejam adequados, não existe pesquisa sistemática sobre suportes para conter o urânio em sua evaporação. Assim, neste trabalho será avaliada a cinética da formação dos produtos da reação do urânio com estes materiais na temperatura de interesse. Também será avaliada se a deposição de TiN sobre estes materiais, proporcionará aumento de suas vidas úteis.

O uso do TiN neste trabalho se deve a seu alto ponto de fusão aliado à inércia química^[17,18]. Estas propriedades são os principais requisitos para o uso como suportes ou como revestimento^[19,20] para a evaporação de metais reativos.

Dentre as técnicas de deposição física disponíveis, foram utilizadas: deposição por processo a arco, deposição por feixe de elétrons e deposição assistida por feixe iônico. Uma vez que, a seleção de uma técnica de deposição específica poderá favorecer determinadas propriedades do revestimento^[21], por exemplo, a redução da porosidade, que influencia favoravelmente a superfície de contacto e o aumento da aderência a diminuição das tensões no revestimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a fusão do urânio metálico e suas ligas, normalmente utilizam-se suportes confeccionados com grafita^[22]. Entretanto, para evitar a contaminação das ligas ou do urânio com o carbono, proveniente da erosão das paredes do suporte, ou mesmo da solubilização e conseqüente precipitação de carbonetos na carga, utiliza-se um revestimento refratário interno que impede o contato direto do urânio com as paredes do cadinho de grafita. Os materiais de revestimento mais comuns são^[23]: MgO, ZrO₂ estabilizada com CaO ou Y₂O₃ e zirconato de magnésio. Estes materiais têm se mostrado perfeitamente adequados para temperaturas abaixo de 1673 K. No entanto, para a evaporação de urânio ou para o processamento de ligas que requerem temperaturas acima deste valor, os revestimentos óxidos são reduzidos, causando a oxidação do metal ou a dissolução de oxigênio no metal. Após a ruptura desta barreira protetora, é possível observar a dissolução de carbono ou a formação de carbonetos.

O ataque químico do urânio metálico ao suporte refratário utilizado, tem sido estudado por diversos grupos de pesquisa^[4,8,24] que buscam evitar as reações mediante a utilização de revestimentos cerâmicos adequados^[25]. De acordo com H.K. Richardson^[26], suportes refratários eficientes podem ser confeccionados com óxido de tório, pois este material não é molhado pelo urânio metálico líquido.

Holcombe e Powell^[27] fundiram urânio em um cadinho revestido com Al₂TiO₅ e verificaram que o Ti e o Al contaminam a carga de urânio. Em 1976, Holcombe e Koger^[22] utilizaram cadinhos de grafita recobertos com nióbio, zircônia e ítria. A utilização do nióbio, segundo os pesquisadores, minimiza a contaminação por carbono no urânio líquido. Em seus trabalhos, Holcombe mostrou que estes revestimentos são eficientes a temperaturas próximas a fusão do urânio.

Moran e Jarman^[28], em 1990, utilizaram um revestimento composto por uma liga de Ti, Al e V, em contato com uma liga de urânio/manganês. Neste trabalho, foi determinada a velocidade da reação na interface por meio de observações usando microscopia eletrônica e ensaios de microdureza. Valendo-se dos resultados obtidos, verificaram que a liga testada é inadequada para uso como revestimento. Observaram ainda a formação da liga U-Ti.

Na França, Eustathoupoulos et. alli.^[2], em 1995, estudaram a reatividade entre urânio líquido e substratos de ítria, a 1673 K sob alto vácuo. Determinaram, por meio de microscopia eletrônica, a variação da espessura dos produtos da reação, na interface de contato U/Y₂O₃ em função do tempo e a uma temperatura fixa.

Kubaschewski e Rand^[29] citam que Feder, Chellew e Rosen observaram que revestimentos de MgO e alumina podem ser utilizados para conter urânio a temperaturas de 1573 K e 1673 K, respectivamente. Por meio de cálculos termodinâmicos, de acordo com Hansen e Anderko, temperaturas de trabalho da ordem de 1773 K podem ser utilizadas no sistema BeO / urânio.

L.Lay^[15] cita apenas a utilização de TiN e MgO.

Yao Yimin^[30] utilizou ligas de nióbio, titânio e tungstênio. Cadinhos de grafita e molibdênio foram utilizados por A. Mitsuo^[31] a temperaturas inferiores a 1273K. Estudos envolvendo a corrosão entre lantânio e ítria foram também realizados^[32,33]. Utilizou-se o lantânio por apresentar características químicas semelhantes às do urânio.

Mc Deavitt M. Sean^[34], em 1998, utilizou cadinhos de materiais cerâmicos, tais como óxidos, nitretos e carbetos, para a fusão de ligas de Zr e urânio metálico a temperaturas próximas a 2373 K. Estes materiais foram selecionados por serem estáveis termodinamicamente nessa temperatura.

Segundo a literatura consultada, observa-se que alguns pesquisadores citam, além dos intervalos de temperatura de avaliação dos revestimentos, produtos de reação, parâmetros termodinâmicos e cinéticos, e o motivo da avaliação de determinado material. Contudo, por se tratar de assunto sensível, alguns trabalhos não estão disponíveis, como por exemplo, os que tratam da utilização de revestimentos de TiN em contato térmico com urânio metálico^[35].

O TiN apresenta, além de elevada inércia química^[36] e estabilidade termodinâmica, coeficiente de expansão térmica linear próximo ao da grafita, o que confere ao par TiN/grafita, tensões superficiais mínimas, quando o TiN é depositado como um filme fino sobre a grafita^[37].

4 A DEGRADAÇÃO DO SUPORTE

O processo de degradação de materiais cerâmicos causados por metais líquidos é a corrosão. Na escolha de um material, deve-se considerar a condição do ambiente onde este material será empregado, para reduzir a ocorrência de possíveis reações químicas entre o material e o meio. Conhecida a causa da deterioração promovida pelas reações, pode-se avaliar que classe de materiais deve ser investigadas^[38].

Nas próximas seções, serão apresentados alguns dos mecanismos de corrosão e sua propagação causando, não só a degradação dos materiais cerâmicos, mas também, o comprometimento das suas propriedades físicas.

4.1 DETALHES DO MECANISMO DE CORROSÃO

4.1.1 REAÇÃO ENTRE UM LÍQUIDO METÁLICO E O MATERIAL CERÂMICO

Se um líquido metálico reagir com o material cerâmico, formando um produto de reação solúvel, a cerâmica será continuamente corroída^[15]. A propagação deste ataque é função da temperatura, da viscosidade do líquido, do grau de agitação e, possivelmente, da massa relativa da cerâmica e do líquido, tendo como resultado final a degradação da cerâmica. Quando a alumina é exposta ao hidróxido de potássio no estado líquido^[15], o produto da reação é o aluminato de potássio que se dissolve livremente, e desta forma, a cerâmica é completamente consumida. Por outro lado, se o produto da reação for insolúvel no líquido, poderá ser formada uma barreira química, tal que, após algumas reações iniciais, novos ataques serão retardados ou suprimidos. Quando metais ou ligas são aquecidos em contato com óxidos cerâmicos, é bastante comum a formação de uma camada na interface constituída por uma nova fase, proporcionando o efeito de barreira química.

Com o aumento da temperatura, geralmente a corrosão se torna mais severa, mas nem sempre isto ocorre. Em um estudo sobre a reatividade química de trocadores de calor cerâmicos, Day^[39] observou que na fase líquida, o ácido sulfúrico corrói a cordierita.

Entretanto, com o ácido na fase vapor, nenhum ataque foi observado. Quando um cadinho de cerâmica é parcialmente preenchido com um líquido metálico reativo, o ataque será mais rápido próximo à superfície do metal. Frequentemente, nos refratários usados em contato com vidros fundidos observa-se este comportamento, descrito como linha de fluxo ou linha de ataque da escória. Isto implica que o produto da reação está sendo removido mais facilmente nesta região, expondo a cada vez, uma nova superfície a novos ataques. O produto da reação pode ser removido, por exemplo, por dissolução ou volatilização, ou então, transportado mecanicamente pelo líquido metálico. Este processo pode ser acelerado próximo à superfície pelas correntes de convecção e efeitos de tensão superficial.

4.1.2 REAÇÃO ENTRE UM METAL LÍQUIDO E OS ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO NUM COMPONENTE CERÂMICO

Um componente cerâmico poderá ter sua estrutura e propriedades degradadas se exposto a um líquido metálico, mesmo quando o componente majoritário for resistente ao seu ataque. A maioria das cerâmicas não é constituída por um único composto, pois contém espécies secundárias incorporadas por várias razões. A alumina^[40] pode conter magnésia que atua como um inibidor de crescimento de grão ou outros aditivos para diminuir a temperatura de sinterização. Em muitos casos, a fase secundária é mais propensa ao ataque que o próprio componente majoritário, tendo assim uma influência decisiva sobre a resistência à corrosão da cerâmica^[38].

Em algumas cerâmicas a base de alumina, os aditivos formam fases mais básicas que a própria alumina e são mais facilmente atacadas por ácidos. Em consequência, a imersão em ácidos torna-as porosas, macias e com baixa resistência à compressão devido ao ataque intergranular.

4.1.3 REAÇÕES COM OS GASES E VAPORES PARA FORMAR COMPOSTOS VOLÁTEIS

As reações que geram compostos voláteis ocorrem em maior frequência em temperaturas elevadas, e tendem a se tornarem mais severas sob pressões reduzidas devido à facilidade de remoção dos produtos de reação. A berília, por exemplo, quando sinterizada em atmosfera úmida, perde massa em considerável proporção. Esta perda se deve a formação do hidróxido de berílio que é relativamente volátil. Um outro exemplo é a formação de monóxido de silício (gás), que restringe a utilização da sílica em altas temperaturas sob atmosfera redutora^[38].

4.1.4 FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE REAÇÃO COM MENOR PONTO DE FUSÃO

Uma cerâmica será drasticamente corroída se for aquecida em contato com uma substância reativa, formando um produto de reação de menor ponto de fusão, favorecendo a ocorrência de uma corrosão intensa. Para se evitar este ataque, torna-se necessário o uso de cerâmicas que sejam compatíveis quer com substâncias reativas quer com metais refratários^[38].

4.1.5 REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Quando uma cerâmica reage com um agente oxidante ou redutor, o grau de ataque depende parcialmente das propriedades termodinâmicas dos produtos e dos reagentes, podendo também ser influenciado por efeitos cinéticos. Embora muito dos compostos usados em cerâmicas não óxidas sejam instáveis em condições oxidantes, o ataque é frequentemente limitado, em maior ou menor grau, pela formação de uma camada passivadora de produtos da reação^[38]. Neste caso, a cinética de oxidação segue um comportamento parabólico.

Quando o produto da reação gerado na superfície for um revestimento denso e protetor, a taxa de oxidação é representada em função da variação de massa do material consumido, ou em termos da espessura do produto da reação ou da espessura do reagente consumido pela equação⁴¹:

$$\frac{d(\Delta m / A)}{dt} = \frac{k_p}{\Delta m / A}, \quad 4-1$$

onde Δm é a variação de massa, A é a área superficial do material, t é o tempo e k_p é a constante parabólica, que depende da temperatura e do coeficiente de difusão. Uma importante característica desta relação, é que a taxa de oxidação diminui com o tempo desde que o produto da reação atue como um revestimento protetor separando os reagentes. Um exemplo de oxidação com comportamento parabólico é a oxidação do nitreto de silício no ar. Neste caso, um denso revestimento de sílica é formado sobre a superfície exposta, tal que após a formação de uma camada passivadora, novos ataques são impedidos. Entretanto, se a camada passivadora formada pelos produtos da reação é de alguma forma rompida ou removida, a corrosão na cerâmica pode continuar. Por exemplo, quando o nitreto de silício é exposto ao óxido de chumbo líquido no ar, a sílica formada é removida pela reação com o banho líquido, permitindo que a cerâmica seja totalmente atacada. Contudo, nem sempre é necessário que o revestimento seja removido; certos reagentes alcalinos podem modificar suas propriedades e permitir a difusão de oxigênio através dele mais rapidamente acelerando a reação.

Por outro lado, este produto da reação na superfície não proporcionará proteção alguma quando o comportamento da reação for linear, ou seja, a taxa de oxidação for constante em relação ao tempo, e representada por:

$$\frac{d(\Delta m / A)}{dt} = k_l, \quad 4-2$$

onde k_l é uma constante que depende do coeficiente de difusão.

Integrando-se a Equação 4.2:

$$\int d(\Delta m / A) = k \int dt, \quad 4-3$$

obtem-se que a variação de massa do produto da reação ou da barreira formada na superfície da cerâmica possui dependência linear com o tempo:

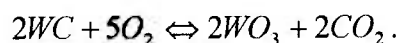
$$\frac{\Delta m}{A} = kt. \quad 4-4$$

A espessura dos produtos da reação, gerados na superfície da cerâmica, pode ser obtida pela razão entre a variação de massa $\left(\frac{\Delta m}{A} = \text{g/cm}^2\right)$ e a densidade $\left(\rho = \text{g/cm}^3\right)$ do produto da reação gerado na superfície da cerâmica:

$$e = \frac{kt}{\rho} \quad 4-5$$

onde $e(\text{cm})$ é a espessura dos produtos da reação ou profundidade de penetração do agente oxidante ou redutor na cerâmica.

Como exemplo, quando o carbetto de tungstênio é aquecido a 973 K no ar, a cinética de oxidação obedece uma lei linear com o tempo, e a reação é:



O produto da reação na superfície (WO_3) é rompido pela ação do dióxido de carbono liberado e não proporciona nenhuma proteção à atmosfera ambiente.

Em ambos os exemplos de oxidação apresentados (nitreto de silício e carbetto de tungstênio), os compostos são instáveis em altas temperaturas e são convertidos a seus respectivos óxidos, no entanto, possuem comportamentos cinéticos diferentes. A probabilidade da redução de um óxido por um metal líquido está associada à energia livre de formação dos reagentes e dos produtos da reação na temperatura de interesse e indica se há ou não favorecimento termodinâmico para a reação. Se há condições termodinâmicas favoráveis, a extensão da reação pode ser restrita a um efeito de molhabilidade ou limitada por uma barreira de produtos de reação. Neste caso, para que a reação possa continuar, o metal ou o oxigênio deve se difundir através desta barreira. Quando ambos os processos ocorrem, a difusão do metal para a superfície é geralmente mais rápida que a do oxigênio para o interior, pois o íon metálico é menor que o íon de oxigênio, e, conseqüentemente, tem maior mobilidade^[59].

Então, para ambos casos, em reações do tipo oxidantes ou redutoras, as estimativas termodinâmicas indicarão se ocorrerá ou não a reação, mas não asseguram uma resposta conclusiva, devendo ser necessário a avaliação experimental da cinética da reação.

4.1.6 EFEITOS DA POROSIDADE

O grau de corrosão em um material cerâmico depende de sua porosidade^[42]. Quanto maior a porosidade da amostra, maior será a corrosão. Esta observação relaciona-se à área superficial exposta ao agente corrosivo. O fato de um material (A) apresentar maior resistência à corrosão do que um (B) não significa, necessariamente, maior inércia química, se os dois materiais tiverem diferentes porosidades. Contudo, não é a porosidade total que é importante, mas sim a área superficial dos poros^[43]. Neste caso, um importante parâmetro a ser determinado é a distribuição de tamanho de poros. Os poros de um material cerâmico o expõem completamente à ação do agente corrosivo. Washburn^[12] obteve a seguinte equação para determinar a distribuição de tamanho de poros por intrusão de mercúrio:

$$P = \frac{-2\gamma_{LV} \cos \phi}{r}, \quad 4-6$$

onde P é a pressão necessária para forçar o líquido a entrar em um poro cilíndrico de raio r , γ_{LV} é a tensão superficial do líquido e ϕ é o ângulo de contato entre o líquido e o material cerâmico.

4.1.7 MOLHABILIDADE DE UMA CERÂMICA POR UM METAL

É fundamental observar a molhabilidade da cerâmica pelo metal. A condição necessária para que ocorra a reação do metal no estado líquido com a cerâmica é que seja estabelecido um contato entre ambos^[44]. Neste caso, se a cerâmica não for molhada pelo metal, poderá ser inerte ao seu ataque. Entretanto, o contrário não é necessariamente verdadeiro, isto é, é possível que uma cerâmica, ainda que molhada por um metal, seja resistente a ele.

O grau de molhabilidade de um sólido por um líquido é definido pelo ângulo de contato estabelecido entre a gota do líquido sobre a superfície do sólido na posição horizontal. Dependendo do tipo de superfície e do líquido, a gota poderá assumir uma variedade de formas. A Figura 4-1 apresenta, esquematicamente, uma gota sobre um

sólido, onde o ângulo de molhabilidade, θ_v , é definido pelo ângulo formado entre a interface da gota e a horizontal à superfície.

O sólido será parcialmente molhado quando $0^\circ < \theta_v < 90^\circ$ e não será molhado quando $90^\circ < \theta_v < 180^\circ$. Os ângulos $\theta = 0^\circ$ e 180° correspondem à total molhabilidade. Neste caso, a gota se espalha formando um filme sobre a superfície. O ângulo de molhabilidade θ_v é uma variável termodinâmica e depende das energias interfaciais das superfícies. Na Figura 4.1, γ_{LV} é a energia na interface devido às fases líquida e vapor na superfície, γ_{SL} refere-se a energia na interface devido às fases sólida e líquida e γ_{SV} refere-se à energia na interface devido as fases sólida e vapor. No equilíbrio termodinâmico, prevalece a lei de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_v . \quad 4-7$$



Figura 4-1: Ângulo de contato entre uma gota de líquido e um sólido. γ_{LV} é a energia na interface devido às fases líquida e vapor na superfície, γ_{SL} refere-se a energia na interface devido às fases sólida e líquida e γ_{SV} refere-se à energia na interface devido às fases sólida e vapor

5 TEORIA DE DIFUSÃO

Neste capítulo, será apresentada a teoria básica de difusão entre dois materiais diferentes em contato [45,46]. Ao conjunto formado pela união destes materiais, denominar-se-á acoplamento.

5.1 MOBILIDADE ATÔMICA

A ocorrência de mudanças microestruturais ou reações químicas se deve à movimentação dos átomos, quer estejam em estruturas cristalinas ou não. Os mecanismos pelos quais os átomos se movem de uma posição a outra em uma estrutura cristalina são basicamente: movimento intersticial e movimento através de vacâncias. Em uma escala microscópica, o efeito de mobilidade atômica e difusão é ilustrado na Figura 5-1. Se, por exemplo, dois componentes miscíveis são colocados juntos, eles se misturam gradualmente até que uma condição de equilíbrio seja atingida, isto é, ocorre uma distribuição uniforme do componente A em B, que depende da taxa de difusão atômica. Contudo, se um novo composto (AB) for formado entre A e B, a continuidade desta reação requererá que o material se difunda através desta camada intermediária e a velocidade deste processo de difusão limitará a taxa da reação.

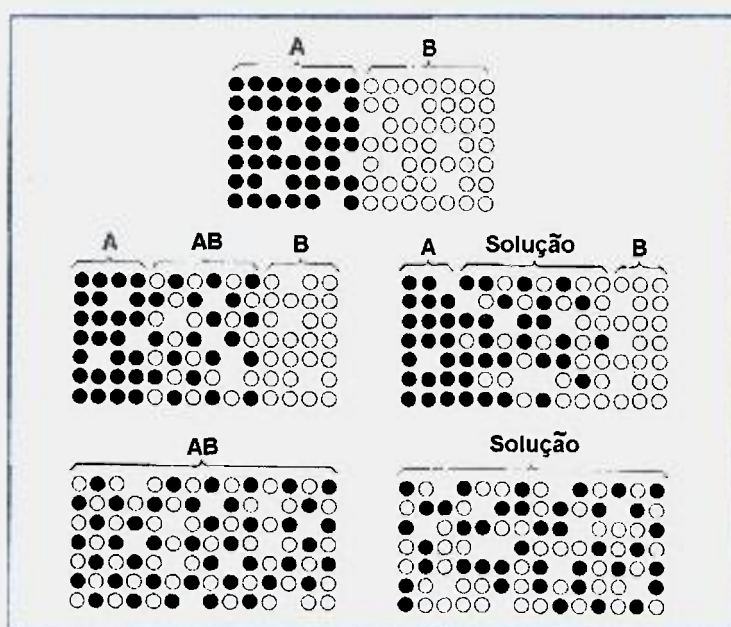


Figura 5-1: Ilustração do processo de difusão atômica. Dois materiais miscíveis colocados juntos misturam-se gradualmente, até que uma condição de equilíbrio seja atingida.

5.2 DIFUSÃO E LEI DE FICK

A lei de difusão de Fick estabelece uma relação entre a quantidade de material que se difunde por unidade de tempo, através de uma área unitária normal à direção da difusão e o gradiente de concentração (1ª Lei de Fick):

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad 5-1$$

onde c é a concentração em átomos por unidade de volume, x é a profundidade da difusão, J é o fluxo (quantidade de átomos por unidade de área e unidade de tempo). O fator D é o coeficiente de difusão ou difusividade e tem dimensões de unidades de distância ao quadrado por unidade de tempo. Se considerarmos dois planos paralelos, separados por uma distância dx , o fluxo através do primeiro plano é dado pela Equação 5-1. Através do segundo plano, o fluxo será:

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \quad 5-2$$

As alterações na concentração em um determinado ponto em relação ao tempo em um processo difusivo podem ser determinadas pela diferença entre o fluxo que entra e o que sai, em um volume elementar. E por subtração: (Equação 5-2 -Equação 5-1):

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad 5-3$$

A variação do fluxo com a distância é igual a $-\partial c / \partial t$ (equação de conservação do número de partículas ou equação de continuidade), tal que se chega à segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad 5-4$$

Esta equação descreve a difusão em condições isotérmicas.

As medidas e aplicações do coeficiente de difusão requerem a solução das Equações diferenciais 5-1 ou 5-4. Para se determinar o fluxo a partir da 1ª Lei de Fick, o gradiente de concentração deve ser mantido constante. Por outro lado, pela 2ª Lei de Fick, pode-se determinar a concentração em função da posição e do tempo, $c(x, t)$.

5.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Quando um átomo se move por difusão^[47] de um sítio a outro na rede, ele passa por uma posição intermediária de energia mais elevada, como mostrado na Figura 5-2. Somente uma certa quantidade de átomos presentes na rede cristalina tem energia suficiente para vencer esta barreira de energia e mover-se de um sítio a outro, e a quantidade de energia que deve ser fornecida ao átomo para que ele possa superar esta barreira é chamada de energia de ativação^[48] para o processo.

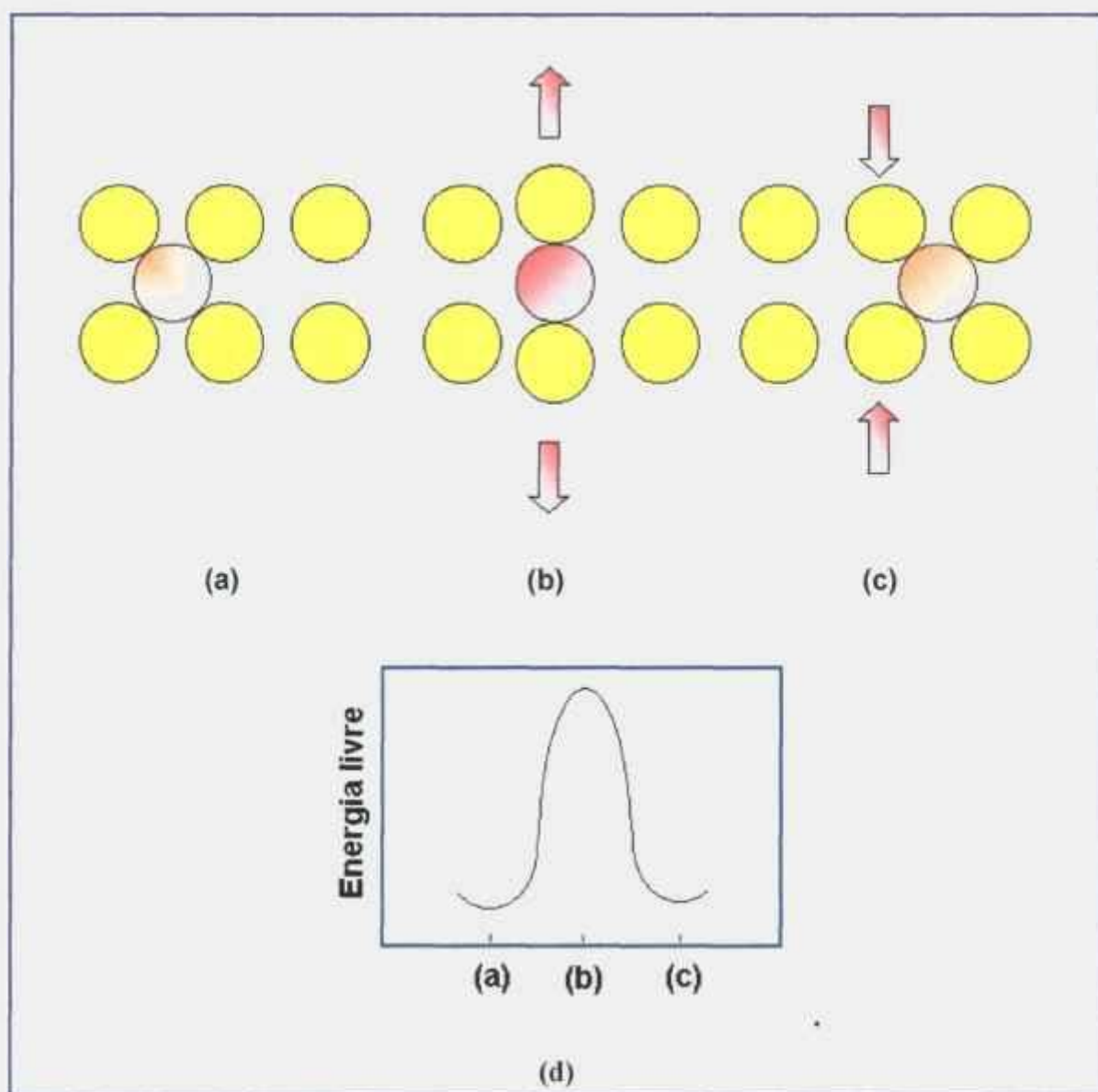


Figura 5-2: Esquema do processo de difusão quando um átomo se desloca de um sítio normal para um outro vizinho. (a), (b) e (c) são esquemas representativos da seqüência de configurações. O gráfico (d) mostra a variação da energia livre total da rede durante o processo difusivo.

A difusão é, entre muitos processos, caracterizada por uma barreira de energia entre dois estados: inicial e final. À medida que a temperatura aumenta, a fração de átomos presentes com energia suficiente para vencer esta barreira de energia aumenta exponencialmente. Deste modo, a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura pode ser representada por:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad 5-5$$

Nesta equação, a quantidade Q é a energia de ativação da difusão, D_0 é chamado fator pré exponencial ou fator frequência^[49, 50] (fração de átomos com energia suficiente para vencer a barreira de potencial) e R é a constante universal dos gases e vale $1,984 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Tomando-se o logaritmo de ambos os lados da Equação 5-5, obtém-se:

$$\ln D = -\frac{Q}{RT} + \ln D_0, \quad 5-6$$

ou usando-se o logaritmo comum $2,3 \log_{10}(X) = \ln X$

$$\log D = -\frac{Q}{2,3RT} + \log D_0. \quad 5-7$$

A Equação 5-7 é a equação de uma reta, onde a variável dependente é $\log D$, a independente $1/T$, o intercepto $\log D_0$ e a inclinação $-Q/(2,3R)$. Deste modo, por meio da inclinação da linha reta determina-se a energia de ativação (Q), enquanto que o intercepto fornece o fator de frequência (D_0).

5.4 MECANISMOS DE DIFUSÃO: DIFUSÃO EM CONTORNO DE GRÃO E EM SUPERFÍCIES

O movimento dos átomos nos sólidos não se restringe somente ao interior do cristal. O processo difusivo também pode ocorrer sobre a superfície das espécies metálicas ou não metálicas e em regiões que formam o contorno entre os cristais. Estes processos de difusão, tanto por superfície quanto em contorno de grãos, obedecem à lei de Arrhenius, de modo que é possível expressar sua dependência com a temperatura na forma:

$$D_s = D_{s_0} e^{-Q_s/RT}, \quad 5-8$$

$$D_b = D_{b_0} e^{-Q_b/RT}, \quad 5-9$$

onde D_s e D_b são, respectivamente, as difusividades na superfície e no contorno de grão, D_{s_0} e D_{b_0} são constantes (fator frequência), e Q_s e Q_b são as energias de ativação para a difusão nas superfícies e nos contornos dos grãos. De acordo com Turnbull^[45], a difusão é mais rápida ao longo dos contornos de grãos do que no interior dos cristais, entretanto, ambos são menores que a taxa de difusão na superfície. Devido a este rápido movimento atômico sobre as superfícies, a difusão em superfícies exerce um papel destacado em um grande número de fenômenos metalúrgicos. Contudo, a difusão nos contornos de grãos é muito mais importante, porque na média em um material, a área dos contornos de grãos é muito maior do que a área da superfície. Neste caso, quanto menor o tamanho do grão, maior superfície específica estará disponível para difusão pelo seu contorno, e maior importância terá este processo de difusão.

6 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA

A escolha de um material cerâmico para ser utilizado em um ambiente específico pode ser realizada por diferentes critérios. Inicialmente, pode-se realizar uma pesquisa na literatura e identificar materiais que tenham sido utilizados com sucesso em condições similares. Entretanto, os dados experimentais nem sempre estão disponíveis. Frequentemente, a informação procurada é dificilmente encontrada, porque não é apresentada como resultado de um estudo de corrosão, mas simplesmente incluída como detalhe de uma outra pesquisa. Por exemplo, a resistência a metais no estado líquido é mencionada em relatórios de viscosidade e medidas de tensão superficial.

Uma outra forma seria avaliar diferentes materiais na condição de trabalho. Entretanto, esta etapa consumiria muito tempo com materiais completamente inadequados. Uma alternativa mais viável seria realizar uma avaliação termodinâmica^[51] das possíveis reações que poderão ocorrer entre a cerâmica e o material a ser processado.

O objetivo deste capítulo é estimar, por meio da termodinâmica, a ocorrência de determinada reação e obter informações sobre a resistência à corrosão de materiais cerâmicos em contato térmico com o urânio metálico no estado líquido. Este procedimento envolve a comparação entre as energias de formação dos reagentes e dos produtos na temperatura de interesse. Os valores da energia livre podem ser positivos ou negativos, onde elevada positividade indicará menor espontaneidade de ocorrência da reação enquanto que elevada negatividade, maior probabilidade de ocorrência da reação.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos, obtidos a partir de medidas da espessura da camada corroída, serão necessários para complementarem os parâmetros termodinâmicos que fornecem somente informações sobre o estado inicial e final reação. O conjunto de informações permitirá avaliar a eficiência do revestimento^[52].

6.1 ÓXIDOS CERÂMICOS PARA CONTER LÍQUIDOS METÁLICOS

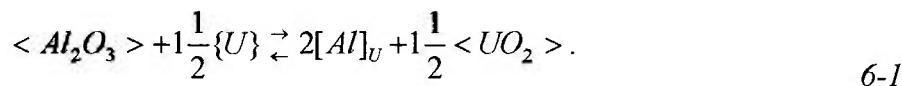
A avaliação termodinâmica da reação de urânio metálico e materiais cerâmicos será apresentada para os seguintes óxidos: alumina (Al_2O_3), magnésia (MgO), óxido de cálcio (CaO) e zirconato de cálcio (CaO.ZrO_2). Os dados de energia livre estão mostrados na Tabela 6-1.

Tabela 6-1: Energias livres utilizadas na avaliação termodinâmica da reação de urânio com materiais cerâmicos^[29].

EQUAÇÕES QUÍMICAS*	ENERGIA LIVRE (cal.mol ⁻¹)
$< Al_2O_3 > = 2\{Al\} + \frac{1}{2}(O_2)$	$\Delta G_{<Al_2O_3>} = 403600 - 78,8T$
$\{U\} + (O_2) \rightleftharpoons < UO_2 >$	$\Delta G_{<UO_2>} = -258300 + 40,57T$
$\{U\} + 2\{Al\} \rightleftharpoons \{UAl_2\}$	$\Delta G_{<UAl_2>} = -31650 + 9T$
$(Mg) + \frac{1}{2}(O_2) \rightleftharpoons < MgO >$	$\Delta G_{<MgO>} = -176350 + 48,79T$
$(Ca) + \frac{1}{2}(O_2) \rightleftharpoons < CaO >$	$\Delta G_{<CaO>} = -190100 + 46,62T$
$< CaO > + < ZrO_2 > \rightleftharpoons < CaO.ZrO_2 >$	$\Delta G_{<CaO.ZrO_2>} = -12000(\text{estimado indep. de } T)$
$< Zr >_{\beta} + (O_2) \rightleftharpoons < ZrO_2 >_{\beta}$	$\Delta G_{<ZrO_2>_{\beta}} = -255000 + 42T$
$< Zr > \rightleftharpoons \{Zr\}$	$\Delta G_{<Zr>}^{Fusão} = 4600 - 2,15T$
$\{Zr\} \rightleftharpoons [Zr]_{\{U\}}$	$\Delta G_{[Zr]_{\{U\}}} = 4400 + 4,574T \log N_{Zr}$
Sendo N_{Zr} a solubilidade do Zr (massa de Zr/massa total) no urânio.	
* { }=estado líquido	< >= estado sólido ()=estado gasoso

6.1.1 ALUMINA

A alumina é um dos mais comuns e eficientes refratários utilizados para conter líquidos metálicos. Sua reação com o urânio pode ser representada da seguinte forma:



Os colchetes na equação 6-1 indicam que o Al está dissolvido no urânio metálico líquido.

A energia livre da equação 6-1, ΔG_{6-1} , é dada por:

$$\Delta G_{6-1} = 1\frac{1}{2}\Delta G_{<UO_2>} + 2\Delta G_{[Al]_U} - \Delta G_{<Al_2O_3>} \\ \Delta G_{6-1} = 1\frac{1}{2}\Delta G_{<UO_2>} + \Delta G_{<UAl_2>} - \Delta G_{<Al_2O_3>} \quad 6-2$$

onde a energia livre de formação da solução do alumínio no urânio ($\Delta G_{[Al]_U}$) foi aproximada pelo valor da energia de formação do $<UAl_2>$.

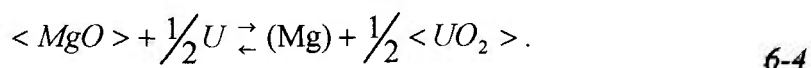
Deste modo, de acordo com a Tabela 6-1:

$$\Delta G_{6-1} = -15500 - 9,05T. \quad (\text{cal.mol}^{-1}) \quad 6-3$$

Pelo resultado obtido, verifica-se que a alumina é instável com relação ao urânio líquido. Feder, Chellew and Rosen observaram também a contaminação do urânio pela alumina em $T=1573$ K. Com o aumento da temperatura, mais rapidamente ocorrerá a contaminação, conseqüentemente, termodinamicamente, a alumina não é recomendada para ser utilizada como recipiente para a evaporação do urânio. Entretanto, ainda assim neste trabalho, será avaliada a cinética da reação entre a alumina e o urânio. Filmes protetores também serão depositados sobre a alumina e avaliados.

6.1.2 MAGNÉSIA

Quando a magnésia foi avaliada como uma potencial candidata para conter urânio no estado líquido, Feder et alli. observaram a formação de poros no urânio metálico solidificado e a formação de uma camada de óxido sobre o metal. A formação desta camada deve-se à redução do MgO, seguida da evaporação do Mg, a partir da reação:



A energia livre na Equação 6-4 é dada por:

$$\Delta G_{6-4} = \frac{1}{2} \Delta G_{< \text{UO}_2 >} - \Delta G_{< \text{MgO} >} . \quad 6-5$$

Pelos dados da Tabela 6-1:

$$\Delta G_{6-4} = 47200 - 28,5T . \quad (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 6-6$$

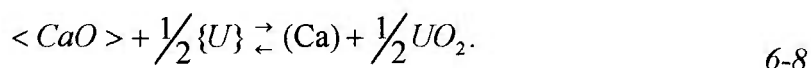
A pressão de equilíbrio do magnésio na Equação 6-4 é obtida por meio da equação:

$$\log p_{\text{Mg}} [\text{atm}] = - \frac{\Delta G_{6-4}}{4,575T} \quad 6-7$$

A 1573 K, a pressão encontrada é 0,48 atm (364,8 mmHg) e a 1773 K, obtém-se 2,6 atm (1976 mmHg). Estes elevados valores de pressão de Mg impossibilitam a utilização de MgO como recipiente para conter urânio. Neste trabalho, será também avaliada a cinética da reação entre suportes de óxido de magnésio e urânio.

6.1.3 ÓXIDO DE CÁLCIO

A reação entre o óxido de cálcio e o urânio metálico segue por meio da equação:



A energia livre da Equação 6-8, ΔG_{6-8} , é dada por:

$$\Delta G_{6-8} = \frac{1}{2} \Delta G_{< \text{UO}_2 >} - \Delta G_{< \text{CaO} >} \quad 6-9$$

Pela Tabela 6-1:

$$\Delta G_{6-8} = -60950 - 26,37T \quad 6-10$$

A pressão parcial de cálcio na reação pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\log p_{\text{Ca}} [\text{atm}] = - \frac{\Delta G_{6-8}}{4,574T} . \quad 6-11$$

A Tabela 6-2 apresenta os valores da pressão parcial de cálcio para diferentes valores de temperatura.

Tabela 6-2: Energia livre e Pressão parcial de cálcio em função da temperatura, considerando-se a reação:

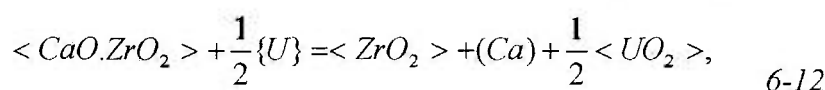
$$< \text{CaO} > + \frac{1}{2} \{ \text{U} \} \rightleftharpoons (\text{Ca}) + \frac{1}{2} \text{UO}_2.$$

T (K)	1573	1673	1773	1883
ΔG (Cal.mol ⁻¹)	19500	16850	14200	11500
$\log p_{\text{Ca}}$	-2,71	-2,20	-1,75	-1,35
p_{Ca} (mmHg)	1,5	4,8	13,5	34

À medida que o cálcio evapora, o oxigênio gradualmente reage com o urânio líquido formando UO_2 .

6.1.4 ZIRCONATO DE CÁLCIO

Kubaschewski^[29] cita que o zirconato de cálcio e o zirconato de magnésio, de acordo com Willians^[53] são bons refratários para conter urânio no estado líquido ^[54]. Supondo que a reação do urânio com o zirconato de cálcio segue a equação:



A energia livre da Equação 6-12, ΔG_{6-12} , pode ser obtida a partir de:

$$\Delta G_{6-12} = \Delta G_{< \text{ZrO}_2 >} + \frac{1}{2} \Delta G_{< \text{UO}_2 >} - \Delta G_{< \text{CaO.ZrO}_2 >}.$$

A energia livre de formação do $< \text{CaO.ZrO}_2 >$, $\Delta G_{< \text{CaO.ZrO}_2 >}$ é dada por:

$$\Delta G_{< \text{CaO.ZrO}_2 >} = \Delta G_{< \text{CaO} >} + \Delta G_{< \text{ZrO}_2 >} + \Delta G_{< \text{CaO} > < \text{ZrO}_2 >}$$

Deste modo, pelos dados da Tabela 6-1:

$$\Delta G_{6-12} = 72950 - 26,37T. \quad 6-13$$

A pressão parcial do cálcio para diversas temperaturas (Tabela 6-3) é calculada através de:

$$\log P_{Ca}[atm] = \frac{\Delta G_{6-12}}{4,54T} \quad 6-14$$

Comparando-se os valores de pressão parcial de Ca apresentados na Tabela 6-3 com os obtidos para o óxido de cálcio (Tabela 6-2), observa-se que os valores de pressão agora são menores e, conseqüentemente, a interação entre o refratário e o líquido metálico será menor. Todavia, a reação 6-12 não representa a condição de equilíbrio. A contaminação do urânio pelo zircônio poderá ocorrer de acordo com a reação:

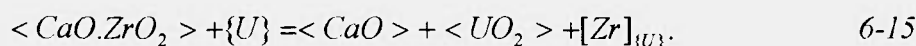
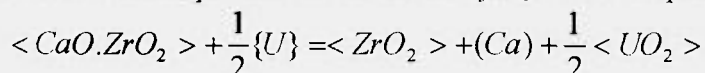
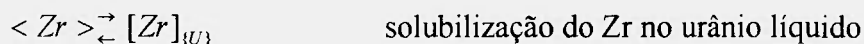
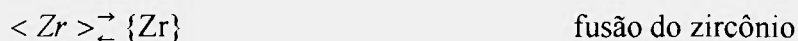
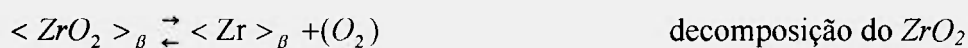
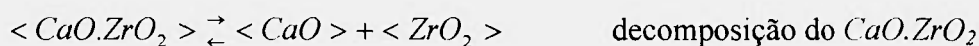


Tabela 6-3: Pressão parcial de cálcio em função da temperatura, a partir da reação:



$T(K)$	1573	1673	1773	1873
$\Delta G(Cal.mol^{-1})$	31500	28850	26200	23350
$\log p_{Ca}[atm]$	-4,38	-3,77	-3,23	-2,75
$p_{Ca}(mmHg)$	0,03	0,13	0,45	1,3

Para o cálculo da energia livre da Equação 6-15, considera-se as seguintes etapas:



Pela Tabela 6-1:

$$\Delta G_{6-15} = -\Delta G_{<CaO> <ZrO_2>} - \Delta G_{<ZrO_2>_{\beta}} + \Delta G_{<Zr>}^{fusão} + \Delta G_{[Zr]_{\{U\}}} + \Delta G_{<UO_2>}$$

ou seja:

$$\Delta G_{6-15} = 17700 - 3,65T + 4,547T \log N_{Zr} \quad 6-16$$

Quando o urânio líquido estiver saturado com o zircônio e em equilíbrio com o zirconato, $\Delta G_{6-15} = 0$. Então, a solubilidade do zircônio, N_{Zr} , poderá ser calculada a partir da equação 6-16, obtendo-se os dados da Tabela 6-4.

Tabela 6-4: Variação da solubilidade do zircônio no urânio em função da temperatura.

$T(K)$	1473	1573	1673	1773
$-4,54.T \log N_{Zr}$	12330	11960	11600	11225
$\log N_{Zr}$	-1,83	-1,66	-1,52	-1,39
% em massa de Zr	0,57	0,85	1,2	1,6

O urânio líquido reagirá com uma quantidade substancial de zircônio do zirconato de cálcio, formando uma quantidade equivalente de UO_2 . Esta quantidade e taxa de contaminação serão ambas aumentadas elevando-se a temperatura.

7 REVESTIMENTOS REFRAATÓRIOS – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas empregadas para a produção dos substratos e dos revestimentos utilizados.

7.1 NATUREZA DOS REVESTIMENTOS

Para se utilizar um material em um meio corrosivo, radiativo, sujeito a campos elétrico ou magnético, é interessante que este material possua determinadas características. Se o ambiente for corrosivo, a sua superfície deverá apresentar uma característica especial que mantenha sua integridade neste ambiente. Esta característica, se não for intrínseca, poderá ser obtida por meio de um revestimento depositado na superfície, cujas propriedades podem ser consideravelmente diferentes daquelas do substrato^[41].

Como exemplo, pode ser citada uma pastilha ou um inserto de metal duro intercambiável, ou uma broca revestida com nitreto de titânio. A broca deverá ser construída com um material duro e forte, para ser capaz de suportar as tensões associadas à furação e sua superfície deverá ter dureza, para suportar a abrasão e, ainda ser quimicamente resistente para evitar a corrosão^[55] durante o uso. Um outro exemplo é o caso de revestimentos utilizados em processos de fusão e evaporação de metais reativos. Estes revestimentos deverão ser constituídos por materiais que possuem elevado ponto de fusão e inércia química quando em contato com o material a ser processado. Entretanto, alto ponto de fusão e inércia química são propriedades dificilmente encontradas em um mesmo material. Então, a solução poderá ser a deposição de um revestimento inerte sobre a superfície de um material que possua alto ponto de fusão, alterando assim, as propriedades da sua superfície. Como exemplo, pode-se citar um cadinho de grafite (elevado ponto de fusão) recoberto por um material que possua inércia química quando em contato com o metal de interesse, impedindo, assim, a dissolução de carbeto no líquido metálico durante a sua fusão.

Na Tabela 7-1 são apresentadas, resumidamente, as propriedades da superfície que podem ser obtidas ou modificadas pelo uso de revestimentos com carbeto e nitreto refratários.

Tabela 7-1: Propriedades que podem ser alteradas pelo uso de revestimento com carbeto e nitreto refratários.

Químicas	Mecânicas	Ópticas	Elétricas
Difusão	Redução de atrito,	Refração	Resistividade
Oxidação	Dureza,	Refletividade	
Corrosão	Ductilidade	Emissividade	
Reatividade Eletroquímica	Adesão		

Fonte: Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Hugh O. Pierson.

7.2 PRINCIPAIS PROCESSOS DE REVESTIMENTOS

Os principais processos de revestimentos de carbeto e nitreto refratários são apresentados na Tabela 7-2.

Tabela 7-2: Principais processos de revestimentos de carbeto e nitreto refratários

Deposição química de vapor ("Chemical Vapor Deposition - CVD")	Deposição física de vapor ("Physical Vapor Deposition - PVD")	Pulverização Térmica ("Thermal Spray")
CVD Térmico	Evaporação	Pulverização por plasma
CVD por Plasma	Pulverização catódica	Pulverização por chama
CVD por organometálicos	("Sputtering")	

Fonte: Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Hugh O. Pierson.

Nos processos CVD e PVD, as espécies depositadas são átomos ou moléculas ou a combinação destes. Convencionalmente, revestimentos com espessura inferior a 10 µm recebem a denominação de *filmes finos*. Revestimentos por pulverização térmica são, em sua maioria, carbeto de tungstênio (WC), carbeto de cromo (Cr₂C₃), e em menor parcela nitreto de titânio (TiN) e nitreto de alumínio (AlN). Estes apresentam menor custo de produção e são normalmente utilizados no recobrimento de turbinas a gás.

Nas próximas seções, serão apresentadas brevemente as técnicas de deposição física de vapor - PVD utilizadas para o recobrimento dos substratos aqui utilizados.

7.2.1 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR - PROCESSO PVD

7.2.1.1 Características gerais

CVD e PVD são processos de deposição de vapor. O que distingue estes processos de deposição é que no CVD a deposição ocorre por meio de uma reação química, e no PVD, a partir da condensação de vapor. Contudo, o CVD faz extensivo uso de plasma, e durante o processo PVD, em que se faz evaporação reativa ou "sputtering" reativo, ocorrem reações químicas. Por isso, existe uma tendência de que, em um futuro próximo, estes dois processos se fundam em um único. Alguns equipamentos de fabricação de semicondutores combinam reatores CVD e PVD reduzindo ainda mais a diferença entre os dois processos.

7.2.1.1.1 Coeficiente de dilatação térmica

Os coeficientes de dilatação térmica - CTE (*"Coefficient of Thermal Expansion"*) do revestimento e do substrato devem ser os mais próximos possíveis. O CTE de um revestimento cerâmico é normalmente menor que o do substrato metálico e, após a deposição, ao se resfriar, ocorre o denominado "*stress*" mecano-térmico. Em decorrência destas tensões, podem ocorrer trincas ou rachaduras e delaminações. Estes defeitos têm conduzido ao desenvolvimento de processos de deposição em baixas temperaturas que minimizam estas tensões, reduzindo a probabilidade de falhas no revestimento.

7.2.1.2 Processo PVD utilizando evaporação

7.2.1.2.1 Técnicas

A evaporação de materiais pode ser realizada por várias técnicas, sendo que cada uma delas é mais apropriada a um determinado grupo de materiais. Para que este processo se torne eficiente, é necessário escolher o método mais adequado para uma dada fonte emissora e ter conhecimento do grau de pureza desejado para o vapor.

A técnica de evaporação mais comum é a *resistiva*^[56]. Nesta técnica, o material a ser evaporado pode ser aquecido de duas formas: direta ou indiretamente. No aquecimento *direto*, um fluxo de corrente elétrica é aplicado no próprio material, fixo entre dois eletrodos e, geralmente, é utilizado em materiais que apresentam sublimação. Já no

aquecimento *indireto*, a corrente elétrica passa através de um cadinho, normalmente feito de tântalo, molibdênio ou tungstênio, que contém o material a ser evaporado. Contudo, esta técnica não é apropriada para a evaporação de materiais reativos, pois a temperatura do cadinho será sempre superior à do material, favorecendo a formação de ligas com o próprio material do cadinho.

Na evaporação a *laser*^[57,58], o aquecimento do alvo é feito por meio da incidência de um feixe de luz laser direcionado e focalizado. Apresenta, como grande vantagem, a produção de vapor com alta pureza, embora problemas com espirros e alto investimento inicial impossibilitem sua aplicação prática em diversos processos de evaporação.

Um terceiro método de evaporação utiliza um feixe eletrônico, que é mais apropriado para evaporar metais devido à forma com que o material é aquecido, minimizando os efeitos de corrosão do cadinho quando materiais de elevada afinidade química são processados. O material do recobrimento, conhecido como fonte, é aquecido neste caso, por meio de colisões com um feixe de elétrons em baixa pressão ($< 10^{-3}$ Pa), liberando átomos ou moléculas, por meio de uma trajetória de distribuição cossenoidal, em uma linha reta até o substrato, onde se condensa para formar um filme. Devido à baixa pressão, o livre caminho médio é muito maior que a distância entre a fonte e o substrato e poucas colisões ocorrem antes da espécie se condensar no substrato.

Os primeiros experimentos envolvendo canhões de elétrons foram realizados por Marcelo Von Pirani, em 1905. Seus experimentos consistiam na fusão de metais refratários como, por exemplo, o tântalo. Embora em 1930 avanços na engenharia de vácuo já permitissem um melhor sistema de guia do feixe de elétrons, somente por volta de 1950 é que apareceram as primeiras aplicações práticas, como instrumento de perfuração em escala micrométrica e soldagem de metais. No entanto, o uso do canhão de elétrons em escala industrial só foi possível após 1965, como instrumento de soldagem, fusão e evaporação. Atualmente, o canhão de elétrons exibe uma ampla faixa de utilização na purificação de metais, em micro-soldas, em filmes finos, em processos não térmicos em microeletrônica, além de outras inúmeras aplicações científicas.

O canhão de elétrons é um equipamento destinado à geração, aceleração e focalização de um feixe de elétrons em uma determinada região de atuação. A produção de elétrons origina-se em cátodos emissores. Estes elétrons são acelerados por meio de

campos eletrostáticos, formando um feixe. Este, por sua vez, é transmitido até o ponto de atuação através de um sistema de guia, compostos por bobinas de deflexão e lentes de focalização magnéticas. Na Figura 7-1 é mostrada a posição de disparo do feixe, em diferentes tipos de canhões de elétrons, com relação à superfície do alvo a ser processado.

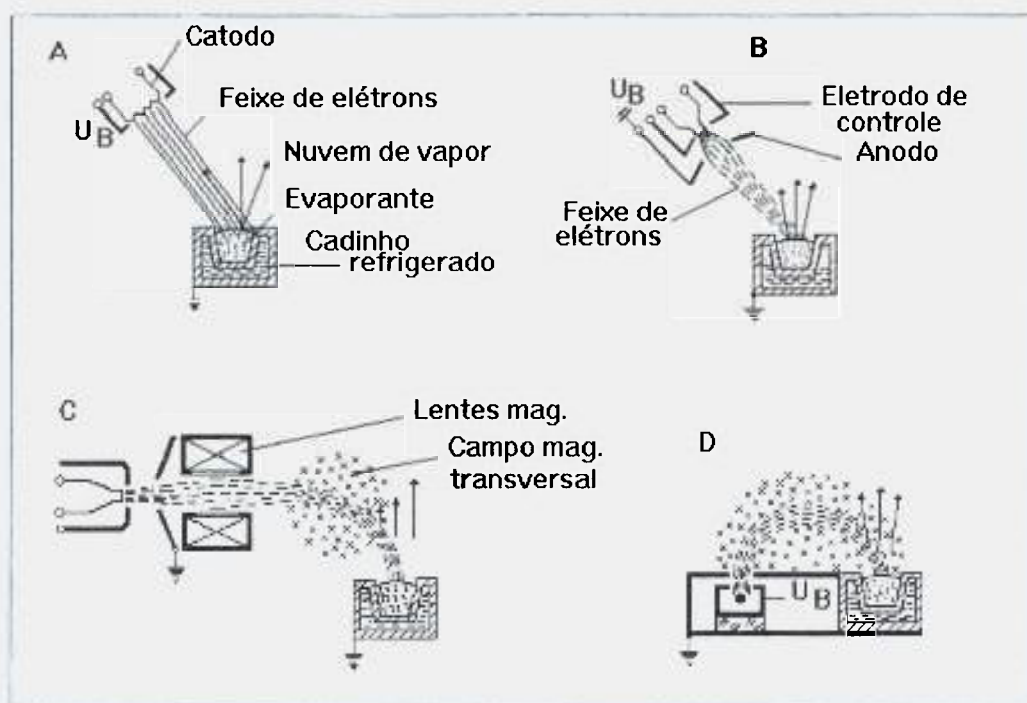


Figura 7-1: Principais tipos de canhões de elétrons (A)-Evaporação com aquecimento por impacto de elétrons, usando catodo linear; (B)-Evaporação com feixe axial e focalização eletrostática; (C)-Evaporação com feixe axial, focalização magnética e deflexão magnética do feixe por 90° ; (D)-Evaporação com feixe transversal e deflexão magnética do feixe por 180° .

Embora os elétrons possam ser provenientes de materiais sólidos, líquidos e gasosos, em canhões de elétrons utilizam-se catodos emissores sólidos a altas temperaturas. Esses catodos podem ser classificados em grupos, de acordo com:

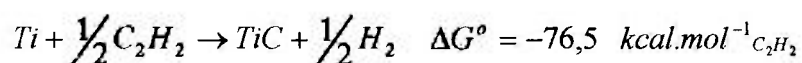
- **formato:** podem ser encontrados catodos em forma de fios, de espiral, de grampos ou, ainda, de placas sólidas;
- **superfície emissora:** catodos de diferentes formatos podem apresentar a mesma área de emissão e, dependendo de sua dimensão, podem ser subdivididos em catodos de pequenas ou grandes áreas de emissão;
- **formas de aquecimento:** direto, devido à passagem de corrente elétrica ou indireto, por bombardeio eletrônico. Neste caso, utiliza-se um catodo auxiliar, com função de bombardear eletronicamente o catodo principal;

- **densidade de corrente de saturação:** para uma dada temperatura no catodo, a densidade de corrente de saturação é atingida quando um forte campo elétrico em frente à superfície emissora for suficiente para extrair praticamente todos os elétrons emergentes. Caso contrário, uma nuvem de elétrons será formada em frente ao catodo. Esta formação de carga espacial alterará a configuração do próprio campo elétrico, limitando a emissão de elétrons.

7.2.1.2.2 Tipos de evaporação

A evaporação de materiais pode ser não reativa, como por exemplo, a deposição de um filme fino de alumínio em alto vácuo sobre a superfície de um vidro, ou reativa. Materiais refratários, como carbetos e nitretos, por possuírem elevado ponto de ebulição, geralmente se dissociam durante a evaporação. A condensação de fragmentos moleculares sobre o substrato dependerá de muitos fatores e a estequiometria do depósito poderá ser diferente daquela da fonte. Para minimizar este efeito, o processo conhecido como *evaporação reativa* é usado. Neste processo, o elemento não metálico do revestimento (carbono e nitrogênio) é introduzido na fase gasosa e um metal puro é evaporado. Por exemplo, o TiN é depositado quando um alvo de titânio é evaporado em atmosfera de nitrogênio ou amônia. Como em todas as reações químicas, as limitações termodinâmicas e cinéticas aplicam-se também a deposição física de vapor, isto é, a reação deverá ter a energia livre de formação negativa ($-\Delta G^0$) para que ocorra a reação.

Um exemplo típico de evaporação reativa é a deposição do TiN, que ocorre segundo as reações ($T=300\text{ K}$):



A fonte é evaporada resistivamente ou por meio de um feixe eletrônico pelo aquecimento em atmosfera de nitrogênio. A taxa de deposição é reduzida a medida em que se aumenta a pressão de nitrogênio, e a dureza do filme de TiN é função da pressão de nitrogênio. A estequiometria do TiN é atingida com pressão de nitrogênio acima de 10^{-3} Pa . O substrato é normalmente aquecido até 800 K aumentando a difusividade superficial, a

taxa da reação e o tamanho do grão do depósito. O resultado é um revestimento liso sobre a superfície do substrato.

7.2.1.3 Processo PVD por pulverização catódica ("sputtering")

Pulverização catódica ou "sputtering" é a remoção de átomos de um alvo sólido pelo impacto com íons energéticos. O alvo é o catodo de uma descarga que opera em uma atmosfera inerte, que pode ser argônio a uma pressão tipicamente da ordem de 10^{-1} Pa (Figura 7-2). Os íons são acelerados pelo campo elétrico e colidem com o alvo com energia da ordem de milhares de eV, causando aquecimento no alvo, pulverização catódica e emissão de elétrons secundários. Estes elétrons secundários são necessários para se manter a descarga, são acelerados no catodo e podem colidir em seu caminho em direção ao anodo com as moléculas do gás, gerando novos íons.

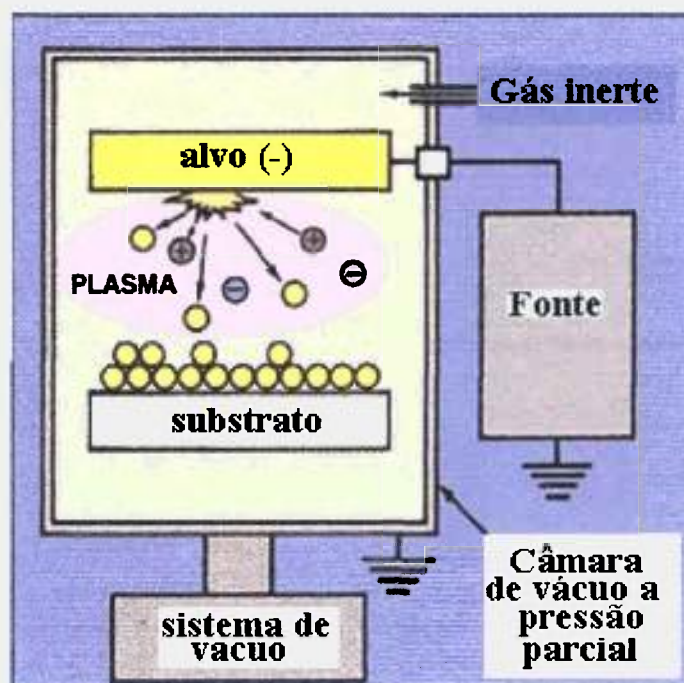


Figura 7-2 Processo de deposição por "sputtering" ou pulverização catódica.

O coeficiente de "sputtering", ou seja, a razão entre átomos pulverizados e íons que chegam ao alvo, depende da energia dos íons, do tipo do gás e do material alvo. A pulverização é normalmente neutra, faz parte do plasma, porém, uma pequena fração torna-se ionizada. Por exemplo, investigando uma descarga em um alvo de titânio em nitrogênio e argônio, Petrov et al^[63] mediram uma razão de íons e átomos de titânio de 0,007. Se o substrato está localizado no plasma, estes átomos podem condensar sobre sua

superfície e formar um filme fino (os íons são tão raros que o fluxo de íons pulverizados não contribuem significativamente para a taxa de deposição). O recobrimento por pulverização catódica foi observado pela primeira vez há mais de um século, sendo, atualmente, um processo industrial bastante comum.

Utiliza-se um gás reativo para manter a estequiometria do material de partida ou para promover a formação de um composto. Como exemplo, pode-se citar a utilização de N_2 (gás) na deposição de Ti, para a obtenção de TiN e O_2 para manter a estequiometria do SiO_2 .

8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para que se atingisse os objetivos propostos neste trabalho, algumas etapas tiveram de ser realizadas preliminarmente, por exemplo, a preparação de compactos sinterizados de MgO e de Al₂O₃. Os materiais disponíveis comercialmente, possuem em sua composição aditivos de sinterização. Optou-se então, pela sua preparação sem utilizar estes aditivos para evitar qualquer reação indesejável destes compostos com o urânio metálico. Alguns destes substratos, foram revestidos com TiN, por meio de técnicas de deposição física de vapor, para se avaliar se o TiN atua como uma barreira química. Todavia, preparou-se também compactos a verde, a partir da misturas de pós de TiN e U para se avaliar as possíveis reações que ocorrem entre esses materiais sem qualquer interação com o material do substrato.

Devido à reatividade e à toxidez do urânio metálico, projetou-se e construiu-se um equipamento dedicado para se realizar as reações entre o urânio e os materiais cerâmicos, tendo como pré-requisito, operar em alto vácuo e a temperaturas acima de 1700 K.

Uma vez obtidos os materiais e confeccionado o reator, pôde-se iniciar os experimentos de interesse.

Este capítulo é dedicado a apresentação dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho. Inicialmente, será apresentado o processo de preparação dos substratos, o processo de deposição de vapor utilizado e a caracterização destas deposições. Em seguida, apresenta-se a descrição do arranjo experimental utilizado para se realizar a reação do urânio com os materiais de interesse, a avaliação dos revestimentos em contato com o urânio e, finalmente, a preparação das amostras para caracterização.

8.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS OU SUPORTES E REVESTIMENTOS

8.1.1 SUBSTRATOS DE ALUMINA

Dois grupos de substratos de alumina na forma de discos com diâmetro de 20 mm e 5 mm de espessura foram produzidos a partir da prensagem de pó de alumina⁵⁹ (Alcoa A-16), 99 % de pureza e diâmetro esférico equivalente médio de 5 μm . No primeiro grupo (grupo 1) foi aplicada uma pressão de 30 MPa e no segundo grupo (grupo 2), uma pressão de 100 MPa, utilizando-se uma matriz de aço, lubrificada com ácido esteárico diluído em álcool iso-propílico. Em seguida, os substratos foram colocados em um forno à pressão ambiente e sinterizados por uma hora a temperatura de 1873 K. Após o resfriamento, usinou-se concavidades nas amostras do grupo 1, para evitar possível transbordamento do urânio líquido. Entretanto, como não foi observado o transbordamento do metal, este procedimento não foi realizado nas amostras do grupo 2.

As densidades geométricas medidas dos materiais após a sinterização corresponderam a 90 % e 97 % da teórica^[60] para as amostras do grupo 1 e do grupo 2, respectivamente.

8.1.2 SUBSTRATOS DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Utilizou-se pó de MgO de 99,99 % de pureza e diâmetro esférico equivalente médio de 1 μm . As amostras foram produzidas em uma prensa uniaxial a quente seguindo três diferentes condições experimentais, com pressão aplicada de 20 MPa e velocidade de aquecimento de 10 °C/min, conforme mostra a Tabela 8-1. Este material foi prensado e sinterizado em uma matriz de grafite de 20 mm de diâmetro. Uma dispersão de pó de nitreto de boro diluído em álcool isopropílico foi aplicada à matriz de grafite para minimizar a contaminação com o elemento carbono.

Pode ser visto na Tabela 8-1 que, embora tenha-se aumentado o tempo de sinterização da amostra a 1873 K, não se observou melhora na densificação. Os valores de densidade apresentados se referem a densidade geométrica do material sinterizado.

Observa-se também que, elevando-se a temperatura em 50 K, há uma diminuição da densidade.

Tabela 8-1 Parâmetros do processamento do MgO, sendo ρ/ρ_t (%) a razão entre as densidades experimental e teórica ($\rho_t = \text{g/cm}^3$).

<i>T</i> de sinterização (K)	<i>t</i> (min)	ρ/ρ_t (%)
1873	30	97
1873	40	95
1923	40	91

8.1.3 SUBSTRATOS DE GRAFITA

Na natureza, o elemento químico carbono forma três variedades alotrópicas: diamante, grafita e fulerenos, diferindo-se entre si no arranjo cristalino dos átomos.

A grafita é um sólido cinzento, com discreto brilho metálico, que apresenta uma estrutura formada por anéis hexagonais contidos num mesmo plano^[61]. Esse conjunto de anéis forma planos orientados paralelamente. Assim, a grafita é constituída por um grande número de planos sobrepostos, permitindo o deslizamento de um sobre o outro. Devido a essa característica, a grafita apresenta baixa dureza, o que permite seu uso como lubrificante em engrenagens e rolamentos. Além disso, essa estrutura cristalina permite sua utilização na escrita: quando usamos um lápis, as camadas dessa substância vão se separando e aderem ao papel.

A grafita conduz eletricidade e calor, tem densidade igual a 2,25 g/cm³, o que indica uma estrutura cristalina menos compacta que o diamante (3,5 g/cm³). Tanto no caso da grafita como no diamante, os átomos de carbono se mantêm unidos por ligações covalentes. O tamanho da molécula resultante não é limitado. O número de átomos chega a ser tão grande gerando uma estrutura conhecida como macromolécula, que pode ser representada, de forma mais prática, por C_n, em que o índice *n* é o número de átomos que constituem a cadeia.

Como a grafita tem um arranjo cristalino mais estável e, portanto, menos energético, os cristais de diamante tendem a se transformar em grafita espontaneamente, embora isso leve milhões de anos para ocorrer. A grafita apresenta também várias

características que a tornam excelente recipiente para conter líquidos metálicos. Dentre estas características, podem ser citadas: custo reduzido e fácil usinabilidade, não se funde, sublima-se a 3873 K, possui baixa molhabilidade e elevada resistência a choques térmicos. A grafita disponível comercialmente apresenta como desvantagem poros abertos, da ordem de 8 a 25% em volume, e esta presença de poros proporciona o aprisionamento e o armazenamento de gases que são liberados durante o processamento a vácuo. Embora este efeito seja prejudicial, pode ser minimizado, desde que a grafita, quando utilizada, tenha uma proteção na forma de um revestimento superficial. Uma alternativa, então, seria a deposição de um filme fino e denso de um material inerte ao material que será processado.

Utilizando-se um torno mecânico convencional, usinou-se amostras de grafita CGB 95 (Metal química S/A.) na forma de discos de 25 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Estas amostras foram lixadas por meio de lixas de SiC de diferentes granulometrias classificadas de acordo com a norma CAMI^[62] (Coated Abrasives Manufactures Institute) por 180, 240, 320, 400, 500, 600 e 1000 e, em seguida, polidas com pasta de diamante de granulação 6, 3, 1 e 0,3 μm . Após o polimento, as amostras foram colocadas em um béquer contendo uma mistura de sabão neutro (5%) diluído em água destilada. Em seguida este béquer foi imerso em um banho aquoso e agitado por meio de ultra-som, a fim de se remover possíveis contaminantes superficiais. Após agitação por 10 minutos, removeu-se a água com sabão e repetiu-se o procedimento usando-se álcool isopropílico. A próxima etapa envolveu a deposição de um revestimento inerte sobre sua superfície.

8.2 REVESTIMENTO DE NITRETO DE TITÂNIO

Diferentes processos de deposição de TiN foram utilizados neste trabalho. Utilizou-se deposição por plasma e feixe eletrônico (Empresa Brasimet), deposição por "sputtering" ou pulverização catódica (Lawrence Berkeley Laboratory - EUA), e um revestimento a partir de uma mistura de pós (TiN e U) compactados em matriz de titânio (Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial, IEAv-CTA). Cada um destes processos é detalhado a seguir.

8.2.1 SUPORTE DE GRAFITA REVESTIDA COM TiN POR PROCESSO A PLASMA

Neste processo de deposição, um alto fluxo de vapor metálico é gerado por meio de uma descarga de arco elétrico no vácuo. Esta descarga inicia-se pela aplicação de um pulso de alta voltagem em um eletrodo de disparo. Este eletrodo de disparo inicia o circuito principal no anodo, produzindo um arco na superfície do catodo, que é o alvo. Durante a descarga, o catodo sólido é vaporizado e ionizado. Como este fluxo de vapor é constituído por macro e micro partículas, utiliza-se um filtro magnético para excluir as macro-partículas do plasma, conforme ilustra a Figura 8-1. Este filtro é confeccionado a partir de um tubo de cobre refrigerado, disposto na forma de bobina. Nesta bobina é aplicada uma diferença de potencial, causando a separação das partículas através de uma relação entre suas massas e o campo magnético gerado. Desta forma, é produzido um intenso fluxo de plasma metálico altamente ionizado e quando condensados no substrato, forma um denso e aderente filme fino.

A câmara de trabalho normalmente é despressurizada até 10^{-3} Pa e mantém-se um fluxo constante de N_2 até 10^{-2} Pa. Se houverem colisões efetivas do vapor gerado com o gás N_2 , haverá a formação e a deposição do TiN no substrato, localizado na parte anterior do filtro magnético conforme mostrado na Figura 8.1. A estequiometria do revestimento poderá ser ajustada variando-se o fluxo de N_2 . Na Figura 8-2 é mostrado, em detalhe, um filtro magnético de partículas durante o processo.

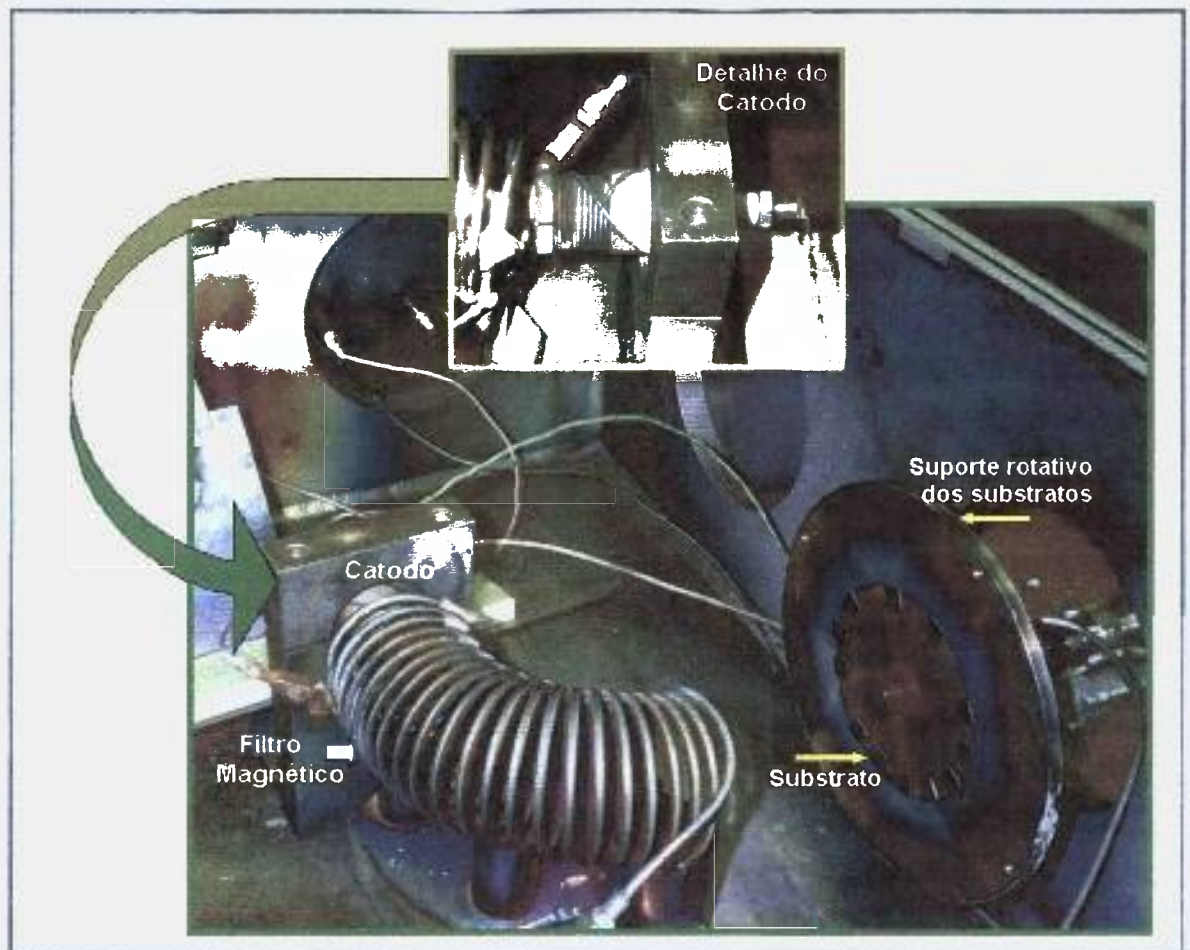


Figura 8-1: Detalhe do interior da câmara de trabalho do equipamento de deposição por plasma a arco. Em destaque é apresentado o detalhe do cátodo. Para a deposição de TiN, utiliza-se um catodo metálico de titânio.



Figura 8-2 : Filtro magnético de macro-partículas utilizado no processo de deposição por plasma a arco. Na região violeta da figura observa-se o plasma metálico gerado; o substrato é posicionado na região posterior ao filtro magnético.

Realizou-se deposições de filmes finos de TiN via deposição física de vapor por meio da técnica de plasma a arco em amostras de grafita com densidade específica de $1,69 \text{ g/cm}^3$.

Na Figura 8-3 é apresentada a superfície da grafita, observada por microscopia óptica, onde será depositado o TiN. Observa-se uma superfície bastante porosa, com tamanho de poros da ordem de $3 \mu\text{m}$. A densidade geométrica da amostra corresponde a 75% da densidade teórica.

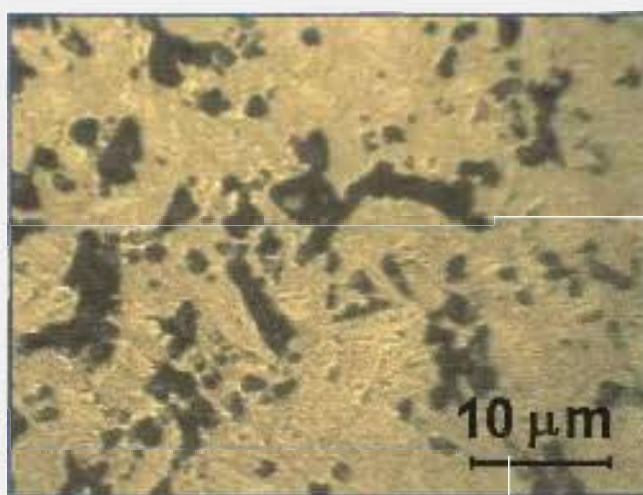


Figura 8-3: Micrografia da superfície da grafita antes da deposição de TiN. A cor amarela na figura refere-se ao filtro utilizado no microscópio óptico.

A Figura 8-4 apresenta a grafita revestida com TiN. Observa-se que o revestimento possui coloração dourada e não se observa visualmente a presença de falhas.

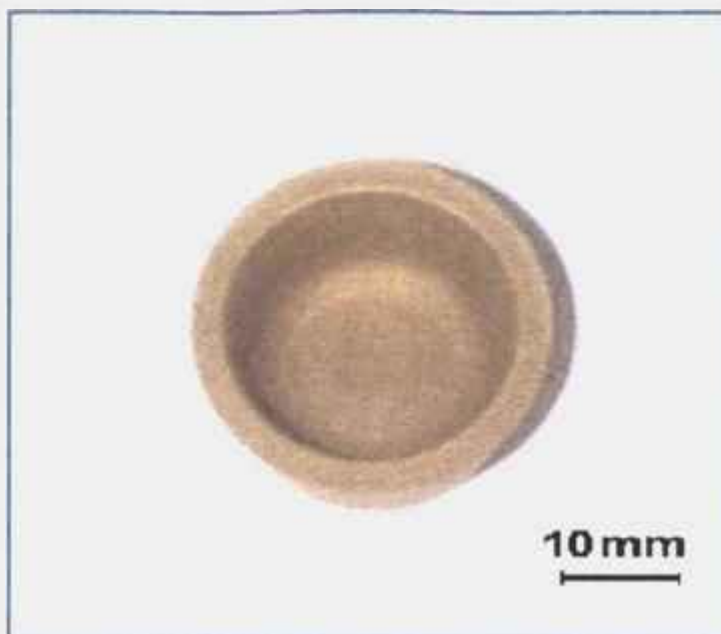


Figura 8-4: Fotografia de um cadinho de grafita revestido com TiN.

8.2.2 SUPORTE DE GRAFITA REVESTIDA COM TiN POR FEIXE ELETRÔNICO

Substratos de grafita com densidade específica de $1,75 \text{ g/cm}^3$ produzidos pelo mesmo processo anteriormente descrito, receberam a deposição de TiN por feixe de elétrons como fonte de geração de vapor de titânio, sob atmosfera parcial de nitrogênio. Neste processo, se o vapor gerado pelo feixe eletrônico colidir eficazmente com o N_2 , poderá ocorrer a dissociação do nitrogênio e formação do TiN. Um inconveniente, entretanto, é a baixa energia cinética envolvida no processo de evaporação, além do fato do equipamento estar adaptado para realizar deposições em metais (o aquecimento do substrato metálico difere do aquecimento necessário à grafita). A baixa energia cinética pode ocasionar defeitos no revestimento. Análises por microscopia óptica e medidas de rugosidade foram realizadas para caracterizar a superfície das amostras produzidas por feixe eletrônico. A preparação da superfície da amostra para análise por microscopia óptica envolveu o corte na seção transversal da superfície, que recebeu o revestimento, seguida de embutimento e polimento.

Para se evitar o descolamento do TiN, o corte iniciou-se a partir da superfície que possui o revestimento.

A espessura do revestimento de TiN foi avaliada por um microscópio óptico e a imagem obtida é apresentada na Figura 8-5.

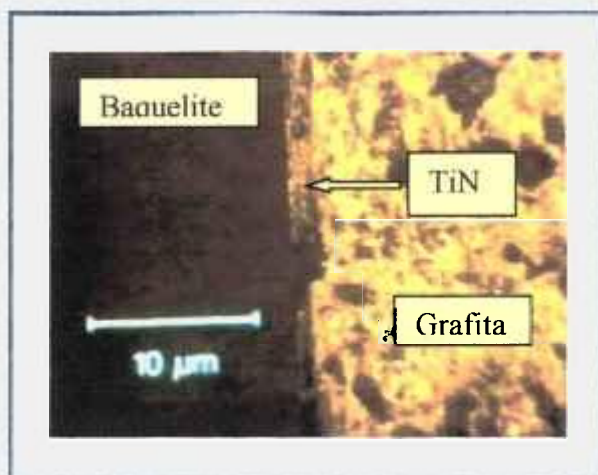


Figura 8-5: Microscopia óptica da seção transversal do substrato da grafita revestida por TiN. Da esquerda para a direita, observa-se uma parte escura, correspondente à baquelite utilizada para embutimento, no centro pode ser vista uma faixa estreita, da ordem de 1 µm, que é o revestimento de TiN, e em seguida, à direita, o substrato de grafita. A cor amarela na figura refere-se ao filtro utilizado no microscópio óptico.

À medida que o substrato é mantido por um maior intervalo de tempo exposto ao vapor durante o processo de deposição, ocorre um aumento na espessura do revestimento. Em consequência, observou-se a formação de trincas e posteriormente, delaminação. Estes defeitos podem ser vistos na Figura 8-6.

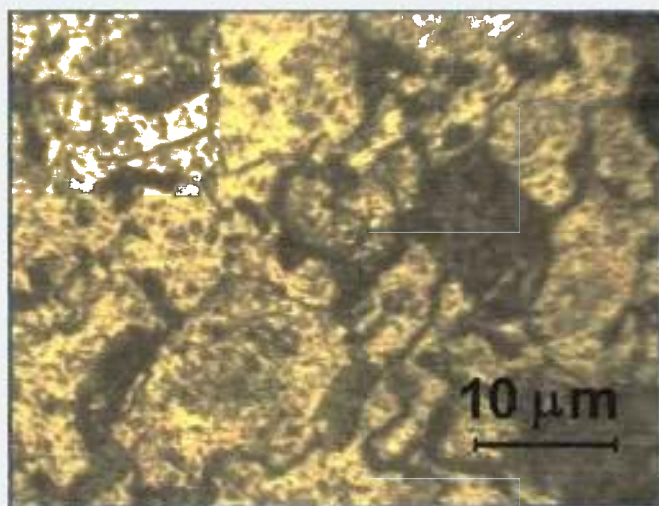


Figura 8-6: Micrografia óptica da superfície do filme de TiN sobre a grafita, apresentando as falhas ocasionadas pelo aumento da espessura do revestimento. Pode ser visto o início da formação de trincas, seguido da delaminação do revestimento (regiões mais escuras). A coloração dourada na figura refere-se ao revestimento de TiN.

Análises de superfícies por meio de rugosímetros podem fornecer parâmetros das superfícies dos substratos antes e após a aplicação dos revestimentos. Um destes parâmetros é, por exemplo, a rugosidade média da superfície (R_a), que é o valor médio aritmético de todos os desvios de rugosidade da linha média dentro do perfil de rugosidade. Esta linha média segue as ondulações e desvios de forma através do perfil, de modo que a soma das áreas superiores a esta seja igual a soma dos vazios interiores a ela. É possível também por meio desta técnica, avaliar as dimensões de degraus ou rebaixos em superfícies por meio do perfil de ondulação do substrato. Neste caso, a profundidade da onda é a distância vertical máxima entre o ponto mais alto delimitado por duas retas equidistantes entre si, obtidas dentro do comprimento total de medição. Neste trabalho o equipamento utilizado foi um rugosímetro modelo PERTHOMETER PERTHEN, tipo S8 P-MAHR. Com este equipamento, além de se avaliar as rugosidades das superfícies em alguns experimentos, avaliou-se também a profundidade da penetração do urânio nas aluminas do grupo 2. Estas medidas de profundidade são realizadas quando se tem uma superfície plana rebaixada. Neste caso, posicionou-se o sensor do aparelho sobre a superfície plana, e em seguida, deslizou-o até a superfície do rebaixo. Considerou-se que a profundidade de penetração do urânio na alumina equivale a altura do rebaixo registrada pelo rugosímetro. Esta técnica não foi utilizada nas amostras de alumina do grupo 1, porque nesses substratos fez-se concavidades para evitar o transbordamento do urânio.

Os valores da rugosidade aparente da grafita antes e após a deposição de TiN são apresentados na Tabela 8-2.

Tabela 8-2: Valores da rugosidade aparente - R_a , obtidos antes e após a deposição de TiN por meio de feixe de elétrons.

<u>Espessura do revestimento (μm)</u>	<u>Rugosidade média - R_a (μm)</u>
0	0,82
1	0,94
4	2,4

De acordo com a Tabela 8-2 observa-se que a rugosidade média da superfície (R_a) aumenta em função da espessura do revestimento de TiN. Aumentando-se o tempo de exposição, observa-se o aparecimento de trincas seguido da delaminação do revestimento (Figura 8-6), conforme pode ser deduzido pelo elevado valor de R_a para um revestimento que apresentou 4 μm de espessura.

Portanto, a técnica de deposição de vapor utilizando feixe de elétrons foi descartada, pois as falhas observadas impossibilitariam que estes materiais possam ser utilizados em contato com o urânio metálico sem que ocorresse a degradação do substrato e contaminação da carga.

8.2.3 SUBSTRATOS DE ALUMINA REVESTIDOS COM TiN

Substratos de alumina foram revestidos com TiN, utilizando-se uma técnica denominada Deposição Assistida por Feixe Iônico^[63] (IBAD, acrônimo do Inglês, "Ion Beam Assisted Deposition"). Nesta técnica, o processo de deposição é semelhante ao processo de pulverização catódica, ou seja, íons de argônio são acelerados em direção ao catodo de titânio metálico. Em consequência deste processo colisional, ocorre a remoção ou pulverização, com probabilidade de ionização de átomos de Ti. Em seguida, os íons gerados são acelerados em direção ao anodo onde se localiza o substrato. Neste caso, o substrato é um conjunto de amostras de alumina. Já que se trata de um processo de "sputtering" reativo, ou seja, existe uma pressão parcial de nitrogênio na câmara, se houver colisão efetiva entre Ti e N₂ durante seu trajeto em direção ao anodo, poderá ocorrer a formação de TiN. O diferencial desta técnica é que, durante a deposição do filme, ocorre ainda um bombardeamento auxiliar com um feixe de íons de nitrogênio. Estes íons altamente energéticos causam o rearranjo do filme, aumentando a densificação pela minimização da porosidade e ainda melhoram a estequiometria do filme formado. A Figura 8-7 apresenta o equipamento de IBAD, (Lawrence Berkeley National Laboratory , CA-USA) utilizado para as deposições de TiN.



Figura 8-7: Vista geral do sistema de deposição por IBAD. Em destaque a fonte de íons energético e magnetron onde se localiza o alvo de titânio metálico e o sistema de vácuo.

As amostras previamente limpas são inseridas na câmara de deposição (Figura 8-8) e apoiadas sobre uma base giratória. O movimento giratório proporciona espessura uniforme ao revestimento. O sistema é evacuado, inicialmente utilizando uma bomba

mecânica e, em seguida, uma bomba difusora. Atingida uma pressão estável na câmara de deposição da ordem de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa, é feito o preenchimento com o gás tampão (argônio) até $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Aplica-se uma diferença de potencial de 3 kV a 5 kV e observa-se a ocorrência da descarga no magnetron. Assim que a pressão se estabiliza, introduz-se uma mistura gasosa composta por 10 % de N_2 e 90 % de Ar até $9 \cdot 10^{-3}$ Pa.



Figura 8-8: Detalhe da câmara de deposição por IBA. A região com coloração violeta próxima ao alvo refere-se ao plasma gerado. Os íons são acelerados em direção às amostras posicionadas sobre a base rotativa.

As amostras de alumina são expostas ao feixe iônico durante 8 h, a uma taxa de deposição aproximada de $0,5 \mu\text{m/h}$. Ao final do processo, após resfriamento das amostras, a câmara de deposição é pressurizada com N_2 e as amostras são retiradas.

8.2.4 MISTURAS DE PÓS TiN + U METÁLICO:

Pós de TiN foram obtidos a partir da trituração em almofariz de pedaços de TiN com formatos irregulares e dimensões da ordem de 5 mm. Este material foi fornecido por Plasmaterials, Inc. (Livermore, CA, USA). Após ser triturado, o pó foi misturado em 50% em massa com pó de urânio metálico, obtido a partir de esmelhamento com serra de diamante. Durante o esmerilhamento, utilizou-se água destilada (293 K) para o resfriamento. O pó de urânio obtido foi lavado com ácido nítrico para remoção de sua camada óxida. Para remoção do ácido, usou-se água destilada e acetona. Em seguida, a mistura de pós foi classificada por peneiramento (menor que 400 mesh) e, prensada em uma matriz metálica a uma pressão de 150 MPa. Obtiveram-se corpos de prova compactos de 5 mm de diâmetro por 3 mm de espessura.

8.3 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAR AS REAÇÕES ENTRE O URÂNIO E OS MATERIAIS DE INTERESSE

Em estudos de reatividade entre determinados materiais a altas temperaturas é importante o controle do ambiente interno do reator onde ocorrem as reações químicas. Quando o ambiente é controlado, as contaminações são minimizadas, principalmente se a reação ocorre sob alto vácuo. Entretanto, tais equipamentos, que combinam altas temperaturas e alto vácuo, são de custo elevado. Optou-se, então, por construir um equipamento eficiente, simplificado e com custo reduzido^[64]. Outro fato importante e que influenciou nesta opção, foi a toxidez e a radiatividade do material a ser processado. Neste caso, devido a possível contaminação, um equipamento deveria ser dedicado para esta finalidade.

O projeto deste equipamento teve como base vedar um tubo de alumina que possui uma de suas extremidades fechada, produzido pela Coors Technical Co. e introduzi-lo em um forno tipo mufla. As amostras a serem avaliadas foram introduzidas no interior deste tubo. O tubo de alumina utilizado tem as seguintes dimensões: 4 mm de espessura de parede, 70 mm de diâmetro externo e 600 mm de comprimento. A vedação do tubo foi realizada por meio de três anéis de VITON[®] (Reg Tm Du Pont Dow Elastomers L.L.C.). Dois deles se posicionam ao longo do diâmetro e atuam como elementos de centralização, e o outro, na face do tubo, previamente polida, impedindo, assim, a entrada ou saída de gases. Durante o processo de montagem, o anel da face do tubo é comprimido contra a parede de uma conexão em forma de “T”. A esta conexão, utilizando-se uma espécie de luva ou anel, fixa-se o tubo de cerâmica. Os anéis de VITON[®] foram selecionados por suportarem temperaturas até cerca de 500 K. Entretanto, como a extremidade deste tubo cerâmico deverá ser inserida num forno convencional, um sistema de refrigeração teve de ser empregado. Basicamente, utilizou-se uma serpentina de cobre (6,25 mm de diâmetro) refrigerada a água (4 L/min a 300 K) próxima aos anéis, conforme mostra a Figura 8-9.

Durante o aquecimento, a temperatura na região refrigerada não ultrapassou 373 K. Observa-se, de acordo com a Figura 8-9, que na conexão tipo “T”, tem-se o tubo cerâmico em uma extremidade, na outra é realizada a introdução das amostras e na base deste “T”, o acoplamento ao sistema de vácuo. O sistema de vácuo utilizado proporciona pressões da ordem de 10^{-5} Pa em cerca de 1 h e é composto por bombas mecânica e

difusora e medidores de baixo e alto vácuo. Todas as partes que suportam o tubo cerâmico ou reator foram confeccionadas em aço inoxidável (ASI 304).

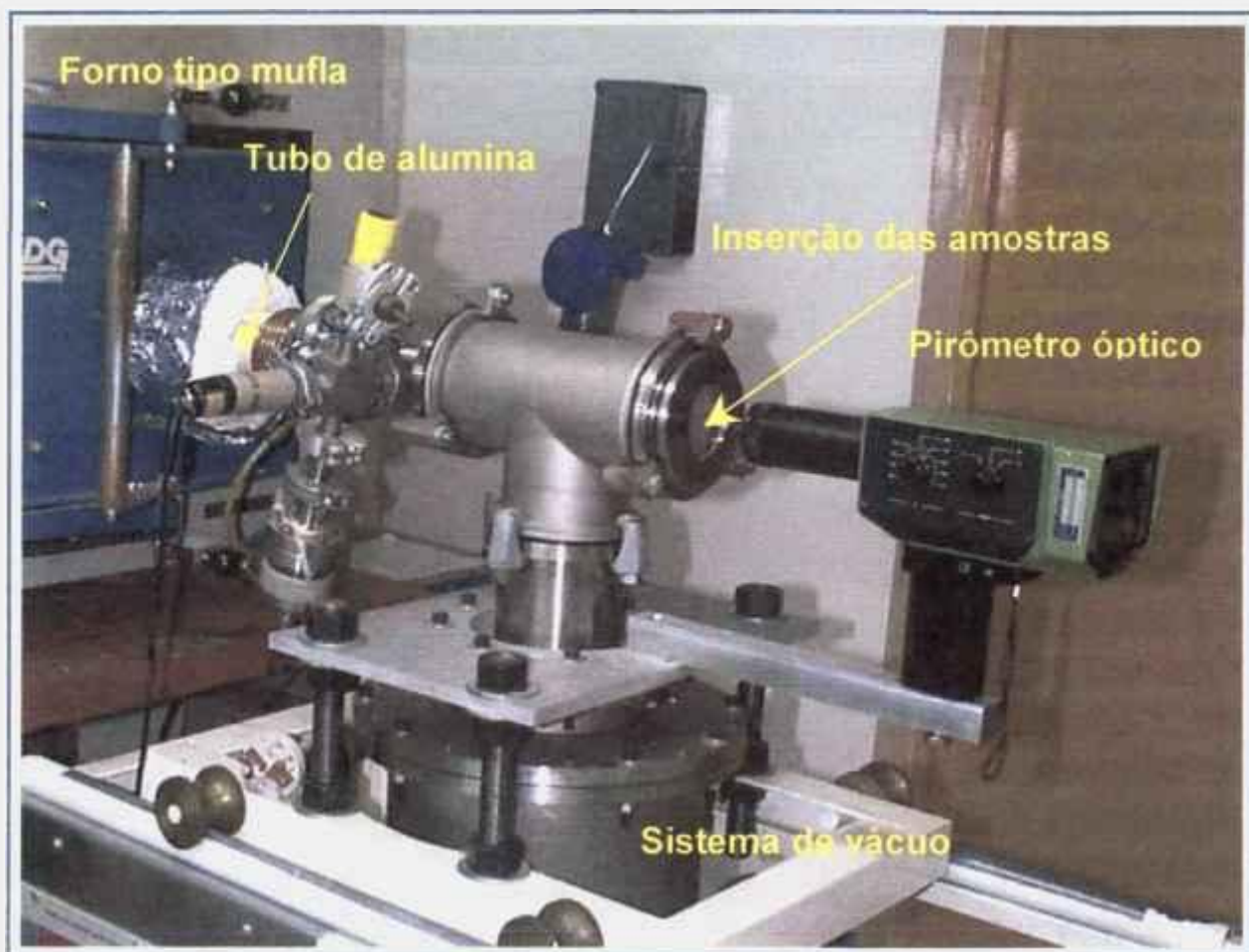


Figura 8-9: Arranjo experimental utilizado para avaliar a reação de revestimentos e suportes cerâmicos com o urânio metálico. O material a ser avaliado é inserido no interior do tubo de cerâmica e em seguida é despressurizado e aquecido.

A temperatura no interior da câmara é monitorada por um termopar tipo K (1473 K) localizado no interior do tubo. Acima desta temperatura, utiliza-se um pirômetro óptico, posicionado na frente de uma janela de quartzo (transparente à radiação no infravermelho).

Utilizou-se um forno resistivo tipo mufla Marca EDG com um arranjo de oito resistências Super Kanthal em série. Na parte frontal deste forno, fez-se uma abertura para introduzir o tubo cerâmico. Todas as frestas entre o tubo e o forno foram vedadas com manta de alumina. Uma espessa camada de manta de alumina foi também utilizada envolvendo o tubo para minimizar gradientes de temperatura.

8.4 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS EM CONTATO COM O URÂNIO

Para avaliar as possíveis reações dos materiais de revestimento com o urânio metálico, foram feitas experiências utilizando a montagem mostrada na Figura 8-10. Por convenção, chamar-se-á *carga* todo o material que será colocado no interior do forno e participará da reação, e *base*, um material inerte de alto ponto de fusão que suportará essa carga (revestimento + urânio). A função desta base é impedir o contato direto da carga com as paredes do reator, para que não ocorra sua contaminação. Urânio + revestimento + base será chamado de *conjunto* e será inserido no reator. Uma base de alumina convexa (raio da base igual ao raio interno do reator) é utilizada para que sejam maximizadas as trocas térmicas com o reator. Sobre esta base, com face previamente plana e polida, apóia-se o revestimento e sobre este, uma amostra de urânio metálico.



Figura 8-10: Montagem do conjunto a ser inserido no reator.

Em decorrência do aquecimento, poderá ocorrer a fusão do urânio e conseqüentemente, a contaminação da base de alumina. Para evitar esse efeito e impedir o transbordamento do urânio líquido, usinou-se nos revestimentos, concavidades com serras diamantadas. As amostras de urânio metálico foram imersas em uma solução de ácido nítrico comercial 1,4 molar para remoção de possíveis óxidos superficiais. Em seguida foram lavadas com água destilada e acetona.

O conjunto montado foi inserido no reator através da parte frontal utilizando-se uma pinça mecânica. Fechou-se esta parte frontal, e iniciou-se o processo de despressurização. O forno foi aquecido após se atingir pressões da ordem de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Dois diferentes grupos de experimentos que envolveram reatividade foram realizados. No primeiro grupo, os experimentos de reatividade tiveram duração de 3 horas,

ou seja, o tempo de permanência no patamar foi de 360 minutos, mantido para todos os experimentos. Um perfil de aquecimento é ilustrado na Figura 8-11.

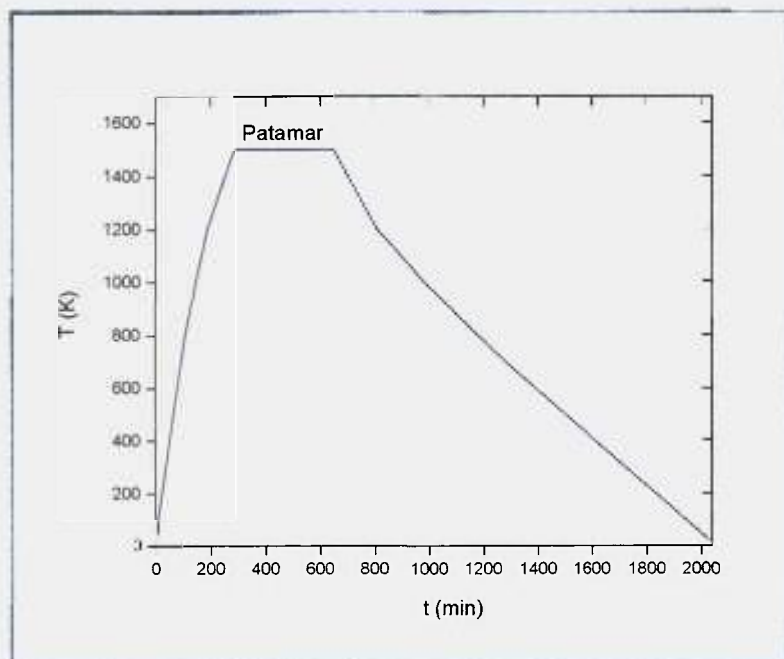


Figura 8-11: Curva de aquecimento do forno à temperatura de 1500 K. A partir da temperatura ambiente a 1000 K, a velocidade de aquecimento foi de 7 K/min., de 1000 a 1200 K, 5 K/min, de 1200 a 1500 K, 4 K/min. O tempo de permanência no patamar foi de 360 min, e em seguida, ocorreu o resfriamento seguindo a inércia do forno.

No outro grupo de experimentos realizados, a temperatura foi mantida constante e variou-se o tempo em que o conjunto permaneceu no patamar.

Ao final do aquecimento, o forno foi resfriado seguindo a inércia térmica do forno. O conjunto permaneceu em vácuo no interior do tubo de cerâmica até que a temperatura ambiente fosse atingida.

Em ambos experimentos, atingida a temperatura ambiente, o reator foi pressurizado com N_2 e aberto. Antes de retirar o conjunto verificou-se a taxa de dose (mGray/h), utilizando-se um contador Geiger e a possível contaminação superficial do meio externo usando-se um monitor de superfície para emissores de partículas α . Embora normalmente taxas de dose da ordem da radiação ambiental fossem observadas, utilizou-se constantemente equipamentos de proteção individual, tais como luvas cirúrgicas e máscaras contra aerodispersóides. Este mesmo procedimento de proteção individual foi utilizado tanto durante o corte do urânio metálico, para produção das amostras, quanto para sua preparação para caracterização. As cargas de urânio metálico, com formato cúbico,

com arestas de 2 mm, foram preparadas a partir de múltiplos cortes em um tarugo de 35 mm de diâmetro por 400 mm de comprimento. Os materiais utilizados durante o processo, ou seja, fluido de refrigeração, discos diamantados (danificados ou gastos), lixas para esmerilhamento, fluido de polimento e limpeza, foram recolhidos e se possível, descontaminados. Caso contrário, foram classificados como rejeitos e armazenados. As limalhas provenientes do corte do urânio foram utilizadas como matéria prima em experimentos envolvendo pós.

8.4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Para verificar a ocorrência e a extensão de reações entre os materiais avaliados como suportes e o urânio metálico, preparou-se adequadamente as amostras para análise. Dependendo do tipo de análise, um processamento específico de preparo da amostra foi adotado.

A técnica de difratometria de raios X pode ser utilizada para verificar alteração nos parâmetros de rede do material e a presença de fases cristalinas e amorfas. Sendo possível, convém triturar a amostra na forma de um pó fino, caso contrário, pode-se utilizar uma face plana sobre o suporte metálico do difratômetro. Os experimentos preliminares foram realizados impregnando-se as amostras que continham urânio com uma resina (marca MIL-ASA MILFLEX), para minimizar a probabilidade de ocorrência de contaminação do ambiente e do próprio operador. Utilizou-se resina de poliéster devido a seu baixo custo e reduzido tempo de cura, além de facilidade de operação.

Na técnica de microscopia óptica, as amostras devem ter suas faces de observação rigorosamente planas e paralelas às suas respectivas bases. Estes parâmetros geométricos podem ser obtidos por meio do embutimento a quente^[65] da amostra em uma resina de baquelite. Após o resfriamento, com a amostra fixa à resina, esta pode ser esmerilhada e polida. A função da resina, neste caso é, além de fixar a amostra, proporcionar facilidade no manuseio durante o polimento da face de interesse. Se a face de interesse for a seção transversal à face da amostra que esteve em contato térmico com o urânio, esta é obtida mediante o corte com uma serra apropriada.

Inicialmente, as amostras foram preparadas para microscopia óptica de acordo com o seguinte procedimento: apoiou-se a face de interesse da amostra sobre uma superfície lisa e plana; em seguida, ela foi circundada por um anel de teflon e, finalmente, verteu-se a resina (MIL-ASA MILFLEX) misturada com seu respectivo catalisador. Quando curada, a resina manteve a forma do recipiente que a continha, neste caso, de um tarugo de 25 mm de diâmetro por 20 mm de comprimento. O paralelismo entre as faces foi obtido através do faceamento em um torno mecânico convencional.

Neste trabalho utilizou-se um microscópio óptico marca REICHERT POLYVAR 2 MET, para se observar as superfícies e para a avaliação das variações da profundidade de penetração do urânio nos substratos, em função da elevação da temperatura. Estas análises foram realizadas nas seções transversais das superfícies onde foi estabelecida a reação, após serem embutidas e polidas.

O processo de polimento^[66] foi o mesmo utilizado até o momento, ou seja, as amostras foram polidas com lixas com granulometria 150, 180, 240, 320, 400, 500 e 600 Marca 3M, lixas 1200, 1500 Marca MICRO CUT e pasta de diamante e alumina em suspensão com granulometria 0,3 μm . Durante toda a operação de polimento, utilizou-se água destilada como lubrificante. Antes de retornar ao meio ambiente, a água foi filtrada para descontaminação.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS EM TEMPERATURAS VARIÁVEIS E TEMPO FIXO DE 3 h

A Tabela 9-1 apresenta os materiais avaliados, as temperaturas do tratamento térmico, as principais observações e as respectivas profundidades de penetração do urânio obtidas por microscopia óptica. Nesta tabela, o material TiN/grafita se refere à amostra de grafita que recebeu revestimento de TiN por deposição a plasma; Al_2O_3 e MgO referem-se às amostras de alumina do grupo 1 ($\rho=90\%$) e de óxido de magnésio sinterizadas. As temperaturas apresentadas são valores médios entre as monitoradas pelo pirômetro óptico e medidas por termopares, com desvio padrão inferior a 10 K. Observa-se que os suportes de MgO possuem diferentes densificações, conforme apresentado na Tabela 8-1.

As amostras de alumina do grupo 2 serão avaliadas em um outro experimento onde a temperatura será mantida constante em diferentes intervalos de tempo.

Cada carga de urânio metálico ou revestimento é utilizado por uma única vez e encaminhado para algum tipo de análise.

Atribuiu-se valor nulo às profundidades de penetração inferiores a $1\mu\text{m}$. Entretanto, não se pode afirmar que não tenha ocorrido uma reação na interface. Pela Tabela 9-1, verifica-se, no caso do Al_2O_3 e do MgO, um aumento da penetração com o aumento da temperatura de aquecimento. No caso do TiN/grafita, o filme de TiN apresenta uma alteração de cor (1273 K) e destacamento (1473 K), mas não se observa, dentro do erro experimental, a penetração do urânio.

Tabela 9-1: Penetração do U nos diversos substratos estudados para diferentes temperaturas médias de aquecimento.

Material	T (K)	Observação	Profundidade de penetração do U (μm)
TiN / grafita	1273	Alteração na cor do filme	0
TiN/ grafita	1473	Destacamento do filme	0
Al ₂ O ₃ ($\rho=90\%$)	1423	Penetração	30 $\pm$ 5
Al ₂ O ₃ ($\rho=90\%$)	1639	Aumento da penetração	240 $\pm$ 48
Al ₂ O ₃ ($\rho=90\%$)	1721	Aumento da penetração	400 $\pm$ 38
Al ₂ O ₃ ($\rho=90\%$)	1773	Não avaliado	Não determinado
Al ₂ O ₃ ($\rho=90\%$)	1838	Aumento da penetração	600 $\pm$ 44
MgO $\rho=97\%$	1639	Penetração	4 $\pm$ 1
MgO $\rho=97\%$	1721	Aumento da penetração	10 $\pm$ 2
MgO $\rho=97\%$	1793	Aumento da penetração	20 $\pm$ 2
MgO $\rho=97\%$	1838	Aumento da penetração	23 $\pm$ 3
MgO $\rho=95\%$	1639	Penetração	38 $\pm$ 4
MgO $\rho=95\%$	1721	Aumento da penetração	55 $\pm$ 5
MgO $\rho=95\%$	1793	Aumento da penetração	62 $\pm$ 5
MgO $\rho=95\%$	1838	Aumento da penetração	67 $\pm$ 4
MgO $\rho=91\%$	1639	Penetração	75 $\pm$ 6
MgO $\rho=91\%$	1721	Aumento da penetração	94 $\pm$ 6
MgO $\rho=91\%$	1793	Aumento da penetração	104 $\pm$ 6
MgO $\rho=91\%$	1838	Aumento da penetração	114 $\pm$ 10

9.2 ANÁLISE DA REAÇÃO ENTRE URÂNIO E ALUMINA E URÂNIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO

9.2.1 ANÁLISE DA REAÇÃO ENTRE URÂNIO E ALUMINA

Para uma amostra de alumina aquecida a 1639 K obteve-se a micrografia mostrada na Figura 9-1a, que se refere à secção transversal da amostra na região que esteve em contato com urânio metálico. Um aumento de temperatura da ordem de 200 K no mesmo material resultou em um sensível aumento desta interface, conforme mostrado na Figura 9-1b. Observa-se que parte da alumina foi removida pelo urânio metálico líquido.

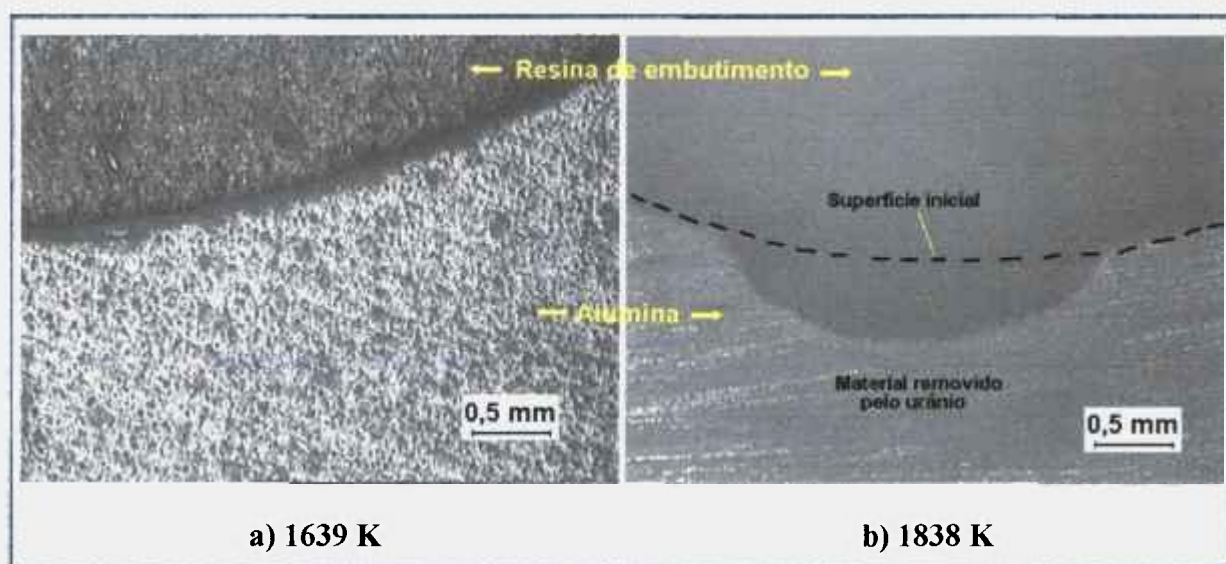


Figura 9-1: Micrografia da interface entre urânio metálico e alumina sinterizada para temperatura de 1639 K e 1838 K. Um aumento na temperatura da ordem de 100K proporcionou considerável penetração do U. A linha tracejada em b, corresponde a superfície original antes da reação com o urânio.

Em um outro experimento, os produtos da reação entre a alumina e o urânio à temperatura de 1423 K e 1639 K, gerados na interface, foram coletados e triturados em almofariz e, em seguida, submetidos à análise de difratometria de raios X. Os resultados são apresentados na Figura 9-2. A fase cristalina identificada no difratograma mostrado refere-se ao UO_2 .

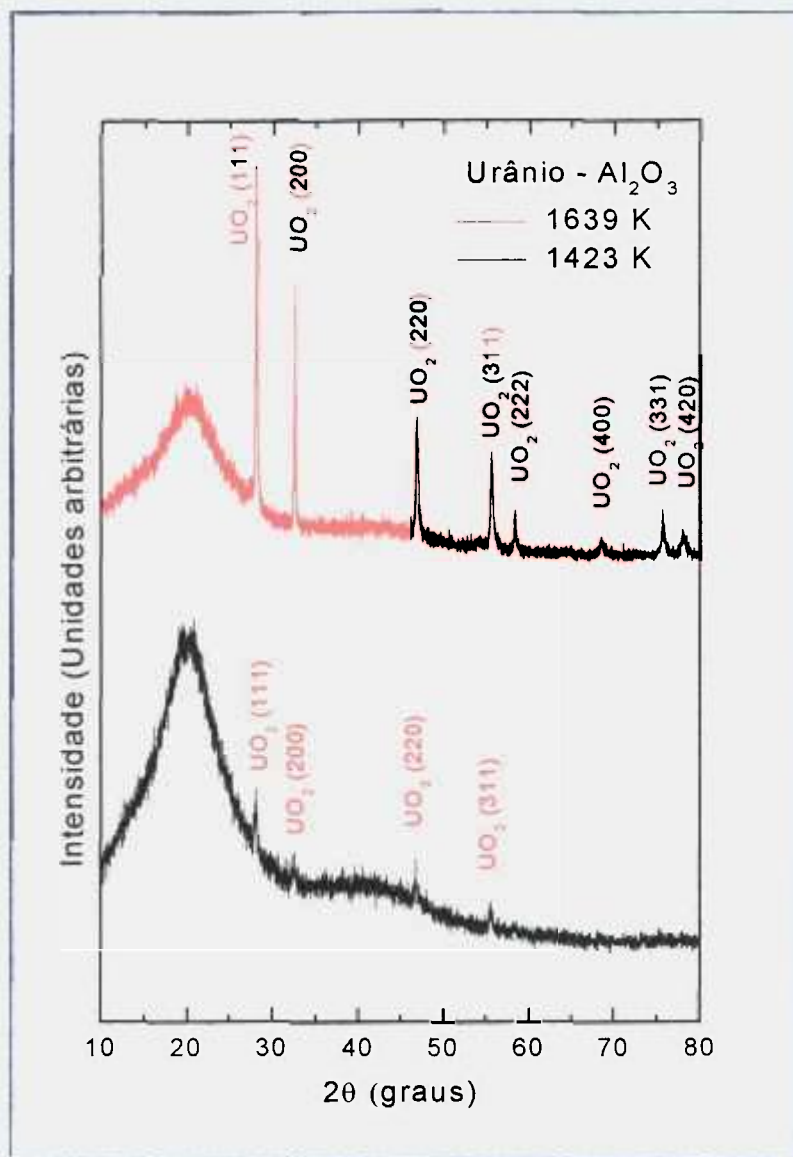


Figura 9-2: Difratoograma de raios X dos produtos da reação obtidos quando se aqueceu uma amostra de urânio metálico sobre um substrato de alumina a 1423 K e 1639 K por 3 h a vácuo.

De acordo com a Figura 9-2, em 1423 K é observada a presença da fase cristalina referente ao UO_2 , tornando-se ainda mais acentuada quando a temperatura é aumentada para 1639 K. Um novo conjunto foi inserido ao reator à temperatura de 1773 K. Após remover a carga de urânio metálico que participou da reação sua superfície apresentou-se bastante porosa, indicando sua possível oxidação, conforme mostra a Figura 9-3.

A Figura 9-3 mostra uma carga de urânio metálico após contato com a alumina. Esta carga foi embutida em baquelite (resina de embutimento) para que sua superfície fosse preparada para observação no microscópio óptico. Durante o embutimento, a

baquelite foi comprimida em uma matriz aquecida e provavelmente, esta compressão favoreceu a ocorrência de trincas na carga, sendo preenchidas pela resina assim que esta se liquefez. Como a pressão aplicada foi da ordem de 5 MPa e ainda assim ocorreu o trincamento, pode se inferir que, após a reação, o urânio metálico tornou-se bastante frágil. A análise por espectroscopia dispersiva de raios X (Figura 9-4) nos veios mostrados na Figura 9-3, evidenciaram picos de carbono, silício e outros componentes que podem ser atribuídos à resina utilizada no embutimento da amostra para seu processamento. Fora desta região, há evidências somente da presença do UO_2 .

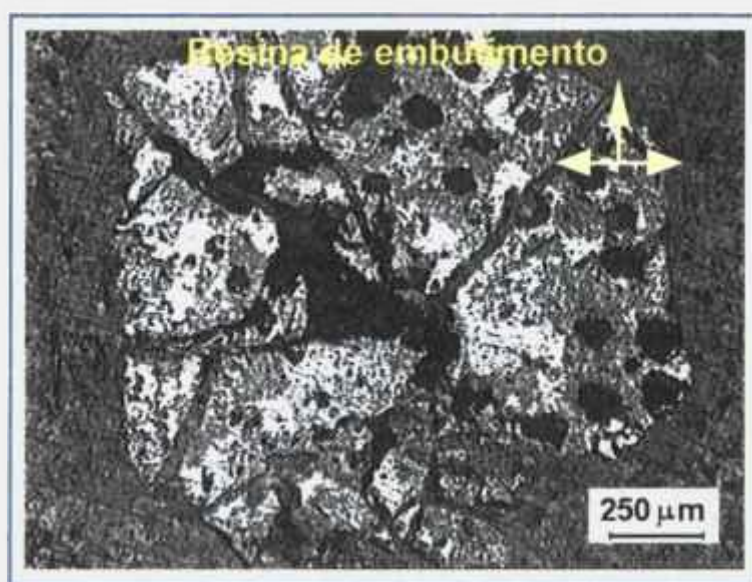


Figura 9-3: Microscopia óptica realizada na sessão transversal à superfície de uma carga de urânio metálico que esteve em contato com a alumina a uma temperatura de 1773 K durante 3 h. Observa-se que a resina do embutimento penetrou nas trincas da carga. A região seleccionada pela linha tracejada vermelha será estudada adiante.

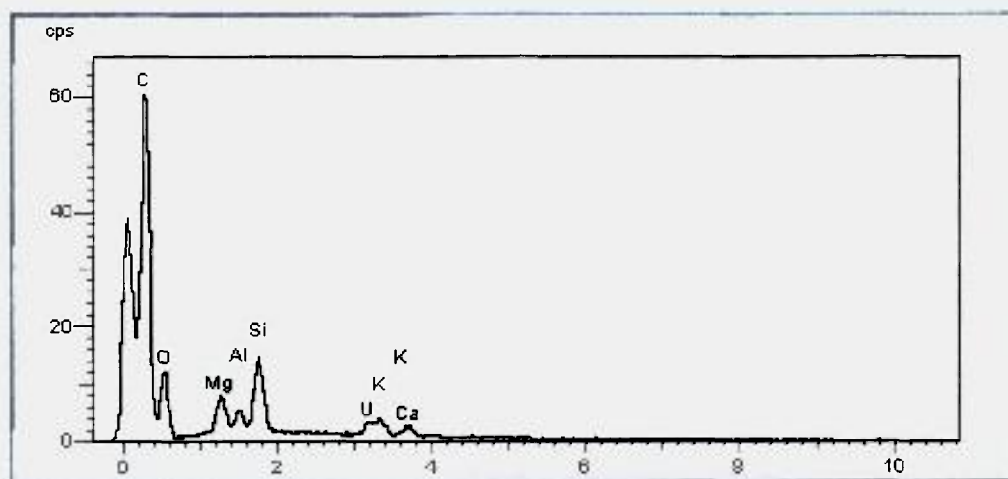


Figura 9-4: Espectroscopia dispersiva de raios X, EDS, realizada nos veios da Figura 9-3.

As regiões que apresentam alto brilho metálico (representadas pelas regiões claras da Figura 9-3) são provavelmente constituídas pelo urânio metálico que ainda não participou da reação. Para confirmar esta hipótese analisou-se os elementos constituintes por meio da técnica de espectroscopia dispersiva de raios X. Esta região analisada é destacada na Figura 9-5. Em detalhe, observa-se um grão de urânio metálico em estágio inicial de corrosão e apresentando porosidade interna. O espectro de EDS correspondente ao centro deste grão (conforme os pontos selecionados no grão Figura 9-5), revelou a presença de 66 % de O e 34 % de átomos de U. Realizou-se uma varredura ao longo da superfície deste grão e praticamente o mesmo teor de O foi determinado (Figura 9-6). Observa-se que não há variação substancial de intensidade dos elementos presentes. Neste caso, a elevada concentração de oxigênio presente pode ser atribuída à formação de uma camada de óxido após o polimento. Como a taxa de oxidação do urânio no ar e em temperatura ambiente é de 31 Å por segundo⁶⁷, após uma hora ao ar a espessura desta camada possui a mesma ordem de grandeza que a profundidade de penetração do feixe de elétrons no urânio, determinado a partir da equação⁶⁸:

$$S \approx 2,1 \times 10^{-12} \frac{V^2}{\rho}, \quad 10\text{keV} \leq e \times V \leq 100\text{keV}$$

onde S é a penetrabilidade do feixe de elétrons no material, em cm , V é a diferença de potencial de aceleração, em Volts e ρ é densidade do material alvo, em g/cm^3 . Para uma tensão de aceleração do feixe de elétrons de 10kV em direção a um alvo de urânio, cuja

densidade é $17,3 \text{ g/cm}^3$, obtém-se penetrabilidade de $1,25 \text{ }\mu\text{m}$, limitando a análise de EDS a camada óxida formada na superfície.

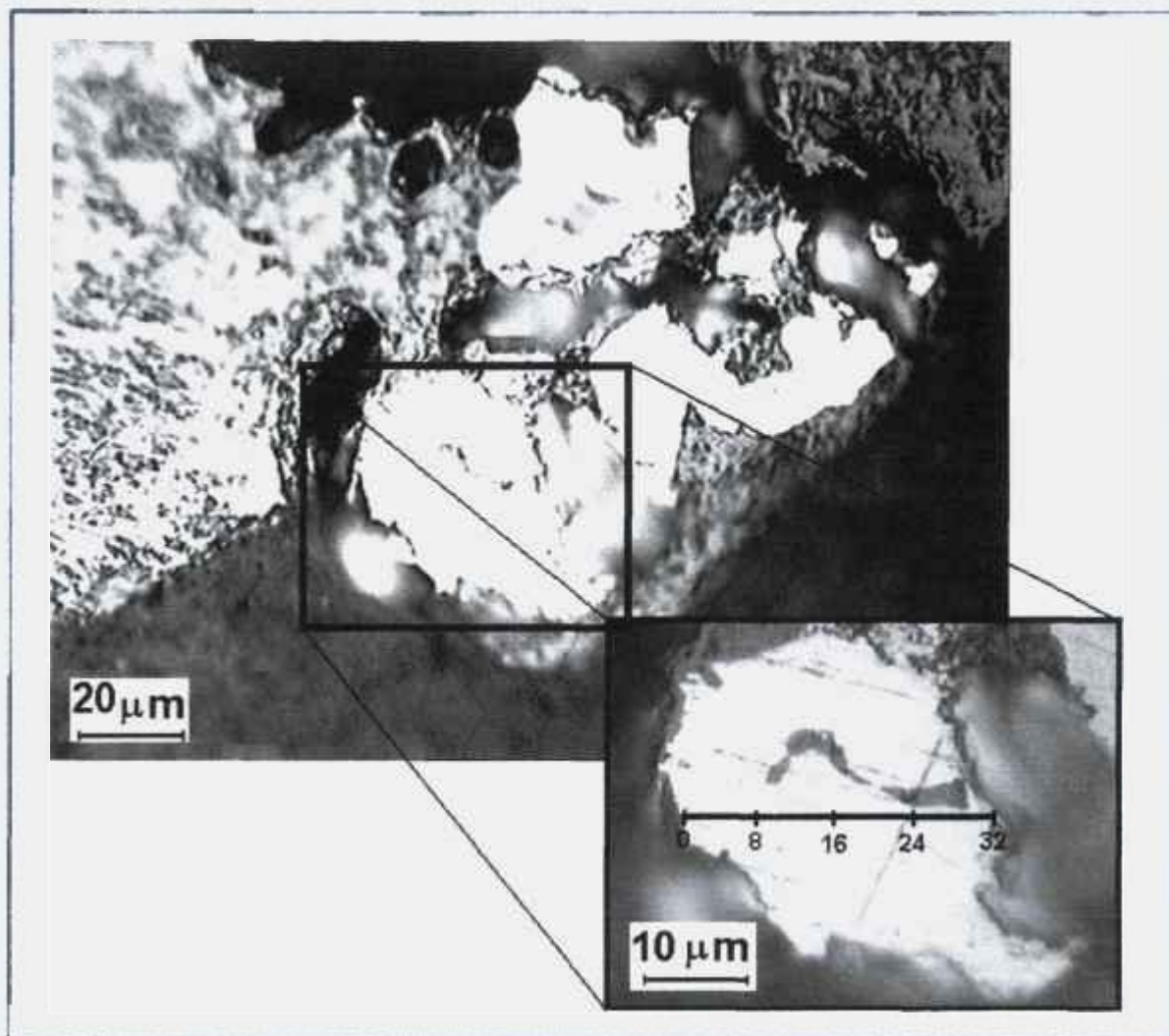


Figura 9-5: Urânio metálico aquecido sobre alumina a 1773 K. Ampliação por microscopia eletrônica de varredura da região selecionada pela linha tracejada em vermelho em destaque na Figura 9-3. Em detalhe os últimos grãos de urânio metálico restantes. Observa-se a desagregação dos grãos devido à oxidação do U.

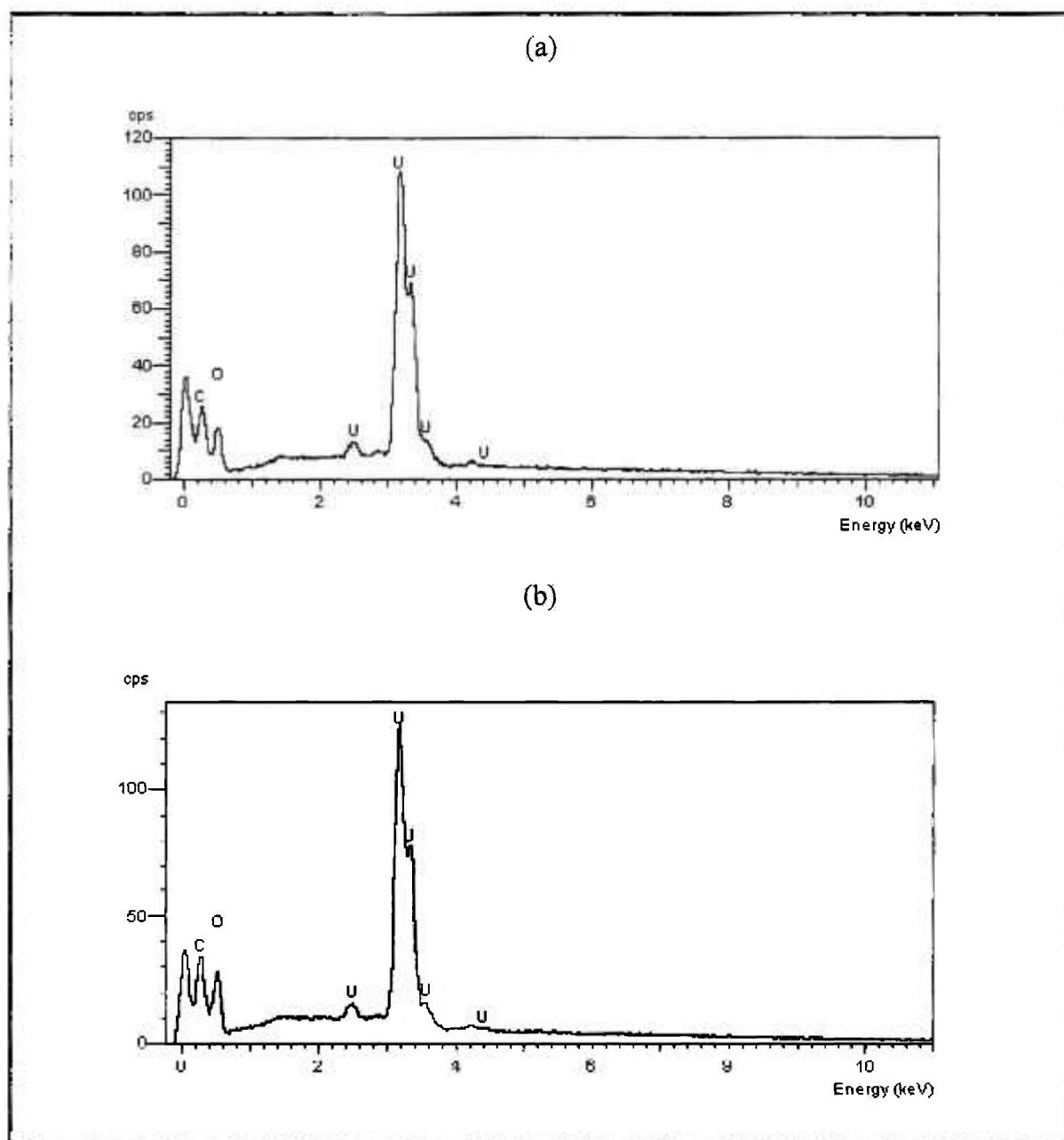


Figura 9-6: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X realizada no grão em destaque mostrado na Figura 9-5. Onde: (a) refere-se a região central da amostra e (b), refere-se a um ponto deslocado 8 μm à esquerda do ponto central

A Tabela 9-2 mostra os teores obtidos por estas análises. Nota-se que mesmo deslocando-se da região que esteve em contato com a alumina, a quantidade de O permaneceu praticamente constante, sugerindo a presença de uma camada óxida na superfície.

Tabela 9-2: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X ao longo do eixo central da amostra conforme Figura 9-5

Deslocamento (μm)	O (% peso)	U (% peso)	O (% atômica)	U (% atômica)	O/U
0	8	91	58	42	1,4
8	11	88	66	33	2
16	11	88	65	34	2
24	11	88	66	33	2
32	11	88	64	32	2

9.2.2 ANÁLISE DA REAÇÃO ENTRE URÂNIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O mesmo procedimento seguido para a alumina foi usado para o MgO, ou seja, as cargas de urânio metálico foram colocadas sobre óxido de magnésio e inseridas no reator, sendo o conjunto retirado assim que o forno foi resfriado e pressurizado com N_2 . A face do revestimento de MgO que esteve em contato com o urânio metálico foi cortada transversalmente, embutida e polida com lixas e pó de alumina em suspensão. A profundidade de penetração foi avaliada por microscopia óptica. Amostras com diferentes densidades relativas foram empregadas e, neste caso, pôde-se correlacionar a profundidade de penetração, associada à corrosão, com a densidade do MgO sinterizado. De acordo com a Tabela 9-1, pode-se constatar que a menor corrosão no revestimento, está associada a maior densificação. Observa-se também que as profundidades de penetração do urânio no MgO são bem menores que as encontradas na alumina. Este fato pode ser considerado como um indicador de inércia química na avaliação dos revestimentos.

Realizou-se análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) na face do urânio metálico que esteve em contato com o óxido de magnésio e o espectro obtido pode ser visto na Figura 9-7. Uma elevada concentração de urânio e oxigênio é observada. O alumínio detectado refere-se ao material de polimento utilizado (alumina em suspensão).

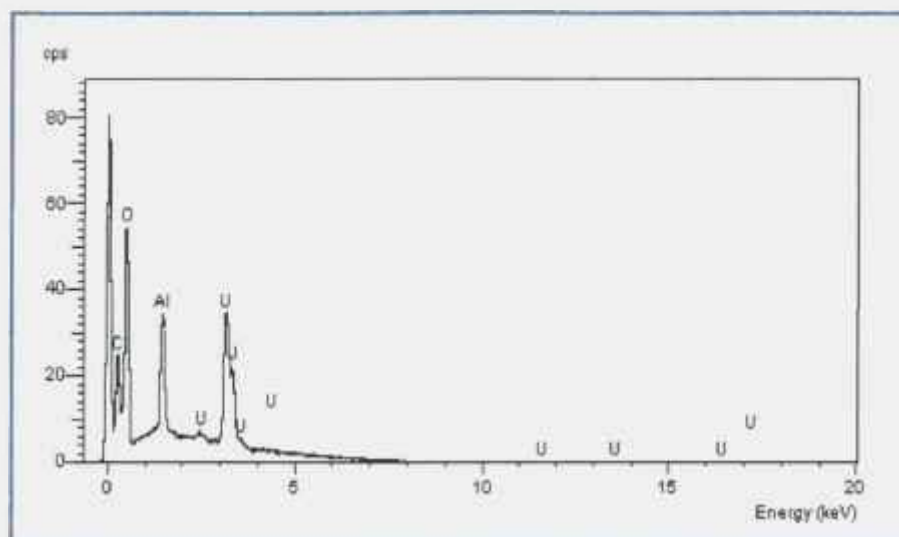


Figura 9-7: Espectro obtido por EDS, na interface entre o urânio e o óxido de magnésio.

9.2.3 PRODUTOS DA REAÇÃO NA INTERFACE U- Al_2O_3 E U-MgO

Por meio das análises realizadas, verificou-se que ocorreu um aumento na profundidade de penetração tanto do urânio na alumina quanto do urânio no óxido de magnésio em função da temperatura. Por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios X evidenciou-se a presença do elemento oxigênio nos produtos da reação. Este aumento na profundidade de penetração do U nos revestimentos avaliados foi evidenciado porque o produto de reação adere ao urânio metálico e quando o urânio é retirado da superfície da cerâmica, carrega consigo este produto deixando no local um rebaixo ou degrau. Estas observações são esquematizadas na Figura 9-8.

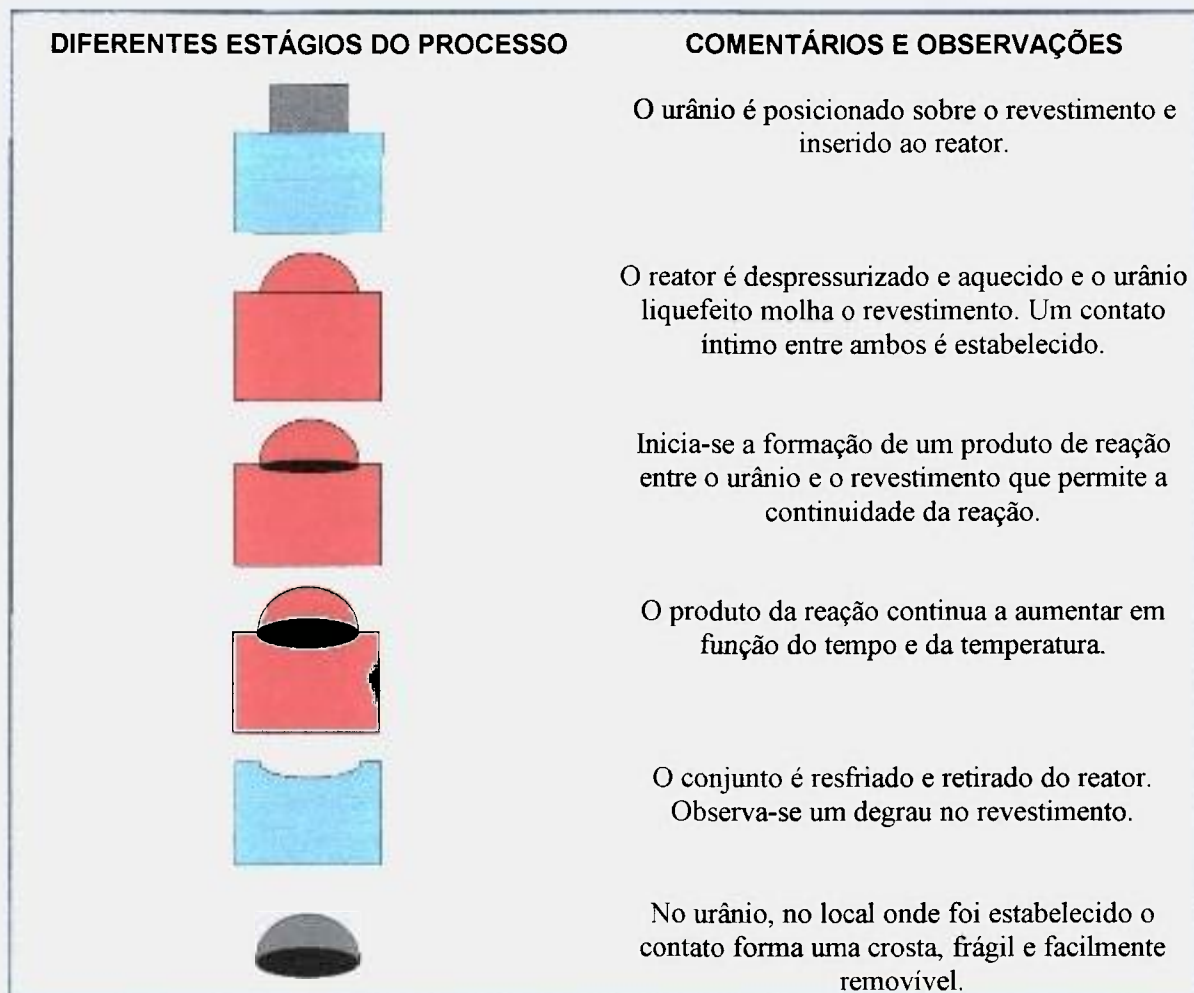


Figura 9-8: Esquema da seqüência observada no processo.

O produto da reação aderido à superfície do urânio está associado a presença de oxigênio proveniente do substrato e ou da atmosfera residual do forno. Para avaliar a máxima contribuição devida à atmosfera do reator no aumento desta interface de UO_2 , determinou-se o fluxo de oxigênio do forno, ϕ_o , que colide com a superfície do substrato, por meio da equação do fluxo molecular^[14]

$$\phi_o = (\sum \alpha_i a_i p_i) / (2M_i RT)^{\frac{1}{2}} \quad 9-1$$

onde α_i é o coeficiente de vaporização^[68] (para uma evaporação ideal, $\alpha=1$), a_i é o número de átomos de oxigênio na molécula, p_i a pressão parcial de equilíbrio da molécula i no vapor, M_i é a massa molecular da molécula de O_2 , R é a constante do gás ideal e T , a temperatura.

A expressão para o fluxo de oxigênio^[14] em um forno a vácuo será:

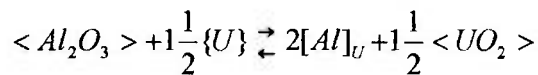
$$\phi_0 = \frac{2\alpha_{O_2} P_{O_2}}{(2M_{O_2} RT)^{\frac{1}{2}}} \quad 9-2$$

onde P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio.

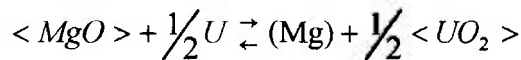
Em uma evaporação ideal com $\alpha=1$, o fluxo máximo de oxigênio causará um aumento de espessura na interface de^[14]:

$$e_{UO_2}^{\max} = \left(\frac{M_{UO_2} \phi_0 \Omega_s}{2\Omega_i \rho_{UO_2}} \right) t \quad 9-3$$

onde Ω_s é a área superficial do substrato sujeita a colisões com o oxigênio (diâmetro de 10 mm), Ω_i é a área da amostra de urânio em contato com o substrato (2 mm de lado), ρ_{UO_2} é a densidade específica do óxido de urânio ($\approx 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$), M_{UO_2} é a massa molecular do UO_2 e t (s) o tempo de duração do experimento. Para um experimento de 3 h de duração à temperatura de 1773 K e pressão de trabalho de 10^{-4} Pa, a espessura estimada da interface devido à contribuição de oxigênio presente na atmosfera residual é $e_{UO_2}^{\max} = 3 \times 10^{-1} \mu\text{m}$, desprezível quando comparada às profundidades de penetração observadas. Neste caso, o mecanismo predominante deve ser atribuído à oxidação do urânio na interface, de acordo com a reação apresentada na seção 6.11 (Eq. 6-1):



Similarmente, esta aproximação pode ser aplicada ao MgO, e o mecanismo predominante responsável pelo aumento da interface poder ser atribuído à reação apresentada na seção 6.12 (Eq. 6-4):



A variação da profundidade de penetração em função da temperatura observada no MgO e na alumina, mostrada na Tabela 9-1, é apresentada no gráfico da Figura 9-9. Observa-se que as amostras de MgO com maiores densificações, apresentaram menores espessuras de interfaces, em consequência das menores áreas superficiais expostas ao urânio metálico.

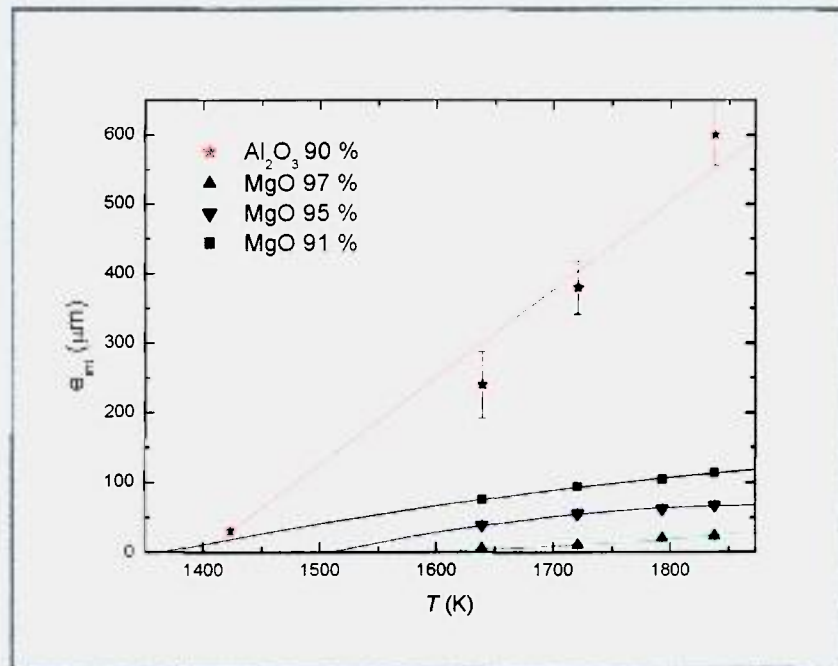


Figura 9-9: Variação da espessura da interface entre U-MgO e U-Al₂O₃ em função da temperatura. Os erros experimentais de espessura obtidos nas amostras de MgO são menores que a dimensão dos símbolos utilizados.

De acordo com a Figura 9-9, para um mesmo valor de temperatura, os valores de espessura da interface obtidos para a alumina são bastante superiores aos do MgO, apresentando ainda um comportamento linear (coeficiente de correlação linear igual a 0,994). Para o MgO, entretanto, os valores de espessuras das interfaces não apresentam esta dependência linear e com o aumento da temperatura tendem à saturação. Estas variações dos valores de espessura obtidas para o MgO em função da temperatura, são muito bem representadas graficamente por parábolas (coeficientes de correlação de 0,992, 0,997 e 0,993, para as amostras de MgO com densidades 97%, 95% e 91%, respectivamente).

De um modo geral, considerando-se que a dependência da profundidade da penetração, e_{int} , com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius na forma:

$$e_{int} = cte \cdot \exp\left[\frac{-E^*}{RT}\right] \quad 9-4$$

onde E^* é a energia de ativação, os gráficos de $\log[e_{int}]$ em função do inverso da temperatura (Figura 9-10) fornecem os valores de energia de ativação para as reações entre U-Al₂O₃ e U-MgO. Os valores de energia de ativação obtidos estão mostrados na Tabela 9-3. Como pode ser observado, quanto maior a densificação do MgO, menor profundidade

de penetração do urânio apresentou. Também, comparando-se Al_2O_3 e MgO com a mesma densificação ($\sim 90\%$), nota-se que Al_2O_3 apresenta uma maior energia de ativação, o que poderia indicar que Al_2O_3 é o melhor material para ser utilizado com o urânio. No entanto, como pode ser observado pela Figura 9-10, que a espessura dos produtos da reação, (e_{int}) entre urânio e alumina é da ordem de 5 vezes maior que na reação entre urânio e óxido de magnésio no intervalo de temperatura considerado. Este fato indica que uma vez vencida uma barreira de potencial, representada pela energia de ativação, a velocidade da reação da alumina com o urânio metálico é muito maior que a do óxido de magnésio com o urânio metálico. Um outro fator importante que deve ser considerado, é que para se comparar a energia de ativação da reação entre diferentes materiais, suas densificações devem ser as mais próximas possíveis. Dos resultados obtidos, observou-se que a presença de poros no material, influencia nas medidas de energia de ativação. Por outro lado, o máximo valor de energia de ativação será obtido quando o material estiver totalmente isento de poros. E este valor de energia de ativação será a energia de ativação da reação entre estes materiais.

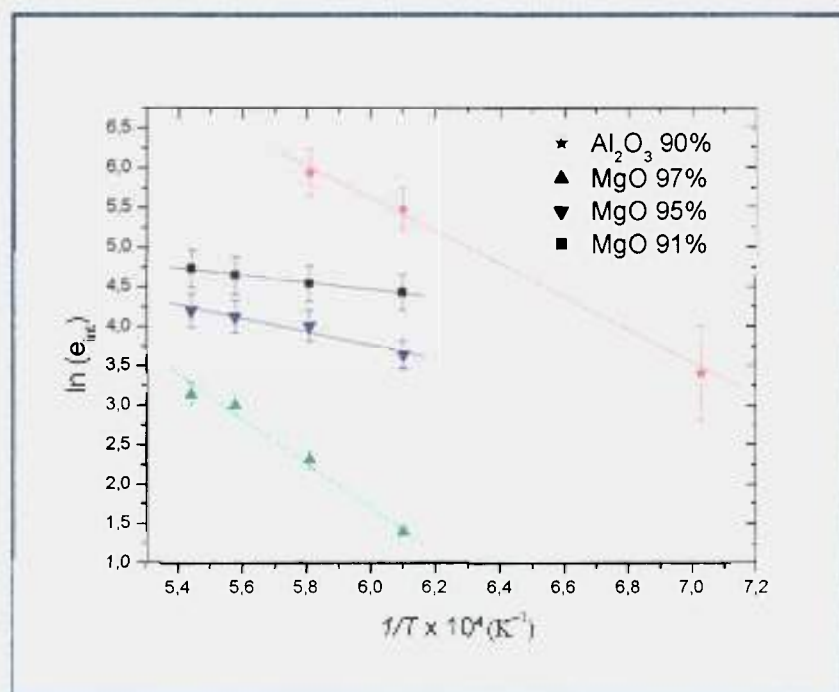


Figura 9-10: Gráfico de Arrhenius (logaritmo da espessura da interface em função do inverso da temperatura), para determinar a energia de ativação da reação.

Tabela 9-3: Energia de ativação experimentalmente determinada na reação entre o urânio e alumina e urânio óxido de magnésio, com várias densificações.

Material	Energia de ativação (kcal.mol ⁻¹)	constante (μm)
MgO 97%	54 (±3)	18,2 (±1,5)
MgO 95%	17 (±3)	8,8 (±0,8)
MgO 91%	12 (±1)	8,1 (±0,3)
Al ₂ O ₃ 90%	39 (±3)	17 (±1)

9.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA A ALUMINA DO GRUPO 2

A Tabela 9-4 apresenta os valores de profundidade de penetração do urânio na alumina do grupo 2 (densidade 97 % da teórica) obtidos por meio de um rugosímetro, em função do aumento do tempo, para uma temperatura constante de 1573 K.

Tabela 9-4 Profundidade de penetração do urânio na alumina (Grupo 2) a 1573 K..

<i>t</i> (h)	penetração do urânio (μm)
1	6,6 $\pm$ 3,1
3	12,9 $\pm$ 4,7
6	34,4 $\pm$ 2,7
10	46,8 $\pm$ 6,4
18	109,2 $\pm$ 6,9
26	157,2 $\pm$ 13,1

Plotando-se os valores de profundidades de penetração em função do tempo, observa-se uma dependência linear entre o tempo e a profundidade de penetração do urânio na alumina, conforme mostra a Figura 9-11. O coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,994. Este mesmo valor de profundidade de penetração plotado em função da raiz quadrada do tempo, ajusta-se a uma parábola, com coeficiente de correlação polinomial igual a 0,989.

Da dependência linear observada entre a profundidade de penetração e o tempo de aquecimento, pode se inferir, com base na Equação 4-5, que não está havendo proteção adequada.

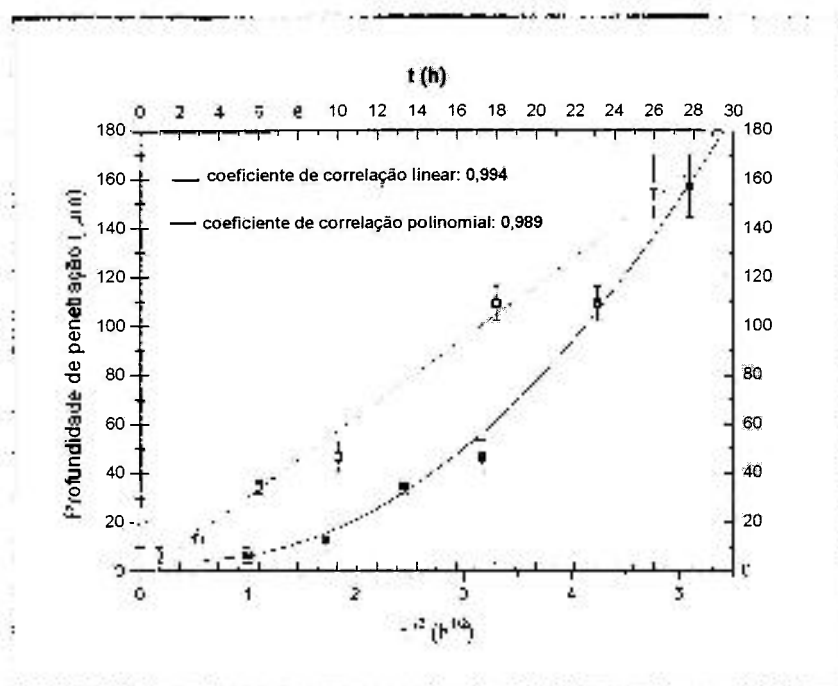


Figura 9-11: Variação da profundidade de penetração do urânio na alumina em função do tempo, para uma temperatura constante de 1573K. Uma dependência linear com o tempo é observada, indicando que o processo é governado por difusão.

Devido à alta temperatura atingida durante o processo, existe um fluxo de urânio em direção à alumina, entretanto, existe também um fluxo difusivo de oxigênio em sentido contrário, que se difundirá no urânio. Durante este processo difusivo de movimentação atômica, colisões efetivas entre O e U possibilitam a formação de novas fases. Estas novas fases geradas, acumulam-se na interface entre a cerâmica e o metal e não impedem a continuidade da reação (comportamento linear). O esquema mostrado na Figura 9-8 também é válido aqui.

Em resumo, dois mecanismos são possíveis: difusão de urânio e difusão de oxigênio pela camada de produtos da reação, com fornecimento de oxigênio pela alumina estequiométrica.

Observa-se na Figura 9-12 que a região do urânio que esteve em contato com a alumina apresenta uma depressão da ordem de 20 μm em relação a superfície inicial, em virtude da difusão de oxigênio proveniente da alumina, provavelmente através da camada de produtos da reação formada entre o U e a Al₂O₃. Embora na superfície do urânio exista uma camada óxida, ela não é visível na micrografia óptica porque durante o polimento os seus grãos se desprendem. Este desprendimento de grãos é altamente prejudicial ao

polimento, porque contaminam a superfície do feltro de polimento com grãos as vezes maiores que os utilizados no processo.

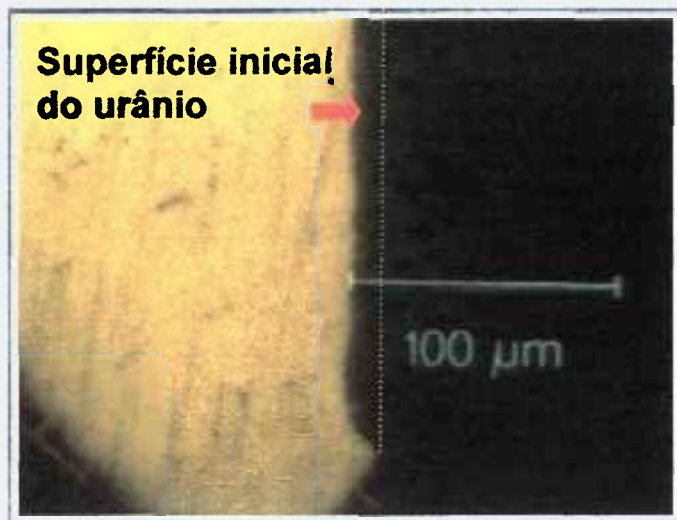


Figura 9-12: Micrografia por microscopia óptica da sessão transversal à superfície do urânio metálico que esteve em contato com alumina a $T=1573\text{ K}$ por um período de 2 h. A coloração dourada no urânio é deviao ao filtro utilizado no microscópio.

9.4 ANÁLISE DA REAÇÃO DO URÂNIO COM NITRETO DE TITÂNIO DEPOSITADO POR PROCESSO A PLASMA SOBRE GRAFITA

Uma amostra cúbica de urânio metálico com aresta de 2 mm, isenta de camada óxida, foi colocada sobre a amostra de grafita revestida com TiN. Esse conjunto foi levado ao reator, que foi despressurizado e aquecido, permanecendo por 3 h à temperatura de 1273 K. Esta temperatura foi selecionada para se avaliar um possível limiar da reação. Após o resfriamento do forno e pressurização com N₂, este conjunto foi removido. Conforme a Tabela 9-1, verificou-se que ocorreu alteração na coloração do revestimento de TiN, inicialmente dourado, passando a cinza metálico. Em seguida, elevando-se a temperatura para 1423 K, observou-se seu descolamento, conforme Figura 9-13.



Figura 9-13: Detalhe do descolamento total e alteração de cor do revestimento de TiN.

Esta película destacada que esteve em contato com o urânio metálico foi triturada, misturada com resina poliéster e analisada por difratometria de raios X. O espectro de difração obtido é apresentado na Figura 9-14, juntamente com o espectro da grafita recoberta com o TiN antes do contato com o urânio. Observa-se que embora a grafita esteja revestida pelo TiN, ainda assim alguns picos referentes a grafita são identificados. A presença destes picos é um indicador da presença de falhas no revestimentos de TiN, já que a profundidade de penetração do feixe de raios X, limita-se a camada de TiN. A fase cristalina identificada como UO₂ pode ser atribuída à oxidação no ar do urânio metálico que foi depositado sobre o TiN após abertura do reator. O halo observado a 20° corresponde à resina utilizada na preparação da amostra.

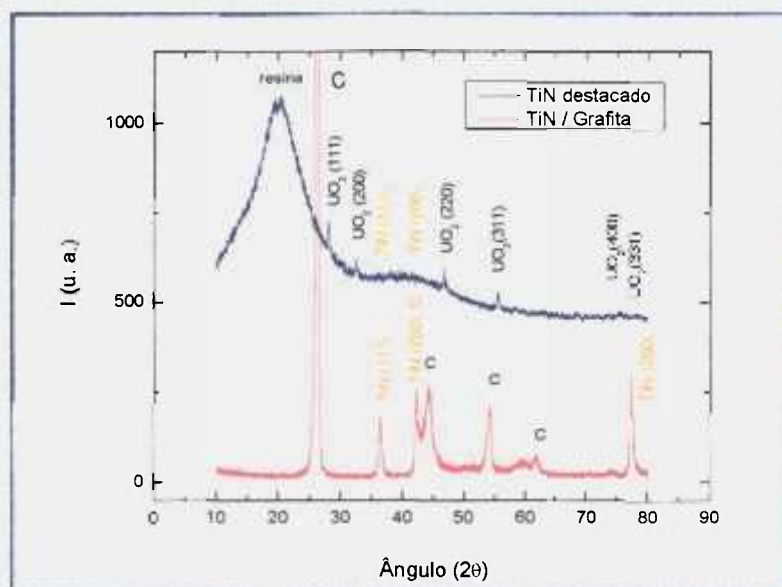


Figura 9-14: Difratoograma de raios X da grafita revestida com TiN antes do contato com urânio e TiN destacado após reação com urânio a $T=1423\text{ K}$.

Duas observações podem ser feitas a partir destes experimentos: alteração da cor do revestimento e o destacamento do revestimento quando a temperatura atingiu 1423 K .

A alteração de cor observada em 1273 K pode ser atribuída à deposição de um filme fino de urânio metálico sobre o revestimento de TiN. Com relação ao descolamento, deve-se considerar que, quando um filme fino é depositado sobre um substrato à elevada temperatura, a temperatura ambiente estará sujeito a um "stress" térmico ou a tensões térmicas. Estas tensões térmicas podem ser determinadas a partir da equação^[69]:

$$\sigma = E\Delta\alpha \left(\frac{T - T_0}{1 - \nu} \right)$$

9-5

onde σ é o "stress térmico" em MPa, E (GPa) é o módulo de Young do filme, $\Delta\alpha$ (K^{-1}) é a diferença entre os coeficientes de expansão linear do substrato e do filme, respectivamente, T (K) é a temperatura do substrato durante a deposição do filme, T_0 (K) a temperatura ambiente e ν é o coeficiente de Poisson do material que constitui o filme.

Para o TiN ($\alpha=6 \times 10^{-6}$ m/K, $E=600$ GPa e $\nu=0,3$) depositado sobre a grafita ($\alpha=7,2 \times 10^{-6}$ m/K) a uma temperatura de 773K, $\sigma=0,51$ GPa. Filmes depositados em elevadas temperaturas estarão sujeito a "stress" de compressão, se o coeficiente de expansão térmica do substrato for maior que o do filme. Neste caso o substrato retrai mais que o filme comprimindo-o.

Para o Urânio ($\alpha=13,6 \times 10^{-6}$ m/K, $E=208$ GPa e $\nu=0,23$) depositado sobre o TiN, a uma temperatura de 1273K, $\sigma= - 2,05$ GPa. Desconsiderando os efeitos decorrentes do aumento de espessura, com o aumento da temperatura para 1473K, o stress no filme de urânio também é aumentado para $\sigma= - 2,46$ GPa.

Como o coeficiente de expansão térmica do U é maior que o do TiN, o U está sujeito a um "stress" tensivo, também indicado pelo sinal negativo. Neste caso, na temperatura ambiente, o U é impedido de retrair por estar aderido ao TiN.

Este "stress" térmico, decorrente da compressão ou da tensão, entre filmes e substratos, em virtude das diferenças entre seus coeficientes de expansão linear^[70], são inversamente proporcionais as áreas das seções transversais dos filmes. Todavia, com o aumento da temperatura de 1273 K para 1423 K, é aumentada a taxa de evaporação e, conseqüentemente, também é aumentada a espessura da camada de urânio depositada sobre o revestimento de TiN. Com o aumento da espessura, o stress tensivo no filme de urânio é reduzido e possibilita sua retração e seu descolamento do substrato. Por outro lado, se a força de adesão do U no TiN for maior que a do TiN na grafita ocorrerá o descolamento do TiN da grafita. Esta observação de descolamento está de acordo com o que foi apresentado anteriormente, ou seja, que a grafita é constituída por planos sobrepostos que permitem seu deslizamento uns sobre os outros.

Uma micrografia do substrato onde foi depositado o filme de TiN é apresentada na Figura 8-3. Observa-se que o tamanho médio dos poros da grafita é da ordem de 3 μm , possibilitando, inicialmente, o armazenamento de gases e durante o aquecimento, sua liberação, causando aumento de pressão na interface TiN/grafita. Com o aumento da temperatura, ocorre a liberação dos gases aprisionados nos poros, causando um aumento de pressão na interface do revestimento. Este aumento de pressão pode também ter contribuído para o descolamento do filme de TiN.

9.5 ANÁLISE DA REAÇÃO DE MISTURA DE PÓS TiN + U METÁLICO

Os inconvenientes do experimento anterior são a pequena quantidade de material disponível para análise e descolamento do revestimento de TiN. Entretanto, como é de interesse avaliar a reatividade do TiN e U metálico, sem a influência de qualquer material de substrato, preparou-se uma mistura de seus pós. O processo de produção das amostras foi descrito anteriormente (seção 8.2.4). No caso, produziu-se um compacto a verde com os pós e aqueceu-se em vácuo também por 3 h. A Figura 9-15 apresenta o difratograma dos materiais de partida utilizados.

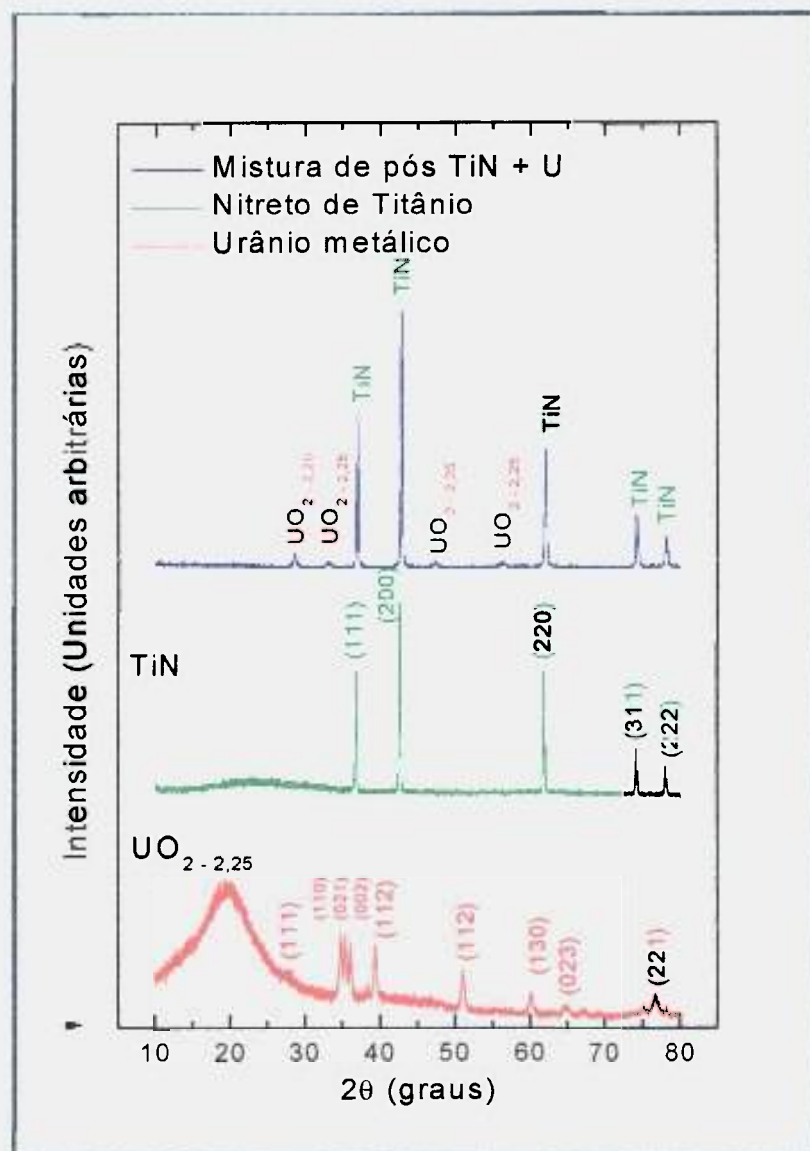


Figura 9-15: Difratogramas de raios X dos materiais de partida. Na base da figura, tem-se o difratograma do urânio metálico utilizado para produção do pó. Ao centro, o TiN na forma de pó e ao topo, o referente à mistura dos pós.

Embora o pó de urânio metálico tenha sido lavado em ácido nítrico antes da análise de difratometria de raios X, observa-se ainda, no topo da Figura 9-15 a presença de uma fase óxida na mistura dos pós. Para se minimizar a presença desta fase no pó, as amostras foram, após a etapa de limpeza (ácido nítrico, água destilada e acetona), misturadas, compactadas e imediatamente introduzidas no reator, sendo este finalmente despressurizado e aquecido. O aquecimento do reator seguiu as mesmas condições apresentadas na Figura 8-11.

Com relação a fase óxida detectada, para se avaliar a reatividade do urânio metálico, na forma de pó e em temperatura ambiente com o oxigênio da atmosfera, fez-se em dois compactos de TiN+U, análise de difratometria de raios X, sendo um deles exposto ao ar por 2 horas e o outro por 24 horas após a limpeza com ácido nítrico e compactação. A Figura 9-16 mostra os difratogramas de raios X das amostras e evidências da reatividade do U com o O₂ ambiente. Um sensível aumento e alargamento dos picos relacionados com a fase óxida é observado para o maior tempo de exposição.

O alargamento observado pode estar associado à presença de mais de uma fase óxida. Não é observado, contudo, a fase correspondente ao urânio metálico. O fato desta não ter sido observada não significa a ausência do urânio metálico na amostra e sim, que a penetração do feixe de raios X limita-se à camada óxida formada na superfície do grão metálico.

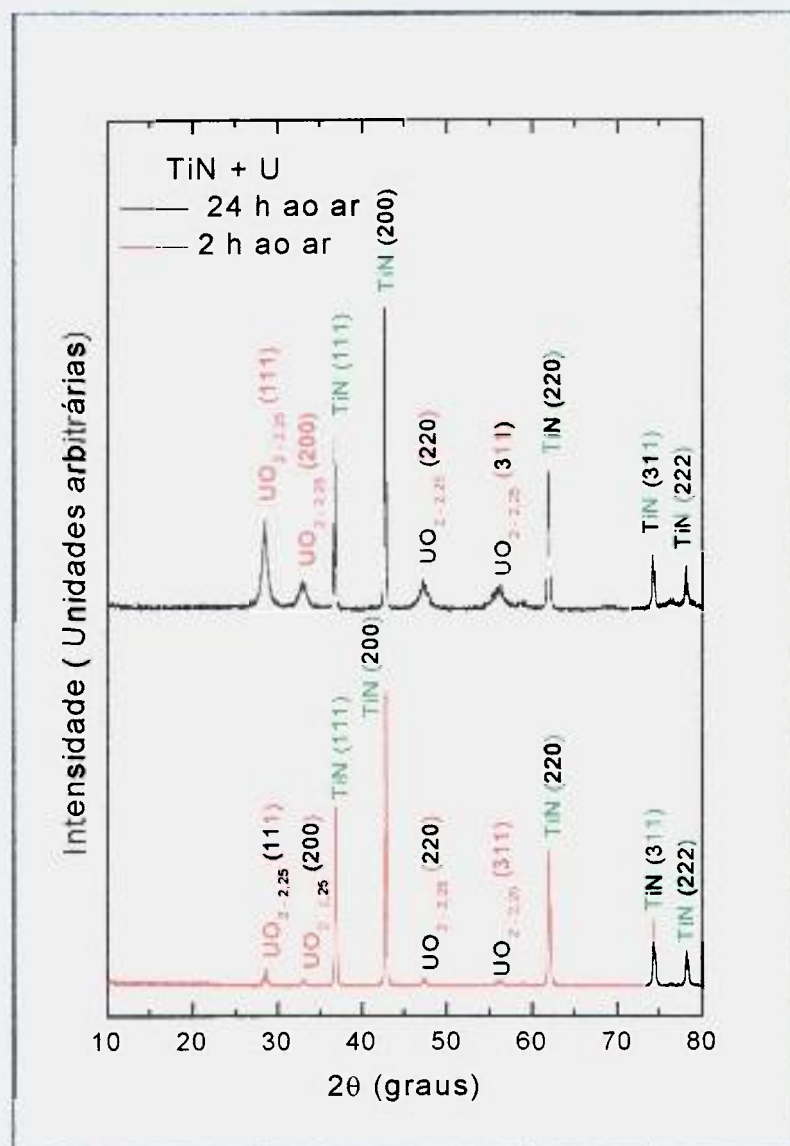


Figura 9-16: Difratomogramas de raios X dos pós, TiN + U após 2 h e 24 h expostos ao ar atmosférico em temperatura ambiente.

Os difratogramas de raios X dos compactos a verde (U + TiN) após o aquecimento e resfriamento em vácuo, são apresentados na Figura 9-17.

Observa-se que, com o aumento da temperatura, ocorreu o aumento da presença da fase correspondente ao UO_2 e $\text{UO}_{2.25}$. Para tanto, as possíveis fontes de oxigênio são, além da atmosfera residual do reator, o aprisionamento de oxigênio durante a compactação. A minimização deste efeito requer a utilização de prensagem a vácuo ou em atmosfera inerte. Não se observou evidências da reação do TiN com o U.

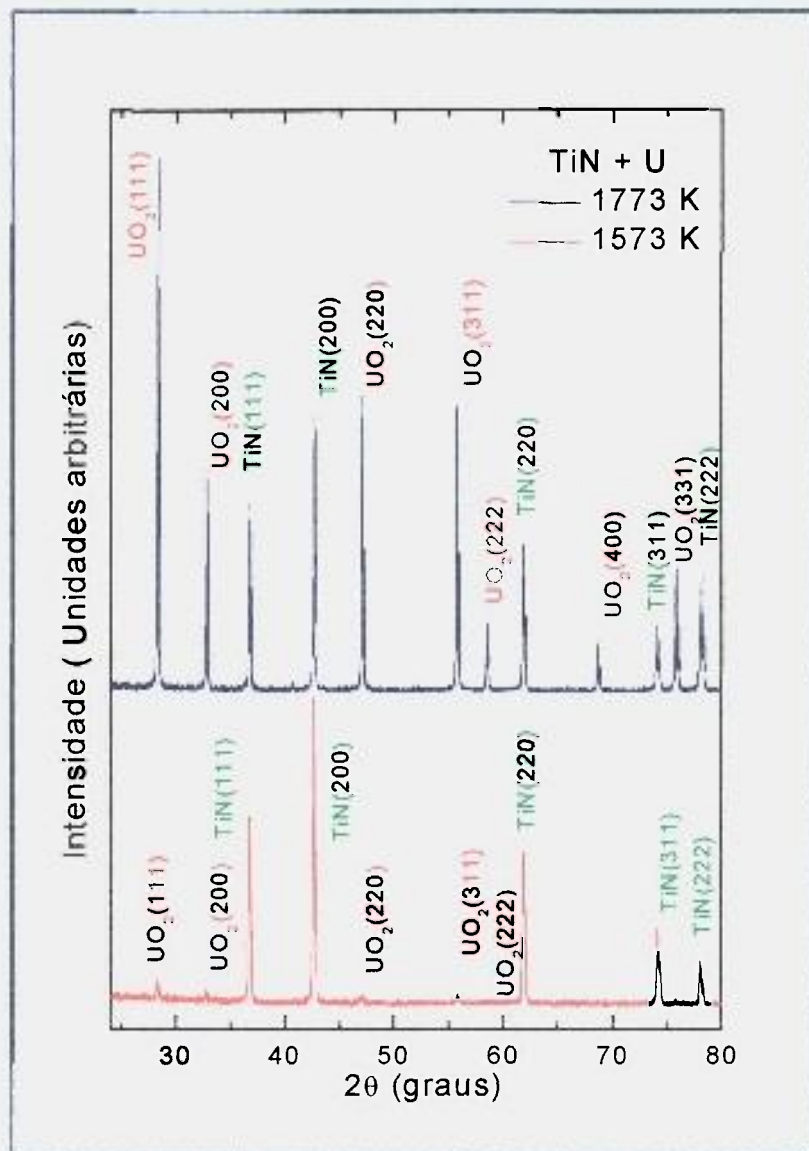


Figura 9-17: Difratoograma dos pós de TiN e U. Observa-se o aumento da presença da fase referente ao UO₂ e UO_{2,25}.

9.6 ANÁLISE DA REAÇÃO DE URÂNIO COM ALUMINA REVESTIDA COM TiN

Uma micrografia da seção transversal da alumina revestida com TiN na região que esteve em contato com o urânio metálico a 1673 K é mostrada na Figura 9-18. Observa-se de cima para baixo, a resina utilizada no embutimento, seguida de uma faixa clara (UO_x) e na base, o substrato de alumina.

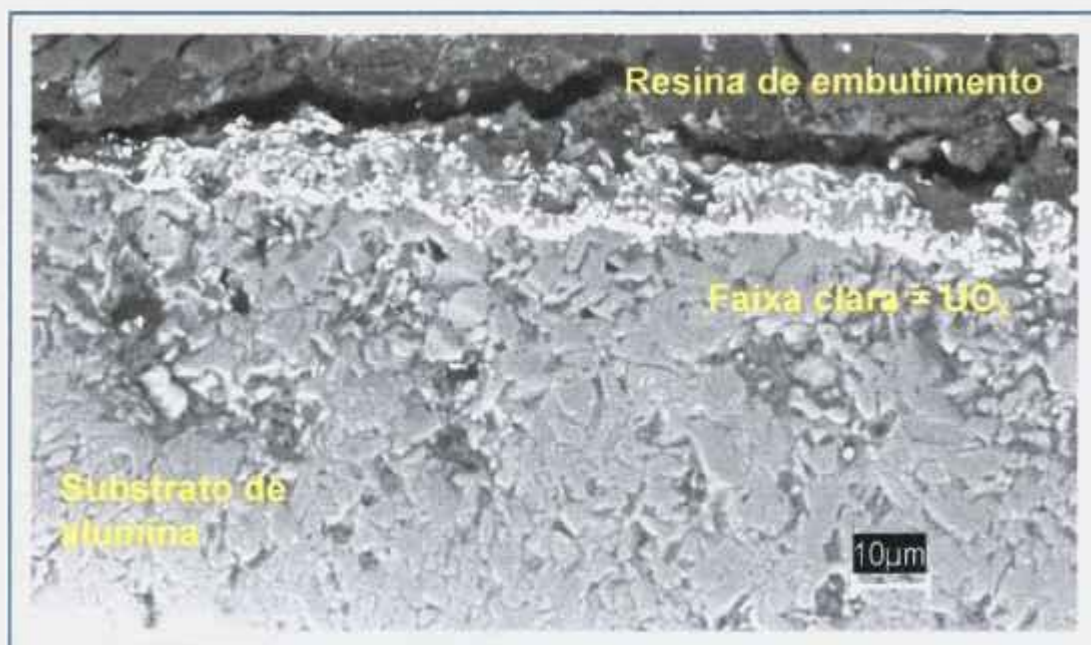


Figura 9-18: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da alumina revestida com TiN na região que esteve em contato com o urânio metálico.

A composição da faixa clara apresentada na Figura 9-19 foi obtida por EDS, exatamente na região onde foi estabelecido o contato do revestimento com o urânio. A Tabela 9-5 apresenta os teores determinados por EDS. Como a espessura desta faixa clara é da ordem de 10 μm , realizou-se uma primeira análise a 3 μm a partir da aresta da faixa próxima à resina de embutimento, em seguida, deslocou-se 3 μm em sentido ao substrato de alumina e assim sucessivamente, até que a última análise de dispersão de raios X fosse realizada em 12 μm , neste caso, no substrato de alumina. Observa-se que a superfície da faixa é basicamente constituída por U e O. Na região central há Ti, que se acentua na base da faixa. Fora da faixa, contudo, só é observado Al e O.

Tabela 9-5 Percentual atômico dos elementos que constituem a faixa clara da Figura 9-18. A região da análise por EDS é a região que esteve em contato com o U.

Distância (μm)	% O	% Al	% U	% Ti
3	71	1	28	n. d.
6	79	n. d.	15	5
9	56	n. d.	19	25
12 (no substrato de alumina)	53	45	n. d.	1

(n. d. ≡ não detectado)

A Figura 9-19 apresenta os difratogramas de raios X obtidos nas superfícies das amostras de alumina revestidas com TiN após a reação com o U. Observa-se que após o aquecimento em 1773 K ocorre um aumento da intensidade do picos correspondentes a alumina.

Na base da Figura 9-19 é apresentado o difratograma referente à alumina revestida com TiN antes do contato com o U. A presença dos picos referentes a fase da alumina pode estar associada a possíveis falhas no revestimento de TiN devido à rugosidade do substrato. Entretanto, mesmo quando o conjunto é aquecido a 1673 K, a intensidade dos picos relacionados a alumina não é aumentada consideravelmente. Observa-se, no entanto, a presença da fase UO_x que está associada à evaporação e condensação do urânio metálico sobre o revestimento, seguida de sua oxidação ao ar quando o reator é aberto ou à possível difusão de oxigênio da alumina através do TiN. Quando a temperatura atinge 1773 K, ocorre o aumento da fase UO_x , associada ao aumento da camada de U depositada e oxidada, ou oxidada por difusão de oxigênio. Poderia ser inferido desta observação, caso não fossem conhecidos os resultados de MEV e EDS do produto de reação que, em consequência do aumento da camada de UO_x (depositada sobre o TiN) estivesse ocorrendo a diminuição da intensidade dos picos referentes a fase TiN. Entretanto, por meio das observações realizadas utilizando-se MEV e EDS, não se detectou a presença de TiN abaixo da camada do produto da reação, indicando a possível oxidação e evaporação deste material, dada a baixa pressão de vapor de possível TiO formado. À medida que o revestimento de TiN torna-se menos espesso, ocorre a detecção da fase alumina pela técnica de difração de raios X.

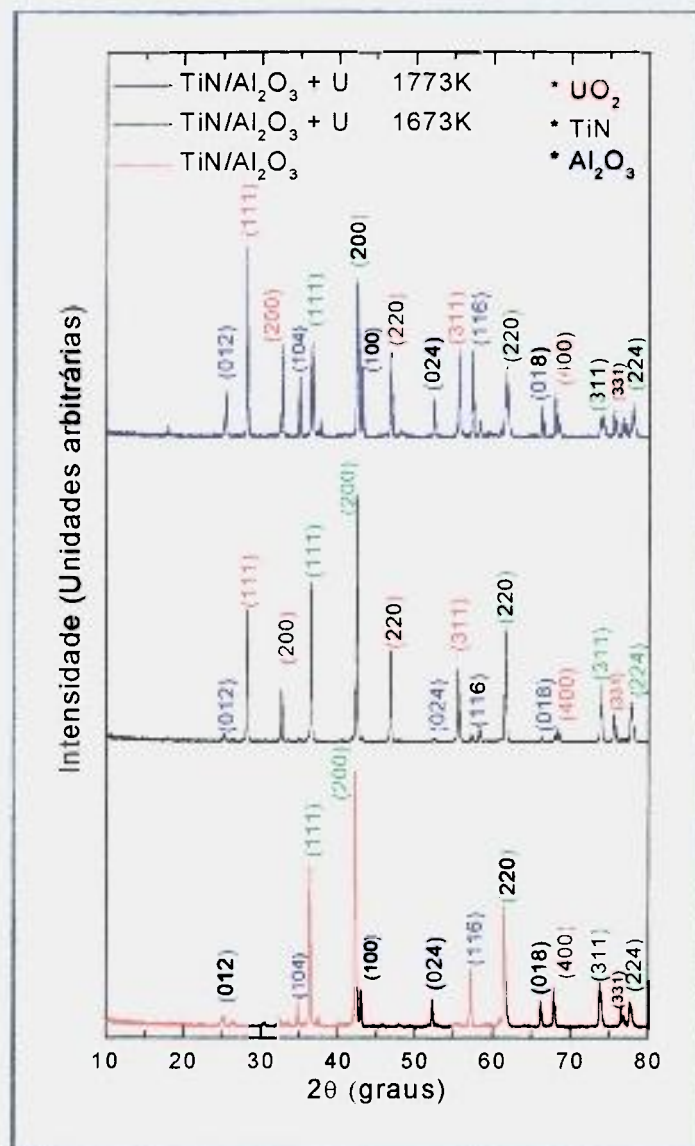


Figura 9-19: Difratoograma de raios X da alumina revestida com TiN. O espectro da base, corresponde ao material de partida, ao centro, têm-se o difratograma correspondente ao material aquecido a 1673 K e no topo, 1773 K.

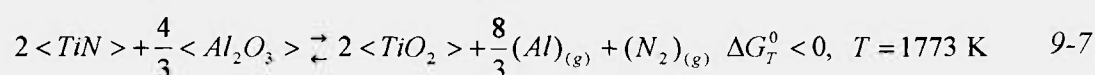
Não foi evidenciado por (EDS) a presença de TiN. Desta forma, três hipóteses podem ser apresentadas para explicar este efeito: a primeira é a possível decomposição⁷¹ do TiN. Contudo, esta decomposição só pode ser observada próxima a temperatura de fusão, ou seja 3203 K. A outra hipótese poderia ser a evaporação do revestimento de TiN, no entanto é citado na literatura^[71] que o TiN possui baixa pressão de vapor na faixa de temperatura estudada. Considerando-se que a pressão de vapor do TiN a 1773 K é igual a 10^{-5} Pa, pode-se estimar a taxa de evaporação específica usando a equação de Langmuir:

$$\alpha = \alpha \cdot 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot P_v \cdot \left(\frac{M_p}{T_v} \right)^{\frac{1}{2}}$$

9-6

onde a é a taxa de evaporação específica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), α é o coeficiente de evaporação ($\alpha=1$ para uma evaporação ideal), P_v (Pa) é a pressão de vapor saturada a temperatura T_v , M_D é a massa molecular do evaporante e T_v (K) é a temperatura absoluta do evaporante. Ainda assim, após 3 h de aquecimento a 1773 K, a massa de TiN evaporada seria de apenas $1,6 \cdot 10^{-5}$ g, praticamente desprezível, quando comparada à massa do revestimento de TiN que foi depositada, ou seja 3×10^{-3} g.

Uma outra possibilidade é a ocorrência da reação entre a alumina e o TiN:



O produto da reação (TiO_2) entre o TiN e Al_2O_3 possui pressão de vapor de 5×10^{-2} Pa a $T_v = 1773 \text{ K}$ e $M_D = 80^{[72,73]}$. Substituindo-se estes valores na Equação 9-5, a massa estimada de TiO_2 evaporada é $7,5 \times 10^{-2}$ g. Portanto, para $T=1773 \text{ K}$, ocorrerá total evaporação do TiO_2 gerado a partir da reação representada pela equação 9-6. Esta hipótese está de acordo com os resultado de EDS obtidos para um revestimento aquecido em contato com U a 1773 K (Figura 9-20 e Figura 9-21).

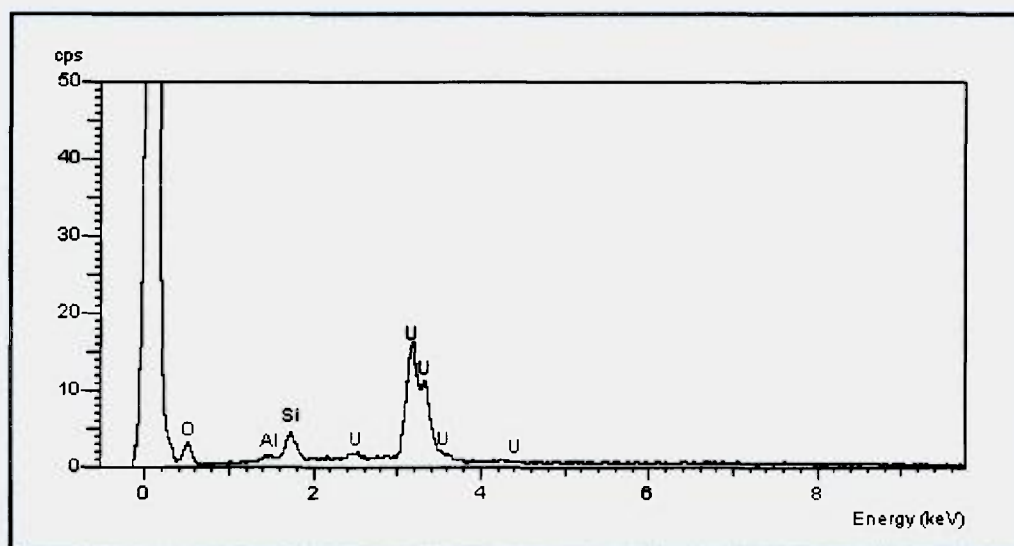


Figura 9-20: EDS realizado na seção transversal do produto da reação obtido entre alumina revestida com TiN e U a 1773 K. O produto de reação é basicamente constituído por U e O, os picos de Si referem-se ao material do polimento.

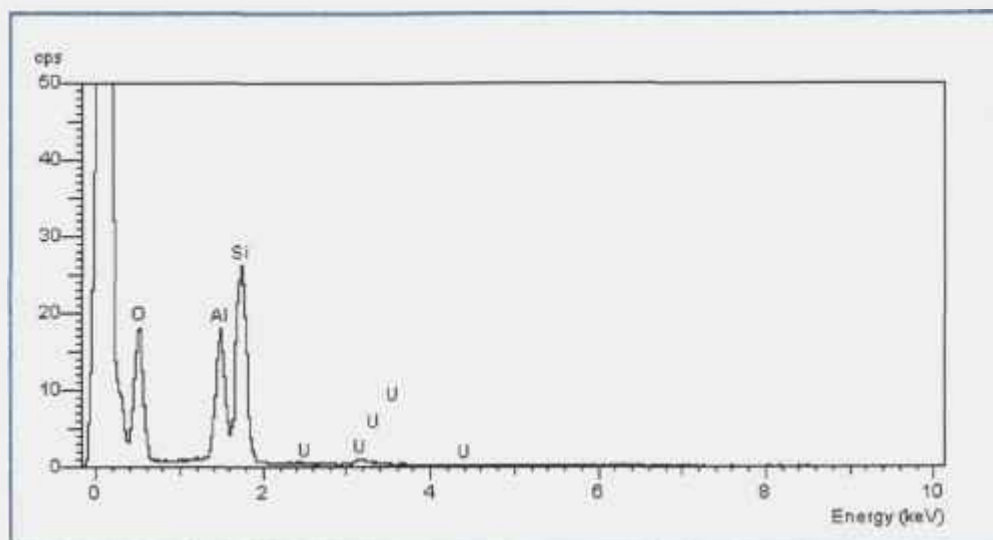


Figura 9-21: EDS na mesma amostra deslocado a 20 μm de profundidade. Abaixo do produto de reação, basicamente têm-se alumina.

Para se comprovar experimentalmente a presença da fase cristalina TiO_2 nos produtos da reação entre a alumina e o TiN , aplicou-se uma espessa camada de TiN (200 μm) sobre a superfície de uma amostra de alumina sinterizada e inseriu-a no reator. Em seguida, o reator foi despressurizado (10^{-5} Pa) e aquecido a 1773 K por 1 h. A amostra foi então removida do reator e analisada por difratometria de raios X. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 9-22, onde se observa a presença de picos referentes a fase cristalina ao TiO_2 . O difratograma do material de partida é apresentado na base da Figura 9-19.

Assim, observa-se que, embora o TiN seja inerte ao urânio, não pode ser usado como revestimento para a alumina, pois reage com a mesma, tendo como produto da reação TiO_2 , que possui alta pressão de vapor.

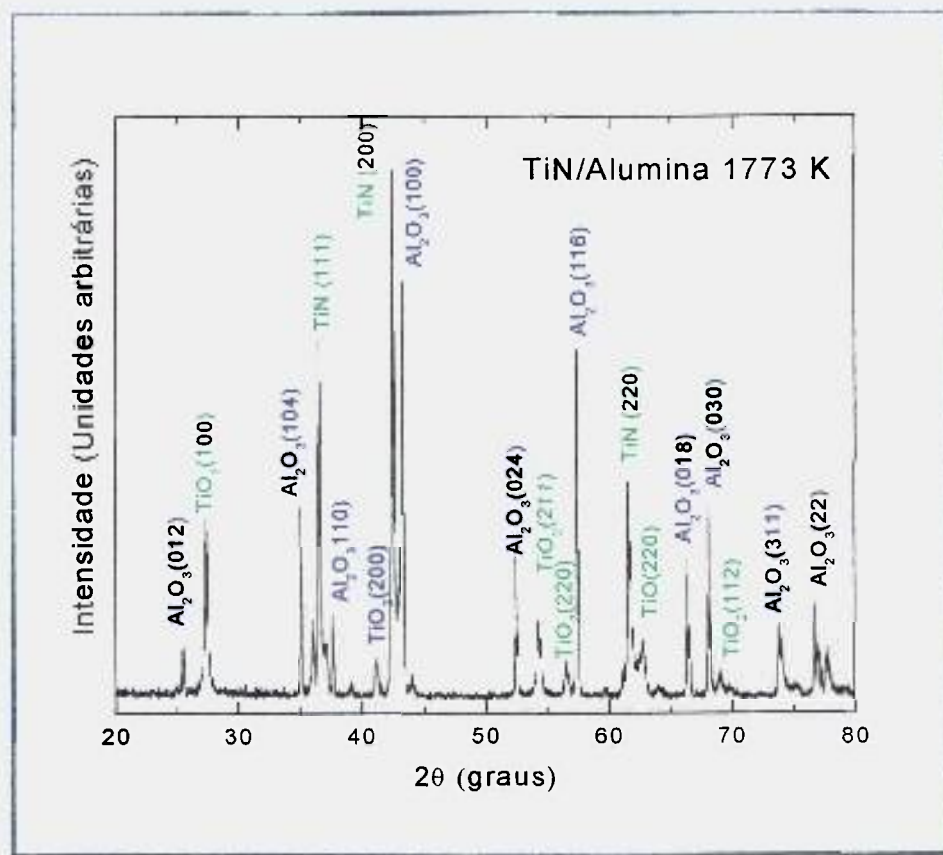


Figura 9-22: Difratoograma realizado na superfície da alumina recoberta com TiN após aquecimento a 1773 K.

10 CONCLUSÕES

A profundidade de penetração do urânio metálico em um revestimento cerâmico é um indicador de sua inércia química ao metal reagente.

Embora a energia de ativação da reação entre a alumina e o urânio seja maior que a energia de ativação entre o urânio e o óxido de magnésio, a alumina é consumida mais rapidamente.

Compactos de MgO mais densos, apresentaram menor penetração do urânio no estado líquido.

Os produtos da reação entre urânio e alumina são mais porosos que os materiais de partida, permitindo que tanto o oxigênio da cerâmica se difunda mais facilmente e reaja com o urânio metálico, quanto o urânio se difunda em sentido contrário.

Os revestimentos de TiN sobre os substratos de grafita, descolaram-se em consequência da deposição de um filme de U sobre o TiN durante seu aquecimento. Não ocorreu reação entre o urânio e o TiN.

Em substratos de alumina, além de não se observar o descolamento do TiN, não se observou reações do urânio com o revestimento.

Utilizando-se um revestimento de TiN com espessura de 4 μm sobre alumina, a presença da fase UO_2 só foi detectada após aquecimento em temperaturas próximas a 1773 K. Este fato confirma a inércia química do TiN em relação ao urânio, uma vez que dados da literatura indicam a oxidação para rutilo (TiO_2) em atmosfera oxidante em temperaturas superiores a 900 K e com taxas da ordem de 10 $\text{\AA}/\text{s}$.

O oxigênio difundido do substrato poderá reagir com o filme de TiN, evitando a possível oxidação do urânio metálico, mas degradando tanto o filme quanto o substrato.

O tempo de vida útil do revestimento de TiN está associado à estabilidade térmica do seu substrato, já que os experimentos de evaporação do U são realizados em alto vácuo (10^{-6} Pa).

Com base nos dados experimentais e nas observações aqui obtidas, pode-se concluir que o TiN é um candidato promissor para ser utilizado como suporte do urânio metálico durante sua evaporação.

11 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Em uma próxima etapa pretende-se avaliar a dependência do tamanho de grão da alumina, com a profundidade da penetração do urânio, visto que grãos maiores poderão causar redução ainda maior da superfície exposta ao agente corrosivo.

Um outro experimento também factível, será obter os perfis de profundidade de penetração em função do tempo para outros valores de temperatura.

Foi verificado neste trabalho que o TiN é um material bastante promissor para atuar como revestimento para o urânio. Entretanto, este se oxida em virtude da difusão de oxigênio proveniente do substrato. Um interessante estudo, será depositar o TiN sobre a alumina sub-estequiométrica, obtida mediante sua sinterização em alto vácuo.

Uma outra proposta seria avaliação de compactos de TiN em contato com o urânio metálico.

No decorrer deste trabalho foram feitas tentativas de se utilizar o carbono vítreo como um possível substrato para o TiN. Uma vantagem inicial, é que este material além de apresentar porosidade reduzida, não apresenta estrutura lamelar como a grafita. Entretanto, a temperatura necessária para ocorrer a difusão e conseqüentemente, adesão do TiN em sua superfície é relativamente maior que para a grafita. Estes experimentos foram adiados em virtude destes parâmetros de temperatura. Todavia, poderão em uma próxima etapa serem retomados.

12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Plano Decenal 2003 - 2012, Comitê Coordenador do Planejamento da Expansão do Sistemas Elétricos - CCPE, Ministério das Minas e Energia, 2002.
- 2 Moura C. N., Contribuição à metalurgia do urânio e suas ligas metálicas de utilização como combustível em reatores rápidos regeneradores, Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 1987.
- 3 Agência Nacional de Energia Elétrica, WWW.aneel.gov.br/. Acesso em 20/05/2004.
- 4 Benjamin M., Nuclear reactor materials and applications, Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, 1993, Chap. 6, Uranium metal, p. 132-140.
- 5 J.J.A. Amarante, "Propriedades do Urânio e de Alguns Compostos", Nota Técnica EAv/NT-012/80, Set. 1980.
- 6 Betti M., Civil use of depleted uranium, Journal of Environmental Radioactivity 64, 2003.
- 7 Ziewei L., Wang X., Pan W., Yu G., Design and application of the separator of atomic vapour laser isotope separation (AVLIS), Vacuum Science and Technology v 16, Nº5, p.329-335, 1996
- 8 Arisawa T., et al, Atomic Vapor Laser Isotope Separation, Optoelectronic - Device and Technologies, V. 8, p.203-230, 1993.
- 9 Greenland P.T., Laser Isotope Separation, Contemporary Physics, V 31, N6, p.405-424, 1990.
- 10 Paisner J.A., Atomic Vapor Isotope Separation, Appl. Phys. B 46, p.253-260, 1998.
- 11 Vasconcelos G., Rodrigues A.S.N., Damião A.J., Estudo experimental da evaporação de urânio metálico pelo bombardeamento por canhão de elétrons, Dissertação (Mestrado), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, SP, Brasil, 1997.
- 12 Vasconcelos G., Damião A.J., Rodrigues N.A.S., Refractory crucibles for uranium evaporation. In: Fifth Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases- SPLG, Foz do Iguaçu, Brasil, p. 263-269, 1996.
- 13 Vasconcelos G., Otani C., A formação de SiC sobre cadinhos de grafite e sua utilização na evaporação de urânio. In: Encontro Técnico Carbono Grafite, CTE, Rio de Janeiro, RJ, 1992.
- 14 Tournier C., Lorrain B., Eustathoupoulos N., Kinetics of interfacial reactions in molten U/solid Y₂O₃ system, Journal of Nuclear Materials 254, p.215-220, 1988.
- 15 Lay L., Corrosion Resistance of technical Ceramics, HMSO, second edition, p.105-151, 1991.
- 16 Harrington D. C., Uranium production technology, D. Van Nostrand Company Inc, New York, USA, 1959. Chap.14. p.429-431.
- 17 B. Rauschenbach, J. W. Gerlach, Texture development in Titanium Nitride films grown by low energy ion assisted deposition, Cryst. Res. Technol, 35, p.675-688, 2000.
- 18 S. Ettaqi, V. Hays, J.J. Hantzpergue, G. Saindrenan, J.C. Remy, Mechanical, structural and tribological properties of titanium nitrided by a pulsed laser, Surface and coating technology 100-101, p.428-432, 1998.

Technology 102, p. 218-222, 1998.

38 Lay G. L., High temperature corrosion of engineering alloys, Ed. ASM International-USA, 1996. Chap. 10, Molten metal corrosion, p.185-187.

39 Day, J.P., A study of chemical reactivity in ceramic heat exchangers. Trans. Am. Soc. Meech. Eng. A, 101, [2], p. 270-274, 1979

40 E. Döre and H. Hübner, Alumina-Processing, properties and applications, Springer-Verlag, New York, p.26, 1984.

41 Lang E., Coating for high temperature applications, Elsevier Applied Science publishers, London, 1986. Cap.1 Oxidation-Corrosion-Erosion Mechanisms of environmental degradation of high temperature materials, p.1-7.

42 McCauley A.R., Corrosion of ceramics, Marcel Dekker Inc, New York, USA, 1989. cap. 2, Fundamentals, Effects of porosity, p. 47.

43 Hanusková M., Manfredini T., Romagnoli M., Laser particle size analysis: A tool for designing traditional ceramic process, The American Ceramic Society Bulletin, November 1999.

44 Rostoker W., Dvorak J. R., Interpretation of metallographic structures, 3rd Edition, Academic Press, Inc., 1990. Chap. 5, p.177-181.

45 Reed-Hill R.E., Physical Metallurgy principles, D. Van Nostrand Company, Inc, Princeton, New Jersey, 1965. Chap. 10, Diffusion in substitutional solid solutions, p.253-292.

46 Sabioni A.C.S., Ferraz W.B., Millot F., First study of uranium self-diffusion in UO_2 by SIMS, Journal of Nuclear Materials 257, p.180-184, 1998.

47 Callister W.D., Materials Science and Engineering, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York. Chap 5, p.91-95.

48 Kingery W.D., Introduction to Ceramics, Sec.Ed. John Wiley & Sons, New York, USA. Chap.6, Atom mobility, p.217-220.

49 Castellan G. W., Físico-química, V-2, p.821, -Ao Livro Técnico, RJ, Brasil, 1973.

50 Moore W. J., Físico-química, p.321, Ao Livro Técnico, RJ, Brasil, 1968.

51 Bodsworth C., The extraction and refining of metals, Boca Raton, CRC, 1994. Chap.2 Thermodynamics Principles, p.51-70.

52 Formosinho S. J., Fundamentos de cinética química, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982. Cap. 3, p.52-70.

53 N.R. Williams, Symposium on Metal-Refractory Interactions, Sheffield, 1959.

54 The Merck Index, Ninth Edition, Merck & Co., INC, USA, 1976.

55 Fordham R.J., High temperature corrosion of technical ceramics, Chapman & Hall by ITPS, North Way.Andover, 1990. Chap. High temperature corrosion of technical ceramics: ceramics and corrosion problems in the chemical industry, p.19-30.

56 Holland L., Vacuum Deposition of Thin Films, Wiley, New York, 1956. Chap. 4, p. 128-140.

57 H. K. Pulker, Coatings and Glass, Elsevier, Amsterdam, 1984. Chap. 6, p. 195.

58 Stern K. H., Metallurgical and ceramic protective coatings, Chapman & Hall, New York, 1996. Chap. 2, Laser assisted surface coatings, p.74-103.

59 Van Vlack L. H., Propriedades dos materiais cerâmicos, Ed. Edgard Blucher Ltda, SP, Brasil, 1973. Cap. 3, Processamento dos produtos cerâmicos, p.211-237.

-
- 60 Döre E., Hübner H., Alumina, processing, properties and applications Springer-Verlag, New York, 1984.
- 61 Branco P. M., Glossário Gemológico, Ed. da UFRGS, Br, 1984.
- 62 Proindustria - Distribuidora de produtos abrasivos, Curitiba, Pr. Disponível em: <www.proindustria-madeira.com.br/lixas.html>. Acesso em 14/01/04.
- 63 Rossnagel S. R., Cuomo J. J., Wetwood W. D., Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, USA, 1990. Chap. 20, p.467-482.
- 64 Vasconcelos, G., Rodrigues, N.A.S., Melo, F.C.L., Pallone, E., Thim, G.P., Design and construction of a vacuum furnace for chemical reactions studies in temperatures of until 1700°C and pressure of 10^{-5} mbar, In: XVII ENFMC, São Lourenço, MG, Brasil, 1999.
- 65 Colpaert R., Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns, Ed. Edgard Blücher, Ed. USP, SP, Brasil, 1974.
- 66 Petzow G., Metallographic Etching, Ed. Americ Society for Metals, 1978, USA. Chap. 3 Preparation of special ceramics and cermets (Ceramography).
- 67 Oliphant, David T., Characterization of uranium Thim Films, Master Thesis, Brigham, Young University, 2000.
- 68 Schiller S., Electron Beam Technology, Jonh Wiley & Sons, NY, USA, 1982.
- 69 M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, New York, USA, 1992.
- 70 Wladimir Sedláček, Metallic Surfaces, Films and Coatings, Elsevier, New York, USA, 1992.
- 71 K. Kennedy, B. Harteneck, G. Millos, TiN coatings of the PEP-II low energy ring aluminium arc vacuum chambers, I.E.E.E., USA, p. 3568-3570, 1998.
- 72 Paul C. McIntyre, Scott R. Summerfelt, Kinetics and mechanisms of TiN oxidation beneath Pt thin films, J. Appl. Phys. 82 (9), 1997.
- 73 Paul C. McIntyre, Scott R. Summerfelt, Oxidation Kinetics of TiN layers: Exposed and beneath Pt thin films, Appl. Phys. Lett. 70 (6), USA, 1997.