



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Francisco Filipe Bastos Santos

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
REVESTIMENTOS PARA REATORES
NUCLEARES**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Mecânica no ramo de Energia e Ambiente orientada pelo Professor Doutor Diogo Albano Cavaleiro Ventura de Carvalho e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2023

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Síntese e Caracterização de Novos Revestimentos para Reatores Nucleares

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica
na Especialidade de Energia e Ambiente

Synthesis and Characterization of New Coatings for Nuclear Reactors

Autor

Francisco Filipe Bastos Santos

Orientadores

Diogo Albano Cavaleiro Ventura de Carvalho

Hongbo Ju

Júri

Presidente

Professor Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira
Investigador de Nível Inicial da Universidade de Coimbra

Orientador

Professor Doutor Diogo Albano Cavaleiro Ventura de Carvalho
Investigador de Nível Inicial da Universidade de Coimbra
Professor Doutor Filipe Fernandes

Vogais

Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto
Professor Doutor Manuel António Peralta Evaristo
Investigador de Nível Inicial da Universidade de Coimbra

Coimbra, julho, 2023

O percurso académico trata-se de uma construção pessoal através de processos de afinação da máquina da razão. É a soma de um conjunto de passos no caminho para a realização de sonhos e objetivos que cria em nós as engrenagens do motor que nos propulsiona ao sucesso.

Francisco L. Cardoso

Agradecimentos

Quero começar por agradecer aos meus orientadores, Professor Diogo Albano Cavaleiro Ventura de Carvalho e Professor Hongbo Ju, por todo o trabalho imprescindível de acompanhamento que tornaram a realização desta dissertação possível. Quero também agradecer ao Professor Filipe Fernandes por toda a ajuda e todos os conselhos repletos de experiência e conhecimento, que me transmitiu ao longo de todo este semestre.

Aos meus pais quero agradecer por todas as oportunidades e apoio que me deram, não só a um nível académico, mas em todos os aspetos da minha vida e, acima de tudo, à paciência que demonstraram, pois em nenhum momento me mostrei “fácil de educar”. À minha irmã quero agradecer o facto de ter estado sempre lá e de ter sido um modelo a seguir em diversos aspetos da minha vida. À Maria Angelina de Serra Lopes e à Maria Adelaide de Serra Lopes, assim como aos pais Angelina Serra Lopes e João Lopes, quero agradecer a maneira como me educaram e como foram fulcrais na construção do meu carácter. Quero também agradecer a toda a minha família por todo o apoio, pois este nunca me faltou.

Agradecer a todos os meus amigos é fundamental, no entanto quero agradecer em especial ao núcleo de amigos que o Rugby da Escola Superior Agrária de Coimbra me proporcionou. São pessoas formidáveis e de alto carácter. Dentro de campo, passamos por muito juntos, desde momentos de muita alegria a muito sacrifício e dor, sempre repletos de muita emoção. Eles conseguiram passar a entreajuda e resiliência, características intrínsecas do rugby, para nossa amizade, tornando-os imprescindíveis.

Finalmente quero agradecer à Beatriz Maria Borlido Pereira por TUDO, sei que em momento algum me mostrei uma pessoa fácil para contigo, no entanto tu nunca desististe e tornaste toda a minha vida não só mais fácil, mas mais completa.

Resumo

A constante evolução dos sistemas de produção de energia, devido ao aumento exponencial do consumo mundial e também à necessidade de que a emissão de gases poluentes durante a sua produção de energia seja mínima; leva a que, para além do foco no desenvolvimento de energias renováveis, estejam também a ser desenvolvidos novos modelos de reatores nucleares, mais eficientes e mais seguros. No entanto, como em tudo na ciência, aparecem sempre adversidades durante o desenvolvimento de sistemas inovadores. Neste caso, um dos seus maiores entraves é a necessidade de encontrar novos materiais com um alto desempenho para poderem ser utilizados nos componentes dos novos reatores nucleares, que funcionarão a temperaturas consideravelmente mais elevadas.

Com a descoberta das ligas de alta entropia, no início do milénio, que apresentam melhores propriedades comparativamente às ligas tradicionais e que, por isso, têm vindo a ser sugeridas para diversas aplicações; apresentam potencialidade de ser usadas nos novos modelos de reatores nucleares.

Assim, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de uma liga base de TiZrNb com a adição de vanádio. Esta liga por definição não constitui uma liga de alta entropia, já que é constituída só por 4 elementos, no entanto, servirá de liga base para uma futura liga mais complexa e mais completa.

É possível observar que o aumento do teor de vanádio leva a uma amorfização e compactação dos revestimentos. Além disso melhora a adesão dos revestimentos aos substratos. A dureza e o módulo de Young aumentaram com a primeira adição de V e depois diminuem devido à amorfização dos revestimentos. O tratamento térmico realizado aos revestimentos aumentou as suas durezas devido ao aumento de cristalinidade.

Palavras-chave: Reatores Nucleares, Ligas de Alta Entropia, Revestimentos, HiPIMS.

Abstract

The relentless evolution of energy production systems, due to the exponential increase in global consumption and the need for minimizing the emission of polluting gases during energy production, leads to the development of not only renewable energy sources, but also new models of nuclear reactors that are more efficient and safer. However, as everything in science, adversities always arise during the development of innovative systems. In this case, one of the major obstacles is the need of finding new materials with high performance to be used in the components of the new nuclear reactors, which will operate at considerably higher temperatures.

With the discovery of high entropy alloys in the last years, which have shown to have better properties than the traditional alloys, and which have been suggested for various applications, they have potential to be used in the new models of nuclear reactors.

Thus, the objective of this thesis is the development and characterization of a TiZrNb-based alloy with the addition of vanadium. This alloy, by definition, does not constitute a high-entropy alloy since it is composed of only 4 elements. However, it will serve as a base system for the development of a further high entropy alloy.

In this thesis it can be observed that the increase in vanadium content leads to the amorphization and densification of the coatings. Additionally, it improves the adhesion of the coatings to the substrates. Hardness and Young's modulus increase with the initial addition of V and then decrease due to the amorphization of the coatings. The thermal treatment applied to the coatings increases their hardness due to the increase of crystallinity.

Keywords: Nuclear Reactors, High Entropy Alloys, Coatings, HiPIMS.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação e Objetivos	2
1.2. Estrutura da Tese	3
2. Estado da Arte	5
2.1. Reatores Nucleares	5
2.2. Ligas de Alta Entropia	9
2.2.1. Ligas de Alta Entropia para Reatores Nucleares	12
2.3. Revestimentos Finos de LAE	13
2.3.1. CVD.....	14
2.3.2. PVD.....	14
2.4. Propriedades da Liga Base.....	16
2.5. Adição de Vanádio a Ligas de Alta Entropia.....	17
3. Procedimento Experimental	19
3.1. Deposição.....	19
3.2. Análise e Caracterização dos Revestimentos.....	21
3.3. Propriedades Mecânicas e Químicas	21
4. Análise dos Resultados.....	23
4.1. Composição Química.....	23
4.2. Morfologia	24
4.3. Cristalografia	26
4.4. Dureza	28
4.5. Adesão	29
4.6. Oxidação	30
4.7. Estabilidade Térmica	34
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	37
5.1. Conclusões	37
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	38
Referências bibliográficas	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Produção de dióxido de carbono equivalente [g CO ₂ eq] por energia gerada [kWh], para cada sistema/tecnologia de produção de energia (adaptado [1]).....	1
Figura 2.1 Percentagem de energia produzida mundialmente para diferentes métodos/tecnologias, (adaptado de [8]).....	6
Figura 2.2 Esquema de funcionamento dos reatores nucleares do tipo: a) PWR [14] e b) BWR [15].	7
Figura 3.1 Alvo de TiZr usado nas deposições.	19
Figura 4.1 Morfologia da secção transversal a) LAE00, c) LAE01, e) LAE02, g) LAE03 e da superfície b) LAE00, d) LAE01, f) LAE02, g) LAE03 dos diferentes revestimentos.....	25
Figura 4.2 Espectros de difração de raios-X a) de todas as amostras e b) detalhe das amostras LAE01, LAE02 e LAE03.....	27
Figura 4.3 Dureza e módulo de Young dos revestimentos.....	29
Figura 4.4 Marcas do ensaio de indentação de carga deslizante para avaliar a adesão dos revestimentos: a) LAE00, b) LAE01, c) LAE02 e d) LEA03.....	30
Figura 4.5 Resultados da termogravimetria dinâmica.	31
Figura 4.6 Ensaio de oxidação isotérmicos realizados a 400 °C durante 1 h.....	32
Figura 4.7 Aspeto da secção transversal dos revestimentos oxidados a 400 °C durante 1 h e perfis de composição química dos diferentes elementos obtido na secção transversal: a) LAE00, b) LAE01, c) LAE02 e d) LEA03.....	33
Figura 4.8 Espectros de difração de raios-x dos revestimentos antes e depois de tratamento térmico.....	34
Figura 4.9 Tamanho médio de grão.....	35
Figura 4.10 Dureza e módulo de Young dos revestimentos antes e depois do recozimento.	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais ligas de Zr utilizadas atualmente em reatores nucleares (adaptado de [10])......	8
Tabela 3.1 Parâmetros da deposição e espessuras obtidas para cada amostra, com as respectivas designações.....	21
Tabela 4.1 Composição química dos revestimentos e rácios mais significativos.	23

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

E – Módulo de Elasticidade

Fi – Frequência da pulsação

G_{mix} – Energia livre de Gibbs

H_{mix} - Entalpia da mistura

Ip – Pico de corrente

K – Fator de forma

Pp – Pico de potência

R - Constante dos gases ideais

S_{conf} - Entropia de configuração

S_{mix} - Entropia da mistura

T - Temperatura

Vp – Voltagem para o pico de corrente

τ – Tamanho de grão médio de materiais cristalinos

θ – Ângulo de difração de Bragg

λ – Comprimento de onda

Siglas

BWR – Reator de água em ebulição *Boiling Water Reactor*

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

CVD – Deposição química em fase de vapor - *Chemical Vapor Deposition*

DOMS – Fonte de HiPIMS com subdivisão dos picos do impulso - *Deep Oscillation Magnetron Sputtering*

DRX – Difração de raios-X - *X-Ray Diffraction*

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva - *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*

HC – Hexagonal Compacta

HiPIMS – Fonte de potência de altos impulsos - *High Power Impulse Magnetron Sputtering*

LAE – Ligas de Alta Entropia

PVD – Deposição física em fase de vapor - *Physical Vapor Deposition*

PWR – Reator de água pressurizada - *Pressurized Water Reactor*

SEM – Microscópio eletrônico de varredura - *Scanning Electron Microscope*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a produção de energia em reatores nucleares permite um dos melhores compromissos entre capacidade de produção energética e poluição gerada, como está representado na Figura 1.1. Devido a estas características, observou-se a sua proliferação na última metade do século XX, apresentando um impacto bastante significativo na redução de emissões de carbono.

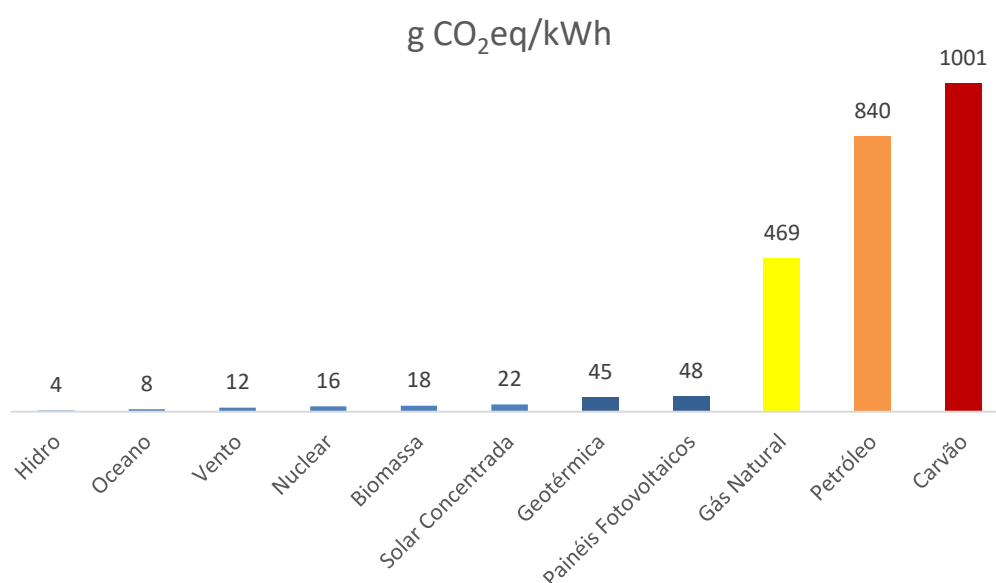


Figura 1.1 Produção de dióxido de carbono equivalente [g CO₂eq] por energia gerada [kWh], para cada sistema/tecnologia de produção de energia (adaptado [1]).

Um dos fatores-chave no desenvolvimento de um reator nuclear é a seleção adequada dos materiais utilizados no fabrico dos seus componentes. Desde logo, estes vão ser expostos a ambientes extremamente hostis, não só devido às elevadas temperaturas de funcionamento (principalmente na câmara onde ocorrem as reações nucleares), mas também devido à elevada suscetibilidade à corrosão e à oxidação, para além da óbvia exposição à radiação. Aliado a isto, o facto de estes equipamentos serem projetados para funcionar durante várias dezenas de anos, a título de exemplo, nos E.U.A. originalmente o tempo de funcionamento era de 40 anos, este prazo tem vindo a ser alargado para 60 anos pelo Departamento de Energia dos E.U.A. [2]. Períodos de funcionamento tão extensos levam a que, os componentes dos reatores tenham de ser muito bem dimensionados para evitar possíveis desastres como o de Chernobyl em 1986. A busca por materiais que

consigam combater estas problemáticas, sem o aumento exponencialmente do custo de produção originou uma exploração e desenvolvimento de novos materiais. De facto, o desenvolvimento de uma geração de reatores mais eficientes e mais seguros tem sido retida devido à falta de materiais que cumpram os requisitos necessários.

No início deste século, Yeh *et al.* [3], propôs um novo conceito a nível de materiais, denominado de “ligas de alta entropia”. Este conceito consiste na junção equiatômica ou maioritariamente equiatômica de 5, ou mais elementos, para criar uma liga cuja entropia de ligação fosse considerada elevada. Conciliado a uma série de outros efeitos, como a distorção da rede e o efeito *cocktail*, leva a que as suas propriedades sejam bastante superiores às das ligas convencionais e, conseqüentemente, muito mais vantajosas para aplicações de elevada exigência, como no caso dos reatores nucleares.

É cada vez mais frequente na indústria a utilização de materiais maciços, mais baratos e com propriedades mecânicas inferiores, revestidos com materiais que possam estender o seu rendimento e tempo de vida. Seguindo este conceito, nesta tese serão estudados e desenvolvidos novos revestimentos com potencial de serem aplicados na proteção de componentes usados em reatores nucleares para produção de energia nuclear.

1.1. Motivação e Objetivos

Como referido anteriormente, há a necessidade de desenvolver novos materiais/revestimentos para desenvolver a nova geração de reatores nucleares. As ligas de alta entropia têm, atualmente, grande aplicabilidade devido à sua combinação de propriedades únicas. Apesar da definição se referir a combinações de 5 ou mais elementos; é importante estudar a melhor composição possível para liga base, combinado apenas 4 elementos. Assim, neste trabalho será estudada uma liga quaternária onde se avalia a influencia da adição de Vanádio (V) ao sistema TiNbZr, para obter o melhor compromisso de propriedades. Este sistema de base foi selecionado uma vez que, de acordo com a literatura, é um sistema caracterizado pela boa resistência à corrosão e pelo bom desempenho tribológico [4], propriedades intrínsecas à aplicação pretendida. Este trabalho servirá de base para o desenvolvimento posterior de ligas de alta entropia. É também importante realçar que a liga será depositada com um novo processo de deposição

(HiPIMS – Fonte de potência de altos impulsos - *High Power Impulse Magnetron Sputtering*), assunto não explorado na literatura.

Tendo em consideração o que foi acima descrito, os principais objetivos da tese são:

- i. Depositar revestimentos do sistema TiNbZrV com teores crescentes de V usando a nova tecnologia de deposição HiPIMS;
- ii. Avaliar a composição química e estrutura dos revestimentos;
- iii. Avaliar a adesão dos revestimentos aos substratos;
- iv. Avaliar a influência da adição de V **no ponto de início à oxidação** e na resistência à oxidação dos revestimentos;
- v. Avaliar a influência da adição de V na dureza e módulo de Young dos revestimentos;
- vi. Avaliar o efeito de um tratamento térmico (recozimento) na estrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos.

1.2. Estrutura da Tese

Esta tese de mestrado está dividida em 5 capítulos. O primeiro capítulo, a introdução, apresenta a problemática que levou ao desenvolvimento deste trabalho, bem como a motivação, principais objetivos e a estrutura da tese. O segundo capítulo corresponde à revisão do estado da arte, onde são analisados todos os desenvolvimentos até à data dos vários temas de relevo para este trabalho, nomeadamente a evolução e o funcionamento dos reatores nucleares, as ligas de alta entropia e a aplicação de revestimentos. O terceiro capítulo diz respeito ao procedimento experimental, onde estão detalhados todos os procedimentos e caracterizações utilizados na deposição dos revestimentos. A apresentação e discussão dos resultados obtidos faz-se no capítulo 4, onde se tenta avaliar a influência do teor de V nas diferentes propriedades dos revestimentos. Por fim, no capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões deste trabalho bem como a sugestão de trabalhos futuros, que possam completar o estudo aqui apresentado.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Reatores Nucleares

Desde o final do século XIX, quando Edison patenteou a primeira lâmpada elétrica e a humanidade “viu” a eletricidade pela primeira vez, ficou claro que esta seria a base do desenvolvimento da indústria ao longo dos próximos séculos. Atualmente, é fácil observar a extrema dependência que a nossa sociedade tem pela eletricidade. Desde logo, tornou-se fulcral encontrar maneiras de gerar energia elétrica de uma forma mais eficiente e a custos mais baixos. Hoje, mais que nunca, acresce a necessidade de gerar energia mais limpa, sem emissão de poluentes, de modo a preservar o ambiente, algo que até ao final do século passado não era uma preocupação. Nos meados do século XX, com a descoberta do neutrão, surgiu a primeira patente para um reator nuclear e decorrido poucos anos, com a descoberta do urânio, foi possível começar a idealizar a produção de energia a grande escala por meio de reatores nucleares. Esta forma de gerar energia elétrica apresenta-se bastante eficiente e com uma produção de energia específica muito elevada, principalmente comparativamente ao carvão [5].

Os reatores de fissão funcionam através de reações nucleares em cadeia. Quando um núcleo atómico de elevadas dimensões, normalmente urânio-235 ou plutónio-239, entra em contacto com um núcleo de dimensão mais pequena, pode sofrer uma fissão. Desta reação, são liberados novos núcleos, de menores dimensões, que continuam a reagir com os núcleos de elevadas dimensões, mantendo assim as reações em cadeia. Durante este processo é libertada também **energia cinética** e radiação gama [6]. A elevada capacidade específica de produção de energia e as baixas emissões de dióxido de carbono, entre outros gases que causam efeito de estufa [7], levam a que os reatores nucleares representem atualmente cerca de 10% da produção global de energia. A Figura 2.1 mostra a percentagem de energia produzida mundialmente por diferentes métodos.

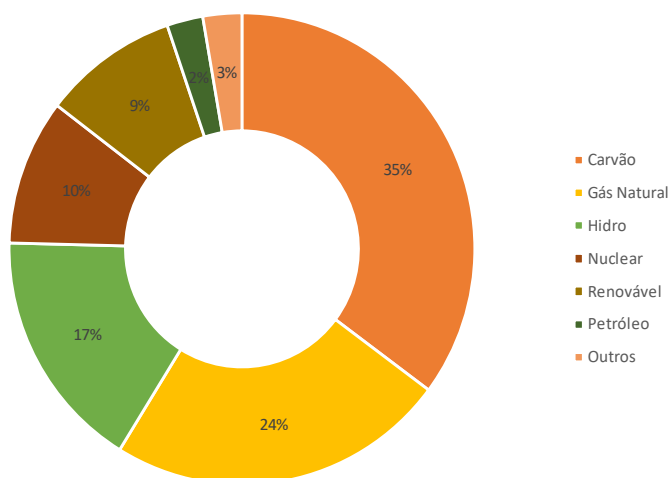


Figura 2.1 Percentagem de energia produzida mundialmente para diferentes métodos/tecnologias, (adaptado de [8]).

Os reatores de fissão estão divididos em 4 gerações [9]. A geração I foi meramente experimental e serviu o intuito de comprovar não só a elevada capacidade de produção de energia, mas também a segurança destes equipamentos. A geração II foi a primeira a ser comercializada, entre os anos 70 e 90, e representa a vasta maioria dos reatores que atualmente estão em utilização. Estes são capazes de produzir entre os 50 e os 75 MWm^{-3} de energia elétrica, o que corresponde a um valor quase duas ordens de grandeza superior aos obtidos por centrais de produção de energia a carvão [10].

Os reatores mais comuns da geração II são os reatores de água pressurizada (PWR - *Pressurized Water Reactor*), caracterizados por manter o fluido do sistema principal a pressões elevadas, de modo a não evaporar, e passar num permutador, com o intuito de evaporar o fluido do sistema secundário. Posteriormente, o fluido do sistema secundário passa numa turbina de um gerador elétrico [11], como está representado na Figura 2.2 a). Os reatores de água em ebulição (BWR - *Boiling Water Reactor*) são também bastante comuns, distinguindo-se dos PWR pelo facto de ser o fluido do sistema principal a evaporar. Posteriormente este fluido faz trocas de calor com um sistema de baixa pressão, apenas para o efeito de arrefecimento [12], como está representado na Figura 2.2 b). Isto leva a que, em teoria, os BWR tenham uma eficiência de ciclo de Carnot superior, no entanto, os PWR são mais seguros devido à menor probabilidade de contaminações; dado que, o fluido que passa na câmara onde acontecem as reações nucleares é distinto ao que vai ao gerador, evitando possíveis fugas. Uma vez que o vapor não é gerado diretamente na câmara, a intensidade da reação também acaba por ser mais facilmente controlável. Em

ambos os reatores as temperaturas de funcionamento são bastante semelhantes, a rondar os 325 °C e com pressões que podem chegar aos 15,5 MPa [13].

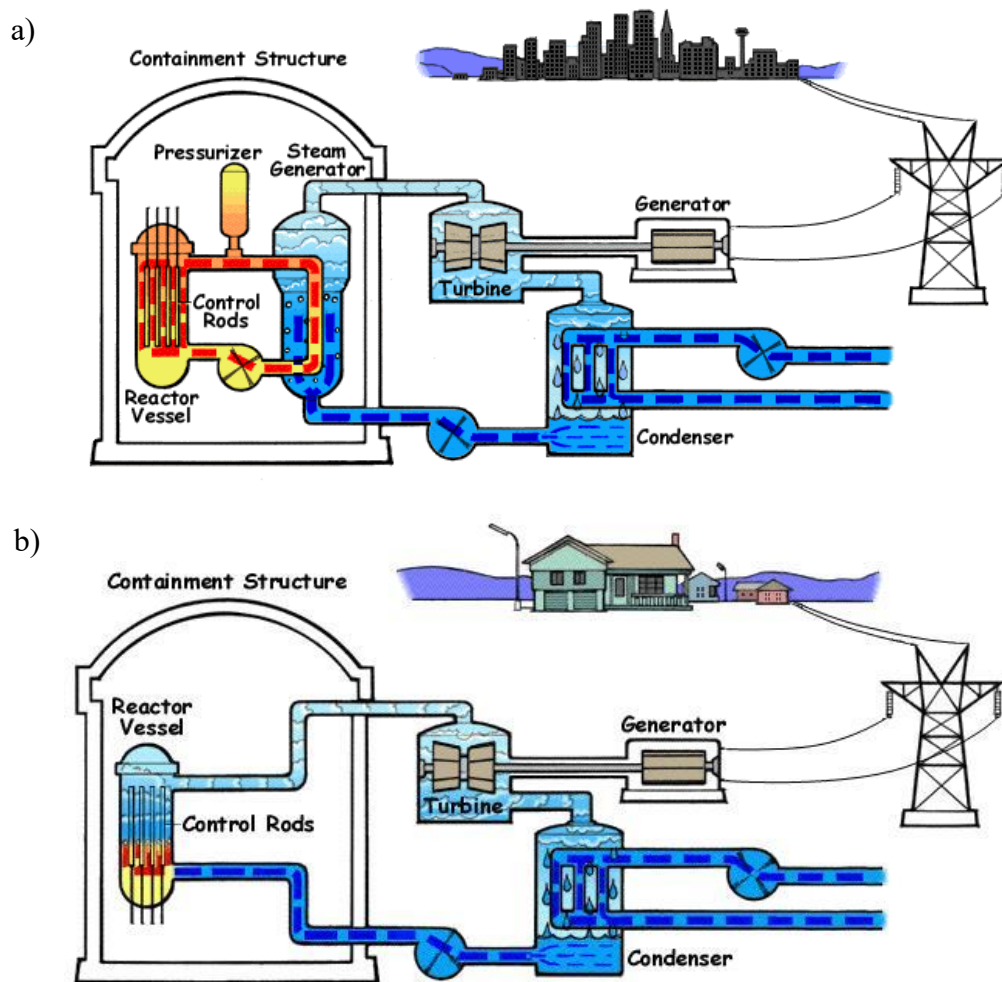


Figura 2.2 Esquema de funcionamento dos reatores nucleares do tipo: a) PWR [14] e b) BWR [15].

Os geradores da geração III e III+, são idênticos ao da II, sendo que as melhorias se focam, principalmente, ao nível de segurança e em maiores exigências de licenciamento.

Atualmente e com previsões de comercialização para o período de 2030 - 2050, está a ser desenvolvida a geração de reatores nucleares IV. Esta geração, ao contrário das últimas, foca-se numa reformulação do funcionamento dos reatores, tendo como principal objetivo aumentar as temperaturas de funcionamento, entre os 700 e os 1000 °C, de modo a aumentar o rendimento de uma forma abrupta [16]. Apesar de se estarem a incorporar alguns reatores térmicos, categoria onde estão incluídos os PWR e os BWR, com reações lentas ou de velocidade média, em que neutrões têm uma energia 0,025 eV; o maior investimento, ao nível do desenvolvimento, é sobre os reatores com reações rápidas.

Nestes, os neutrões podem atingir os 10 MeV, o que resulta nas tão desejadas temperaturas de funcionamento. No entanto, o arrefecimento com fluidos como água é bastante ineficiente, pelo que são sugeridas várias alternativas, nomeadamente, metais líquidos ou sais líquidos [17]. Para além disto, estes reatores também permitirão uma considerável redução do lixo tóxico produzido, já que a maior velocidade dos neutrões possibilita a desintegração não só de uma maior quantidade de isótopos mais pesados, como também na formação de isótopos mais leves (menos tóxicos).

De modo a suportar estas reações, as câmaras precisam de ser capazes de tolerar as elevadas temperaturas e a corrosão por elas geradas, assim como a constante colisão dos neutrões resultantes das reações [18]. Esta colisão pode ser meramente elástica, mas também pode levar à fissão dos núcleos dos materiais constituintes dos reatores, ou até mesmo à sua absorção. A propriedade que mede a probabilidade destes acontecimentos é denominada *Neutron Cross Section* e deve ser a menor possível [19]. Obviamente, é também necessária uma excelente resistência à radiação [20]. Tipicamente, são utilizadas ligas de zircónio como revestimento das paredes das câmaras de modo a conseguir as propriedades necessárias. Na Tabela 2.1 estão listadas algumas das ligas atualmente utilizadas.

Tabela 2.1 Principais ligas de Zr utilizadas atualmente em reatores nucleares (adaptado de [10]).

<i>Tipo de Reator</i>	<i>Composição da liga de ZR</i>	<i>Tratamento</i>
<i>BWR</i>	Zircaloy-2 (1.5% Sn–0.15% Fe–0.1% Cr–0.05% Ni)	Recristalização
<i>PWR</i>	Zircaloy-4 (1.5% Sn–0.2% Fe–0.1% Cr)	Trabalhada a Frio e Recozida
<i>PWR</i>	ZIRLO (1–2% Nb–1% Sn–0.1% Fe)	Temperada e Recozida
<i>PWR</i>	M5 (1% Nb)	Recristalização

Ostovari Moghaddam *et al.* [21] propõe a aplicação de ligas de alta entropia, como possível solução para os revestimentos de novos reatores nucleares, principalmente, devido às suas características intrínsecas e consequentes excelentes propriedades mecânicas e químicas para reatores nucleares da geração IV que possuem ambientes muito mais hostis **as** gerações antecedentes.

Um novo conceito, baseado na fusão nuclear, está também a começar a ser desenvolvido. Aqui, em vez da separação de núcleos de elevadas dimensões, o objetivo é a

junção de núcleos pequenos com o intuito de formar um núcleo de maiores dimensões, energeticamente mais estável, com a consequente libertação de energia. Dos vários tipos de reações exotérmicas possíveis, uma das mais fáceis de obter, por ser das que necessita de menores temperaturas de combustível para iniciar, é a fusão entre o deutério 2H e o trítio 3H , dois isótopos do hidrogénio. As fusões destes elementos libertam um total de 17,6 MeV, por reação. No entanto, apesar de ser das reações com menor energia de iniciação (temperatura de iniciação), esta continua a rondar os 2×10^8 °C, bastante superior aos reatores de fusão da geração IV. Daí surgirá um problema ainda maior, ao nível de materiais para as superfícies das câmaras de reação [22]. No entanto, o desenvolvimento de materiais para esta variante está fora do âmbito desta tese, devido às temperaturas extremas.

2.2. Ligas de Alta Entropia

As ligas de alta entropia (LAE), são todo um novo conceito de liga introduzido no início deste século e que veio revolucionar o mundo dos materiais. Estas ligas são formadas por 5 ou mais elementos com concentrações entre o 5 e 35 at.%, como descrito por Yeh *et al.* [3] e Cantor *et al.* [23]. O desenvolvimento destes materiais durante as últimas duas décadas tem apresentado resultados bastante promissores, relativamente a propriedades mecânicas.

Analisando a equação (2.1) da entropia de configuração para ligas equiatómicas, onde R corresponde à constante dos gases ideais e n ao número de elementos que constituem a liga,

$$\Delta S_{conf} = -R \ln\left(\frac{1}{n}\right) = R \ln(n) \quad (2.1)$$

pode concluir-se que os valores da entropia de configuração vão ser superiores a $1,6R$ para ligas com 5 ou mais elementos (LAE). As ligas convencionais costumam possuir valores inferiores a R e existe também, na literatura, uma classe de ligas de média entropia com valores entre $1,1R$ e $1,6R$ [24]. Esta é a característica que deu origem ao nome destas ligas e é a partir dela que podem ser analisadas algumas das vantagens que estas apresentam sobre as ligas convencionais.

Tendo agora em consideração a equação (2.2) de Gibbs para a energia livre, onde ΔH_{mix} representa a entalpia da mistura, T a temperatura e ΔS_{mix} a entropia da mistura, que

inclui todas as fontes de entropia, nomeadamente a de configuração, a de vibração, a eletrónica e a magnética.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.2)$$

É possível observar que um aumento da entropia da mistura origina uma diminuição da energia livre de Gibbs e, conseqüentemente um aumento da estabilidade das ligações [25].

Valores elevados de entropia de configuração estão diretamente relacionados com a criação de fases de soluções sólidas. Tipicamente, fases simples e, dependendo da temperatura e do tipo de elementos que as constituem, as ligas podem apresentar estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), cúbicas de face centrada (CFC) ou hexagonais compactas (HC). Estas fases costumam apresentar propriedades mecânicas superiores relativamente às fases intermetálicas. Segundo M. Braic *et al.* [26] é ainda possível a formação de fases com estrutura amorfa.

No entanto, Senkov *et al.* [27], relatam que, apesar da junção de um número cada vez maior de elementos causar um aumento da entropia do conjunto, este aumento é acompanhado também por um aumento da probabilidade da formação de ligações intermetálicas entre pares de elementos. Isto diminui a facilidade de criação de uma liga constituída por uma solução sólida, objetivo das LAE, e contraria a teoria proposta por Yeh *et al.* [3]. É assim importante realizar uma seleção cuidada dos elementos que constituem a liga, de modo a obter o melhor compromisso entre propriedades, conforme a aplicação pretendida, sem uma quantidade exagerada de elementos.

Existem 4 grandes fatores que explicam a superioridade das propriedades das LAE relativamente às convencionais e o conseqüente aumento exponencial no estudo de possíveis aplicações.

O primeiro, como já foi referido, é a elevada entropia das ligas, propriedade que lhes dá o nome, e que como previamente dito leva a formação de fases com soluções sólidas que apresentam propriedades mecânicas muito superiores.

O segundo fator, a distorção da rede, deve-se ao facto de não existir uma estrutura preferencial, mas sim uma constituída por vários átomos de raios diferentes que ocupam posições aleatórias na estrutura. Isto provoca uma alteração no aspeto físico da liga e conseqüentemente nas suas propriedades mecânicas [28].

A difusão lenta está relacionada com a elevada distorção da rede e consequente inibição à alteração da estrutura da liga, mesmo a altas temperaturas. Isto faz com que estas ligas tenham tipicamente uma excelente estabilidade térmica e consequentemente boas propriedades mecânicas a alta temperatura [29].

A última característica, que é importante referir, é o efeito *cocktail*. A possibilidade de seleção e junção de vários elementos, cada um com as suas vantagens e desvantagens, permite criar e afinar ligas com um bom desempenho ao longo de uma variedade de propriedades, dependendo da aplicação pretendida [30].

Mesmo sendo um conceito relativamente recente, comparativamente ao compasso temporal da ciência, já foram efetuados inúmeros estudos sobre diversas LAE, tendo em vista variadas aplicações bastante distintas. É importante referir que, estas ligas têm a vantagem de não só poderem ser utilizadas como material maciço, mas também como revestimento de alto desempenho para complementar as propriedades superficiais de materiais maciços com baixas propriedades.

Geambazu *et al.* [31] demonstraram que a deposição de CoCrFeNiMo_x , através de *Electrospark Deposition* (ESD), nas pás das turbinas utilizadas para a obtenção de energia geotérmica apresenta excelentes propriedades de resistência à corrosão, em serviço, mantendo a produção das turbinas economicamente viável. Já na deposição de $(\text{CrNbSiTiZr})\text{C}$ ficou comprovada a estabilidade térmica da liga a alta temperatura [32].

Para aplicações como moldes de fundição de vidro, a presença de carbonetos na deposição da liga TaNbSiZrCr , através de um caudal controlado de C_2H_2 durante a deposição mostrou-se bastante eficaz para a obtenção de propriedades antiaderentes ao vidro [33]. Gludovatz *et al.* [34] estudaram a aplicabilidade do sistema CrMnFeCoNi , em maciço, para fins criogénicos, onde as ligas convencionais costumam apresentar propriedades mecânicas debilitadas. As ligas apresentaram excelentes propriedades mecânicas à temperatura ambiente e uma melhoria das propriedades com a exposição a temperaturas criogénicas ($-150\text{ }^\circ\text{C}$).

Devido ao bom desempenho das ligas de alta entropia e à sua superioridade de propriedades relativamente a ligas convencionais, é de todo natural considerar as LAE para qualquer tipo de aplicações de alto desempenho, como as superfícies das câmaras dos reatores nucleares, entre outros componentes.

2.2.1. Ligas de Alta Entropia para Reatores Nucleares

Os reatores nucleares que funcionam através das reações de fissão nuclear, atingem temperaturas na ordem dos 325 °C, nos atuais reatores da geração II e III e aproximadamente 1000 °C nos da geração IV. Isto leva a que os seus componentes sejam expostos a ambientes muito hostis e, portanto, as resistências à corrosão e à oxidação tenham de ser asseguradas. Assim, garantir o bom desempenho mecânico a estas temperaturas deve ser crucial no processo de desenvolvimento.

O uso de LAE para aplicações nucleares, nomeadamente câmaras de reatores nucleares, é bastante promissora como já foi previamente referido, âmbito no qual também já foram realizados diversos estudos.

Kareer *et al.* [35] estudaram o impacto de substituir o elemento Nb da liga TiVNbTa, que está relativamente bem caracterizada, por elementos com menor suscetibilidade à ativação por neutrões, nomeadamente os elementos Zr e por Cr, formando as ligas TiVZrTa e TiVCrTa, isto em materiais maciços. Os resultados a nível de propriedades mecânicas foram bastante semelhantes à liga original, no entanto observou-se uma melhoria ao nível da resistência à radiação.

Şimşek *et al.* [36] analisaram o comportamento da liga FeCoNiMnCr em relação a vários fatores, focando-se no estudo da capacidade da liga de absorver raios gama para servir de barreira à transmissão de radiação. Este estudo apresentou resultados bastante positivos, superando o desempenho do B4C e da grafite, estes últimos, considerados materiais com um desempenho notoriamente eficaz como barreira.

King *et al.* [37] começaram por prever a estabilidade térmica e *neutron cross section* da liga NbTiVZr_x (x = 0,5;1;2) onde obtiveram melhorias para ambas as propriedades, em relação à liga base. Posteriormente, através de fundição por arco, foram analisadas experimentalmente a morfologia e dureza da liga antes e depois de um processo de homogeneização e um tratamento térmico a 700 °C para simular o seu desempenho num reator. Os resultados demonstraram que, apesar da dureza se manter relativamente constante, houve uma alteração da composição das fases de CCC para HC com precipitados de V₂Zr. Já que a liga de NbTiVZr apresenta boas propriedades em maciço será bastante interessante avaliar as suas propriedades quando depositada na forma de um revestimento.

2.3. Revestimentos Finos de LAE

A criação de ligas com melhores propriedades leva a que, muitas vezes, estas sejam constituídas de elementos mais raros e/ou mais difíceis de processar, o que acaba por as tornar exponencialmente mais caras de produzir. Exemplos disto são a utilização de ligas com prata devido as suas excelentes propriedades auto-lubrificantes [38] e ligas com ouro devido à sua excelente condutividade elétrica [39]. Quando num componente o mais importante é o comportamento da sua superfície, é possível utilizar materiais maciços de baixo custo que assegurem a robustez e que permitam dar-lhe forma; e aplicar revestimentos na superfície para melhorar o seu rendimento e assegurar que o componente realiza a função para onde foi projetado. Esta combinação de materiais permite reduzir custos de fabrico ao mesmo tempo que mantém ou melhora o tempo de vida dos componentes.

Conforme a aplicação, a dimensão dos revestimentos pode variar bastante, por exemplo, no caso da tinta dos automóveis esta pode chegar a um milímetro de espessura. No entanto, em aplicações mais precisas, onde a dimensão dos componentes é o mais importante e/ou onde se pretende usar o mínimo de revestimento possível de modo a manter uma precisão geométrica elevada ou os custos reduzidos (exemplos: ferramentas de corte e moldes para fundição de vidro) revestimentos bastante finos na ordem dos nanómetros podem ser suficientes.

Como já foi referido anteriormente, existem inúmeros artigos sobre variadíssimas aplicações de ligas de alta entropia na forma de revestimentos finos onde vários métodos de deposição são utilizados. As 3 classes principais são: a deposição a laser/plasma, a deposição por projecção térmica e a deposição por vapor [40].

A deposição a laser ou plasma apresenta como principais vantagens a capacidade de produção de um revestimento bastante fino, com uma estrutura uniforme e uma excelente união do revestimento ao substrato, como no caso do estudo do efeito da adição de Cu a ligas de NiTi [41].

Já os revestimentos obtidos com processos baseados em projecção térmica, podem apresentar propriedades bastante distintas dependendo do tipo de tecnologia utilizado e dos parâmetros da deposição [42]. Este método caracteriza-se pela capacidade de formação de revestimentos relativamente mais espessos e, conseqüentemente, acabam por não ser tão utilizados para a deposição de ligas de alta entropia. No entanto, W. Wang *et al.* [43],

utilizaram a projeção plasma para criar um revestimento de $(\text{CoCrFeNi})_{95}\text{Nb}_5$ e estudar as suas propriedades.

Finalmente, um dos métodos mais utilizados para a obtenção de LAE é a deposição por vapor, que pode ser feita através de processos químicos CVD (Deposição química em fase de vapor - *Chemical Vapor Deposition*) ou físicos PVD (Deposição física em fase de vapor - *Physycal Vapor Deposition*) [40]. Estas, para além de permitirem a obtenção de revestimentos finos e bastante uniformes, também permitem um controlo muito preciso de parâmetros de deposição, o que tem um impacto muito significativo nas propriedades dos revestimentos.

2.3.1. CVD

No processo de deposição química, o substrato é colocado dentro de uma câmara de deposição, onde posteriormente é introduzido um gás precursor. Este gás é então aquecido a altas temperaturas com o objetivo de o desintegrar e criar espécies, que reajam com a superfície do substrato. Conforme as partículas do gás se vão reagindo com a superfície do substrato o revestimento vai crescendo, até se obter a espessura pretendida. Para evitar a contaminação, através de possíveis reações que possam ocorrer com gases presentes na atmosfera, este processo é realizado em vácuo [44].

Este tipo de deposição permite formar revestimentos relativamente espessos e com uma boa conformidade e homogeneidade, não só em geometrias simples, mas também em geometrias complexas. No entanto, o tempo de deposição é consideravelmente superior e a capacidade de controlar os parâmetros de deposição é reduzida. Este também requer temperaturas do substrato elevadas, sem falar da possibilidade de libertação de gases tóxicos e explosivos durante o processo de reação.

Dobrzanski *et al.* [45] compararam a resistência à corrosão de várias ligas depositadas por CVD e PVD, obtendo resultados bastante idênticos para ambos os métodos, com revestimentos com uma boa adesão e sem grandes falhas.

2.3.2. PVD

O processo tradicional de deposição, denominado de **deposição catódica**, permite a deposição de revestimentos de diversos materiais sobre qualquer tipo de substrato. Neste processo o alvo, material a ser depositado, é ligado ao lado negativo de uma fonte de

tensão, de modo a ser um cátodo. Com o substrato ligado à câmara de deposição que está conectado ao lado positivo da fonte, é possível criar uma carga energética luminosa, denominada de plasma. É importante realçar que, para evitar contaminações aquando da formação do plasma, é necessário manter a atmosfera dentro da câmara de deposição bastante rarefeita. Para evitar o sobreaquecimento e fundição do material que constitui o substrato, este deve ser continuamente arrefecido.

Este processo apesar de permitir a obtenção de revestimentos finos e homogêneos, com elevada pureza, também apresenta velocidades de deposição bastantes baixas, pelo que cada vez é menos utilizado. Este processo foi melhorado e tem várias variações, como o uso de magnetos atrás do alvo (magnetron dc) e o desenvolvimento de novas fontes de potência de corrente contínua - dc, pulsada, rádio frequência, alta frequência de pulsos – HiPIMS. A maior desvantagem deste tipo de processo de deposição é incompatibilidade com geometrias complexas, principalmente com furos interiores.

2.3.2.1. Magnetron DC

Na pulverização com uso de magnetron, o alvo é colocado na frente do substrato e, em vez de se exercer uma diferença de potencial entre o ânodo e cátodo, é induzida uma tensão contínua no magnetron. ~~Devido às suas propriedades magnéticas, quando este é sujeito a corrente elétrica gera um campo magnético localizado no centro do alvo, sendo este responsável pelo movimento dos eletrões.~~ Estes, quando entram em contacto com o alvo podem levar a que um ião de gás saia disparado do alvo contra o substrato. ~~Isto, em conjunto com a possibilidade de controlar a intensidade do campo magnético e, consequentemente, a quantidade de plasma, torna a ionização do gás mais eficaz do que no método convencional.~~

Este método apresenta uma taxa de deposição mais elevada do que a deposição catódica tradicional, para além de permitir um controlo muito superior sobre os parâmetros da deposição, pelo que a sua utilização em estudos de LAE tem aumentado exponencialmente nos últimos 5 anos [46]. No entanto, este método apresenta a desvantagem de apenas uma parte do alvo ser utilizada durante a deposição, mais precisamente a que está exposta a um campo magnético.

Estudos de revestimentos de LAE depositados através deste método apresentaram boa dureza e resistência ao desgaste [47], assim como boa resistência à oxidação [48] e à corrosão [49].

2.3.2.2. HiPIMS

Existe a possibilidade de substituir o tipo de corrente aplicada aos alvos por uma pulsada de alta potência, o que pode trazer diversos benefícios à qualidade da deposição. O uso de uma potência mais elevada no magnetron tem a tendência a gerar revestimentos com estruturas mais compactas e com tamanhos de grão menores, o que por si leva a um aprimoramento das propriedades dos revestimentos [50], para além da melhor adesão ao substrato [51]. O facto de a corrente ser pulsada leva a uma possibilidade de arrefecimento do alvo quando esta está na parte nula, o que por sua vez leva a uma maior duração de vida do alvo e uma melhor qualidade na deposição. A elevada potência é também impulsionadora de uma melhor adesão dos revestimentos aos substratos.

Visto que, para a aplicação desejada, é pretendida uma liga com as melhores propriedades possíveis e que para isso é crucial uma estrutura e adesão formidável, este será o método de deposição utilizado neste trabalho; para além do facto de que Hajihoseini *et al.* [52] terem obtido resultados superiores para revestimentos à base de vanádio através deste método de deposição.

2.4. Propriedades da Liga Base

As ligas de TiZr são um material bastante estudado por um amplo número de artigos que comprovam as suas excelentes propriedades tribológicas e resistência a oxidação [53], [54]. Segundo Ji *et al.* [55], a adição de Nb apresenta um impacto bastante positivo na resistência à oxidação destas ligas principalmente a nível de *pitting*. Portanto, em teoria, a liga TiZrNb é uma boa base para uma LAE de alto desempenho para ambientes bastantes hostis.

As ligas de TiZrNb têm grande aplicabilidade, principalmente para aplicações biomédicas, nomeadamente para próteses com melhores propriedades tribológicas e resistência a oxidação, quando comparado com a liga de Ti₆Al₄V (muito comum neste tipo de aplicação). Hu *et al.* [56] sugerem o uso desta liga de um modo maciço substituindo por completo a liga de Ti₆Al₄V. Após vários processos de calandragem a frio e um posterior recozimento, foram atingidos valores de tenacidade à fratura e de módulo de elasticidade bastante semelhantes para a liga TiZrNb relativamente à liga Ti₆Al₄V. Já Mu *et al.* [4] sugerem a utilização da liga TiZrNb como um revestimento para aplicar sobre a liga de Ti₆Al₄V (material maciço) de modo a melhorar a sua resistência ao desgaste e à oxidação.

É ainda importante realçar que Forty *et al.* [57] comprovaram que as ligas de Zr devem ser consideradas para aplicações de fissão e principalmente quando se pretende uma longa longevidade, o que vem ao encontro das necessidades da aplicação deste trabalho.

2.5. Adição de Vanádio a Ligas de Alta Entropia

A adição de vanádio a ligas de alta entropia pode ser vantajosa por diversos motivos. Sendo este um metal refratário é expectável um impacto bastante positivo na estabilidade térmica, assim como na resistência ao desgaste a alta temperatura como é o caso da liga CrFeHfMnTiTaV [58]. Segundo Yin B. *et al.*[59], o vanádio distorce a rede cristalina da estrutura CCC, estrutura que é bastante dominante para ligas com titânio e zircónio. Já na forma de maciço, M. Wang *et al.* [60] mostraram que a presença de V em solução sólida favorece um refinamento do tamanho de grão. Assim o efeito da adição de vanádio deve ser estudado para outros sistemas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Deposição

A deposição dos revestimentos de TiZrNbV, com concentrações de vanádio crescentes (0; 10,2; 20,7 e 27,9 at.%), foi realizada numa câmara *Hartec* com uma fonte de alimentação HiPIMS (*HiPIMS Cyprium™ III Plasma Generator, Zpulser Inc.*) a trabalhar no modo DOMS (Fonte de HiPIMS com subdivisão dos picos do impulso - *Deep Oscillation Magnetron Sputtering*).

Um alvo de TiZr de elevada pureza (99,9%), com uma composição de 47 at.% de Ti e 53 at.% de Zr e com dimensões 150 x 150 x 8 mm, foi utilizado para a deposição dos revestimentos, tal como mostrado na Figura 3.1. Este alvo possui 20 orifícios com 10 mm de diâmetro uniformemente distribuídos pela zona de erosão do alvo, este design permite a introdução de pastilhas de diferentes elementos, neste caso Nb e V, de modo a alterar a composição química dos revestimentos. 5 dos orifícios foram preenchidos com pastilhas de Nb (99,9%) em todas as deposições e os restantes foram preenchidos de uma forma incremental com pastilhas de vanádio (0, 5, 10 e 15), de modo a produzir revestimentos com teores crescentes de V.



Figura 3.1 Alvo de TiZr usado nas deposições.

Os revestimentos foram depositados sobre diversos tipos de substratos de modo a avaliar diferentes propriedades:

- i. Amostras de silício (111) para a análise da composição química, da morfologia da secção transversal e superfície, da estrutura dos revestimentos,

propriedades mecânicas, nomeadamente a dureza e o módulo de Young e a estabilidade térmica;

- ii. Alumina (Al_2O_3) para ensaios de oxidação;
- iii. Discos (\varnothing 20 mm) de carboneto de tungsténio (WC + Co – 6 wt.%) para testes de adesão.

Previamente à deposição, todos os substratos foram sujeitos a uma limpeza ultrassónica num banho de acetona e álcool durante 15 minutos, individualmente, e posteriormente foram montados numa estrutura rotatória, que rodava sobre o eixo central da câmara com uma velocidade de 23 rpm. Anteriormente à deposição, também a câmara foi despressurizada para uma pressão 1×10^{-4} Pa.

O alvo de TiZr foi limpo utilizando Ar, com uma pressão de descarga de 0,5 Pa, durante 10 minutos e através da aplicação de uma potência média (Pa) de 1200 W, diferença potencial de 350 V, e uma duração da pulsação (D) de 150 μs . Este passo foi realizado com o *shuter* em frente ao alvo para prevenir a contaminação do substrato. Em seguida, o substrato foi bombardeado iões de árgon, ligando um o alvo a uma fonte de corrente contínua e aplicando uma fonte pulsada ao substrato com uma diferença de potencial de 350 V durante 50 minutos.

Os seguintes parâmetros foram mantidos constantes durante a realização das diversas deposições: potência média de 1200 W no alvo; diferença de potencial de 350 V garantida nos condensadores; constante temporal (ton) de 6 μs ; período de oscilação (T) de 70 μs e pulso com uma duração de 1500 μs . De modo que os parâmetros fossem, efetivamente, constantes a frequência de pulsação (Fi) foi ajustada automaticamente pelo *software* da fonte de alimentação DOMS. Para todas as deposições, o tempo de deposição foi ajustado de maneira que a espessura dos revestimentos atingisse valores perto dos 2 μm . Na Tabela 3.1 é possível encontrar as denominações atribuídas a cada uma das amostras, LAE0x, com x a variar de 0 a 3, com o aumento do número de pastilhas de V; bem como um resumo dos parâmetros da deposição e as espessuras obtidas para cada revestimento. Os valores de espessura foram obtidos através das imagens da morfologia e secção transversal mostradas na Figura 4.1.

Tabela 3.1 Parâmetros da deposição e espessuras obtidas para cada amostra, com as respectivas designações.

Designação	Nº de pastilhas de Nb	Nº de pastilhas de V	Tempo de deposição [min]	Parâmetros do HiPIMS				Espessura [μm]
				Vp [V]	Ip [A]	Pp [kW]	Fi [Hz]	
LEA00	5	0	65	1210	96	116	156	2,0
LAE01	5	5	60	1220	82	100	157	2,1
LAE02	5	10	55	1236	64	79	156	2,2
LAE03	5	15	50	1237	49	61	156	2,2

3.2. Análise e Caracterização dos Revestimentos

A morfologia dos revestimentos foi avaliada no microscópio de varrimento eletrónico – SEM (*Scanning Electron Microscope*). A composição química foi avaliada no mesmo equipamento com recurso à técnica de espectroscopia dispersiva de comprimento de EDS – espectroscopia dispersiva de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

A estrutura cristalina dos revestimentos foi avaliada através de Difração de raios-X – DRX utilizando a radiação $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), no modo de incidência convencional.

3.3. Propriedades Mecânicas e Químicas

Para avaliar a dureza e o Módulo de Young os revestimentos foram sujeitos a teste de nano-indentação. Para a realização destes foi utilizado um indentador de Berkovich, piramidal de diamante. De modo a evitar que o substrato tivesse impacto nos resultados do teste, a profundidade da indentação foi mantida a menos de 10% da espessura do revestimento.

A adesão dos revestimentos aos substratos foi avaliada num equipamento de indentação de carga deslizante (*Scratch*). Foram utilizados os seguintes parâmetros durante os ensaios: carga linearmente crescente de 2 a 100 N; com uma velocidade de avanço de 10 mm/min e um incremento de carga de 100 N/min. Neste ensaio foi empregue um indentador esférico Rockwell C com um raio de 0,2 mm. Posteriormente, os resultados foram avaliados através de um microscópio eletrónico com uma ampliação de 200x.

A resistência à oxidação dos revestimentos foi avaliada de dois modos distintos: uso de ensaios dinâmicos e ensaios isotérmicos. Para ambos, foi utilizado um equipamento de termogravimetria, mantendo uma atmosfera de oxigênio com pureza de 99,9% e o ganho de massa devido à oxidação foi medido continuamente através de uma microbalança, com uma precisão de 0,01 mg, em intervalos de tempo de 2 s.

Os testes de oxidação dinâmicos foram realizados com o intuito de determinar a temperatura para a qual os revestimentos iniciam o processo de oxidação. Os revestimentos foram assim aquecidos desde a temperatura ambiente até aos 1200 °C, a uma taxa de 20 °C/min, e o ganho de massa registado.

Os ensaios de oxidação isotérmica foram realizados submetendo as amostras revestidas a uma temperatura isotérmica de 400 °C durante 1 h. Esta temperatura foi seleccionada através da análise dos ensaios isotérmicos. A taxa de aquecimento usada para atingir a temperatura isotérmica foi de 20 °C/min. No final a morfologia de secção transversal foi reavaliada.

Para analisar a estabilidade térmica dos revestimentos, estes sofreram um tratamento de recozimento a uma temperatura de 400 °C durante 2 h, com uma atmosfera protetora de argon hidrogenado (Ar + H₂ - 5 vol.%) a 0,1 Pa. Posteriormente, a estrutura, dureza e módulo de Young foram reavaliados e comparados com as propriedades das amostras no estado depositado.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Composição Química

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados de composição química obtidos por EDS. Tal como esperado a adição progressiva de cilindros de V ao alvo permitiu produzir revestimentos com teores crescentes do mesmo. Na Tabela 4.1 também é possível observar que os rácios de Zr/Ti, Nb/Ti e Nb/ZR se mantêm constantes e, portanto, a adição de vanádio não faz alterar a relação entre esses elementos. É então possível afirmar que as variações das propriedades dos revestimentos estão apenas relacionadas com a variação da quantidade de vanádio e não com alterações na proporção entre os restantes elementos.

Tabela 4.1 Composição química dos revestimentos e rácios mais significativos.

Amostra	O [at.%]	Ti [at.%]	V [at.%]	Zr [at.%]	Nb [at.%]	Zr/Ti [-]	Nb/Ti [-]	Nb/ZR [-]
LAE00	8,7	45,3		34,6	11,4	0,8	0,25	0,33
LAE01	11,2	38,0	10,2	30,1	10,4	0,8	0,27	0,35
LAE02	11,8	33,3	20,7	25,4	8,8	0,8	0,26	0,34
LAE03	12,2	29,7	27,9	22,1	8,1	0,7	0,27	0,37

Pode-se ainda observar a presença de uma grande quantidade de O nos diferentes revestimentos. As possíveis razões para a sua incorporação são: presença deste como impureza no alvo e pastilhas usados na deposição; oxigénio adsorvido nas paredes da câmara que se liberta durante deposição e reage com o revestimento; alta reatividade dos elementos metálicos com o oxigénio e exposição das amostras à atmosfera ambiente, no final da deposição, que pode levar à oxidação muito superficial do revestimento produzido [61].

O teor de oxigénio nos revestimentos, para além de ser elevado, também apresenta uma tendência crescente com o aumento do número de pastilhas de vanádio. Isto pode dever-se ao facto de as pastilhas apesar serem referenciadas como 99.9% de pureza, terem O em excesso. Também o facto de existir sobreposição entre as linhas de emissão Raio-X do Vanádio $L\alpha$ (0,5101 keV) e do Oxigénio $K\alpha$ (0,525 keV) [62] pode justificar esta tendência. De fato havendo esta sobreposição e não tendo a técnica de EDS resolução para resolver os picos de energia, pode ser essa a causa.

4.2. Morfologia

Na Figura 4.1 é possível avaliar a evolução da morfologia transversal e a superfície das amostras com a adição de vanádio. É possível verificar que o grau de compactidade da secção transversal dos revestimentos vai aumentando com o aumento do teor de vanádio. Na Figura 4.1 a) é possível observar que a morfologia da secção transversal da amostra LEA00 é colunar. Já na Figura 4.1 c), a amostra LAE01 apresenta uma morfologia idêntica, no entanto mais compacta. Na amostra LEA02 já é possível observar uma secção transversal bastante mais compacta com apenas alguns vestígios de atributos colunares, como representado na Figura 4.1 e). Finalmente, na amostra LEA03 o revestimento está compactado na totalidade, como representado na Figura 4.1 g). Pode-se, portanto, concluir que a adição de vanádio tem um efeito bastante positivo em aumentar o nível de compactidade das amostras, o que poderá ser importante para melhorar propriedades como dureza e resistência à corrosão. Deve-se realçar aqui, que a evolução da estrutura tem um efeito contrário ao esperado com o aumento da potência de pico (P_p – ver Tabela 3.1) observada durante deposição. De facto, de acordo com a literatura, a diminuição progressiva do valor de P_p leva à produção de estruturas menos compactas e, portanto, abertas, devido à diminuição da fração de ionização dos elementos metálicos e aumento da sua energia [63]. Na presente tese a diminuição do P_p leva a morfologias mais compactas. Tal como será visto posteriormente este aumento de compactidade está relacionada com o aumento da amorfização dos revestimentos devido à introdução de V e não com os valores de P_p . De facto, é sabido na literatura que revestimentos amorfos têm normalmente uma estrutura compacta [64].

Em relação à morfologia da superfície, inicialmente, a amostra LEA00, apresentada na Figura 4.1 b), possui uma morfologia bastante irregular. Na Figura 4.1 d), a morfologia da amostra LAE01 aparece consideravelmente mais compacta e menos irregular. Já nas amostras LAE02 e LAE03, apresentadas nas Figura 4.1 f) e h), respetivamente, apresentam uma morfologia bastante compactas e regulares, embora o revestimento LAE03 apresente uma maior irregularidade que o revestimento LAE02.

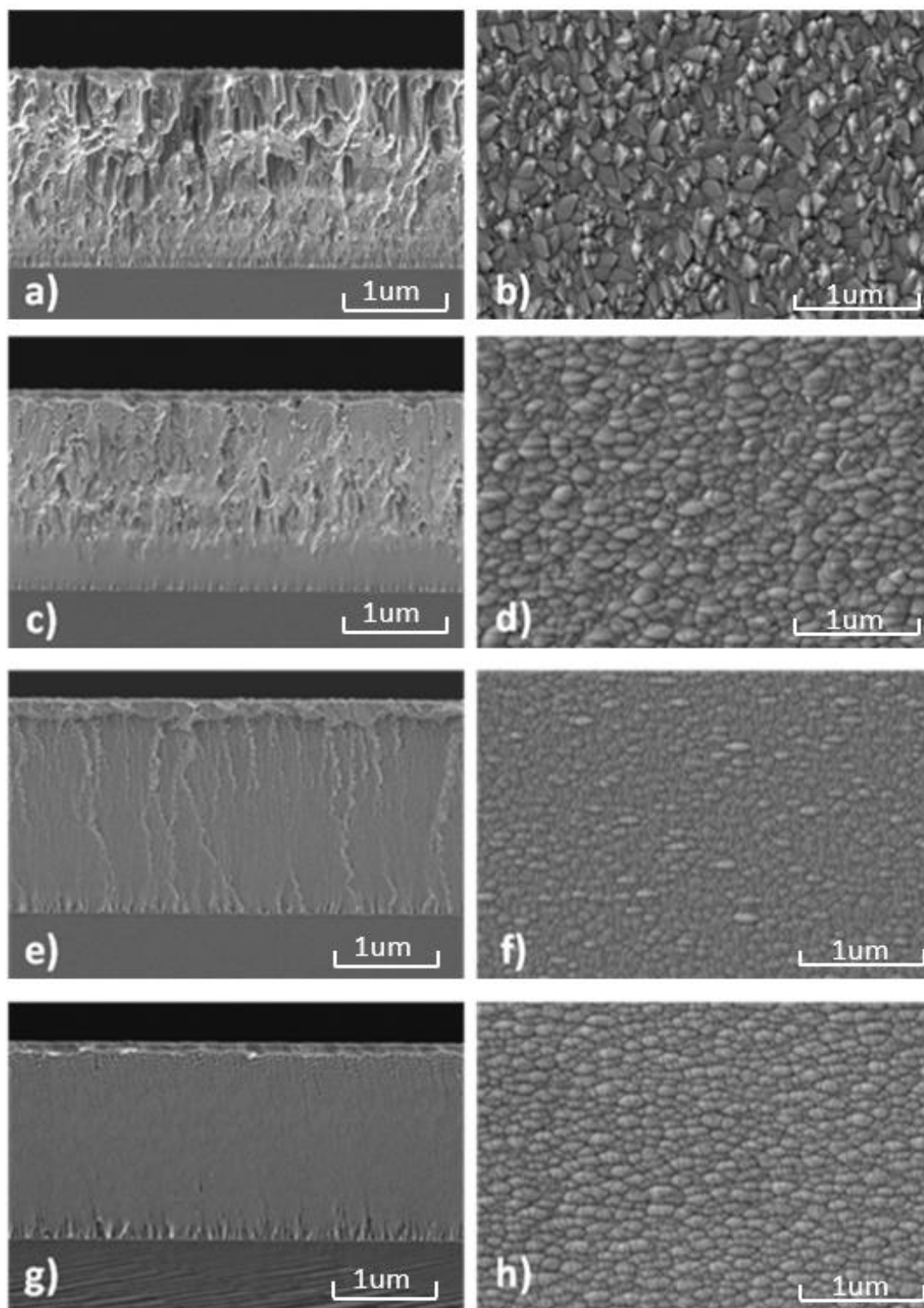


Figura 4.1 Morfologia da secção transversal a) LAE00, c) LAE01, e) LAE02, g) LAE03 e da superfície b) LAE00, d) LAE01, f) LAE02, g) LAE03 dos diferentes revestimentos

4.3. Cristalografia

Os espectros de difração de raio-X das diferentes amostras estão apresentados na Figura 4.2. As amostras LAE00 e LAE01, apresentam apenas um pico de difração posicionado aos $42,9^\circ$ e $43,2^\circ$, respetivamente. Em ambas as amostras este pico está localizado entre o pico de referência da fase de Zr (aos $41,8^\circ$) e Ti (aos 45°), sugerindo a formação de uma solução sólida substitucional entres estes dois elementos e o Nb que, como está presente em menor quantidade terá menos influência na estrutura do que os outros elementos. As estruturas destes revestimentos correspondem assim a uma estrutura cubica de corpo centrado (CCC), onde os diferentes elementos ocupam posições aleatórias na estrutura [65]. Por outro lado, o facto da intensidade do pico de difração ser tão elevada para o revestimento LAE00 sugere que este revestimento tenha uma orientação preferencial (110), com estes planos paralelos à superfície da amostra. Veja-se que a intensidade do pico de difração da amostra LAE00 é 5 vezes superior à do pico de difração da amostra LAE01, o que significa uma perda de cristalinidade com a introdução de V no revestimento. Além disso, a introdução de vanádio ao revestimento LAE00, desloca o pico de difração para ângulos de difração superiores, o que sugere que o parâmetro de malha diminui [66]. Note-se que o raio atómico do vanádio é 135 pm e os raios atómicos do Zircónio e do Nióbio são, respetivamente, 155 pm e 145 pm [67], e, portanto, a substituição de alguns átomos de Zr e Nb por V levam ao deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores devido ao menor raio atómico do V. As tensões residuais podem também ter um impacto bastante significativo na posição do pico de difração, no entanto, esta propriedade não foi avaliada nesta tese.

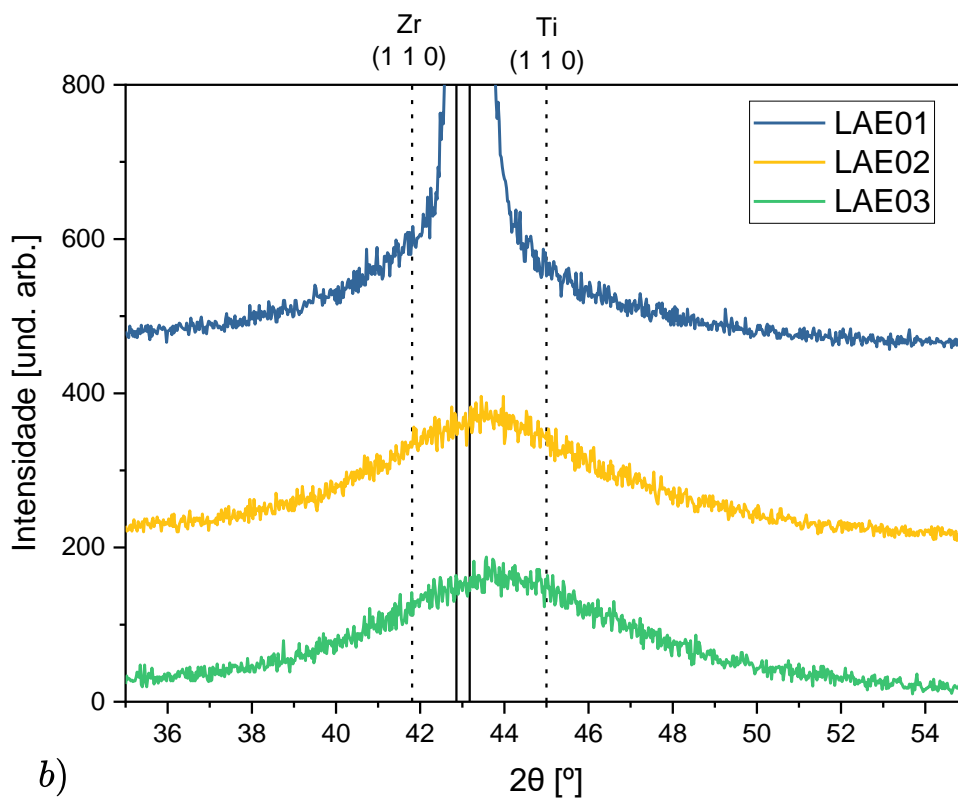
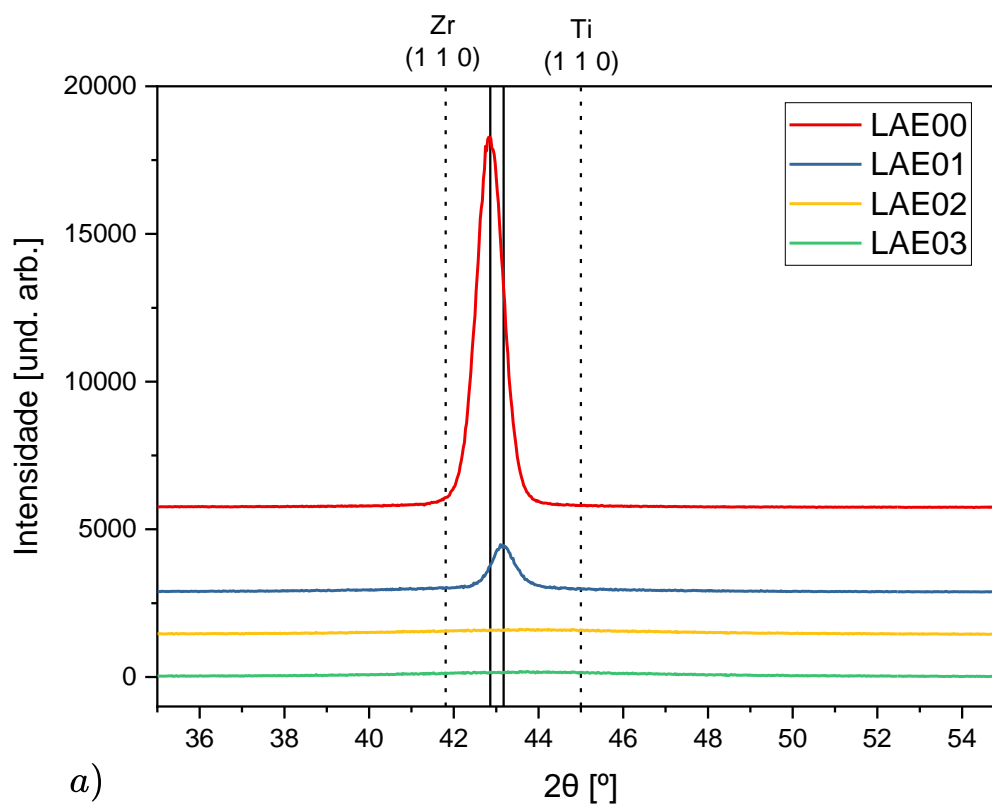


Figura 4.2 Espectros de difração de raios-X a) de todas as amostras e b) detalhe das amostras LAE01, LAE02 e LAE03.

O aumento posterior do teor de V nos revestimentos leva à produção de revestimentos amorfos, tal como indicam os picos largos e de baixa intensidade na Fig. 4.2. Tal como referido anteriormente a produção de revestimentos cada vez mais amorfos com a adição de vanádio pode ser a causa do seu aumento da compacidade. De facto, os valores de Pp são desfavoráveis ao efeito do aumento da compacidade dos revestimentos.

4.4. Dureza

Os valores da dureza e módulo de Young de todas as amostras estão apresentados na Figura 4.3. É possível observar um aumento da dureza, mas uma diminuição do módulo de Young da amostra LAE00 para a LAE01, onde são atingidos valores de 10,45 Gpa e 140,01 Gpa, para a dureza e módulo de Young, respetivamente. Isto sugere que a primeira adição de V tem um efeito bastante positivo no aumento destas propriedades. Este aumento de propriedades, estão relacionadas com a introdução de V em solução sólida, tal como sugerido pelos resultados de difração de raios-X apresentados anteriormente. O efeito da introdução de V em solução sólida parece prevalecer sobre a perda de cristalinidade observada com a adição de vanádio na amostra LAE01. Quando se refere a amostra LAE02 há uma diminuição abrupta das propriedades (9,79 Gpa e 130,86 Gpa, para a dureza e módulos de Young respetivamente). Isto deve-se à amorfização do revestimento, tal como sugere o espetro de difração de raios-X na Figura 4.2 b). Finalmente, na amostra LAE03 podemos observar uma pequena melhoria a nível de ambas as propriedades, quando comparado com a amostra LAE02, mesmo mantendo a estrutura amorfa. Uma justificação plausível para esta melhoria poderá estar relacionada com o aumento do nível de tensões residuais de compressão, propriedade não avaliada nesta tese. De facto, tensões de compressão estão diretamente relacionadas com um aumento da dureza e módulo de Young dos materiais e conseqüentemente de revestimentos [68].

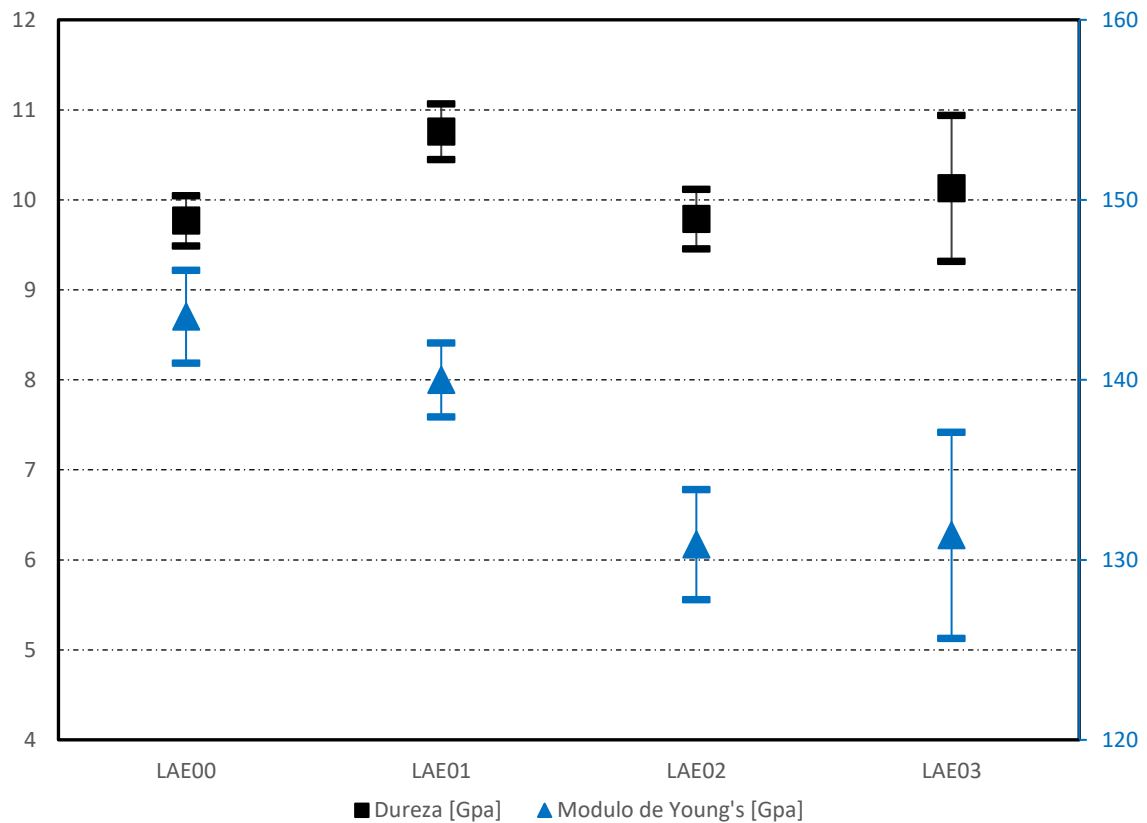


Figura 4.3 Dureza e módulo de Young dos revestimentos.

4.5. Adesão

Na Figura 4.4 estão representadas as marcas geradas pelo ensaio de indentação de carga deslizante para avaliar a adesão dos revestimentos ao substrato. Por observação da Figura 4.4 a) é evidente que a adesão desta amostra (LAE00), que não possui vanádio, é inferior às restantes. A primeira falha coesiva acontece aos 0,15 mm o que corresponde a uma carga crítica ($Lc1$) de 3,35 N, já a primeira falha adesiva aparece aos 4,50 mm e corresponde a uma carga crítica ($Lc2$) de 42,5 N. Não existe, no entanto, falha total do revestimento ($Lc3$). São também visíveis bastantes efeitos de *spalling* (lascamento) ao longo da amostra, indicadores de fraca adesão.

Na amostra LAE01, Figura 4.4 b), é apenas visível uma primeira falha coesiva aos 2,19 mm o que corresponde a uma força crítica ($Lc1$) de 21,7 N. Na amostra LAE02 não existem falhas visíveis, assim como na LAE 03, representadas nas Figura 4.4 c) e d). É evidente que a adição crescente de vanádio na liga melhora a adesão dos revestimentos ao substrato.

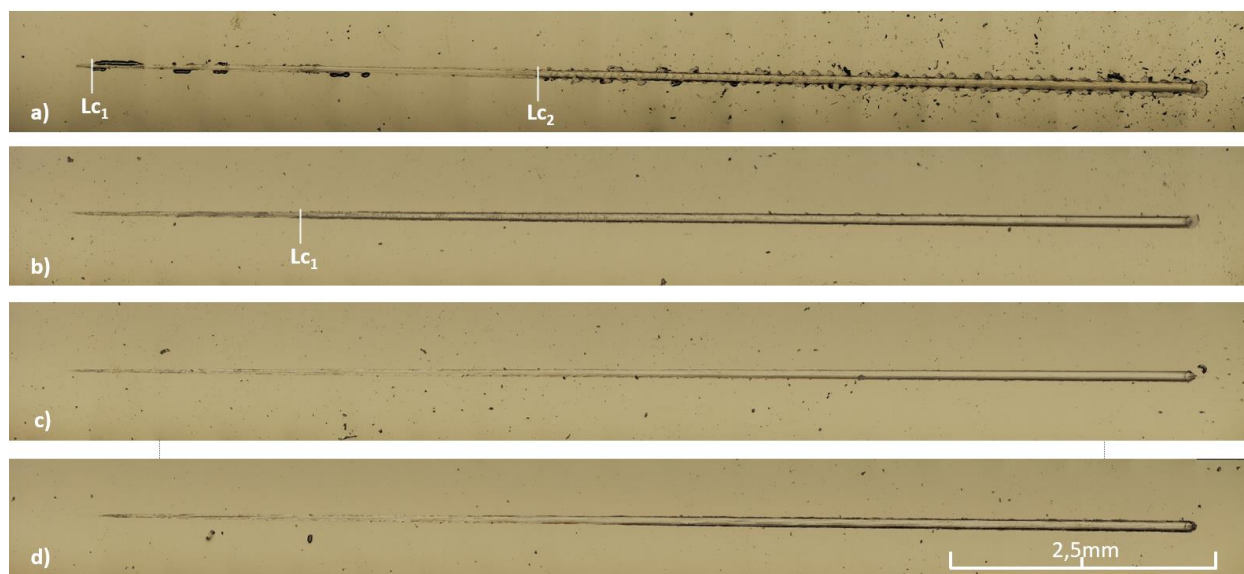


Figura 4.4 Marcas do ensaio de indentação de carga deslizante para avaliar a adesão dos revestimentos: a) LAE00, b) LAE01, c) LAE02 e d) LEA03.

4.6. Oxidação

Na Figura 4.5 estão representados os resultados dos testes de oxidação dinâmicos realizados aos revestimentos. A amostra de referência LAE00 inicia a sua oxidação a uma temperatura de cerca de 380 °C, ligeiramente superior à temperatura a que o resto das amostras iniciam a sua oxidação. Isto indica, que a adição de vanádio diminuí a temperatura para a qual a oxidação das amostras inicia. Além disso, verifica-se que as curvas de oxidação das amostras com V estão desviadas para temperaturas inferiores da amostra de referência LEA00, indicando que as amostras com V são menos resistentes à oxidação que a amostra de referência. No entanto, para as amostras ricas em V o aumento progressivo deste elemento não desvia as curvas para temperaturas superiores ou inferiores, indicando que a resistência à oxidação poderá ser semelhante. Para despistar esta afirmação mais abaixo serão apresentados os resultados de oxidação isotérmica. Em todos os gráficos de oxidação dinâmica é visível um patamar horizontal. Este patamar indica que os revestimentos oxidaram totalmente. Deve-se ainda realçar, que o ganho de massa total é diferente para todos os revestimentos. Quanto maior a concentração de V no revestimento maior o ganho de massa adquirido pelo mesmo. Este comportamento deve-se ao efeito combinado do: i) aumento da espessura dos revestimentos (Tabela 3.1) com aumento de V (mais material a oxidar o que implica mais ganho de massa) e ii) ganho de

massa devido à formação de óxido de vanádio - V_2O_5 (o rácio entre V e O na fase V_2O_5 é maior que o rácio dos outros óxidos formados TiO_2 e SiO_2 , levando a um maior ganho de massa quanto maior for a concentração de vanádio). Note-se que, os revestimentos LAE02 e LAE03 têm a mesma espessura e, portanto, o maior ganho de massa do último revestimento pode apenas ser explicado pela formação de maior quantidade de óxido de vanádio.

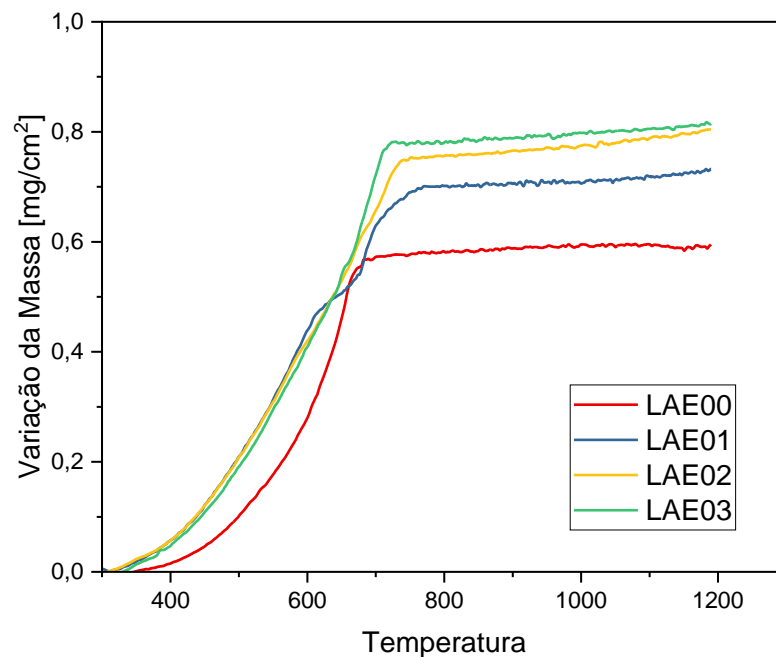


Figura 4.5 Resultados da termogravimetria dinâmica.

Na Figura 4.6 estão representados os resultados dos testes de oxidação isotérmica realizados aos revestimentos. Tal como esperado e de acordo com as curvas de oxidação dinâmica o revestimento de referência LAE00 apresenta a melhor resistência à oxidação, apresentando um ganho de massa de 0,112 mg/cm². A introdução de vanádio no revestimento leva a um aumento de ganho de massa. Este aumenta progressivamente com o aumento da concentração de V até aos 20,73 at.% e depois diminui ligeiramente para o revestimento LAE03. Portanto, apesar de nos ensaios dinâmicos as curvas dos revestimentos ricos em V serem muito parecidas e sugerirem que têm resistência à oxidação semelhantes, as curvas isotérmicas clarificam que há um aumento do ganho de massa devido à oxidação com o aumento da concentração de V, com exceção do revestimento LAE03. Esta diminuição da resistência à oxidação dos revestimentos com adição de V já foi estudada para outros sistemas de revestimentos, e de acordo com a

literatura, resulta da rápida difusão do vanádio para a superfície, que deixa para trás uma camada porosa não permitindo a formação de camadas protetoras contínuas [69]. O menor ganho de massa do revestimento LAE03, que possui a maior concentração de V, poderá talvez ser explicado pela sua maior compacidade. De facto, apesar de uma maior concentração de vanádio possibilitar uma maior difusão deste elemento para a superfície, o grau de compacidade do revestimento pode retardar esta difusão e poderá explicar este comportamento.

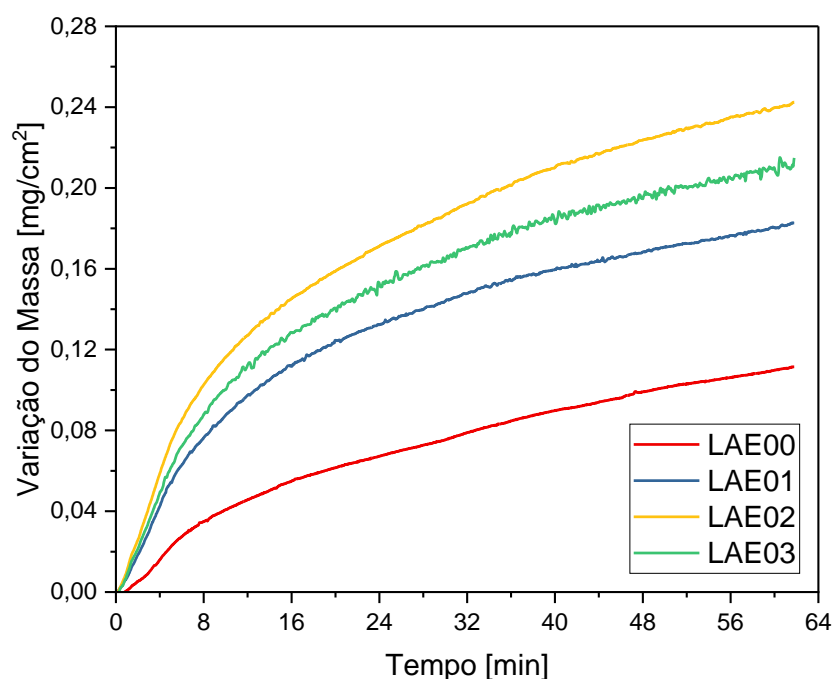


Figura 4.6 Ensaios de oxidação isotérmicos realizados a 400 °C durante 1 h.

Na Figura 4.7 mostra-se a secção transversal dos revestimentos após oxidação e as respetivas linhas de distribuição elementares dos elementos químicos principais dos revestimentos. Tal como é possível observar na Figura 4.7 a), a amostra de referência LAE00 apresenta uma zona oxidada de dimensão muito pequena (ver a intensidade do sinal de oxigénio) o que corrobora com o seu baixo ganho de massa devido à oxidação mostrada na Figura 4.6. A adição de V leva à formação de uma camada de óxido mais espessa, tal como se observam nas Figura 4.7 b) e d). Não é claro nos perfis de composição química obtidos na secção transversal dos revestimentos oxidados as diferenças de composição química que existem entre os diferentes elementos formados. No entanto, de acordo com a literatura, em revestimentos ricos em vanádio o V difunde até à superfície da camada oxidada, deixando para trás uma estrutura porosa pobre em V [69]. A morfologia

porosa não é visível nas imagens de secção transversal devido à baixa resolução do equipamento SEM.

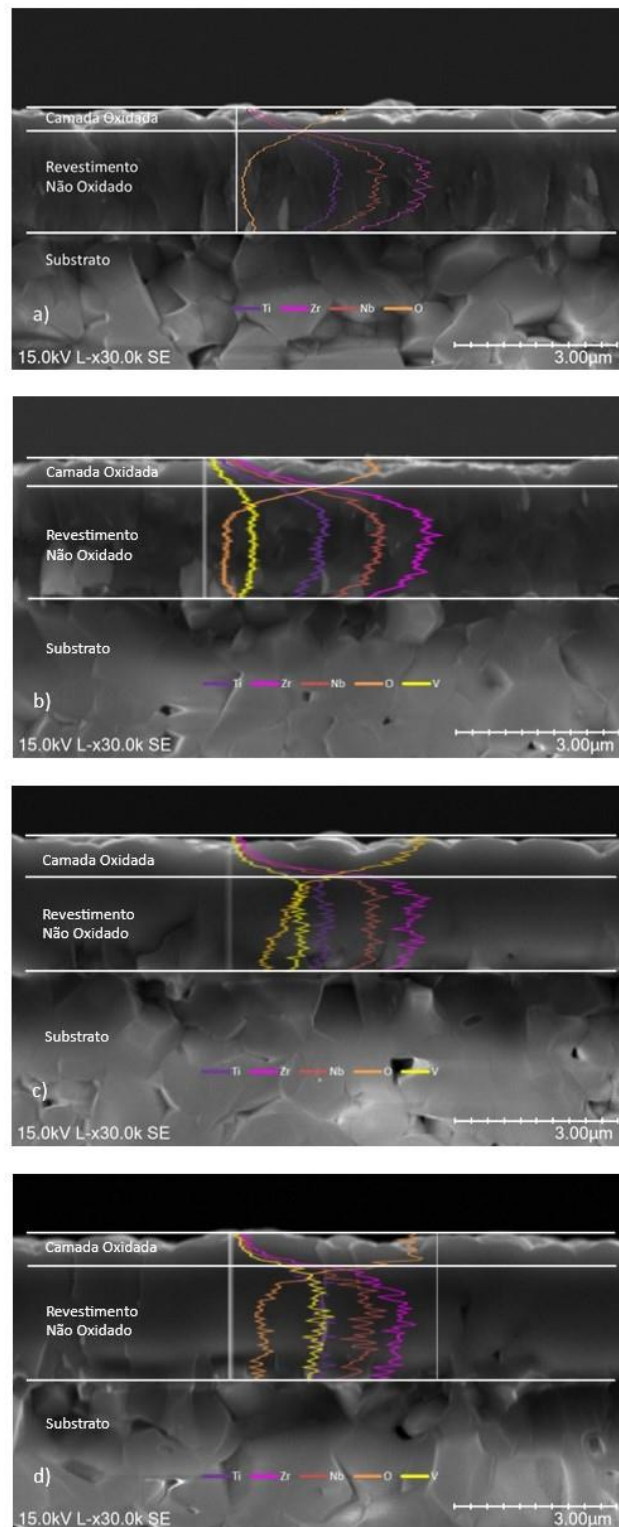


Figura 4.7 Aspeto da secção transversal dos revestimentos oxidados a 400 °C durante 1 h e perfis de composição química dos diferentes elementos obtido na secção transversal: a) LAE00, b) LAE01, c) LAE02 e d) LEA03.

4.7. Estabilidade Térmica

Na Figura 4.8 estão representados os espectros de difração de raios-X de todas as amostras antes e depois de tratamento térmico. Tal como se pode observar na Figura, há um aumento da cristalinidade dos revestimentos LAE00 e LAE01 com o tratamento térmico. Além disso, observa-se uma deslocação dos picos de difração para ângulos maiores com o tratamento térmico. A maior cristalinidade, levará tal como será referido mais abaixo a um aumento de dureza. O desvio dos picos de difração para ângulos maiores pode ser atribuído à relaxação de tensões de compressão, propriedade tal como referido anteriormente avaliada nesta tese e/ou alterações estruturais que possam ter ocorrido com o tratamento térmico. Os revestimentos LAE02 e LAE03 continuam a apresentar uma estrutura amorfa com o tratamento térmico, embora tenha sido também observado um aumento de intensidade dos picos de difração, e um deslocamento dos picos de difração para ângulos superiores.

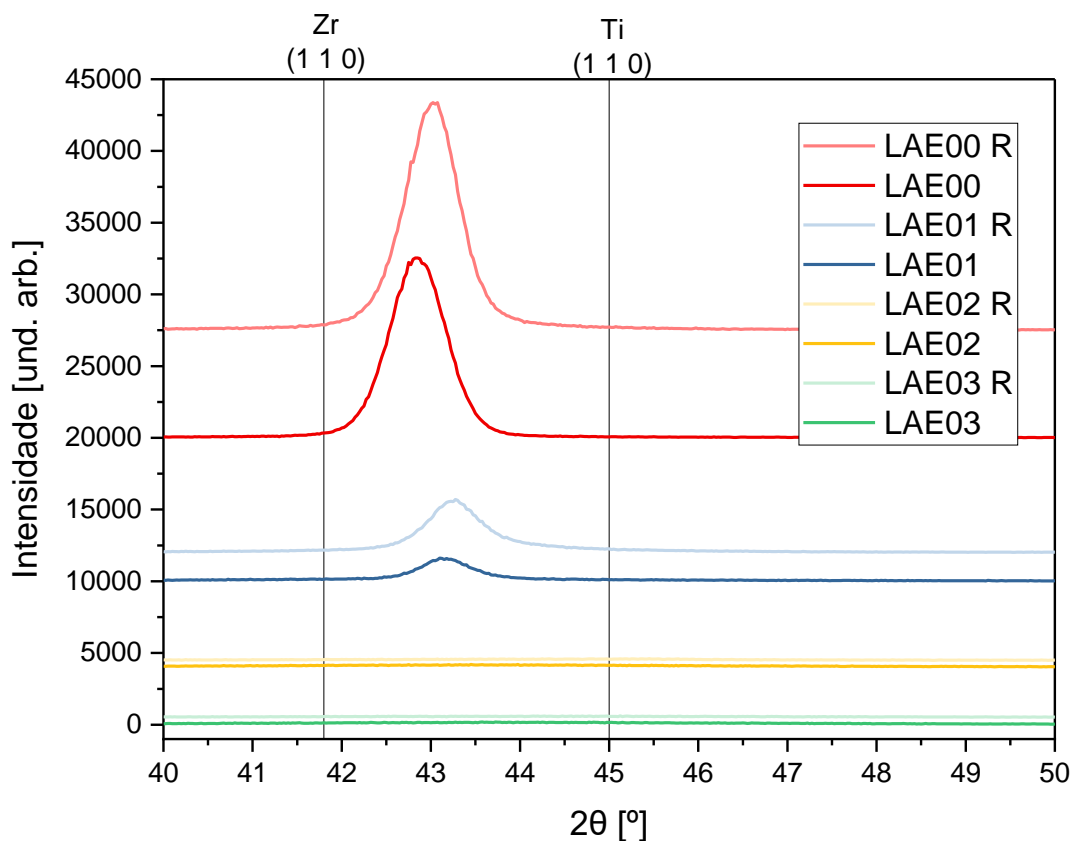


Figura 4.8 Espectros de difração de raios-x dos revestimentos antes e depois de tratamento térmico.

A equação de Scherrer (4.1) permite estimar o tamanho de grão médio de materiais cristalinos. Nesta equação, K representa o fator de forma (para estruturas cristalinas é costume atribuir o valor 0,9), λ representa o comprimento de onda da radiação usada para obter o espectro de raio-X (1.5406 Å), β representa a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de difração de Bragg.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Através de uma análise mais detalhada dos difratogramas apresentados na Figura 4.8 é possível calcular o valor da largura a meia altura das amostras LAE00 e LAE01 antes e depois do processo de recozimento. Os valores do tamanho de grão são apresentados na Figura 4.9.

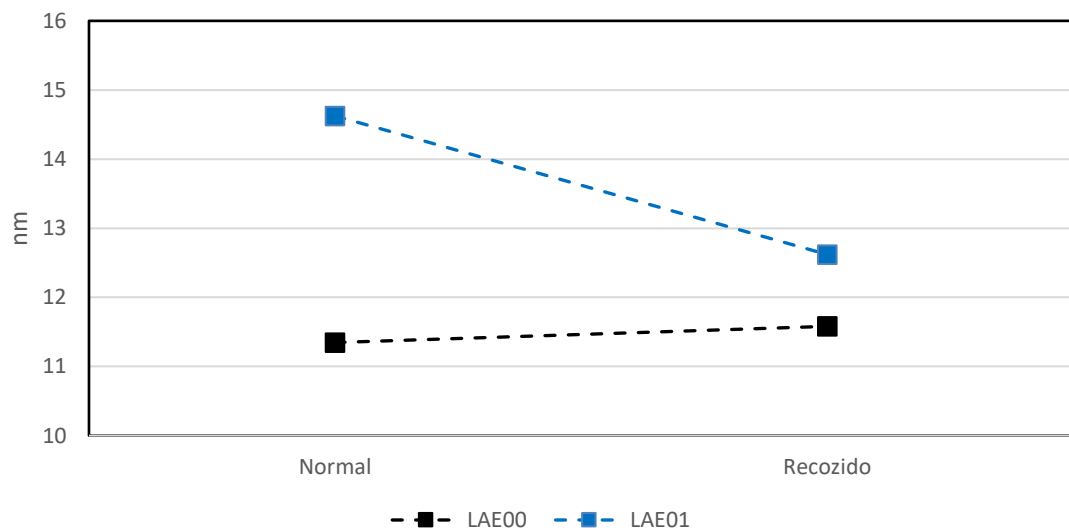


Figura 4.9 Tamanho médio de grão

Na Figura 4.10 estão representados os valores da dureza e módulo de Young dos revestimentos antes e depois do recozimento. É possível observar que, depois do tratamento térmico, o valor da dureza aumenta para todos os revestimentos. Apesar de se observar um deslocamento dos picos de difração para ângulos superiores (Figura 4.8), o que tipicamente representa uma perda de tensões residuais de compressão e uma consequente diminuição destas propriedades mecânicas, o aumento de cristalinidade prevalece sobre a diminuição das tensões residuais, justifica o aumento destas propriedades. Note-se que, de acordo com a literatura um aumento da cristalinidade está

diretamente relacionado com um aumento das propriedades mecânicas [70]. O mesmo comportamento é observado para o módulo de elasticidade, com exceção à amostra LAE00.

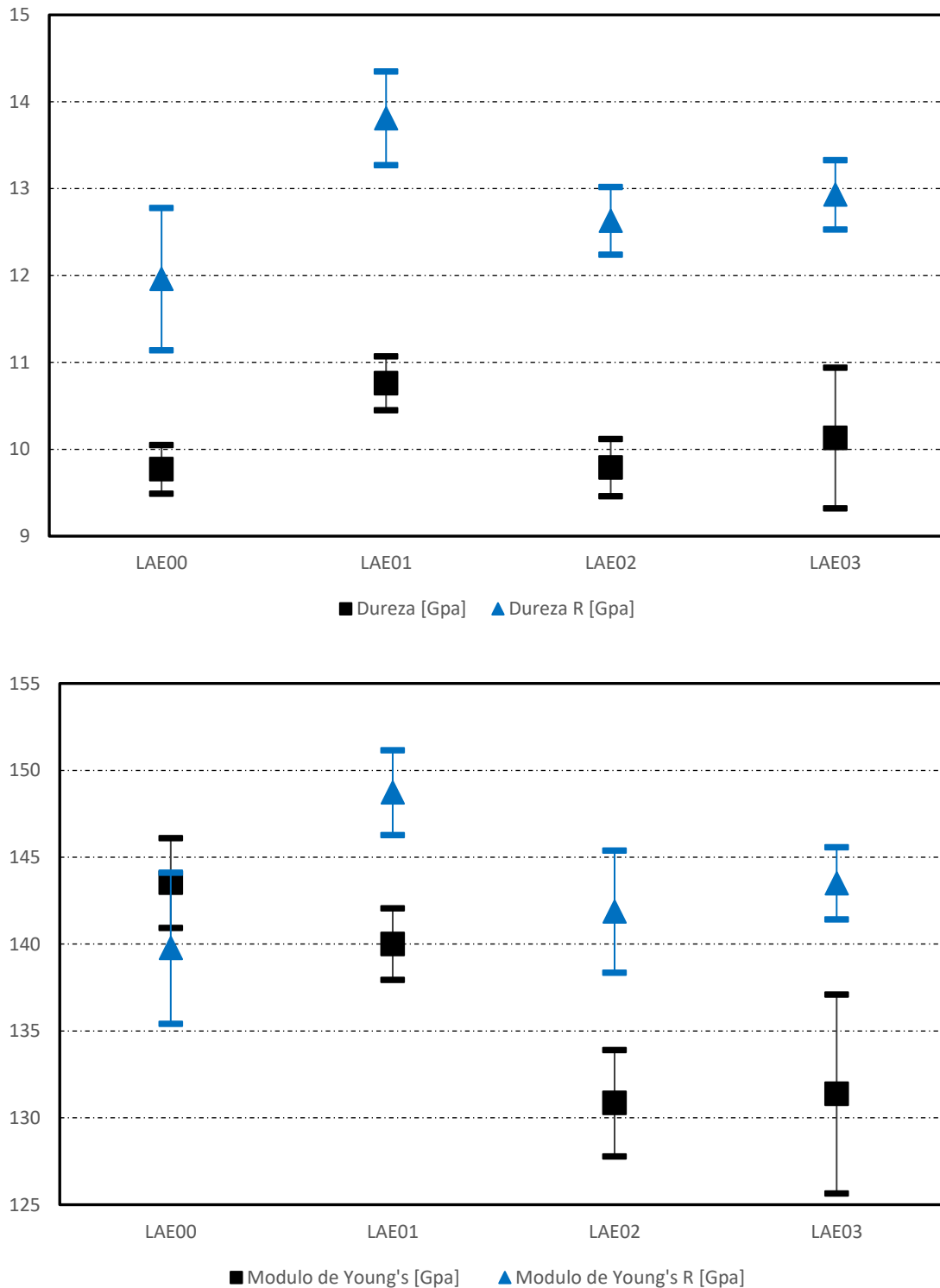


Figura 4.10 Dureza e módulo de Young dos revestimentos antes e depois do recozimento.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

No presente trabalho foram depositados revestimentos do sistema TiZrNbV, com vários teores de vanádio, com o objetivo de avaliar o seu impacto na morfologia, estrutura, resistência à oxidação e estabilidade térmica. A liga aqui estudada, foi desenvolvida para ser utilizada como base de uma liga de alta entropia para revestimento em reatores nucleares.

Os resultados obtidos ao longo do trabalho permitiram tirar as seguintes conclusões:

- i. O aumento do teor de vanádio levou a um aumento do grau de compacidade dos revestimentos. Apesar de se ter observado uma diminuição do Pp durante as deposições, o que deveria originar uma morfologia mais aberta, o aumento de compacidade é atribuído à formação de um revestimento cada vez mais amorfo.
- ii. A introdução de vanádio permitiu aumentar a dureza para 10,45 Gpa e o módulo de Young para 140,01 GPa, quando o seu teor atingiu os 10,2 %at. No entanto, o aumento do teor de V acima deste valor levou a que a estrutura passasse a ser amorfa, com conseqüente diminuição da dureza e módulo de elasticidade.
- iii. A adesão do revestimento de referência TiZrNb mostrou ser bastante reduzida, apresentando cargas críticas de adesão baixas e apresentando *spalling* ao longo de toda a pista. No entanto, a adição e aumento do teor de vanádio na liga melhorou a adesão dos revestimentos ao substrato.
- iv. Foi possível observar uma pequena diminuição da temperatura de início da oxidação com a adição de vanádio. A adição de vanádio de forma geral diminui a resistência à oxidação dos revestimentos. No entanto na amostra LAE03, que possui o maior teor de V, a resistência á oxidação melhorou provavelmente devido à sua maior compacidade que diminui a taxa de difusão de V para a superfície.

- v. O tratamento térmico realizado às amostras aumentou a dureza dos revestimentos devido ao aumento de cristalinidade.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Uma vez que, a quantidade de oxigénio presente nas amostras é elevada e pode ter um impacto negativo nas propriedades, é importante em trabalhos futuros produzir revestimentos com menores teores deste elemento.

Futuramente os revestimentos devem ser caracterizados relativamente às propriedades que são cruciais, para perceber se estes realmente poderão ser aplicados em reatores nucleares:

- i. Testes de resistência ao desgaste;
- ii. Resistência à radiação;
- iii. Avaliação de *neutron cross section*.

Posteriormente à avaliação de todas as propriedades, a aplicabilidade desta liga em reatores nucleares deve ser reavaliada. Caso estas sejam promissoras, devem então ser escolhidos um ou dois teores de vanádio que produzam o melhor compromisso entre as várias propriedades, para futuro estudo da adição de outros elementos nas suas propriedades.

Depois da seleção do elemento a estudar, deve ser realizado um estudo exaustivo da influência desse elemento nas diferentes propriedades, para verificar se a liga vai ou não cumprir os requisitos.

Finalmente, a liga deve ser testada como um protótipo na aplicação real para avaliar o seu desempenho e verificar se ela é ideal, ou se novos estudos sobre a adição de outros elementos devem ser realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ottmar. Edenhofer *et al.*, «Renewable energy sources and climate change mitigation: special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change», Cambridge University Press, 2012.
- [2] Office of Nuclear Energy, «Light Water Reactor Sustainability Program Integrated Program Plan», *U.S. Department of Energy (INL/EXT-11-23452 Revision 3)*, 2015.
- [3] J. W. Yeh *et al.*, «Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes», *Adv Eng Mater*, vol. 6, n. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/ADEM.200300567.
- [4] J. Mu, H. Wang, B. Qin, Y. Zhang, L. Chen, e C. Zeng, «Improved wear and corrosion resistance of biological compatible TiZrNb films on biomedical Ti6Al4V substrates by optimizing sputtering power», *Surf Coat Technol*, vol. 428, Dez. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127866.
- [5] S. and T. Office of Nuclear Energy, «The History of Nuclear Energy», *U.S Department of Energy (DOE/NE-0088)*, 2011.
- [6] «Nuclear Fission in the Context of Pressurized Water Reactors». <http://large.stanford.edu/courses/2015/ph241/crerend2/> (acedido 9 de Maio de 2023).
- [7] V. S. Arunachalam e E. L. Fleischer, «LANDSCAPE • INTRODUCTION Materials and Energy Energy and Human Needs The Global Energy Landscape and Materials Innovation». [Em linha]. Disponível em: www.mrs.org/bulletin
- [8] «Nuclear Power Today | Nuclear Energy - World Nuclear Association». <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx> (acedido 11 de Maio de 2023).
- [9] G. H. Marcus, «Considering the next generation of nuclear power plants», *Progress in Nuclear Energy*, vol. 37, n. 1–4, pp. 5–10, 2000, doi: 10.1016/S0149-1970(00)00016-0.

- [10] S. J. Zinkle e G. S. Was, «Materials challenges in nuclear energy», *Acta Mater*, vol. 61, n. 3, pp. 735–758, Fev. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.11.004.
- [11] «Pressurised water reactor (PWR) | Portal on Nuclear Safety». <https://www.nuklearesicherheit.de/en/science/nuclear-reactors-how-they-work/pressurised-water-reactor-pwr/> (acedido 9 de Maio de 2023).
- [12] «Boiling water reactor (BWR) | Portal on Nuclear Safety». <https://www.nuklearesicherheit.de/en/science/nuclear-reactors-how-they-work/boiling-water-reactor-bwr/> (acedido 9 de Maio de 2023).
- [13] S. J. Zinkle e J. T. Busby, «Structural materials for fission & fusion energy», *Materials Today*, vol. 12, n. 11, pp. 12–19, Nov. 2009, doi: 10.1016/S1369-7021(09)70294-9.
- [14] «The Pressurized Water Reactor (PWR) | NRC.gov». <https://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/students/animated-pwr.html> (acedido 7 de Julho de 2023).
- [15] «Ficheiro:BoilingWaterReactor.JPG – Wikipédia, a enciclopédia livre». <https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:BoilingWaterReactor.JPG> (acedido 7 de Julho de 2023).
- [16] G. Locatelli, M. Mancini, e N. Todeschini, «Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects», *Energy Policy*, vol. 61, pp. 1503–1520, Out. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2013.06.101.
- [17] «Difference Between Thermal Reactor and Fast Reactor». <http://www.difference.minaprem.com/npp/difference-between-thermal-reactor-and-fast-reactor/> (acedido 13 de Maio de 2023).
- [18] A. Ostovari Moghaddam, A. Cabot, e E. A. Trofimov, «Does the pathway for development of next generation nuclear materials straightly go through high-entropy materials?», *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 97. Elsevier Ltd, 1 de Junho de 2021. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105504.
- [19] «Cross-Sections». https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/nuclear_materials/cross_section.php (acedido 13 de Maio de 2023).

-
- [20] M. Moschetti, P. Burr, E. Obbard, J. J. Kruzic, P. Hosemann, e B. Gludovatz, «Design considerations for high entropy alloys in advanced nuclear applications», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 567, Ago. 2022, doi: 10.1016/J.JNUCMAT.2022.153814.
- [21] A. Ostovari Moghaddam, A. Cabot, e E. A. Trofimov, «Does the pathway for development of next generation nuclear materials straightly go through high-entropy materials?», *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 97, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.IJRMHM.2021.105504.
- [22] S. J. Zinkle e L. L. Snead, «Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy *», *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, pp. 241–267, 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113627.
- [23] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, e A. J. B. Vincent, «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys», *Materials Science and Engineering A*, vol. 375–377, n. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [24] J. W. Yeh, «Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys», *JOM*, vol. 65, n. 12, pp. 1759–1771, Dez. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0761-6.
- [25] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, e J. Tiley, «Exploration and development of high entropy alloys for structural applications», *Entropy*, vol. 16, n. 1, pp. 494–525, 2014, doi: 10.3390/e16010494.
- [26] M. Braic, V. Braic, A. Vladescu, C. N. Zoita, e M. Balaceanu, «Solid solution or amorphous phase formation in TiZr-based ternary to quinary multi-principal-element films», *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 24, n. 4, pp. 305–312, 2014, doi: 10.1016/J.PNSC.2014.06.001.
- [27] O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, e C. Woodward, «Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases», *Nat Commun*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms7529.
- [28] C. Lee *et al.*, «Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy», *Acta Mater*, vol. 160, pp. 158–172, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2018.08.053.
-

- [29] K. Y. Tsai, M. H. Tsai, e J. W. Yeh, «Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys», *Acta Mater*, vol. 61, n. 13, pp. 4887–4897, Ago. 2013, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2013.04.058.
- [30] B. E. MacDonald *et al.*, «Recent Progress in High Entropy Alloy Research», *JOM*, vol. 69, n. 10. Minerals, Metals and Materials Society, pp. 2024–2031, 1 de Outubro de 2017. doi: 10.1007/s11837-017-2484-6.
- [31] L. E. Geambazu, I. Voiculescu, C. A. Manea, e R. V. Bololoi, «Economic Efficiency of High-Entropy Alloy Corrosion-Resistant Coatings Designed for Geothermal Turbine Blades: A Case Study», *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 12, n. 14, Jul. 2022, doi: 10.3390/app12147196.
- [32] J. Wang, H. Zhang, X. Yu, L. Wang, W. Huang, e Z. Lu, «Insight into the structure and tribological and corrosion performance of high entropy (CrNbSiTiZr)C films: First-principles and experimental study», *Surf Coat Technol*, vol. 421, Set. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127468.
- [33] W. H. Kao, Y. L. Su, J. H. Horng, e W. C. Wu, «Mechanical, tribological, anti-corrosion and anti-glass sticking properties of high-entropy TaNbSiZrCr carbide coatings prepared using radio-frequency magnetron sputtering», *Mater Chem Phys*, vol. 268, Ago. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124741.
- [34] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. Chang, E. George, e R. Ritchie, «A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications.», *Science (1979)*, vol. 345, pp. 1153–1158, Set. 2014, doi: 10.1126/science.1254581.
- [35] A. Kareer, J. C. Waite, B. Li, A. Couet, D. E. J. Armstrong, e A. J. Wilkinson, «Short communication: ‘Low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications’», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 526, Dez. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.151744.
- [36] T. Şimşek *et al.*, «FeCoNiMnCr high-entropy alloys (HEAs): Synthesis, structural, magnetic and nuclear radiation absorption properties», *Ceram Int*, vol. 49, n. 15, pp. 25364–25370, Mai. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.05.072.

-
- [37] D. J. M. King *et al.*, «High temperature, low neutron cross-section high-entropy alloys in the Nb-Ti-V-Zr system», *Acta Mater*, vol. 166, pp. 435–446, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.01.006.
- [38] H. Wan *et al.*, «Tribological behavior of polyimide/epoxy resin-polytetrafluoroethylene bonded solid lubricant coatings filled with in situ-synthesized silver nanoparticles», *Prog Org Coat*, vol. 106, pp. 111–118, Mai. 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.02.018.
- [39] T. Rautio, H. Torbati-Sarraf, T. Allam, A. Järvenpää, e A. Hamada, «Enhancement of electrical conductivity and corrosion resistance by gold-nickel coating of additively manufactured AlSi10Mg alloy», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 17, pp. 521–536, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.022.
- [40] M. Arshad *et al.*, «High-Entropy Coatings (HEC) for High-Temperature Applications: Materials, Processing, and Properties», *Coatings*, vol. 12, n. 5. MDPI, 1 de Maio de 2022. doi: 10.3390/coatings12050691.
- [41] B. Fu, K. Feng, e Z. Li, «Study on the effect of Cu addition on the microstructure and properties of NiTi alloy fabricated by laser cladding», *Mater Lett*, vol. 220, pp. 148–151, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.030.
- [42] B. Fu, K. Feng, e Z. Li, «Study on the effect of Cu addition on the microstructure and properties of NiTi alloy fabricated by laser cladding», *Mater Lett*, vol. 220, pp. 148–151, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.030.
- [43] W. Wang, W. Qi, L. Xie, X. Yang, J. Li, e Y. Zhang, «Microstructure and corrosion behavior of (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ high-entropy alloy coating fabricated by plasma spraying», *Materials*, vol. 12, n. 5, Mar. 2019, doi: 10.3390/ma12050694.
- [44] «Explained: chemical vapor deposition | MIT News | Massachusetts Institute of Technology». <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619> (acedido 4 de Junho de 2023).
- [45] L. Dobrzanski, L. K. D. Pakuła, e J. Mikula, «Corrosion resistance of multilayer and gradient coatings deposited by PVD and CVD techniques», *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 28, Jan. 2007.
-

- [46] M. El Garah, P. Briois, e F. Sanchette, «Recent Progress on High-Entropy Films Deposited by Magnetron Sputtering», *Crystals*, vol. 12, n. 3. MDPI, 1 de Março de 2022. doi: 10.3390/cryst12030335.
- [47] V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, e M. Braic, «Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings», *Surf Coat Technol*, vol. 211, pp. 117–121, Out. 2012, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.09.033.
- [48] D. C. Tsai *et al.*, «Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)-Six-N coating deposited via magnetron sputtering», *J Alloys Compd*, vol. 647, pp. 179–188, Out. 2015, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.06.025.
- [49] L. He *et al.*, «Microstructure, mechanical and corrosion properties of high hardness TiVZrCrAl HEA coatings prepared by magnetron sputtering», *Surf Coat Technol*, vol. 441, p. 128532, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128532.
- [50] C. R. Das, M. Rangwala, e A. Ghosh, «Influence of substrate bias voltage on microstructure and mechanical characteristics of TiAlSiN coating deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)», *Surf Coat Technol*, vol. 458, p. 129351, Abr. 2023, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2023.129351.
- [51] W. Tillmann *et al.*, «Improved adhesion of a-C and a-C:H films with a CrC interlayer on 16MnCr5 by HiPIMS-pretreatment», *Surf Coat Technol*, vol. 375, pp. 877–887, Out. 2019, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2019.07.076.
- [52] H. Hajihoseini e J. T. Gudmundsson, «Vanadium and vanadium nitride thin films grown by high power impulse magnetron sputtering», *J Phys D Appl Phys*, vol. 50, n. 50, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa96f2.
- [53] W. F. Cui e C. J. Shao, «The improved corrosion resistance and anti-wear performance of Zr-xTi alloys by thermal oxidation treatment», *Surf Coat Technol*, vol. 283, pp. 101–107, Dez. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.051.
- [54] J. Zhang, H. Wang, S. Yang, X. Xing, X. Shu, e X. Jin, «Corrosion and wear properties of biomedical Ti-Zr-based alloys», *Materials and Corrosion*, vol. 69, n. 12, pp. 1703–1712, Dez. 2018, doi: 10.1002/maco.201810278.

-
- [55] P. F. Ji *et al.*, «Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films», *Corros Sci*, vol. 170, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108696.
- [56] S. Hu, T. Li, Z. Su, S. Meng, Z. Jia, e D. Liu, «A novel TiZrNb medium entropy alloy (MEA) with appropriate elastic modulus for biocompatible materials», *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 270, Ago. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115226.
- [57] C. B. A. Forty e P. J. Karditsas, «Uses of zirconium alloys in fusion applications», *Journal of Nuclear Materials*, vol. 283–287, n. PART I, pp. 607–610, Dez. 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00146-X.
- [58] Q. Xing, A. C. Feltrin, e F. Akhtar, «High-temperature wear properties of CrFeHfMnTiTaV septenary complex concentrated alloy film produced by magnetron sputtering», *Wear*, vol. 510–511, Dez. 2022, doi: 10.1016/j.wear.2022.204497.
- [59] B. Yin, F. Maresca, e W. A. Curtin, «Vanadium is an optimal element for strengthening in both fcc and bcc high-entropy alloys», *Acta Mater*, vol. 188, pp. 486–491, Abr. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.062.
- [60] M. Wang, Z. L. Ma, Z. Q. Xu, e X. W. Cheng, «Designing VxNbMoTa refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications», *Scr Mater*, vol. 191, pp. 131–136, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.09.027.
- [61] V. Grajewski, H. H. Uchida, e E. Fromm, «Oxygen contamination of metal films produced by vacuum deposition», *Thin Solid Films*, vol. 193–194, n. PART 2, pp. 990–998, Dez. 1990, doi: 10.1016/0040-6090(90)90254-B.
- [62] «Periodic Table of Elements and X-ray Energies - Msitech.net». <https://www.yumpu.com/en/document/view/3911284/periodic-table-of-elements-and-x-ray-energies-msitechnet> (acedido 7 de Junho de 2023).
- [63] F. Fernandes, S. Calderon, P. J. Ferreira, A. Cavaleiro, e J. C. Oliveira, «Low peak power deposition regime in HiPIMS: Deposition of hard and dense nanocomposite Ti-Si-N films by DOMS without the need of energetic bombardment», 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125996.
-

- [64] K. W. Park, J. il Jang, M. Wakeda, Y. Shibutani, e J. C. Lee, «Atomic packing density and its influence on the properties of Cu-Zr amorphous alloys», *Scr Mater*, vol. 57, n. 9, pp. 805–808, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.07.019.
- [65] «6.16: X-ray Diffraction and Selection Rules - Chemistry LibreTexts». https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Introduction_to_Solid_State_Chemistry/06%3A_Recitations/6.16%3A_X-ray_Diffraction_and_Selection_Rules (acedido 7 de Junho de 2023).
- [66] W. H. Bragg, W. L. Bragg Apr, B. W. H Bragg, e C. Professor of Physics, «The reflection of X-rays by crystals», *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, n. 605, pp. 428–438, Jul. 1913, doi: 10.1098/RSPA.1913.0040.
- [67] J. C. Slater, «Atomic radii in crystals», *J Chem Phys*, vol. 41, n. 10, pp. 3199–3204, 1964, doi: 10.1063/1.1725697.
- [68] K. Tosha, «Influence of Residual Stresses on the Hardness Number in the Affected Layer Produced by Shot Peening», *2nd Asia-Pacific Forum on Precision Surface Machining and Deburring Technology*, Jan. 2002.
- [69] F. Fernandes, J. Morgiel, T. Polcar, e A. Cavaleiro, «Oxidation and diffusion processes during annealing of TiSi(V)N films», *Surf Coat Technol*, vol. 275, pp. 120–126, Ago. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.031.
- [70] M. Athmani, A. AL-Rjoub, D. Cavaleiro, A. Chala, A. Cavaleiro, e F. Fernandes, «Microstructural, mechanical, thermal stability and oxidation behavior of TiSiN/CrVxN multilayer coatings deposited by D.C. reactive magnetron sputtering», *Surf Coat Technol*, vol. 405, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126593.