

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ALEXANDRE ROBERTO SOARES**

**CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO FORMADO NA  
SUPERFÍCIE DA JUNTA M5<sup>TM</sup>/ZIRCALOY- 4 SOLDADA  
POR RESISTÊNCIA E PRESSÃO APÓS TESTES DE  
CORROSÃO EM AUTOCLAVE A 360 °C**



**SÃO CARLOS – SP  
2024**

ALEXANDRE ROBERTO SOARES

CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO FORMADO NA SUPERFÍCIE DA JUNTA  
M5<sup>TM</sup>/ZIRCALOY-4 SOLDADA POR RESISTÊNCIA E PRESSÃO APÓS TESTES  
DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE A 360 °C

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Soares, Alexandre Roberto

Caracterização do óxido formado na superfície da junta M5<sup>TM</sup>/Zircaloy-4 soldada por resistência e pressão após testes de corrosão em autoclave a 360°C / Alexandre Roberto Soares -- 2024.  
100f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Rodrigo da Silva

Banca Examinadora: Luís Antônio Oliveira Araújo, Aníbal de Andrade Mendes Filho

Bibliografia

1. Ligas de zircônio. 2. Processo de soldagem RPW. 3. Corrosão em autoclave. I. Soares, Alexandre Roberto. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Alexandre Roberto Soares, realizada em 10/04/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Rodrigo da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Antônio Oliveira Araújo (UFSCar)

Prof. Dr. Aníbal de Andrade Mendes Filho (UFABC)

### **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à família Soares, minha esposa Rosa Maria e aos meus amados filhos, Mariana e Felipe, obrigado pelo carinho, ajuda e companheirismos de sempre.

## **AGRADECIMENTO**

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo da Silva. Agradeço-lhe por compartilhar seu tempo, sua vasta experiência e profundo conhecimento nos processos de corrosão dos materiais e pesquisarmos juntos a corrosão de ligas de zircônio, que são ligas metálicas não tão comuns nos meios acadêmicos e aplicadas à área nuclear. Sei que foram grandes desafios, mas juntos progredimos!

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere, pela colaboração e apoio, com recomendações e orientações de alto nível em todas as etapas desse trabalho.

Gostaria de agradecer às Indústrias Nucleares do Brasil – INB, em especial ao Gerente e Eng. Me. Marco Antônio Fonseca de Sá. A ajuda institucional da INB foi fundamental para a finalização desse trabalho, tanto em termos de recursos materiais quanto medidas administrativas práticas. Agradeço aos engenheiros de produto Abner, Rafael, Guilherme, Fábio, João entre outros, que através de críticas construtivas ou participação efetiva ajudaram no progresso dessa pesquisa. Agradeço também aos técnicos do laboratório de materiais da INB, Márcio, Ângelo, Mauro e Habib por toda ajuda nas fases iniciais ou de ensaios em autoclave.

Agradeço pelo espaço acolhedor da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, seus professores, recursos humanos, materiais e equipamentos. Mais uma vez vivo a experiência da universidade pública, democrática, gratuita e de alta qualidade na minha jornada acadêmica. Viva às universidades públicas brasileiras!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte acadêmico e pela contribuição ao ambiente de pesquisa em que este trabalho foi desenvolvido. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“A vida não é um problema a ser resolvido, mas  
uma realidade a ser experimentada”*

Sören Kierkegaard

## RESUMO

O ciclo do combustível nuclear envolve a mineração e a química do urânio, a fabricação do combustível, a operação do elemento combustível nos reatores e o tratamento pós-irradiação. Os tubos de revestimento são produzidos com ligas de zircônio, pois possuem baixa seção transversal de captura de nêutrons. Os processos de soldagem em aplicações nucleares são a soldagem por feixe de elétrons, laser, resistência, projeção e soldagem a ponto. As soldas passam por ensaios destrutivos e não-destrutivos para caracterização da junta, ensaios de ruptura do tubo, metalografia e corrosão. O presente trabalho buscou caracterizar a camada de óxido formada na superfície de uma junta composta das ligas de zircônio M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* soldadas pelo processo de soldagem *Resistance Pressure Welding* (RPW). Testes de corrosão em autoclave foram realizados para simular as condições operacionais, identificando pós análises os mecanismos específicos de oxidação/corrosão. Os resultados obtidos mostram que durante o processo de corrosão, tanto a superfície do tampão quanto a do tubo oxidam, formando uma camada de óxido composta predominantemente pela fase m-ZrO<sub>2</sub>, aderente e continua na superfície de ambos os materiais. Além disso, pequenos precipitados de Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> presentes na microestrutura do tampão oxidam, permanecendo na superfície da camada de óxido. Para o cordão de solda, o rápido crescimento do óxido leva à formação de um nódulo contínuo de óxido branco, que apresenta uma elevada fração da fase t-ZrO<sub>2</sub>. O crescimento deste nódulo de óxido branco é acompanhado pela penetração do óxido no reforço do cordão na região de interface tampão / cordão de solda. À medida que o processo de corrosão avança, ocorre a oxidação completa dos precipitados de Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>, levando à formação de volumosos nódulos de óxidos compostos por uma mistura de fases: t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apesar dos óxidos observados terem sido obtidos em condições mais severas do que as habituais, mostraram-se seguros em termos de profundidade e espessura, não afetando drasticamente a região do cordão de solda mesmo após cinco ciclos de corrosão.

**Palavras-chaves:** corrosão em autoclave; ligas de zircônio; processo de soldagem *Resistance Pressure Welding* (RPW); óxido branco.

## ABSTRACT

The nuclear fuel cycle involves uranium mining and chemistry, fuel manufacturing, fuel element operation in reactors, and post-irradiation treatment. The casing tubes are produced with zirconium alloys, as they have a low neutron capture cross-section. Welding processes in nuclear applications are electron beam, laser, resistance, projection and spot welding. The welds undergo destructive and non-destructive tests to characterize the joint, tube bursting tests, metallography, and corrosion. The present work sought to characterize the oxide layer formed on the surface of a joint composed of zirconium M5<sup>TM</sup> and Zircaloy-4 alloys welded by the Resistance Pressure Welding (RPW) process. Autoclave corrosion tests were carried out to simulate operational conditions, identifying specific oxidation/corrosion mechanisms after analysis. The results obtained show that during the corrosion process, both the surface of the plug and the tube oxidize, forming an oxide layer composed predominantly of the m-ZrO<sub>2</sub> phase, adhering and continuing on the surface of both materials. Furthermore, small Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> precipitates present in the buffer microstructure oxidize, remaining on the surface of the oxide layer. For the welded bead, the rapid growth of the oxide leads to the formation of a continuous nodule of white oxide, which presents a high fraction of the t-ZrO<sub>2</sub> phase. The growth of this white oxide nodule is accompanied by the penetration of the oxide into the bead reinforcement at the plug/weld bead interface region. As the corrosion process progresses, complete oxidation of the Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> precipitates occurs, leading to the formation of voluminous oxide nodules composed of a mixture of phases: t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Although the oxides observed were obtained under more severe conditions than usual, they proved to be safe in terms of depth and thickness, not drastically affecting the weld bead region even after five corrosion cycles.

**Keywords:** corrosion in autoclave; zirconium alloys; Resistance Pressure Welding (RPW) process; white oxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Custo de geração de eletricidade	23
Figura 2 – Central Nuclear de Angra dos Reis – Usinas de Angra I e II	23
Figura 3 – Esquema de um reator PWR	24
Figura 4 - (a) Elemento combustível 16x16 STD; (b) Componentes	25
Figura 5 - Mecanismos de falhas em reatores nucleares LWR nos Estados Unidos	27
Figura 6 - Número de falhas em combustíveis	28
Figura 7 - Molas para pleno inseridas nas extremidades das varetas	30
Figura 8 - Lote de pastilhas de UO <sub>2</sub>	30
Figura 9 - Detalhes do pleno e região do tampão terminal das varetas	31
Figura 10 - Corpos de prova de soldas dos tubos de revestimento	31
Figura 11– a) Microestrutura com a fase $\alpha$ do zircônio ( $\alpha$ -Zr) e pequenos precipitados de $\beta$ -Nb e b) Região com precipitados	34
Figura 12 – Esquema de soldagem RPW das varetas combustíveis	36
Figura 13 – Máquina de soldagem RPW das varetas combustíveis	37
Figura 14 – Processos de soldagem usuais em aplicações nucleares	37
Figura 15 - Solda RPW após ensaio de ruptura com linha de contato intacta	38
Figura 16 – Solda RPW após ensaio de ruptura com linha de contato intacta	39
Figura 17 – Domínios de estabilidade de diferentes tipos de estrutura de óxido de zircônio: a) influência da temperatura e pressão e b) temperatura e tamanho de grão	40
Figura 18 – Representação esquemática do comportamento de corrosão de ligas de zircônio	41
Figura 19 – Representação esquemática do crescimento de óxido de ligas de zircônio	42
Figura 20 – Distribuição esperada para os óxidos (tetragonais e monoclinicos)	43

Figura 21 – Resultados de testes em autoclave em água a 360 °C para ligas de zircônio: BQ Zr-4, <i>Zircaloy</i> processada com têmpera beta; Con Zr-4, <i>Zircaloy</i> convencional com adição de 1,5% Sn; e Imp Zr-4, <i>Zircaloy</i> aprimorada com 1,3% Sn	44
Figura 22 – Fluxograma das etapas envolvidas no projeto.	46
Figura 23 – a) Tampões terminais, b) Tubo, tampões terminais e corpo de prova e c) Corpo de prova	47
Figura 24 – Autoclave utilizado para os testes de corrosão	49
Figura 25 – Amostras posicionadas no Autoclave	49
Figura 26 – a) Amostras embutida e b) Linha de junção M5 <sup>TM</sup> / <i>Zircaloy</i> -4	52
Figura 27 – Região termicamente afetada	53
Figura 28 – Amostras demonstrando as regiões soldadas íntegras	55
Figura 29 – Amostras antes a) e após b) o ensaio de corrosão	55
Figura 30 – Equilíbrio de fases das ligas M5 <sup>TM</sup> (a) <i>Zircaloy</i> -4 (b) obtido através de cálculos termodinâmicos utilizando o software JMatPro. No eixo vertical: fração molar das fases; no eixo horizontal: temperatura (°C)	57
Figura 31 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após 72 h de corrosão em autoclave	62
Figura 32 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após um ciclo de 72 h de corrosão em autoclave.	64
Figura 33 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave	66
Figura 34 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave	67
Figura 35 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave	69
Figura 36 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo	70

de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave

Figura 37 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão de solda (b) e do tampão (c) após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave 71

Figura 38 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elementar 72

Figura 39 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após quatro ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave 74

Figura 40 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave 75

Figura 41 - Espectro Raman obtido do nódulo de óxido resultante da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  na superfície do tampão após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. A micrografia óptica inserida no espectro representa a localização exata do ponto de incidência do laser (ponto vermelho) sobre o nódulo de óxido (regiões escuras) durante a análise 76

Figura 42 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão de solda (b) e do tampão após quatro ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave 77

Figura 43 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elementar 78

Figura 44 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave 80

Figura 45 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave 81

Figura 46 - Espectro Raman obtido do nódulo de óxido resultante da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  na superfície do tampão após cinco ciclos de 72 h de 82

corrosão em autoclave

Figura 47 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão 83 de solda (b) e do tampão (c) após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave

Figura 48 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido 84 branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave

Figura 49 – Imagem de MEV (BSE) do precipitado de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidado na 88 superfície do tampão após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elementar

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição química de ligas de zircônio comerciais	35
Quadro 2 – Composição química média nominal das ligas <i>Zircaloy-4</i> e <i>M5™</i>	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise pontual de composição química por EDS de diferentes regiões da superfície do tampão após 72 h de corrosão em autoclave	63
Tabela 2 – Análise pontual da composição química por EDS dos precipitados encontrados na superfície do tampão e incorporados no nódulo de óxido branco após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave	66
Tabela 3 – Análise pontual de composição química por EDS dos precipitados encontrados na superfície do tampão após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave	69
Tabela 4 – Análise pontual de composição química por EDS dos nódulos de óxido resultantes da oxidação de precipitados presentes na superfície do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave	73
Tabela 5 – Análise pontual de composição química por EDS em diferentes regiões da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPE	- Empresa de Pesquisa Energética
PWR	- <i>Pressurized Water Reactor</i>
BWR	- <i>Boiling Water Reactor</i>
LWR	- <i>Light Water Reactor</i>
GCR	- <i>Gas Cooled Reactor</i>
PHGR	- <i>Pressurized Water-Cooled Graphite- Moderated Reactor</i>
PHWR	- <i>Pressurized Heavy Water Reactor</i>
EPRI	- <i>Electric Power Research Institute</i>
CRUD	- <i>Chalk River Unidentified Deposits</i>
PCI-SCC	- <i>Pellet Cladding Interaction – Stress Corrosion Cracking</i>
GRF	- <i>Grid-to-Rod Fretting</i>
Zirlo	- Liga de zircônio comercial (Zr-0.11Fe-Nb-Sn-0.125O)
M5™	- Liga de zircônio comercial (Zr-0.0575Fe-0.01Nb-0.00225S-0.14O)
Zircaloy-4	- Liga de zircônio comercial (Zr-0.21Fe-0.1Cr-1.325Sn-0.125O)
RPW	- <i>Resistance Pressure Welding</i>
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	- Espectroscopia de Energia Dispersiva
BSE	- Detector de elétrons retroespalhados de baixo vácuo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1	OBJETIVO GERAL.....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	22
2.1	A ENERGIA NUCLEAR, O CASO BRASILEIRO E AS OCORRÊNCIAS DURANTE A OPERAÇÃO DOS REATORES .....	22
2.2	DESCRIÇÃO DOS ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS E CONTEXTUALIZAÇÃO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA.....	29
2.2.1	<b>Ligas de zircônio das varetas combustíveis e suas composições químicas</b> .....	32
2.3	SOLDAGEM DAS VARETAS COMBUSTÍVEIS .....	36
2.4	UMA VISÃO DETALHADA DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO E DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
3.1	MATERIAIS E PARÂMETROS DE SOLDAGEM.....	47
3.2	CORROSÃO EM AUTOCLAVE.....	48
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DA SOLDA E CAMADA DE ÓXIDO.....	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	52
4.1	MICROESTRUTURE.....	52
4.2	SIMULAÇÃO DAS FASES E PRECIPITADOS NAS LIGAS COMERCIAIS M5 <sup>TM</sup> e Zircaloy-4.....	56
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA SOLDADA APÓS UM CICLO DE 72 H DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE .....	61
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA SOLDADA APÓS DOIS CICLOS DE 72 H DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE .....	65

4.5	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA SOLDADA APÓS TRÊS CICLOS DE 72 H DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE .....	68
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA SOLDADA APÓS QUATRO CICLOS DE 72 H DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE .....	72
4.7	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA SOLDADA APÓS CINCO CICLOS DE 72 H DE CORROSÃO EM AUTOCLAVE .....	79
5	<b>DISCUSSÃO</b> .....	84
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	89
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	91
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	92

## 1 INTRODUÇÃO

O ciclo do combustível nuclear envolve a mineração, a química do urânio, a fabricação do combustível nuclear (pastilhas de  $\text{UO}_2$  e estruturas mecânicas, incluídas as varetas combustíveis nucleares), a operação dos elementos combustíveis nos reatores e o tratamento pós-irradiação. As varetas combustíveis são estruturas importantes do elemento combustível, responsáveis pela sustentação, contenção e utilização do combustível nuclear (pastilhas de  $\text{UO}_2$ ) na operação dos reatores. Os tubos de revestimento das varetas combustíveis nucleares são produzidos usualmente com ligas de zircônio especialmente projetadas, que possuem baixa seção transversal de captura de nêutrons, da ordem de 0,185 barn segundo Sears (1992). A vareta combustível nuclear é construída para gerar energia térmica em função da reação de fissão nuclear do urânio no seu interior, conseqüentemente pelo contato entre vareta/fluido refrigerante aquece-se a água nos sistemas primários dos reatores. Na produção das varetas combustíveis nucleares destacam-se algumas etapas importantes: primeiramente são produzidas as pastilhas de  $\text{UO}_2$  com enriquecimentos de urânio-235 ( $^{235}\text{U}$ ) especificados para a recarga nuclear. Na seqüência, para a construção mecânica das varetas combustíveis nucleares realiza-se o processo de soldagem, no caso brasileiro por resistência e pressão ou *Resistance Pressure Welding* (RPW) de tampões terminais, que também são de ligas de zircônio, a uma das extremidades dos tubos de revestimento. Então tais tubos são preenchidos com pastilhas de  $\text{UO}_2$  de forma automatizada e controlada no processo de enchimento, que também é qualificado de forma especificada a cada produção. Depois molas de aço inoxidável (classificação DIN 1.4568) são inseridas nas extremidades livres dos tubos de revestimento e fazem contato com a coluna do combustível nuclear já montada, essas molas ficam na região do pleno ou topo das varetas, possuem a função de amortecimento durante movimentos relativos e também cria uma região no pleno, sem pastilhas, onde parte dos gases de fissão podem se acumular. Por fim outros tampões terminais são soldados às outras extremidades, após a pré-pressurização, selando os materiais nucleares nos interiores das varetas.

Os parâmetros de soldagem para a produção das soldas das varetas combustíveis nucleares envolvem o controle da corrente elétrica de soldagem, das

forças de compressão, da pressão e tempo de vácuo, da pressão de enchimento das varetas, das larguras das nervuras, das alturas das nervuras, do recalque do tubo, entre outros. Tais parâmetros são desenvolvidos, testados e validados em todo início da recarga nuclear, além de existir um processo de supervisão contínua com amostragens definidas durante a produção seriada. Nas etapas de desenvolvimento dos parâmetros, faixas dos mesmos são testadas para definir regiões ótimas para a produção posterior. Normalmente são testadas pelas áreas de processo e produção as condições mínimas e máximas dos parâmetros e com liberdade em termos do quantitativo de amostras testadas, definindo com os resultados os planos de soldagem para a qualificação de processo e produto, que é realizada posteriormente pela engenharia.

Uma vez definidos os parâmetros no desenvolvimento, testes de qualificação são promovidos pela engenharia, com amostragens de corpos de prova determinados rigidamente por especificações (condições de máximo e mínimo somente) visando a liberação da produção. Os testes de qualificação especificados são: o exame visual das amostras após a soldagem, para definir sua aceitação ou não em termos de qualidade do cordão de solda, o ensaio de ruptura dos corpos de prova, a metalografia da região ensaiada para alguns corpos de prova e ensaios de corrosão em autoclave normatizados (somente condições de máxima corrente). Os parâmetros de máxima corrente são mais críticos para a corrosão segundo especificações de produto. Os ensaios de corrosão são realizados em autoclaves pressurizadas em água desmineralizada, obedecendo a norma ASTM G2/G2M-19 (2019) com parâmetros de temperatura de ensaio de 360 °C, usualmente com tempos de ensaio de 24 horas e pressão da autoclave operando em 18,7 MPa. Os corpos de prova ensaiados em autoclave são submetidos a novo exame visual após os testes, para comparação direta com padrões físicos e visuais de corpos de prova de corrosão que são definidos como aceitos, limites ou não aceitos para óxidos brancos no cordão, onde aqueles não aceitos podem ser considerados deletérios para a resistência à corrosão da junta soldada. Óxidos pretos na região do cordão de solda e em todo o corpo de prova são considerados normais e aceitáveis, assim como óxidos brancos em casos definidos como limites no cordão de solda. A avaliação da qualificação quanto a corrosão das ligas de zircônio mostra-se limitada por ser meramente visual e exclusiva quanto a presença e intensidade dos óxidos brancos no cordão de solda. A partir dessa avaliação restrita e qualitativa, surge a necessidade de realizar estudos, pesquisas e

aprofundamentos com uma caracterização mais precisa das regiões onde surgem e se desenvolvem os óxidos brancos, bem como da profundidade de sua penetração, composições químicas e estruturas de formação na região do cordão de solda. Estes aspectos experimentais e observações rotineiras no âmbito das produções nucleares brasileiras, reforçam a importância científica e tecnológica para o desenvolvimento deste projeto de mestrado visando uma mais bem apurada caracterização dos óxidos formados nas juntas de zircônio soldadas por resistência e pressão.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é entender o mecanismo de crescimento do óxido branco na junta composta pelas ligas de zircônio M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* soldadas por resistência e pressão sob condições de máxima corrente, após testes de corrosão em autoclave a 360°C e 18,7 MPa.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os diferentes tipos de óxidos formados na junta composta pelas ligas de zircônio M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* soldadas por RPW após ciclos de 72 h de corrosão em autoclave a 360 °C e 18,7 MPa;
- Compreender os mecanismos da formação de óxido na região da junta soldada por RPW das varetas combustíveis, particularmente a formação de óxido branco.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, o mecanismo de formação de óxidos em ligas de zircônio e o estado da arte de suas caracterizações são apresentados em detalhes, primeiramente contextualizando a energia nuclear, o elemento combustível e a produção brasileira desses componentes nucleares.

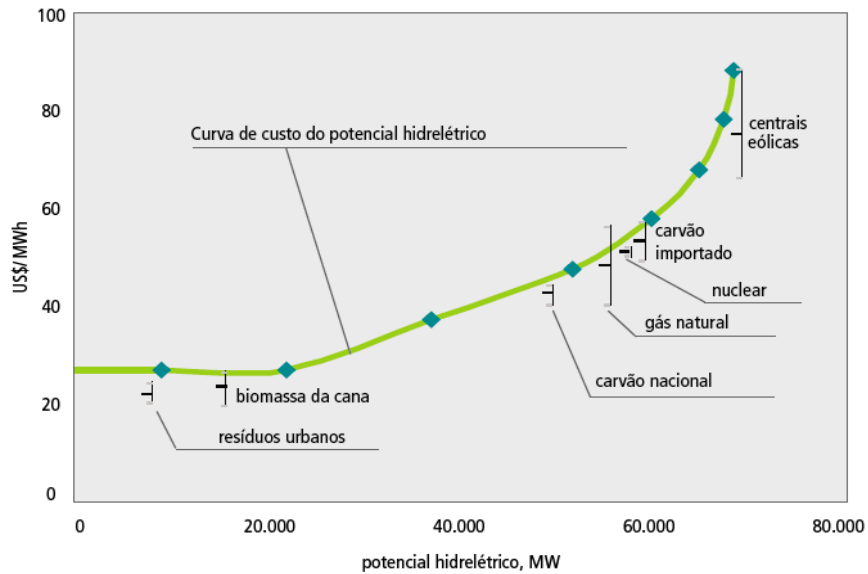
Posteriormente, são apresentados os materiais utilizados para a fabricação estrutural das varetas combustíveis e os processos de soldagem usuais da indústria brasileira. Ao final, são apresentadas as formas como são avaliadas a qualidade do produto durante as campanhas produtivas e discutidas as características relacionadas aos fenômenos de corrosão que podem ocorrer na solda da vareta combustível.

### 2.1 A ENERGIA NUCLEAR, O CASO BRASILEIRO E OCORRÊNCIAS DURANTE OPERAÇÃO DOS REATORES

A energia nuclear é uma importante fonte de geração de eletricidade que utiliza reatores nucleares instalados em centrais térmicas. Nessas usinas, a fonte de calor é gerada por reações nucleares de fissão, geralmente utilizando urânio-238 enriquecido com urânio-235. É fundamental observar que, diante do aumento da demanda por energia causada pelo crescimento populacional, a instalação de novas fábricas e habitações, bem como o aumento do consumo, a indústria nuclear permanece como uma alternativa estratégica viável em linha com as políticas energéticas brasileiras.

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética - EPE, a energia nuclear apresenta custos médios competitivos em comparação com outros segmentos, como demonstrado na Figura 1 da EPE – Plano Nacional de Energia 2030 (2007). Além disso, a indústria nuclear no Brasil tem fornecido continuamente e de maneira estável os elementos combustíveis nucleares necessários para as usinas operacionais de Angra I e Angra II há mais de três décadas.

Figura 1 – Custo de geração de eletricidade



Fonte: Plano Nacional de Energia 2030, (2007), adaptado pelo Autor (2024)

No mundo operam em torno de 436 reatores nucleares de potência segundo a IAEA – International Atomic Energy Agency (2015), dentre outros projetados ou em desenvolvimento. No Brasil existem apenas dois reatores de potência, Usina Nuclear de Angra I e Usina Nuclear de Angra II. Na Figura 2 pode-se observar as Usinas Nucleares de Angra I à esquerda da imagem e de Angra II à direita da imagem na Central Nuclear de Angra dos Reis.

Figura 2 – Central Nuclear de Angra dos Reis - Usinas de Angra I e II

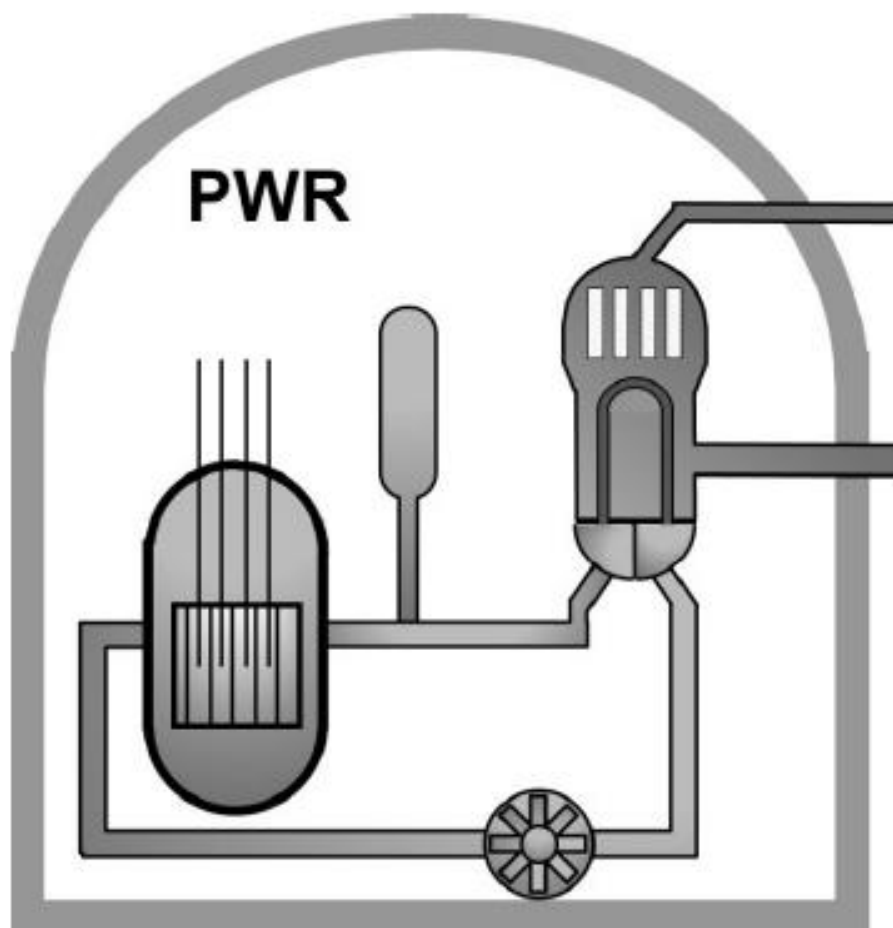


Fonte: <https://www.eletronuclear.gov.br>, adaptado pelo Autor (2024)

O primeiro com potência elétrica de 640 MW, projeto de origem norte americana da empresa Westinghouse Electrical Company e o segundo com potência de 1350 MW, sendo um projeto de origem alemã, da empresa Siemens-Framatome atualmente Areva.

Os projetos de Angra I e Angra II utilizam reatores do tipo PWR ou Pressurized Water Reactor, e, embora a arquitetura externa das construções possa ser visualmente distinta, suas partes internas geralmente são compostas por um vaso de contenção, o núcleo, elementos combustíveis, geradores de vapor, pressurizadores, bombas, e tubos dos sistemas primários e secundários, entre outros detalhes. Na Figura 3, é possível visualizar uma ilustração esquemática de um reator do tipo PWR.

Figura 3 – Esquema de um reator PWR

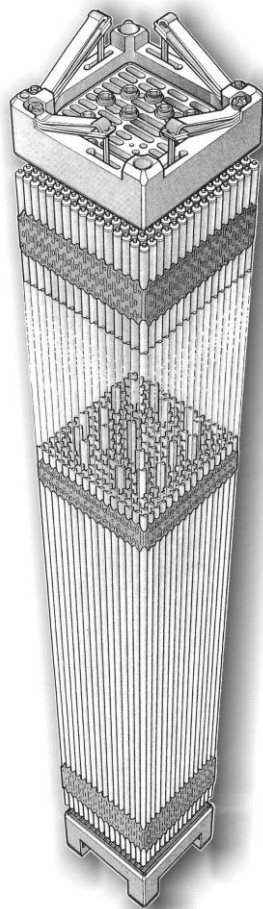


Fonte: Fernández- Arias, Vergara e Orosa (2020), adaptado pelo Autor (2024)

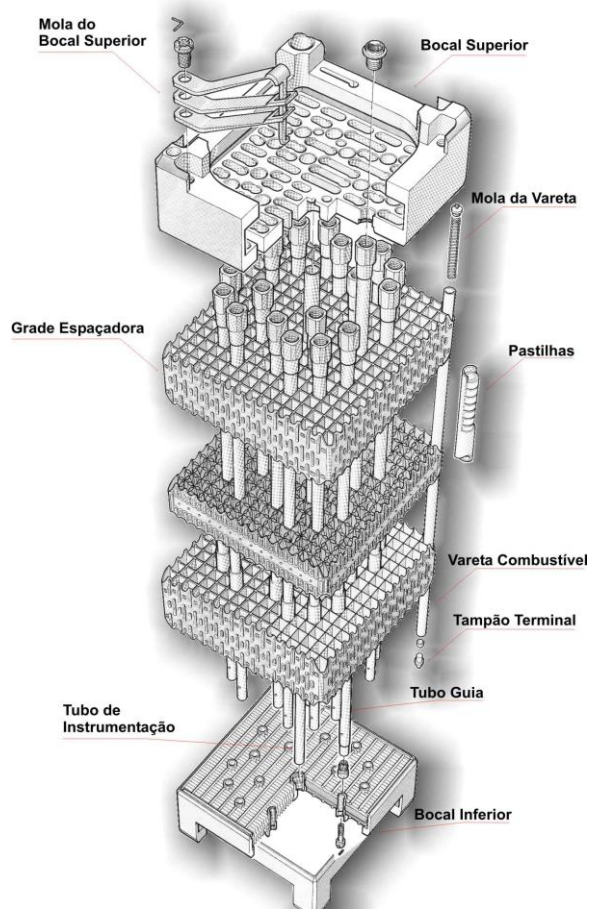
Independente da tecnologia do reator aplicada à operação, os elementos combustíveis nucleares atualmente são produzidos pelas Indústrias Nucleares do Brasil – INB, empresa pública do Governo Federal detentora do monopólio do ciclo do combustível nuclear no Brasil. Os combustíveis nucleares utilizados no Brasil são chamados de elementos combustíveis 16x16 dos reatores tipo PWR. Desta forma, são produzidos no Brasil os elementos combustíveis 16x16 do projeto de Angra 1 e 16x16 do projeto de Angra 2, tais elementos combustíveis são produzidos pelas Indústrias Nucleares do Brasil - INB mas são operados pela empresa Eletronuclear. A título de ilustração, na Figura 4 é apresentado o elemento combustível 16x16 STD, ou seja, 16x16 Standard - elemento combustível anterior ao atual 16x16 NGF ou 16x16 *Next Generation Fuel* em operação no reator do projeto de Angra 1.

Figura 4 – (a) Elemento combustível 16x16 STD; (b) Componentes

(a) Elemento Completo



(b) Componentes



Além dos reatores PWR, que pertencem a uma classe de reatores denominados de LWR – Light Water Reactor e aos quais são representativos os projetos das usinas nucleares de Angra I e Angra II, existem outros tipos de reatores nucleares, dependendo de como é o modo de operação, do sistema de refrigeração, do sistema de combustíveis nuclear etc. Dentre os vários tipos, Azambuja (2005) cita:

- GCR (Gas Cooled Reactor) – Reator Refrigerado a Gás;
- PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) – Reator Refrigerado a Água Pesada Pressurizada, mais conhecido pela denominação CANDU (Canadian Deuterium Uranium);
- LWGR (Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor) – Reator Refrigerado a Água e Moderado a Grafite;
- LWR (Light Water Reactor) – Reator Refrigerado ou Moderado a Água Leve. São os mais utilizados no mundo e divididos em dois grupos:
  - PWR (Pressurized Water Reactor) – Reator a Água Pressurizada;
  - BWR (Boiling Water Reactor) – Reator a Água Fervente.

**Nota:** A principal diferença entre o reator PWR e o reator BWR é que o último é um sistema nuclear de ciclo direto, com geração de calor ocorrendo na região do combustível, onde a água ferve entre os envelopes dos combustíveis segundo Kok (2017). Nos sistemas do reator PWR necessita-se de geradores de vapor fora da região dos combustíveis.

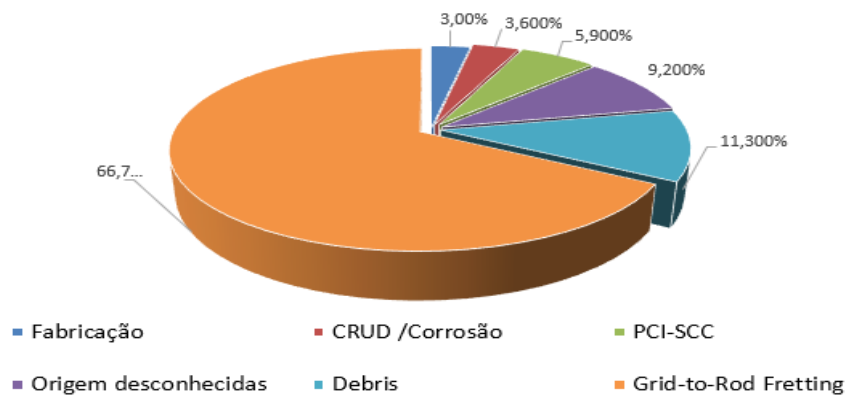
Com relação à operação dos reatores nucleares, observa-se que questões de desempenho vêm sendo estudadas e analisadas há alguns anos, devido principalmente aos interesses relacionados à segurança operacional e repostas dos sistemas. Um estudo típico correlacionado à questão de desempenho foi realizado pelo Instituto de Pesquisas em Potência Elétrica dos Estados Unidos ou EPRI – Electric Power Research Institute, que relatou após análises e pesquisas no setor nuclear entre os anos de 1989 e 2010, que os maiores problemas de desempenho e falhas em reatores de potência nucleares dos tipos PWR e BWR são oriundos:

- Da fabricação dos elementos combustíveis;
- De depósitos de materiais não identificados (CRUD - *Chalk River Unidentified Deposits*) e corrosão associada;

- Da interação entre as pastilhas e as varetas que podem provocar corrosão sob tensão (PCI-SCC - *Pellet Cladding Interaction - Stress Corrosion Cracking*);
- Dos problemas de origem desconhecidas;
- Dos detritos no reator (debris);
- Dos desgastes mecânicos entre as varetas combustíveis e grades (GRF - *Grid-to-Rod Fretting*) segundo Edsinger (2010).

Tais eventos estão reunidos na Figura 5.

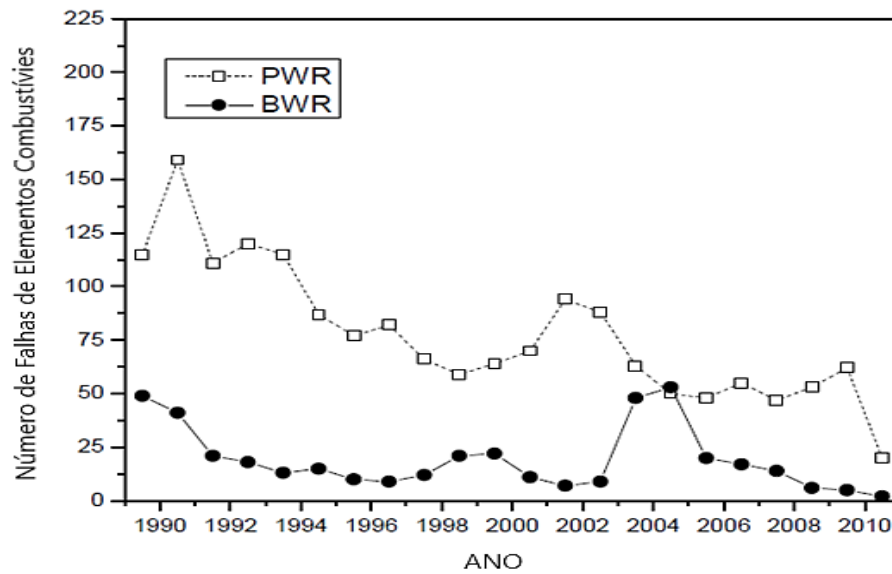
Figura 5 – Mecanismos de falhas em reatores nucleares LWR nos Estados Unidos



Fonte: BARRET et al.(2012), adaptado pelo Autor (2024).

Como pode ser visto na Figura 5, questões relacionadas à corrosão em geral podem somar 9,5% (3,6% com 5,9%) das ocorrências. É um número alto quando comparado a questões relacionadas à fabricação e de origem desconhecidas, chegando quase da ordem de eventos relacionados aos debris ou detritos do reator. Desta forma, os aspectos de corrosão dos elementos combustíveis são uma preocupação constante durante a operação do reator e deve ser monitorada e analisada em detalhes a fim de garantir a segurança nuclear. Barret et al. (2012) também relataram o número de falhas por mais de 20 anos, como apresentado na Figura 6. Embora os níveis de falhas apresentem uma queda significativa, é importante salientar que essas falhas ainda estão presentes, mesmo com os contínuos avanços em termos de segurança nos reatores.

Figura 6 – Número de falhas em combustíveis



Fonte: BARRET et al (2012), adaptado pelo Autor (2024)

A partir da Figura 6, fica evidente que ainda podem existir riscos operacionais associados a operação de tais reatores. Além disso, o número de problemas nos reatores PWR é significativamente maior do que os mesmos problemas nos reatores BWR, mostrando uma tendência maior de problemas no tipo PWR, semelhantes aos de Angra I e II. Tais comportamentos durante as operações dos reatores e/ou elementos combustíveis, demonstram que as questões de desempenho precisam ser analisadas com maiores rigores científicos, que se preocupem com os materiais constituintes, com os processos de fabricação e construção até sua utilização final e destinação. No caso da produção das varetas combustíveis, existem fatores relacionados às exigências de qualificação do processo de soldagem e a necessidade de estudos mais específicos sobre o comportamento de oxidação, ainda na etapa fabril de liberação de produto, das juntas das ligas de zircônio, em especial de M5™ e Zircaloy-4.

## 2.2 DESCRIÇÃO DOS ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS E CONTEXTUALIZAÇÃO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA

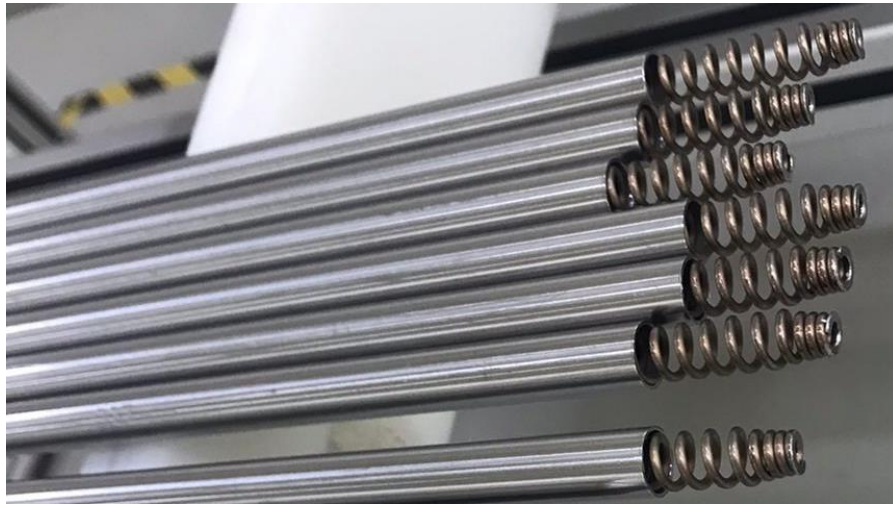
O elemento combustível é a reunião de elementos mecânicos estruturais e materiais nucleares com o objetivo de desempenhar uma função energética quando da operação no reator nuclear, tal como observado na Figura 4 e sob este aspecto construtivo Soares et al. (2021) afirmam que:

A produção do elemento combustível envolve um conjunto de materiais, operações e processos de fabricação de componentes estruturais que darão a sustentação e resistência mecânica para a operação dos elementos combustíveis no reator. Primeiramente ocorre a montagem das varetas combustíveis com as pastilhas de  $UO_2$ , onde as pastilhas são inseridas em tubos de ligas de zircônio, em seguida são pré-pressurizadas e soldadas em suas extremidades. Essas varetas combustíveis prontas são inseridas em estruturas metálicas especiais destinadas a suportarem as varetas, os chamados esqueletos dos elementos combustíveis, que são compostos de tubos de instrumentação, tubos guia e um conjunto de grades com funções estruturais e termohidráulicas. Por fim, são montados dois bocais nas extremidades do elemento combustível, os chamados bocais inferiores e bocais superiores. Após essa montagem e inspeção, o elemento combustível está pronto para ser transportado para a operação nos reatores pela Eletronuclear (Soares et al.,2021, p. 3103).

Acrescenta-se que durante o processo de montagem das varetas combustíveis, após as pastilhas serem inseridas no tubo, uma mola de aço inoxidável (classificação DIN 1.4568) é adicionada no interior do tubo de revestimento, criando uma região denominada de pleno, que visa efetuar um trabalho de amortecimento no deslocamento da coluna do combustível e acomodar parte dos gases de fissão da reação nuclear.

Na Figura 7 pode-se observar molas inseridas em uma das extremidades das varetas combustíveis para a montagem do pleno e posterior soldagem e selagem dos componentes.

Figura 7 – Molas para pleno inseridas nas extremidades das varetas



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil – INB, adaptado pelo Autor (2024)

Na Figura 8 observa-se um lote de pastilhas de  $\text{UO}_2$ , que são os materiais nucleares responsáveis pelas reações de fissão que ocorrem nos reatores nucleares e geram a energia nuclear, que por sua vez irá produzir a energia térmica que transformará a água do sistema refrigerante em vapor d'água e movimentará turbinas e geradores elétricos.

Figura 8 – Lote de pastilhas de  $\text{UO}_2$



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil – INB, adaptado pelo Autor (2024)

Na Figura 9 à título ilustrativo pode-se observar em maiores detalhes construtivos a região do pleno das varetas combustíveis, bem como a região onde ocorre a soldagem e selagem do componente entre o tubo de revestimento e o tampão terminal.

Figura 9 – Detalhes do pleno e região do tampão terminal das varetas

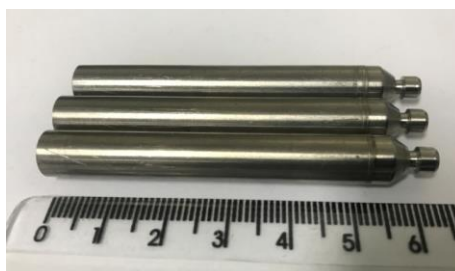


Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil – INB, adaptado pelo Autor (2024)

Para que o processo de fabricação da vareta combustível seja liberado efetivamente para a área de produção, é necessário qualificar o processo e o produto antes das campanhas de produção.

A qualificação do processo e do produto envolve o desenvolvimento do processo ou pré-qualificação, na qual a área de engenharia de processo testa diversos corpos de prova, que são tubos curtos de revestimento de ligas de zircônio soldados com tampões da liga *Zircaloy-4* às extremidades, simulando a soldagem das varetas combustíveis em uma série de parâmetros de soldagem e condições de máquina, determinando os parâmetros limites ou alvos da qualificação e definindo o plano de soldagem da qualificação. Na Figura 10 observa-se os corpos de prova do desenvolvimento ou pré-qualificação que são testados e qualificados antes de uma campanha produtiva.

Figura 10 – Corpos de prova de soldas dos tubos de revestimento



Fonte: Autor (2024)

Uma vez realizada a qualificação de processo e de produto das varetas combustíveis, a engenharia do produto avalia os resultados e, mediante a certificação da qualificação e aprovação de um plano de soldagem de produção, realiza a liberação para que a fábrica inicie a produção das varetas combustíveis da recarga ou campanha produtiva.

### **2.2.1 Ligas de zircônio das varetas combustíveis e suas composições químicas**

Os materiais utilizados para a produção dos tubos de revestimento e das varetas combustíveis nucleares são majoritariamente de zircônio com alguns elementos de liga. O zircônio é um metal cinza prateado que apresenta elevada resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas como resistência à tração e alta dureza. Dentre algumas propriedades físicas do zircônio, destaca Brasil (2001):

- Número atômico (Z): 40;
- Massa atômica (MA): 91,224 u;
- Massa específica: 6,4 g/cm<sup>3</sup>;
- Energia de ionização: 659,2 kJ/mol;
- Ponto de fusão: 1.850 °C;
- Ponto de ebulição: 4.377 °C;
- Raio atômico: 155 pm;
- Eletronegatividade: 1,33.

O zircônio é utilizado na forma de ligas metálicas conjuntamente com outros elementos químicos metálicos como o estanho (Sn), ferro (Fe), cromo (Cr) e nióbio (Nb) e outros elementos químicos não metálicos como o oxigênio (O) e silício (Si).

Coleman (2022) aponta que o zircônio tem uma transformação alotrópica de baixa temperatura da estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) ou a fase  $\alpha$  para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado de alta temperatura (BCC), a fase  $\beta$ . No zircônio puro, a transformação  $\alpha \leftrightarrow \beta$  ocorre por volta de 1136 K (863 °C). Nas ligas de zircônio, a transformação de fase  $\alpha$  para ( $\alpha + \beta$ ) começa na faixa de 1093 – 1123 K (800 – 850 °C) com transformação completa para a fase  $\beta$  na faixa de 1193 a 1281 K (920 – 1008 °C). As diferentes solubilidades dos elementos de ligas nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  permitem variações microestruturais substanciais das ligas, que influenciam suas propriedades.

Segundo Coleman (2022), os sistemas de ligas binárias com elementos que podem ser usados para ligar o zircônio incluem (O, Sn, Nb, Fe, Ni, Cr, Al, Cu, Be, Y, Mo, Gd, V, S). Outros elementos também podem estar presentes como impurezas (C, N, S, Si, Hf, P) ou podem se acumular nas ligas durante a operação (H da corrosão ou Mo da transmutação), com base nessas combinações, as ligas podem ser subdivididas em três tipos:

- 1) Solubilidade completa no estado sólido (Hf);
- 2) Região  $\alpha$  expandida, com a temperatura de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  maior do que para o zircônio puro. Os elementos estabilizadores da fase  $\alpha$  são: O, Sn, C, N, Al e S;
- 3) Região  $\beta$  expandida, com a temperatura de transformação  $\alpha \rightarrow \beta$  menor do que para o zircônio puro. Os elementos químicos estabilizadores da fase  $\beta$  são: Nb, Fe, Ni, Cr, Cu, Be, Y, Mo, Gd, V, Si e H.

Para a aplicação como varetas combustíveis nucleares são utilizadas as ligas de zircônio com a conformação em formato de tubos, os tubos de revestimentos. No caso das usinas brasileiras, adota-se tubos de revestimento das ligas de zircônio denominada Zirlo e tampões de Zircaloy-4 para o projeto de Angra 1 e para o projeto de Angra 2 adota-se os tubos de revestimento das ligas de zircônio M5<sup>TM</sup> e tampões de *Zircaloy-4*, todas são ligas comerciais patenteadas pelas empresas detentoras da tecnologia de fabricação das mesmas. Essa combinação de ligas de mesma classe, entre tubos e tampões de ligas de zircônio, é praticada também pelos projetistas originais dos elementos combustíveis e foram implantadas na INB mediante contratos de transferência de tecnologia, para o projeto de Angra I (via a empresa

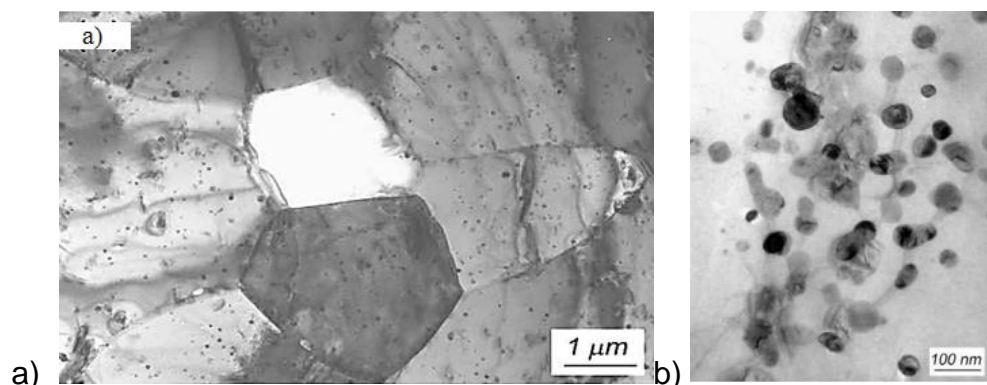
Westinghouse) e para projeto de Angra II (via a empresa Areva). As ligas Zircaloy-4 e Zirlo são compostas principalmente por Zr, com pequenas quantidades de Sn, Fe, Cr, O e Si na liga Zircaloy-4 e Sn, Fe, Nb e O na liga Zirlo. Ambas são patentes da empresa norte-americana Westinghouse Electrical Company.

Já a liga comercial M5<sup>TM</sup> fabricada pela empresa Framatome é composta basicamente por Zr-Nb, com teores controlados de Fe, Nb, O e S como composição da liga, com teores de Fe entre 200 e 700 ppm devido alterações recentes da composição química no ano de 2021, visando melhorias das propriedades, em especial resistência à corrosão. Atualmente o limite mínimo está sendo novamente alterado para 450 ppm visando as mesmas propriedades.

A liga M5<sup>TM</sup> pode conter até 26 elementos químicos como impurezas, dentro dos limites estabelecidos e controlados. As três ligas comumente usadas em projetos nucleares brasileiros (Zircaloy-4, Zirlo e M5<sup>TM</sup>) consistem principalmente de uma matriz de zircônio alfa ( $\alpha$ -Zr), que pode conter alguns precipitados e impurezas dependendo da composição química da liga.

A microestrutura de uma matriz  $\alpha$ -Zr com pequenos precipitados pode ser observada na Figura 11 de Yan et al. (2009). As ligas e suas composições químicas comumente utilizadas nos reatores nucleares tipo PWR brasileiros estão listadas no Quadro 1.

Figura 11 – a) Microestrutura composta de  $\alpha$ -Zr contendo pequenos precipitados de  $\beta$ -Nb e b) Região com precipitados



Fonte: Yan et al. (2009), adaptado pelo Autor (2024)

Quadro 1 – Composição química de ligas de zircônio comerciais

Elemento	Zircaloy 4**			Zirlo**			M5™**		
	% em massa			% em massa			% em massa		
	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo
Sn	1,2	1,325	1,45	0,8	1	1,2	-	-	-
Fe	0,18	0,21	0,24	0,09	0,11	0,13	0,045	0,0575	0,07
Cr	0,07	0,1	0,13	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe+Cr	0,28	0,325	0,37						
Nb				0,8	1	1,2	0,008	0,01	0,012
O	0,1	0,125	0,15	0,105	0,125	0,145	0,11	0,14	0,17
S							0,001	0,00225	0,0035
Zr	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante
<b>Impurezas</b>									
Al	0	0,00375	0,0075	0	0,00375	0,0075	0	0,00375	0,0075
N	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,004	0,008
B	0	0,000025	0,00005	0	0,000025	0,00005	0	0,000025	0,00005
Cd	0	0,000025	0,00005	0	0,000025	0,00005	0	0,000025	0,00005
Ca	0	0,0015	0,0030	0	0,0015	0,0030	0	0,0015	0,003
C	0	0,0075	0,0150	0	0,0060	0,0120	0	0,005	0,01
Cl	0	0,001	0,002	0	0,001	0,002	0	0,001	0,002
Cr	-	-	-	0	0,005	0,01	0	0,0075	0,015
Co	0	0,001	0,002	0	0,001	0,002	0	0,0005	0,001
Cu	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005
Sn	-	-	-	-	-	-	0	0,005	0,01
Hf	0	0,005	0,01	0	0,005	0,01	0	0,005	0,01
H	0	0,00125	0,0025	0	0,001	0,0020	0	0,00125	0,0025
Mg	0	0,001	0,002	0	0,001	0,002	0	0,001	0,002
Mn	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005
Mo	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005
Ni	0	0,0035	0,007	0	0,0035	0,007	0	0,0035	0,007
P	0	0,0015	0,003	0	0,00075	0,0015	0	0,001	0,002
Pb	0	0,0065	0,013	0	0,005	0,01	0	0,0065	0,013
Si	0	0,006	0,012	0	0,004	0,008	0	0,006	0,012
Na	-	-	-	-	-	-	0	0,001	0,002
Ta	-	-	-	-	-	-	0	0,005	0,01
Ti	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005
W	0	0,005	0,01	0	0,005	0,01	0	0,005	0,01
V	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005	0	0,0025	0,005
U	0	0,000175	0,00035	0	0,000175	0,00035	0	0,000175	0,00035

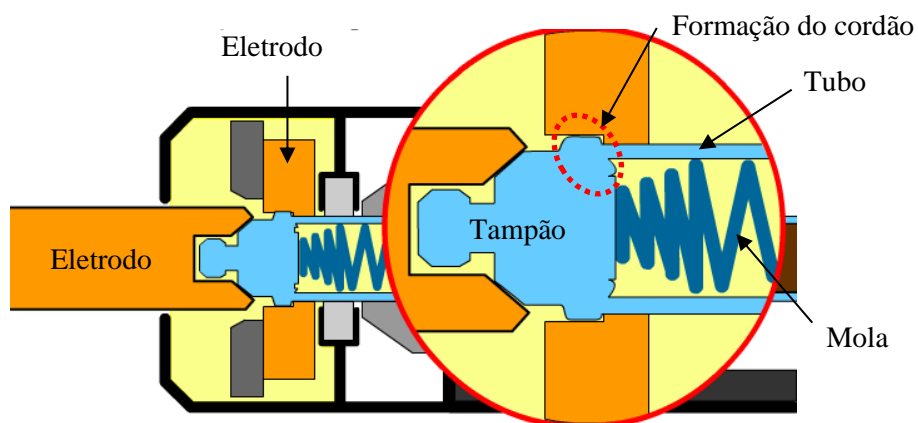
\*\* Fonte: Informações de manuais dos fabricantes das ligas, não sujeitas divulgação da documentação oficial

## 2.3 SOLDAGEM DAS VARETAS COMBUSTÍVEIS

Exceto pelas particularidades dos materiais dos revestimentos, as varetas combustíveis nada mais são do que tubos das ligas de zircônio preenchidos com pastilhas de  $UO_2$  durante o processo de enchimento das pastilhas. Tais varetas são tamponadas em suas extremidades, também com peças de ligas de zircônio. No Brasil os tampões são posicionados e soldados pelo processo de soldagem RPW – *Resistance Pressure Welding*, também chamado algumas vezes por processo de soldagem UW - *Upset Welding*.

O processo de soldagem RPW, é o tipo de soldagem em que as superfícies são unidas devido à aplicação de pressão e calor. O calor é gerado pela resistência a uma corrente elétrica que passa através das peças mantidas em contato durante um curto período de tempo gerando calor através do efeito Joule segundo Marques, Modnesi e Bracarense (2007). Na Figura 12 seguinte observa-se um desenho esquemático/ilustrativo do processo de soldagem das varetas combustíveis pelo processo RPW.

Figura 12 – Esquema de soldagem RPW das varetas combustíveis



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil, adaptado pelo Autor (2024)

Na Figura 13 seguinte observa-se uma fotografia da máquina de soldagem por resistência e pressão usada para os projetos nucleares de Angra I e Angra II.

Figura 13 – Máquina de soldagem RPW das varetas combustíveis



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil, adaptado pelo Autor (2024)

Segundo Slobodyan (2021), os processos de soldagem usuais em aplicações nucleares com as ligas de zircônio envolvem soldagem por feixe de elétrons, feixe de laser, bem como resistência, projeção e soldagem a ponto, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 – Processos de soldagem usuais em aplicações nucleares



Fonte: Conceitos de Slobodyan (2021), adaptado pelo Autor (2024)

Do ponto de vista da resistência mecânica, um estudo realizado por Junqueira e Silva (2013) investigou o processo de soldagem RPW de corpos de prova que simulavam a junção das varetas combustíveis, como ocorre regularmente nas qualificações de processo e produto. Os testes foram divididos em duas fases: na

fase I, os parâmetros de soldagem foram desenvolvidos para encontrar uma combinação adequada que pudesse proporcionar a formação adequada do cordão de solda. Na fase II, foi estudada a influência da geometria do tampão superior (interface tampão/tubo) na resistência mecânica do cordão de solda. Durante essa fase, o estudo focou em observar a formação da solda internamente por meio de imagens metalográficas obtidas para cada corpo de prova.

De acordo com os autores, os resultados da fase I mostraram que os parâmetros de soldagem tiveram pouca influência nas falhas ocorridas na antiga linha de contato da interface tampão/tubo, pois eram aleatórias.

Na Figura 15 pode-se observar um caso típico de falha da solda RPW, onde a ruptura após o ensaio de ruptura ocorreu na antiga linha de contato entre tampão terminal e tubo de revestimento. Lembrando que os corpos de prova tiveram suas pressões de ruptura comparadas ao limite especificado, cujos valores devem ser acima do mínimo estabelecido em 1200 bar (nível de força para a resistência limite especificada).

Figura 15 – Solda RPW após ensaio de ruptura com ruptura e falha



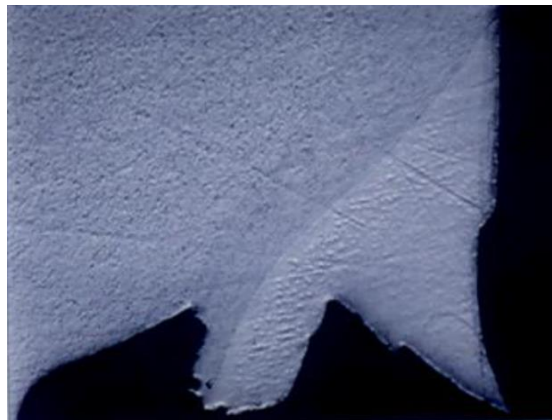
Fonte: Junqueira e Silva (2013), adaptado pelo Autor (2024)

Segundo Junqueira e Silva (2013), a fase II demonstrou que a geometria do tampão tem grande influência na resistência mecânica da solda. Os autores concluíram que o aumento do diâmetro da base do tampão terminal, que tem a tarefa de sustentação da mola da região do pleno, reduz a área de contato na interface tampão/tubo, e conseqüentemente, reduz a resistência da solda.

Na Figura 16, pode-se observar uma zona de soldagem RPW entre o tampão

terminal e o tubo de revestimento, onde observa-se a antiga linha de contato intacta, atestando a qualidade da solda nessa região uma vez que a ruptura ocorreu tão somente na região do tubo de revestimento após o ensaio de ruptura, como esperado para a avaliação visual.

Figura 16 – Solda RPW após ensaio de ruptura com linha de contato intacta



Fonte: Junqueira e Silva (2013), adaptado pelo Autor (2024)

## 2.4 UMA VISÃO DETALHADA DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO E DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE LIGAS DE ZIRCÔNIO

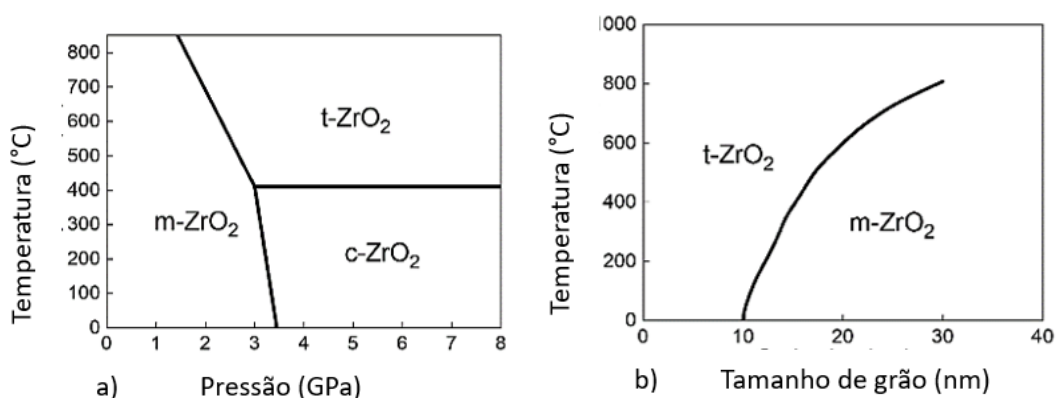
A preocupação com o tipo e características dos óxidos formados nas ligas de zircônio se deve ao fato de que sua formação pode ter caráter protetor ou deletério para essas ligas especiais, como para as paredes dos revestimentos das varetas combustíveis nucleares, dependendo obviamente de sua natureza, localização e intensidade de surgimento. Segundo Stoll e Slavinskaya (2023), o óxido que fornece boa resistência à corrosão nas ligas de zircônio é escuro e aderente, enquanto o óxido branco, que também pode ser formado na superfície dessas ligas não é protetor nem aderente e é escamoso.

O óxido de zircônio apresenta três estruturas cristalinas distintas: monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) e cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ), com parâmetros de rede próximos apesar do polimorfismo, sendo que a estrutura monoclinica apresenta os eixos  $a \neq b \neq c$ , a estrutura tetragonal  $a = b \neq c$  e a estrutura cúbica  $a = b = c$  segundo Lopes e Barros (2013). A formação dos diferentes tipos de  $\text{ZrO}_2$  depende de diversos fatores, tais como temperatura, elementos de liga, impurezas, defeitos na camada de óxido e

dopagem. Tanto a pressão quanto o tamanho do grão têm um impacto significativo na estrutura da camada de óxido formada.

Na Figura 17 a), observa-se que o  $ZrO_2$  tetragonal, que é o mais compacto, sendo estabilizado em altas pressões sobre o  $ZrO_2$  monoclinico. A transição da estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica causa uma expansão de volume de cerca de 5%, resultando em um aumento da tensão de compressão no substrato metálico (região do reforço da solda). Além disso, o óxido tetragonal, t- $ZrO_2$ , pode ser estabilizado com dimensões do tamanho de grão inferior a 10 nm, independentemente da temperatura, conforme mostrado na Figura 17 b). É importante ressaltar que, embora a temperatura de operação do PWR seja menor do que a temperatura de transição dos óxidos monoclinicos para os tetragonais, m- $ZrO_2$  para t- $ZrO_2$ , a estrutura tetragonal pode ser estabilizada por pressão, elementos de liga, pequenos tamanhos de grão, irradiação e subestoequiometria (reagentes em proporção estequiométrica insuficientes).

Figura 17 - Domínios de estabilidade de diferentes tipos de estrutura de óxido de zircônio: a) influência da temperatura e pressão e b) temperatura e tamanho de grão.

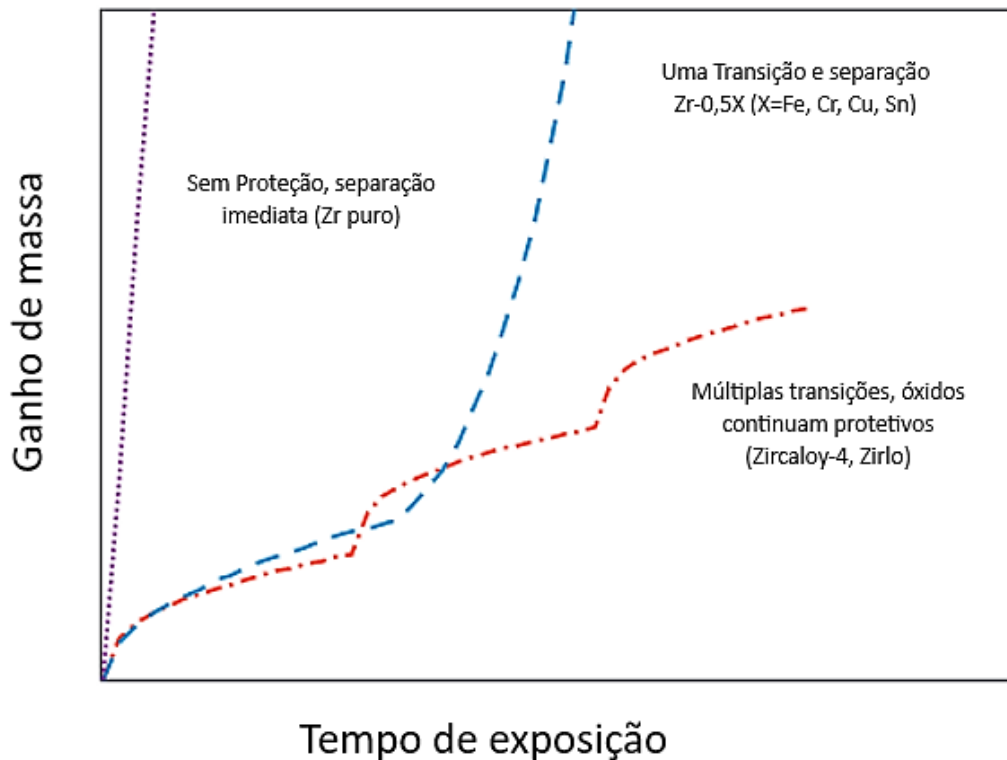


Fonte: Stoll e Slavinskaya (2023), adaptado pelo Autor (2024)

Em soluções aquosas, as ligas de zircônio exibem uma cinética de corrosão muitas vezes caracterizada por um regime inicial de pré-transição, com uma taxa de oxidação que segue um comportamento parabólico ou subparabólico, como mostrado na Figura 18. Depois de atingir uma espessura de óxido de 2 a 3  $\mu m$ , ocorre a transição de óxido, que é definida como o ponto em que a cinética de corrosão muda.

No entanto, nem todas as ligas à base de zircônio seguem esse comportamento de oxidação. Enquanto algumas ligas, como o *Zircaloy-4*, exibem um comportamento de oxidação cíclica, outras ligas podem exibir inicialmente um comportamento protetor, seguido por um rápido aumento no ganho de massa que não diminui com o tempo. Este fenômeno é conhecido como corrosão por ruptura (*breakaway corrosion*). Ao ocorrer a ruptura, o óxido adquire uma coloração branca que é característico do  $ZrO_2$  poroso e não protetor, podendo ocorrer o destacamento do óxido.

Figura 18 – Representação esquemática do comportamento de corrosão de ligas de zircônio



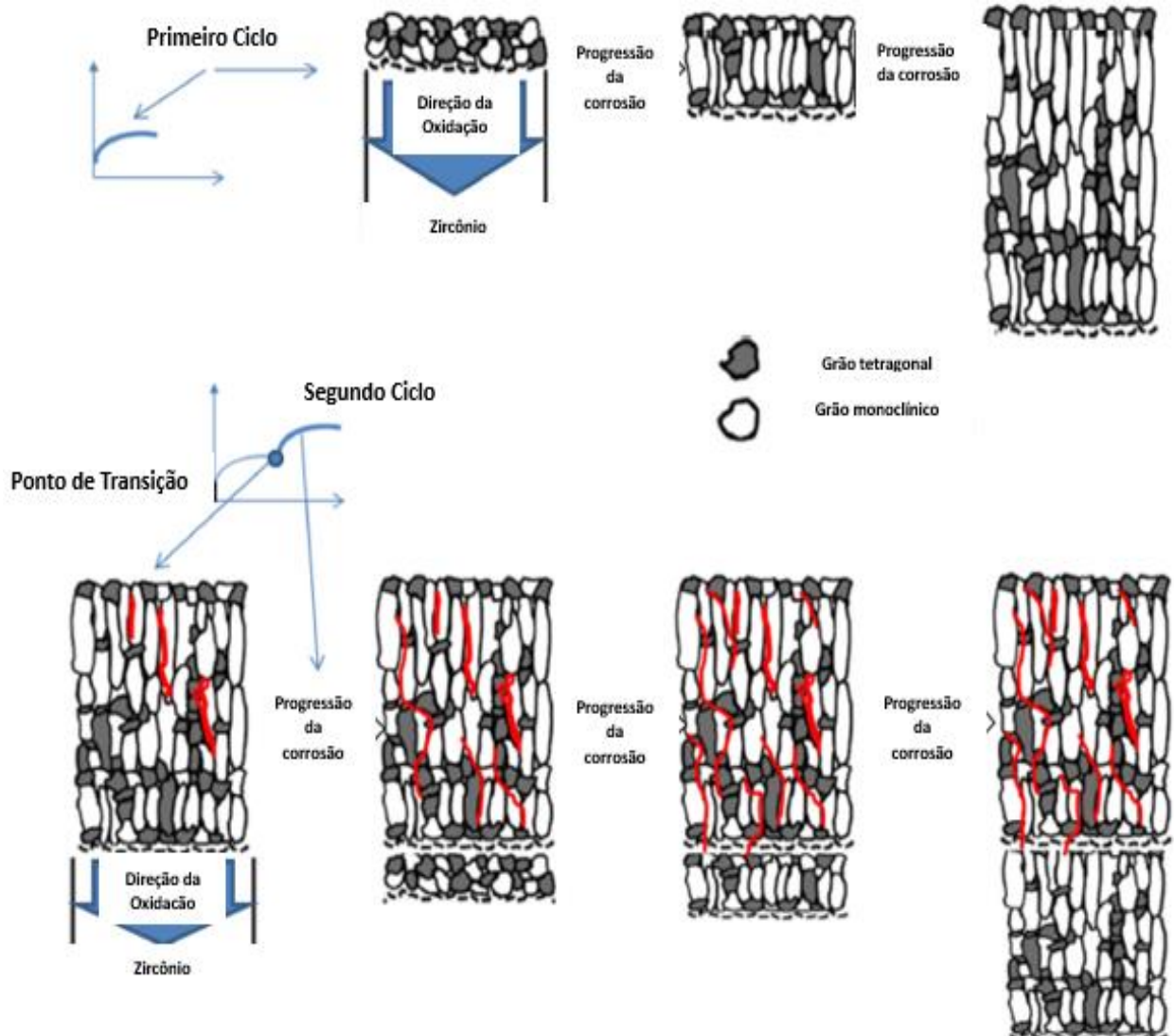
Fonte: Motta, Couet e Comstock (2015), adaptado pelo Autor (2024)

A descrição do mecanismo de crescimento do óxido em uma liga de zircônio, evidenciando um comportamento de oxidação cíclica, pode ser apresentada como se segue. Na primeira etapa, a difusão dos cátions Zr do metal em direção à interface metal/óxido leva à formação de uma mistura de pequenos grãos equiaxiais de óxido de  $ZrO_2$  monoclínico e tetragonal, orientados aleatoriamente na superfície do substrato metálico (região do reforço da solda), como ilustrado na Figura 18. Conforme o crescimento da camada de óxido, o t- $ZrO_2$  se acumula próximo da

interface metal/óxido para Stoll e Slavinskaya (2023).

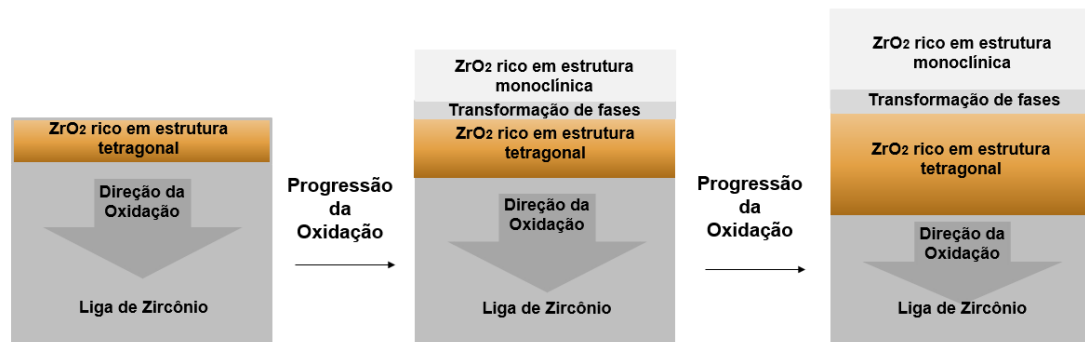
Ao longo do período de pré-transição do crescimento do óxido, a taxa de oxidação diminui gradualmente, fazendo com que os grãos de óxido adotem uma forma colunar que facilita o crescimento de grãos devidamente orientados e minimiza o acúmulo de tensões. Esse processo envolve a transformação de uma fase tetragonal altamente orientada em uma fase monoclinica, bem orientada em relação ao plano de crescimento, conforme demonstrado nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Representação esquemática do crescimento de óxido de ligas de zircônio



Fonte: Stoll e Slavinskaya (2023), adaptado pelo Autor (2024)

Figura 20 – Distribuição esperada para os óxidos (tetragonais e monoclinicos)



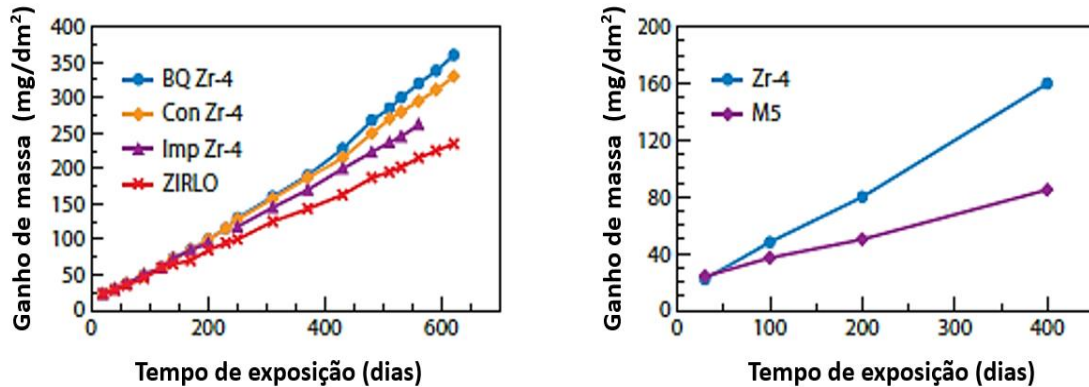
Fonte: Stoll e Slavinskaya (2023), adaptado pelo Autor (2024)

Na próxima etapa, conhecida como cinética de transição, estima-se que a camada de óxido atinja uma espessura crítica, que pode variar de 1,5 a 3  $\mu\text{m}$ , dependendo das propriedades da liga e das condições de operação. O espessamento da camada de óxido é crítico para a resistência à corrosão das ligas de zircônio, pois induz uma mudança substancial de volume entre o metal e o óxido, promovendo o acúmulo de tensões compressivas no óxido para Xu e Gao, (2016) e Vermaak et al., (2013) que devem ser compensadas por tensões de tração no metal segundo Wei et al.,(2013). Isso leva à formação de uma interface metal/óxido ondulada segundo Favergeon, Montesin e Bertrand (2005), que contribui para a formação de poros e trincas na camada de óxido e eventual ruptura.

Tal comportamento resulta em um aumento significativo na taxa de oxidação, que por sua vez desencadeia o crescimento acelerado de grãos de óxido equiaxiais, levando ao desenvolvimento de uma estrutura de grãos colunares na região pós-transição do novo ciclo.

No que diz respeito à resistência à corrosão das ligas de zircônio comerciais empregadas nas usinas nucleares brasileiras, é possível identificar características distintas de resposta à corrosão entre as ligas Zirlo, *Zircaloy-4* e  $M5^{\text{TM}}$ , embora, de maneira geral, todas apresentem elevada resistência à corrosão. Na Figura 21, são apresentados os resultados de testes de autoclave realizados a 360 °C em água para as referidas ligas de zircônio. Observa-se que a liga Zirlo possui maior resistência à corrosão em relação à *Zircaloy-4*, o que é evidenciado pelo menor ganho de massa em resposta ao tempo de exposição na autoclave. No entanto, a liga de zircônio  $M5^{\text{TM}}$  tem resistência à corrosão ainda maior do que Zirlo e *Zircaloy-4*.

Figura 21 – Resultados de testes em autoclave em água a 360 °C para ligas de zircônio: BQ Zr-4, *Zircaloy* processada com têmpera beta; Con Zr-4, *Zircaloy* convencional com adição de 1,5% Sn; e Imp Zr-4, *Zircaloy* aprimorada com 1,3% Sn.



Fonte: Motta, Couet e Comstock (2015), tradução do autor (2024),

O desempenho à corrosão das ligas de zircônio é principalmente influenciado pelas suas composições químicas distintas para Chen et al. (2015). Entre os elementos de liga que são comumente adicionados em ligas de zircônio, tem-se o Fe, Ni e Cr que são conhecidos por melhorar a resistência à corrosão, resistência à fluência e comportamento mecânico para Yang et al. (2015). Em particular, Cr e Fe têm baixa solubilidade em zircônio e tendem a formar compostos intermetálicos que fornecem reforço à matriz. Entretanto, é importante mencionar que embora os precipitados sejam benéficos para o endurecimento da matriz, eles podem atuar como regiões catódicas em relação à matriz durante o processo de corrosão, promovendo a formação de vazios e trincas em regiões adjacentes aos precipitados segundo Tejland e Andrén, (2012) e Proff, Abolhassani e Lemaignan (2013). Além disso, a oxidação dos precipitados pode gerar tensões compressivas devido à grande expansão de volume do óxido formado, levando a formação de trincas para Gong et al. (2013) e Qin et al. (2007). Ambos os efeitos podem contribuir para a redução da resistência à corrosão.

A adição de Sn às ligas de zircônio resulta em um aumento das propriedades mecânicas, que é obtido por meio do endurecimento da matriz por solução sólida, sem a formação de fases precipitadas. No entanto, estudos prévios para Sundell et al, (2015) e Wei et al., (2013), mostraram que o Sn tem um efeito prejudicial na

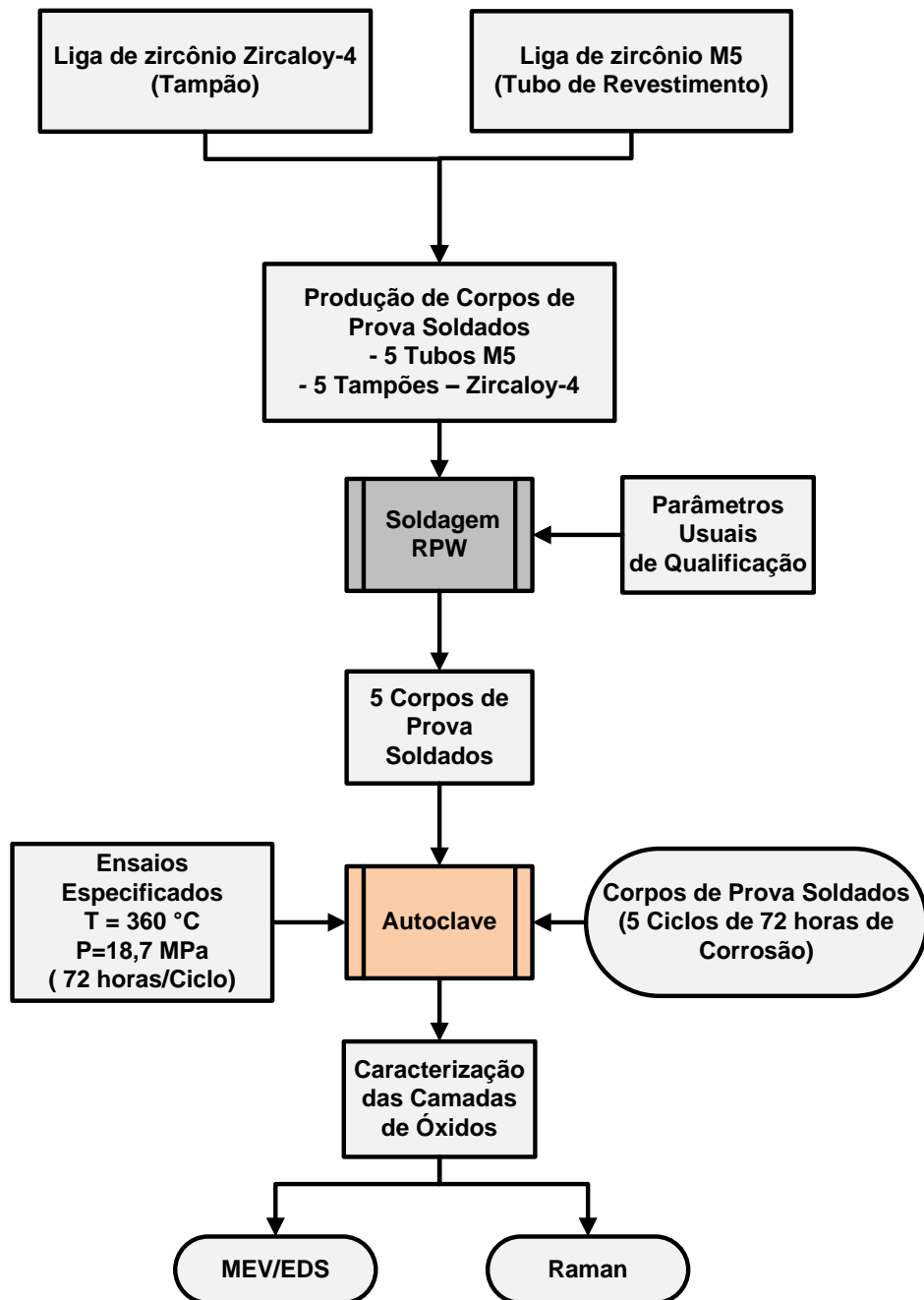
resistência à corrosão. Isso pode explicar a maior resistência à corrosão observada para as ligas de zircônio Zirlo e M5<sup>TM</sup>, em comparação com a liga comercial *Zircaloy-4*. Essas ligas possuem menor quantidade ou nenhum Sn, como no caso do M5<sup>TM</sup>, que apresenta a maior resistência à corrosão (conforme ilustrado na Figura 21). Além disso, a maior resistência à corrosão das ligas Zirlo e M5<sup>TM</sup> de zircônio também pode estar relacionada à adição de Nb nesses materiais, uma vez que sua adição nessas ligas contribui tanto para o aumento da resistência mecânica quanto para a redução da tensão mecânica no óxido segundo Stoll e Slavinsakaya (2023).

A literatura apresenta diversos estudos sobre o comportamento de corrosão de ligas de zircônio, incluindo a influência de diferentes quantidades de elementos de liga e ambientes de exposição à corrosão/oxidação. No entanto, há uma escassez de informações sobre comportamento de corrosão de juntas compostas pelas ligas de zircônio, em especial por M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* soldadas por processo RPW. É importante salientar que em condições de soldagem de corrente máxima, pode haver a difusão de elementos de liga e impurezas no cordão de solda, bem como o crescimento de precipitados, que podem causar alterações significativas no mecanismo de crescimento da camada de óxido. Estas observações destacam a necessidade de estudos sobre o comportamento de corrosão e a caracterização do óxido formado em juntas compostas pelas ligas de zircônio M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* soldadas por processo RPW.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e procedimentos experimentais que foram utilizados para o desenvolvimento deste projeto. A Figura 22 apresenta um fluxograma para ilustrar as principais etapas experimentais que foram envolvidas no decorrer deste trabalho.

Figura 22 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no projeto.



Fonte: Autor (2024)

### 3.1 MATERIAIS E PARÂMETROS DE SOLDAGEM

Os materiais que foram estudados, são tubos de revestimento da liga de zircônio M5<sup>TM</sup> cortados em torno de 60 mm de comprimento e tampões terminais de ligas de zircônio *Zircaloy-4* utilizados pelas Indústrias Nucleares do Brasil para a produção de varetas combustíveis. A Figura 23 mostra os tubos, tampões e corpos de prova que foram estudados neste projeto, e que são representações dos componentes utilizados para a soldagem das varetas combustíveis.

Figura 23 – a) Tampões terminais, b) Tubo, tampões terminais e corpo de prova e c) Corpo de prova



Fonte: Autor (2024)

Os componentes da Figura 23 foram soldados através do processo de soldagem por resistência e pressão ou RPW – *Resistance Pressure Welding*. Para a produção das juntas soldadas, foram empregados parâmetros de qualificação de processo e produto comuns de qualificação, conforme descrito a seguir.

- Corrente elétrica de soldagem (usualmente na faixa de 14 a 17 kA);
- Forças de compressão (usualmente na faixa de 2600-3300N);
- Pressão e tempo de vácuo  $\leq 20$  mbar em 4s min;
- Pressão de enchimento das varetas (faixa de 15,0-17,0 bar);
- Larguras das nervuras (faixa de 0,5- 2,10 mm);
- Alturas das nervuras (faixa de 0,02-0,10 mm);
- Recalque (valores definidos em qualificação, tipicamente  $\geq 0,41$  mm);
- Projeção do tubo (faixa de 0,8-1,20 mm);
- Ciclos de retenção prévia (20 períodos);
- Ciclo de corrente (01 período);

- Ciclo de retenção posterior (40 períodos);
- O gás de proteção para a soldagem da 1ª extremidade é o argônio;
- Gás de proteção e enchimento (pré-pressurização das varetas combustíveis), para a soldagem da 2ª extremidade é o gás hélio.

### 3.2 CORROSÃO EM AUTOCLAVE

Após a soldagem dos corpos de prova, cinco amostras foram selecionadas para avaliar o comportamento de corrosão da junta soldada. Cada uma dessas amostras foi submetida a uma avaliação visual para verificar a qualidade externa dos cordões de solda, assegurando que atendessem aos padrões estabelecidos. Em seguida, procedeu-se à limpeza dessas amostras utilizando um sistema de limpeza ultrassônica. Os testes de corrosão foram realizados em autoclave, seguindo as recomendações da norma ASTM G2/G2M-19 (2019) para autoclaves pressurizadas, contudo com tempo de ensaios maiores que o normatizado, a fim de simular o ambiente operacional de um reator nuclear.

Os testes de corrosão foram realizados em água efervescente a 360 °C e pressão de 18,7 MPa, com duração de até 360 horas, divididos em cinco etapas ou ciclos de 72 h cada ensaio. Após cada ciclo de corrosão em autoclave, os corpos de prova das ligas *Zircaloy-4* e M5™ foram novamente reinseridos para novas etapas dos ciclos de corrosão.

Para a junta soldada não é possível calcular o ganho de massa em resposta ao tempo de corrosão em autoclave, pois o cordão de solda é estreito (da ordem de 50 µm de comprimento na região de análise) comparado a área da superfície das ligas que compõem a junta soldada, o que torna os cálculos de ganho de massa para esta região irrealistas, além disso, segundo a norma ASTM G2/G2M-19 (2019) não é um item factível de mensuração e nem obrigatório para essa região específica. A Figura 24 mostra a autoclave que foi utilizado para conduzir os testes ou ensaios de corrosão.

Figura 24 – Autoclave utilizado para os testes de corrosão



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil - INB, adaptado pelo Autor (2024)

Na Figura 25 pode-se observar as amostras posicionadas no interior da autoclave.

Figura 25 – Amostras posicionadas no Autoclave



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil - INB, adaptado pelo Autor (2024)

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DA SOLDA E CAMADA DE ÓXIDO

Para a caracterização da junta soldada, uma amostra soldada por RPW que não foi submetida ao teste de corrosão em autoclave foi cortada em sua seção transversal utilizando uma máquina cortadora metalográfica de precisão ISOMET 1000, para corte de amostras com baixa deformação de corte, utilizando discos de corte diamantados. A amostra foi embutida a quente em resina fenólica, lixada com lixas de carvão de silício (nas granulometrias de 800 e 1000 mesh), sob refrigeração com água corrente. Foi feita a imersão da amostra à uma solução de ação dupla de polimento e ataque químico [45% H<sub>2</sub>O + 45% HNO<sub>3</sub> + 10% HF (% em volume)] com imersão em 120 segundos, sendo a amostra em seguida lavada em água corrente e seca com ar quente. Foi feita a visualização e imagens da microestrutura por meio de microscopia óptica, microscópio óptico Nikon Eclipse 50i. Além disso, para mais informações sobre as microestruturas das ligas M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4*, foram feitas simulações computacionais utilizando o software JMatPro para prever as fases e potenciais precipitados que podem ser formados na microestrutura.

Para a caracterização da camada de óxido formada nos componentes (tubo de revestimento, tampão terminal e filete ou reforço da solda) dos 5 corpos de prova, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, usando um microscópio Philips XL30 FEG acoplado com detector de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) e espectroscopia Raman em condições ambientais utilizando um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 de grade tripla, com a linha de excitação de 514,5 nm de um laser de Ar<sup>+</sup> como fonte e luz espalhada foi coletada em uma configuração de retroespalhamento, com uma resolução espectral de 2,0 cm<sup>-1</sup>. Para a caracterização dos óxidos dos corpos de prova, as análises foram divididas em análises de topo e análises das seções transversais dos óxidos.

Para as análises de topo dos óxidos, as amostras como produzidas foram observadas por MEV/EDS varrendo desde o óxido formado no tampão terminal, passando pelo filete ou reforço até o tubo de revestimento. Também foram feitas análise por espectroscopia Raman das regiões de formação dos óxidos no tampão terminal, filete e tubo de revestimento, além de análises pontuais de precipitados oxidados. A técnica Raman é altamente sensível às distorções da rede, incluindo a cristalinidade, a dopagem e as vacâncias, conforme descrito por Mosbacher et al. (2021).

Para as análises das seções transversais, as amostras foram cortadas por eletroerosão, embutidas em resina e analisadas para identificação das condições de formação de óxido nas 3 regiões (tubo, cordão de solda e tampão), foram realizados mapeamentos elementares, verificação da penetração e espessura das camadas dos óxidos, especialmente na região de junção entre o tubo de revestimento de M5<sup>TM</sup> e o tampão terminal de *Zircaloy-4*. A penetração e a espessura média do óxido formado após cada ciclo de corrosão em autoclave foram medidas e determinadas com base em 30 medidas aleatórias realizadas a partir das micrografias de MEV.

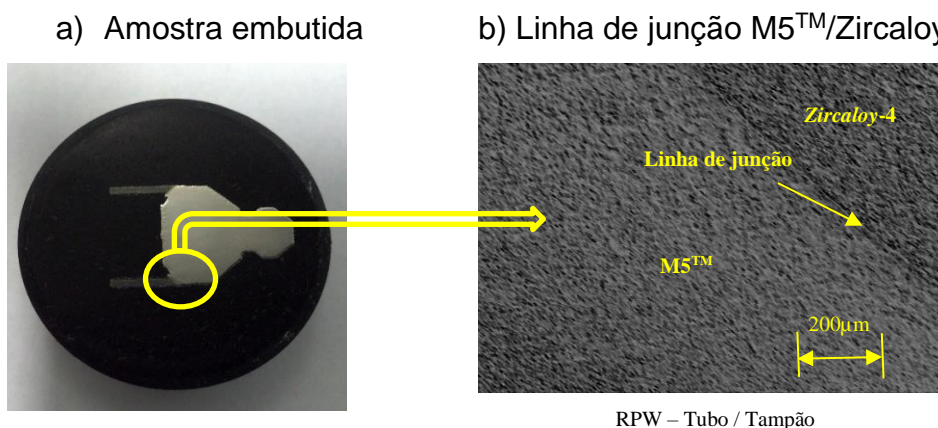
## 4 RESULTADOS

Todo o esforço das qualificações e produções nucleares das varetas combustíveis em termos fabris, é no sentido de se obter um produto íntegro, em especial do cordão de solda que é uma parte crítica em termos de qualidade e segurança operacionais com o produto. A seguir observaremos resultados levantados com as amostras do projeto e serão discutidos alguns aspectos com respeito às condições ideais e obtidas.

### 4.1. MICROESTRUTURA

A microestrutura dos materiais na região de junção das ligas M5<sup>TM</sup> e Zircaloy-4, realizada pelo processo de soldagem RPW não é simples de observação em função da similaridade entre os materiais em união, existe uma homogeneidade na formação da solda. A região soldada ou zona termicamente afetada até mostra-se diferenciar em algumas circunstâncias ou ataques, mas devido à similaridade de microestrutura, não é simples de revelar e de atacar. A título de ilustração foi realizada uma macrografia da região termicamente afetada. Na Figura 26 pode-se observar: a) Amostra embutida e um detalhe das microestruturas em b) Linha de junção.

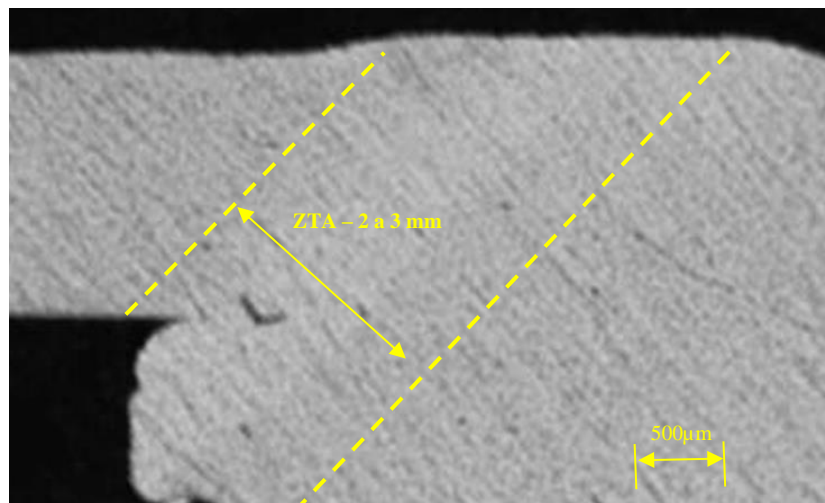
Figura 26 – a) Amostras embutida e b) Linha de junção M5<sup>TM</sup>/Zircaloy-4



Fonte: Autor (2024)

Na região termicamente afetada, que pode possuir dimensões da ordem de 2 a 3 mm de largura segundo Junqueira (2014), normalmente pode ocorrer o crescimento de grãos orientados na direção de maior extração de calor. O M5<sup>TM</sup> e o Zircaloy-4 quando soldado é aquecido localmente, isto pode induzir as transformações de fase durante o ciclo de aquecimento e de resfriamento na região de junção específica e zona termicamente afetada. A estrutura formada, como resultado deste ciclo térmico, depende dessas taxas de aquecimento e resfriamento localizadas, da composição química da liga e impurezas. A região termicamente afetada é ínfima em soldagem de varetas combustíveis pelo processo de soldagem por resistência e pressão, na Figura 27 pode-se observar uma amostra delimitando aproximadamente tal região.

Figura 27 – Região termicamente afetada



Fonte: Junqueira (2014), adaptado pelo Autor (2024)

Junqueira (2014) em suas pesquisas também aponta que existe uma evolução microestrutural do tubo e tampão antes e após a solda, onde inicialmente o tubo apresenta uma microestrutura de grãos equiaxiais de fase  $\alpha$  e o tampão com uma variação microestrutural da condição equiaxial (na região próxima a união ao tubo), passando por formação de uma estrutura acicular, para a morfologia de placas entrelaçadas (Basketweave) até a de placas paralelas (Widmanstätten).

Apesar das variações microestruturais dessas regiões de soldagem, usualmente para a verificação da condição interna dos corpos de prova, cortes transversais são realizados e macrografias das seções de corpos de prova ensaiados

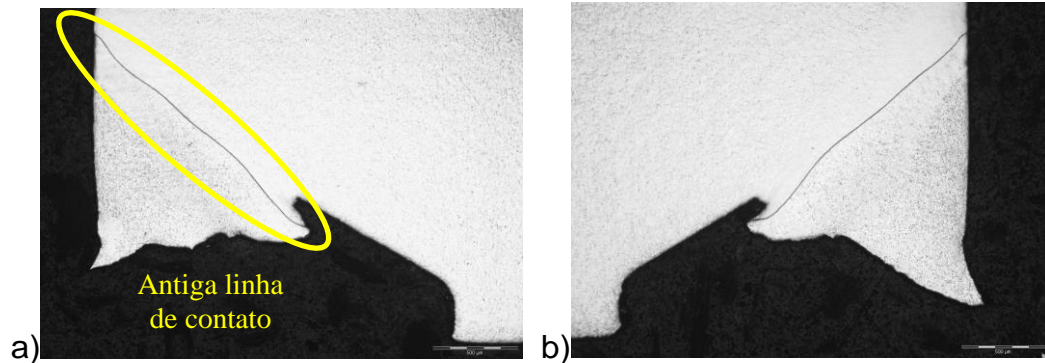
(não micrografias) através do teste de ruptura são inspecionadas para confirmação de integridade.

É relevante destacar que, nos processos de produção nuclear, a macrografia realizada regularmente não foca na observação das fases de formação nas regiões termicamente afetadas, de interface ou do metal base na soldagem por RPW. Esta prática decorre do fato de que a avaliação padrão nesses contextos é primordialmente de natureza mecânica, não metalúrgica. O objetivo é assegurar que a resistência mecânica mínima aceitável, atualmente fixada em 1200 bar, seja atendida. Assim, a macrografia é empregada principalmente como uma ferramenta de verificação adicional, utilizada em casos de incerteza quanto à integridade da linha de contato ou junção entre o tubo de revestimento e o tampão terminal.

Para evidenciar uma solda íntegra internamente, a título ilustrativo neste estudo, uma vez que também não é o foco principal das avaliações, apresenta-se na Figura 28 o caso de duas soldas (testadas por ruptura nos tubos em duas posições) em que suas antigas linhas de contato ou linha de junção, entre o tubo de revestimento e o tampão terminal, se mantiveram íntegras após o teste destrutivo (teste de ruptura) das amostras.

Normalmente a macrografia da região ensaiada, evidenciando a presença dessa linha de contato, é suficiente para atestar a integralidade da solda e aprovar o produto em termos de qualidade. Essa abordagem é particularmente aplicável em situações em que a inspeção visual da solda gere dúvidas quanto a integridade da linha de contato. A observação das seções transversais das amostras revela que, após os ensaios de ruptura, as rupturas ocorreram exclusivamente no tubo de revestimento, e não ao longo das linhas de contato pré-existentes ou no tampão terminal. Este comportamento é consistente com as expectativas para produtos de alta qualidade. Para serem considerados aprovados, é essencial que as rupturas nos ensaios de ruptura ocorram somente na parede dos tubos de revestimento, mantendo a integridade da linha de contato original.

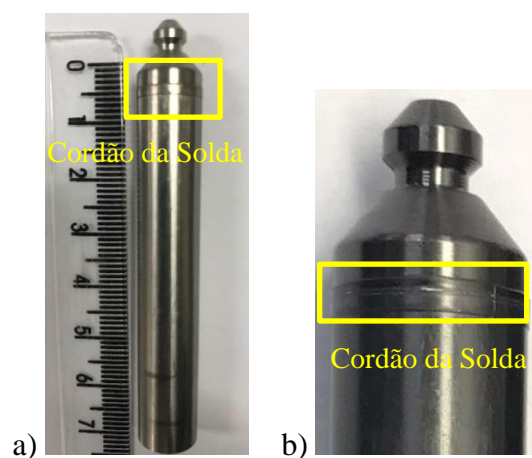
Figura 28 – Amostras demonstrando as regiões soldadas íntegras



Fonte: Indústrias Nucleares do Brasil - INB, adaptado pelo Autor (2024)

Para evidenciar uma solda íntegra externamente, que foi uma amostra testada neste trabalho, apresenta-se na Figura 29 o caso da solda de um corpo de prova antes a) e após b) os ensaios de corrosão em autoclave, conforme recomendações da norma ASTM G2/G2M-19 - temperatura de 360°C e pressão 18,7 MPa - e com tempo de duração de 72 h. Conforme evidenciado pela análise visual na Figura 29 (b), a solda é considerada um produto de alta qualidade, pois não apresenta óxidos brancos na superfície do cordão de solda numa condição de reprovação pós ensaio.

Figura 29 – Amostras antes a) e após b) o ensaio de corrosão



Fonte: Autor (2024)

É importante destacar que a avaliação primária da qualidade das soldas é realizada qualitativamente, baseando-se em padrões visuais aprovados que são estabelecidos e definem limites aceitáveis e inaceitáveis para a formação de óxidos, especificamente para a região do cordão de solda. Conforme demonstrado na Figura 29 (b), não há evidências significativas do crescimento de óxidos brancos ao redor do cordão de solda. Em condições normais de produção no setor nuclear, tal condição seria classificada como uma solda aprovada e apta para uso, garantindo segurança ao processo produtivo. Adicionalmente, observa-se na Figura 29 (b) a presença de um ponto pequeno de óxido branco no cordão de solda, que se destaca do padrão geral. Contudo, a existência de regiões contendo óxido branco não compromete a qualidade geral da solda. A presença de uma quantidade mínima de óxido branco é considerada tolerável e dentro das especificações e padrões visuais aceitos para este tipo de avaliação.

#### 4.2 SIMULAÇÃO DAS FASES E PRECIPITADOS NAS LIGAS COMERCIAIS M5™ e Zircaloy-4

As ligas utilizadas para produzir as juntas soldadas nessa pesquisa são ligas comerciais com composições químicas conhecidas e controladas dentro de especificações rígidas, porém o processo de produção pode apresentar certa variabilidade em termos de componentes de formação e impurezas. Portanto, prever as fases presentes, bem como os precipitados que podem ser formados sob condições de equilíbrio termodinâmico é importante para compreender a microestrutura das ligas utilizadas para produzir as varetas combustíveis e potenciais respostas em ensaios específicos, como os ensaios de corrosão.

As fases presentes em ambas as ligas e os precipitados foram previstos utilizando o *software* JMatPro, com base na composição química média nominal das ligas estudadas, conforme mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 – Composição química média nominal das ligas *Zircaloy-4* e *M5™*

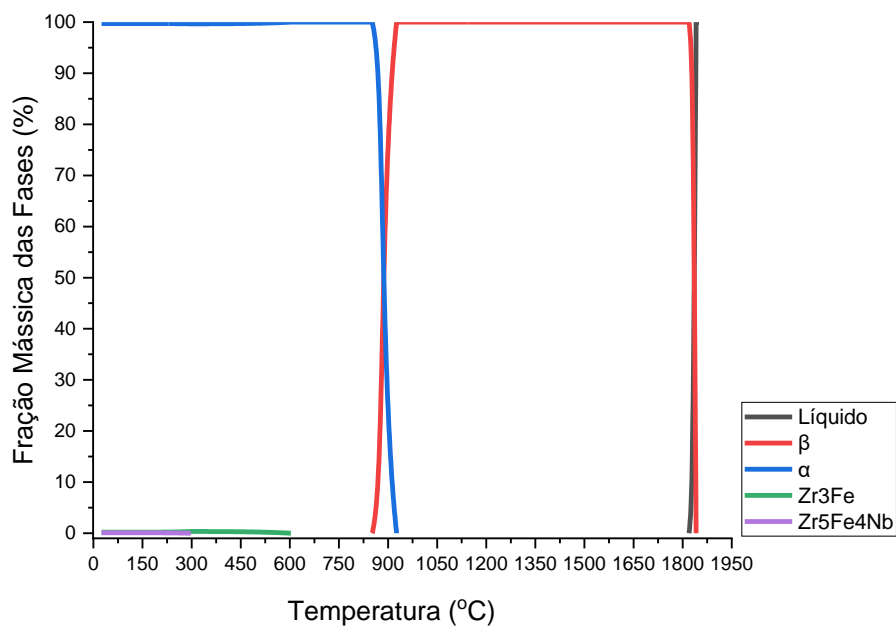
Elemento	<i>Zircaloy - 4</i> % em massa			<i>M5™</i> % em massa		
	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo
Sn	1,2	1,325	1,45			
Fe	0,18	0,21	0,24	0,045	0,0575	0,07
Cr	0,07	0,1	0,13			
Nb				0,008	0,01	0,012
O	0,1	0,125	0,15	0,11	0,14	0,17
S				0,001	0,00225	0,0035
Zr	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante	Restante

Fonte: Autor (2024)

Na Figura 30 pode-se observar os cálculos termodinâmicos usando o software JMatPro para a liga *M5™* na Figura 30 a) e *Zircaloy-4* na Figura 30 b), partindo do líquido (a uma temperatura de 1850 °C) até a completa solidificação da estrutura atingindo temperaturas ambiente de 25 °C.

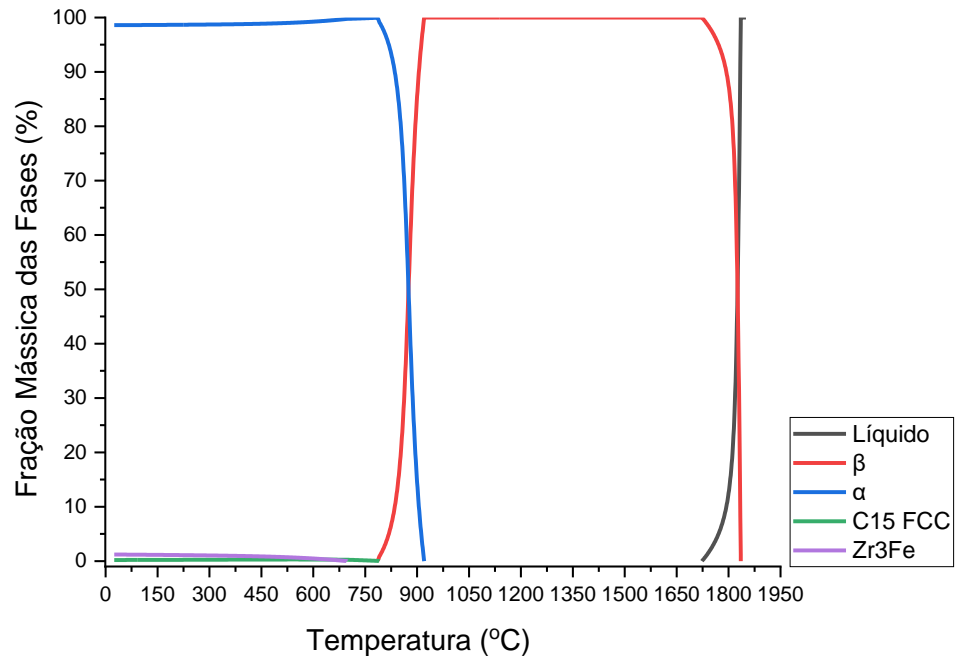
Figura 30 – Equilíbrio de fases das ligas *M5™* (a) *Zircaloy-4* (b) obtido através de cálculos termodinâmicos utilizando o *software* JMatPro. No eixo vertical: fração molar das fases; no eixo horizontal: temperatura (°C)

a) JMatPro - Liga comercial *M5™*



Continuação da Figura 30.

b) JMatPro - Liga comercial *Zircaloy-4*



Fonte: Autor (2024)

Algumas diferenças de comportamentos importantes foram observadas entre as ligas M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4* e efetivamente extraídas dos resultados das simulações no JMatPro, entre elas: a liga M5<sup>TM</sup> apresenta uma fase totalmente líquida a partir de 1841,16°C, ao passo que a liga *Zircaloy-4* se dá em níveis menores de temperatura, por volta de 1836 °C, ou seja, são ligas de zircônio que possuem pontos de fusão diferentes. Destaca-se que as simulações foram realizadas propositalmente em ambas as ligas, M5<sup>TM</sup> e *Zircaloy-4*, de 25°C até a temperatura de 1850°C, visando sobretudo que contemplasse a temperatura de fusão do zircônio puro de acordo com Brasil (2001), uma vez que o Zr é o elemento químico majoritário nas ligas e para a observação dos comportamentos térmicos e de formação de fases em cada uma das ligas, em especial na temperatura de ensaio de corrosão (360°C), foco das análises e observações da presente pesquisa.

Conforme o processo de solidificação das ligas evolui, surgem fases β-Zr em ambas. A fase β-Zr da liga M5<sup>TM</sup> surgiu na faixa de temperaturas de 852°C (0,062%) a 1841°C (1,74%), já na liga *Zircaloy-4* a faixa de surgimento da fase β-Zr ocorreu também em níveis de temperatura menores de 786°C (0,010%) a 1835,17°C

( $4,12 \times 10^{-6}\%$ ), ou seja, são ligas com comportamentos das fases  $\beta$ -Zr diferentes, projetadas em função dos objetivos de cada um de seus fabricantes, por exemplo, com adição de outros elementos químicos  $\beta$  estabilizadores como Nb, Fe e Cr de acordo com Coleman (2022). Já a fase  $\alpha$ -Zr surgiu na liga M5<sup>TM</sup> na faixa da temperatura ambiente de 25°C (99,71%) até 926°C (0,087%), na liga Zircaloy-4 na faixa de 25°C (98,59%) a 920°C (0,22%), novamente os ajustes de projeto nas composições químicas das ligas permite essa diferenciação em termos de surgimento e controle das fases  $\alpha$ -Zr, tais controles podem se dar através de adições de outros elementos químicos  $\alpha$  estabilizadores como Sn, O e S como apontado por Coleman (2022).

A fase presente em ambas as ligas, fase Zr<sub>3</sub>Fe, surgiu na liga M5<sup>TM</sup> na faixa de temperaturas de 25°C (0,19%) a 602°C (0,0029%) e na liga Zircaloy-4 essa fase surgiu atingindo temperaturas maiores, na faixa de 25°C (1,20%) a 697°C (0,0024%). Observe que essa fase ou precipitado de Zr<sub>3</sub>Fe pode existir em ambas as ligas no ponto de temperatura em que ocorre os ensaios de corrosão (360°C) sendo (0,32%) na liga M5<sup>TM</sup> e (0,97%) no Zircaloy-4, ensaios esses normalmente aplicados à essas ligas para avaliação e liberação do produto. A liga M5<sup>TM</sup> apresenta a fase ou precipitado de Zr<sub>5</sub>Fe<sub>4</sub>Nb na faixa de temperaturas de 25°C (0,083%) e 297°C ( $9,97 \times 10^{-4}\%$ ), próximo a temperatura de ensaio de corrosão, contudo essa fase não surge na liga Zircaloy-4, pois não existe o elemento químico Nb nessa liga. Observe que pode haver concentração elevada de ferro durante a formação dessa fase ou precipitado na liga M5<sup>TM</sup>, sendo que numa eventual soldagem entre essas ligas, tal fase que pode estar concentrada numa determinada região ou dispersa, pode vir a contribuir com precipitados na região soldada.

Na liga Zircaloy-4, são predominantemente reportados dois tipos de precipitados: Zr<sub>2</sub>(Ni,Fe) e Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> de acordo com Annand et al. (2017). O primeiro é uma fase intermetálica do tipo C16, isoestrutural com CuAl<sub>2</sub>, enquanto o segundo geralmente se apresenta como uma fase intermetálica hexagonal de Laves, com estrutura C15. A previsão destes precipitados ou fases foi possível através dos cálculos termodinâmicos realizados com o software JMatPro, principalmente devido à presença do elemento químico Cr em sua base de dados e na composição química da liga Zircaloy-4. A fase C15 simulada no JMatPro surgiu na faixa de temperaturas de 25°C (0,19%) a 790°C (0,064%) mas na liga Zircaloy-4 somente, sendo (0,26%) à 360°C ponto de temperatura do ensaio de corrosão. Essas fases só são observadas

em equilíbrio termodinâmico na liga *Zircaloy-4*, uma vez que o Cr não é elemento químico de composição da liga M5<sup>TM</sup> conforme Quadro 2. Por conseguinte, foi possível a previsão da presença de uma fração molar de fases de Laves na liga *Zircaloy-4*.

Como avaliado na simulação, a liga M5<sup>TM</sup> apresenta níveis menores em termos de outras fases ou fases remanescentes, não passando de 0,33% das fases remanescentes presentes. Já a liga *Zircaloy-4* possui níveis maiores de outras fases presentes na liga, chegando até 1,20 % das fases remanescentes da composição da liga. Outro ponto que se extrai da simulação é sobre o processo de transformação de algumas fases, pois algumas dessas fases na liga M5<sup>TM</sup> são consumidas antes de se atingir a temperatura do ensaio de corrosão (360°C), como é o caso da fase  $Zr_5Fe_4Nb$ , outras fases são constantes na faixa de temperatura do ensaio de corrosão (360°C), como a fase  $Zr_3Fe$ . Já a liga *Zircaloy-4* apresenta um comportamento com algumas fases constantes ou com pequenos decréscimos na faixa de ensaio de temperatura do ensaio de corrosão (360°C).

Outras observações a respeito das simulações é que o comportamento das ligas apresenta particularidades que podem influenciar a potencial formação dos precipitados. Primeiramente com relação aos níveis das fases de zircônio alfa ( $\alpha$ -Zr) que são diferentes entre as ligas nas faixas da temperatura de ensaio de corrosão (360°C), sendo que na liga M5<sup>TM</sup> existe aproximadamente 99,67% de fase ( $\alpha$ -Zr) e na liga *Zircaloy-4* existe por volta de 98,75% ( $\alpha$ -Zr), obviamente tais comportamentos podem contribuir para que as fases remanescentes encontrem espaço para apresentar uma cinética própria. Um detalhe importante é a formação de fases diferentes em cada tipo de liga, sendo que na liga M5<sup>TM</sup> formam-se as fases de  $Zr_5Fe_4Nb$  não presentes na liga *Zircaloy-4*, já na liga *Zircaloy-4* formam-se as fases de Laves não presentes na liga M5<sup>TM</sup>, assim todas essas fases podem funcionar como meios, aglomerados ou partículas nucleadoras para o crescimento de óxidos dessas próprias fases ou dos óxidos das fases de zircônio, principalmente numa região de soldagem onde pode haver uma mistura das ligas.

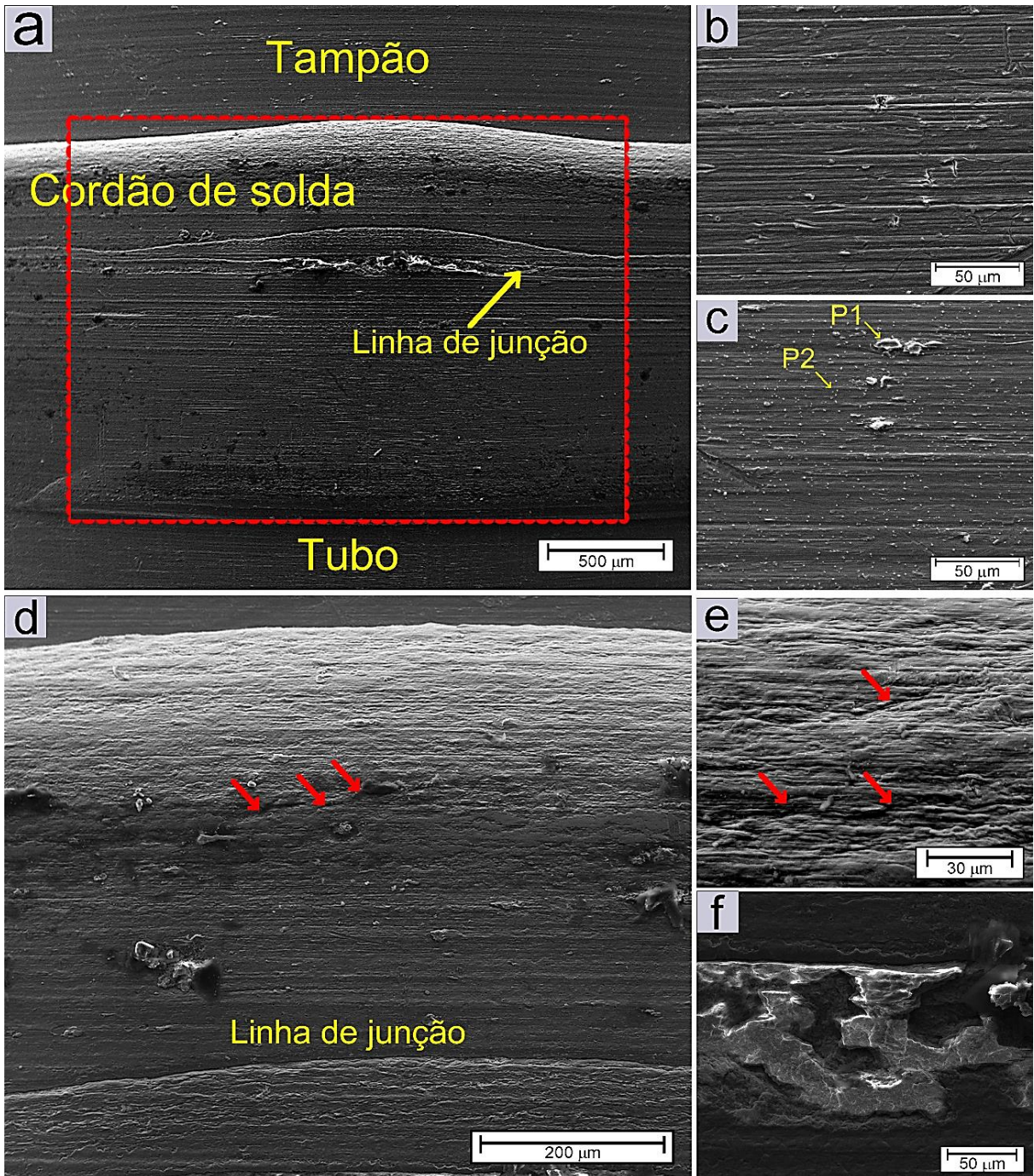
### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA APÓS UM CICLO DE 72 h DE CORROSÃO

A Figura 31 mostra imagens de MEV da superfície da junta soldada após 72 h de corrosão em autoclave. A partir da Figura 31 (a), pode ser observado a formação de um óxido nodular contínuo, de coloração branca, localizado entre o cordão de solda e o tampão. Nódulos de óxido branco, são também evidenciados na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo, formando uma estreita faixa. Imagens de MEV em maior magnificação da superfície do tubo na Figura 31 (b) e do tampão Figura 31 (c) sugerem que a camada de óxido formada após 72 h de corrosão em autoclave é extremamente fina.

Esta afirmação se baseia no fato de que marcas de usinagem são visíveis na superfície de ambos os materiais. Na superfície do tampão, são também observados pequenos nódulos de óxido e precipitados que parecem estar levemente oxidados. A análise pontual de composição química por EDS (vide Tabela 1) mostra que os pequenos nódulos de óxido (P1) são compostos principalmente por Zr, enquanto os precipitados apresentam alto teor de Fe e Cr, indicando que esses precipitados são  $Zr(Fe,Cr)_2$ .

Na Figura 31 seguinte pode-se observar imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após 72 h de corrosão em autoclave, legenda: (a), imagens em menor magnificação mostrando as diferentes regiões da junta solda, (b) imagens em maior magnificação detalhando melhor a morfologia observada: com o aspecto da superfície do tubo como detalhe, (c) imagem do tampão terminal, (d) imagem do óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão terminal e detalhes dos precipitados, (e) imagem da superfície do nódulo de óxido branco (e) e (f) imagem da superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo de revestimento.

Figura 31 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após 72 h de corrosão em autoclave



Fonte: Autor (2024)

Na região do cordão de solda, podem ser observados precipitados incorporados ao nódulo de óxido branco na Figura 31 (d), bem como trincas laterais (destacadas por setas em vermelho) nas regiões de interface entre o nódulo de óxido branco e o cordão de solda. Além disso, muitas trincas também são visíveis na superfície do nódulo de óxido branco na Figura 31 (e). Na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo Figura 31 (f), observa-se que os nódulos de óxido branco formados não são contínuos. Ademais, trincas são visíveis em regiões adjacentes a estes nódulos de óxido branco.

Tabela 1 – Análise pontual de composição química por EDS de diferentes regiões da superfície do tampão após 72 h de corrosão em autoclave.

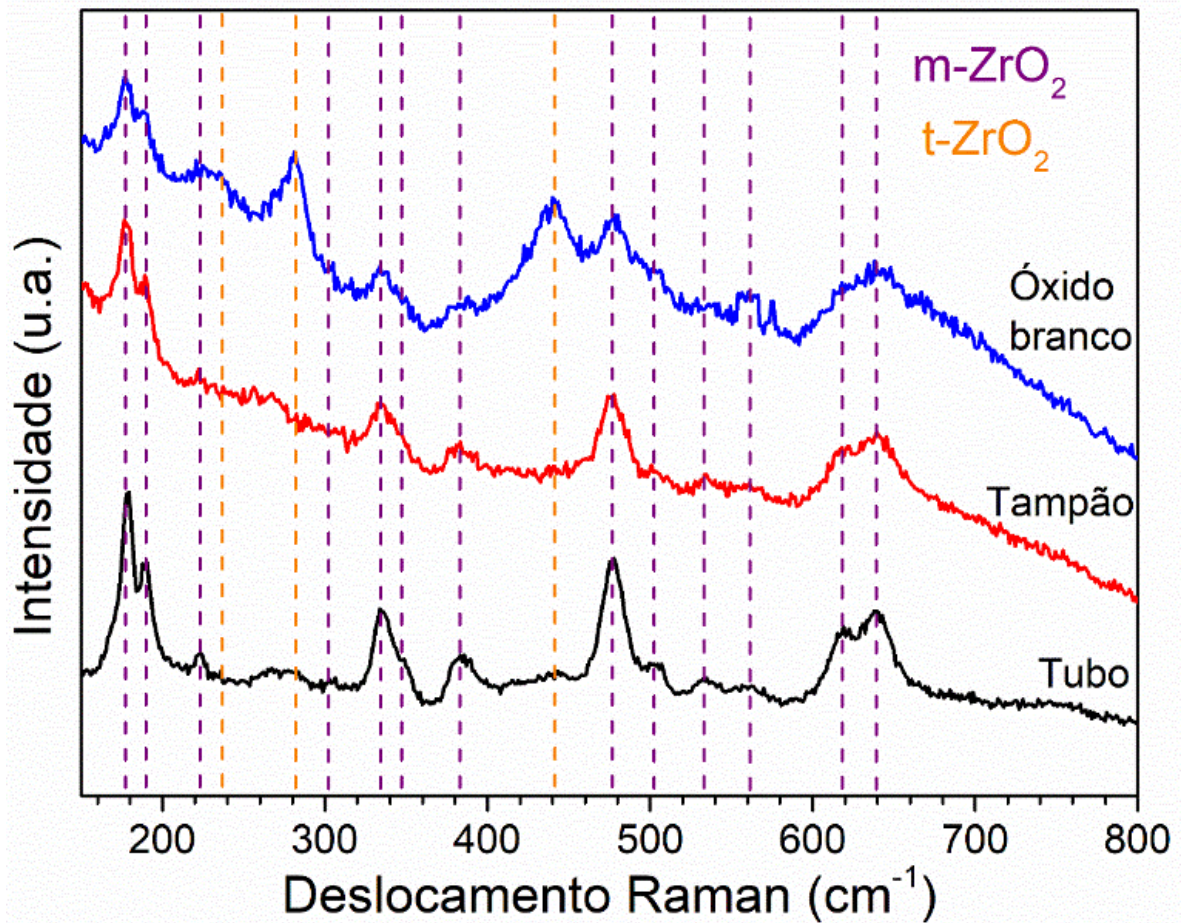
Ponto	Elemento (% em massa)					
	Zr	Sn	Cr	Fe	Nb	O
P1	78,01	1,66	0,47	0,96	---	18,90
P2	61,79	1,07	9,92	2,33	---	24,89

A Figura 32 exibe os espectros Raman da superfície do tubo, do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após 72 h de corrosão em autoclave.

Os picos identificados em 177, 188, 220, 303, 332, 346, 380, 474, 500, 533, 559, 617 e 637  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos à fase m-ZrO<sub>2</sub>, enquanto aqueles localizados em 234, 280 e 440  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da fase t-ZrO<sub>2</sub> segundo Barberis, Merle-Méjean, Quintard (1997), Zhao et al. (2024) e Ding, Zhao e Yu, (2019).

A partir dos espectros Raman, pode-se observar que a camada de óxido formada na superfície do tubo e do tampão é composta principalmente pela fase m-ZrO<sub>2</sub>. A presença de picos intensos da fase t-ZrO<sub>2</sub> no espectro Raman do nódulo de óxido branco indica a estabilização desta fase nesta região.

Figura 32 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após um ciclo de 72 h de corrosão em autoclave.



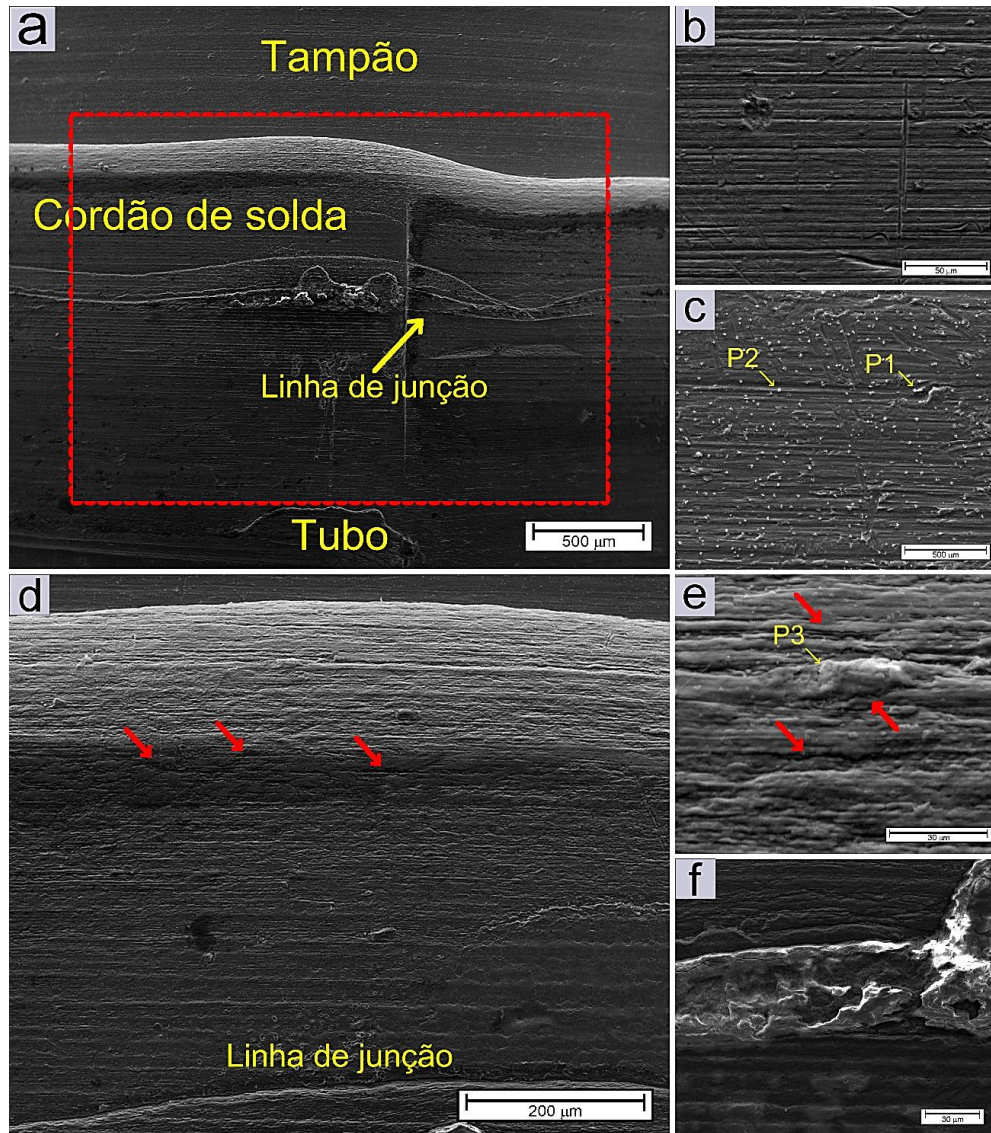
Fonte: Autor (2024)

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA APÓS DOIS CICLOS DE 72 h DE CORROSÃO

A Figura 33 mostra imagens de MEV da superfície da junta soldada após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave. Como pode ser visto na Figura 33 (a), não é perceptível uma evolução significativa no processo de corrosão da superfície em relação à exposição em autoclave por 72 h. Imagens de MEV em maior magnificação da superfície do tubo e do tampão são vistas na Figura 33 (b,c), mostram marcas de usinagem na superfície de ambos os materiais. Além disso, pequenos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  são observados na superfície do tampão, alguns dos quais apresentam leve oxidação (P1), enquanto outros parecem estar em estágio avançado de oxidação (P2), como indicado pela análise de composição química por EDS apresentada na Tabela 2. Para a região do cordão de solda, nota-se a presença de trincas laterais (destacadas por setas em vermelho) nas regiões de interface entre o nódulo de óxido branco e o cordão de solda na Figura 33 (d), além da inclusão de precipitados no nódulo de óxido branco. Ademais, trincas são também observadas ao redor de precipitados incorporados na superfície do óxido branco que sofreram oxidação (P3), conforme mostrado na Figura 33 (e). Na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo na Figura 33 (f), nota-se rápido crescimento da camada de óxido, além de trincas em regiões adjacentes aos nódulos de óxido branco.

Na Figura 33 seguinte pode-se observar imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave, legenda: (a) imagens em menor magnificação mostrando as diferentes regiões da junta solda, (b) imagem em maior magnificação detalhando melhor o aspecto da superfície do tubo, (c) imagem do tampão terminal, (d) imagem do óxido branco entre o cordão de solda e o tampão terminal, (e) imagem do nódulo de óxido branco e (f) imagem da superfície da linha de junção ente o tampão e o tubo.

Figura 33 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave



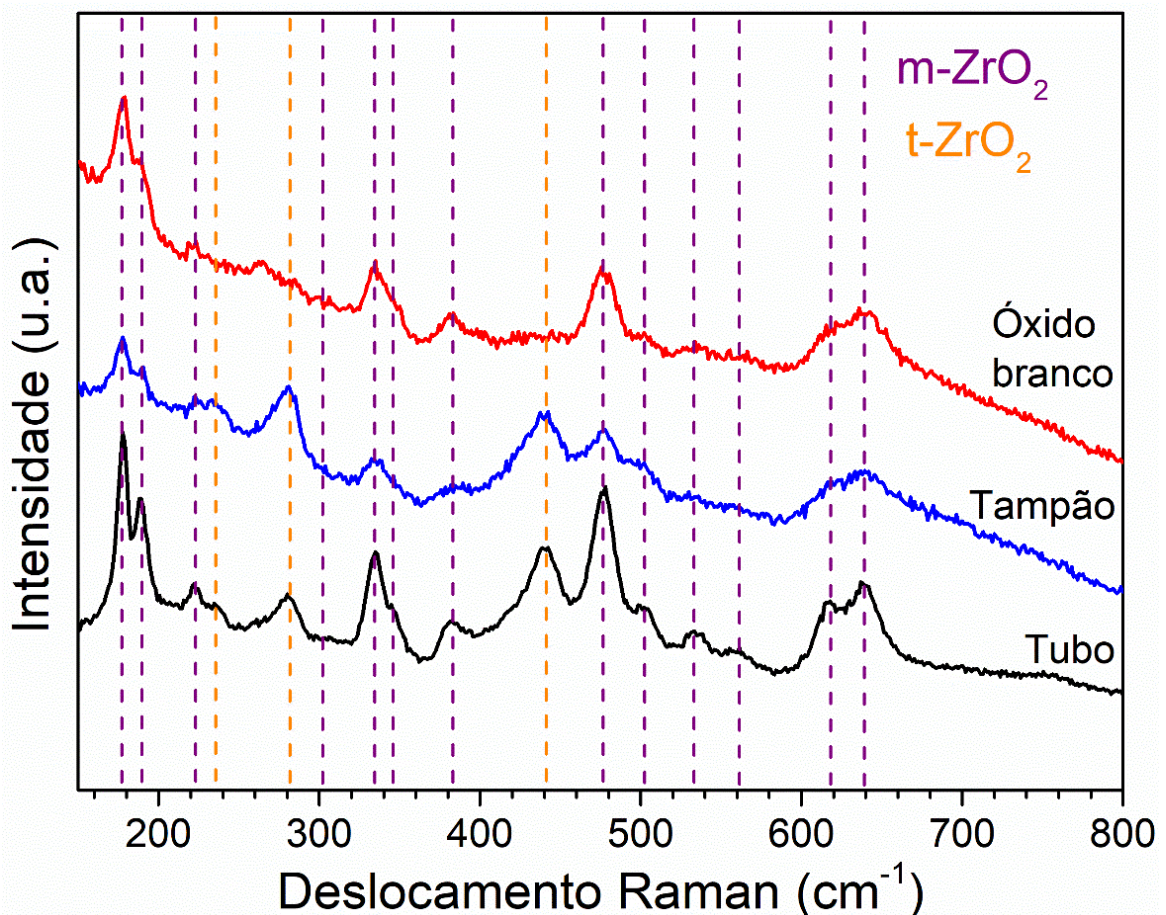
Fonte: Autor (2024)

Tabela 2 – Análise pontual da composição química por EDS dos precipitados encontrados na superfície do tampão e incorporados no nódulo de óxido branco após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave.

Ponto	Elemento (% em massa)					
	Zr	Sn	Cr	Fe	Nb	O
P1	62,60	1,12	8,33	3,16	---	24,79
P2	36,82	0,97	22,79	2,95	---	36,47
P3	32,78	0,68	28,41	4,10	---	34,03

Os espectros Raman da superfície do tubo, do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave são mostrados na Figura 34. Picos intensos da fase t-ZrO<sub>2</sub> são observados nos espectros Raman da superfície do tubo e do tampão, indicando a estabilização desta fase no óxido formado na superfície de ambos os materiais. Por outro lado, apenas picos da fase m-ZrO<sub>2</sub> são observados no espectro Raman do nódulo de óxido branco, sugerindo que o nódulo de óxido branco atingiu um estágio de transição de fase de t-ZrO<sub>2</sub> para m-ZrO<sub>2</sub>.

Figura 34 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após dois ciclos de 72 h (144 h) de corrosão em autoclave.



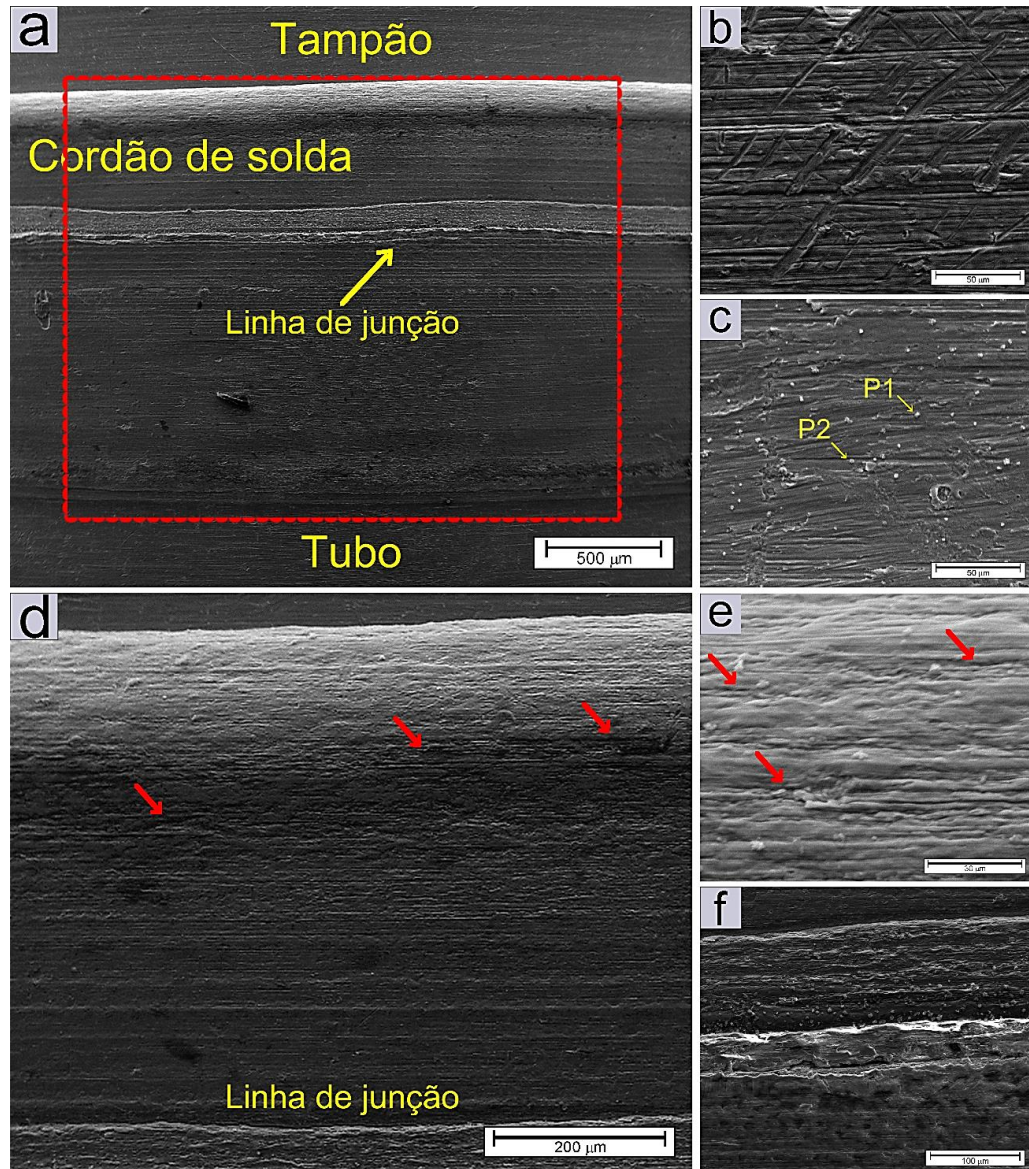
Fonte: Autor (2024)

#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA APÓS TRÊS CICLOS DE 72 h DE CORROSÃO

Após três ciclos de 72 h (216 h) de exposição em autoclave, o processo de corrosão da superfície da junta soldada se intensifica. A partir da Figura 35 (a), observa-se a presença de trincas laterais em regiões de interface entre o nódulo de óxido branco e o cordão de solda. Adicionalmente, nota-se a formação de uma linha de óxido branco na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo. Imagem de MEV em maior magnificação da superfície do tubo, apresentada na Figura 35 (b), ainda revela marcas de usinagem na superfície. Contudo, é visível a cobertura destas marcas de usinagem por uma camada de óxido. Para o tampão, Figura 35 (c), também é nítido a formação de uma camada de óxido na superfície do material, além de pequenos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidados, os quais parecem estar incorporados na camada de óxido. A composição química destes precipitados (P1 e P2) é detalhada na Tabela 3. Na região do cordão de solda, destacam-se trincas no nódulo de óxido branco em regiões mais internas da interface entre o cordão de solda e o tampão Figura 35 (d), como também micro trincas na superfície do nódulo de óxido branco Figura 35 (e). Na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo Figura 35 (f), é evidente que o crescimento do óxido ocorre mais rápido nesta região do que em outros lugares (tubo e tampão).

Na Figura 35 seguinte pode-se observar imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave, legenda: (a) imagem em menor magnificação mostrando as diferentes regiões da junta solda, (b) imagem em maior magnificação detalhando melhor o aspecto da superfície do tubo, (c) imagem do tampão terminal, (d) imagem do óxido branco entre o cordão de solda e o tampão terminal, (e) imagem do nódulo de óxido branco e (f) imagem da superfície da linha de junção ente o tampão e o tubo.

Figura 35 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave



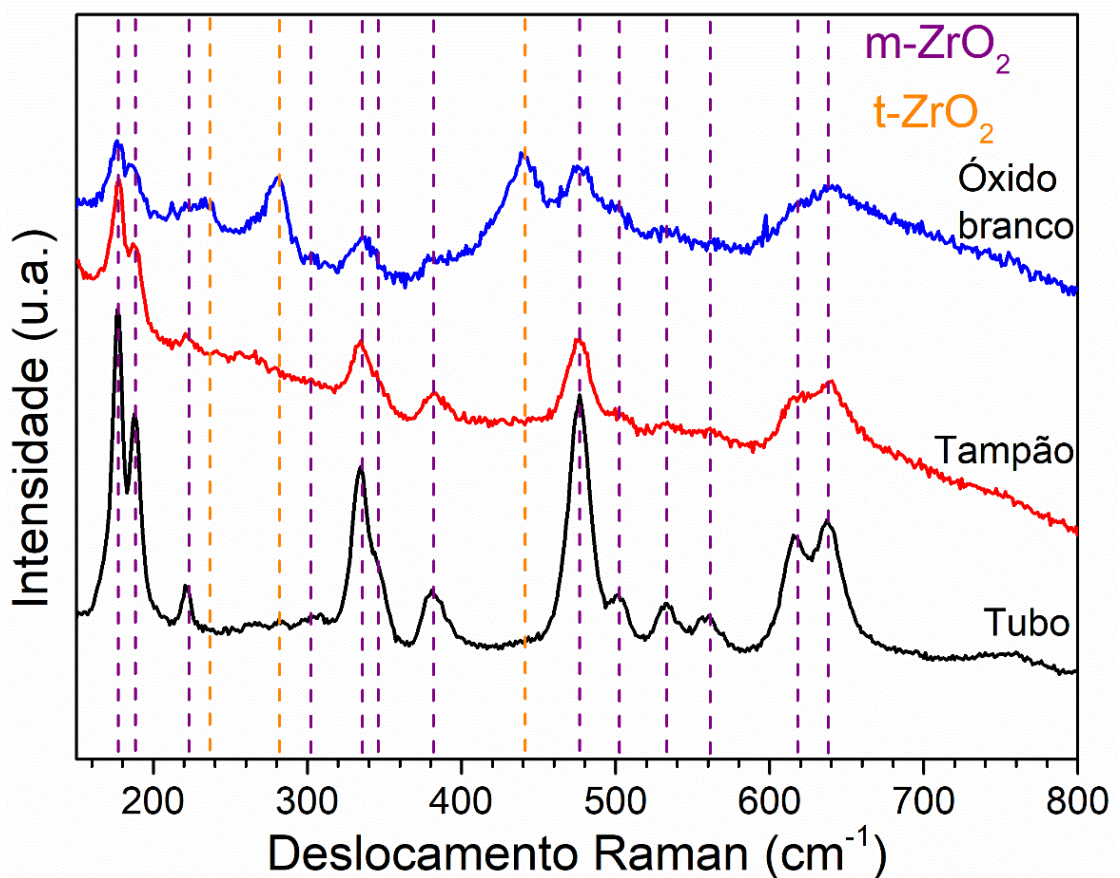
Fonte: Autor (2024)

Tabela 3 – Análise pontual de composição química por EDS dos precipitados encontrados na superfície do tampão após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave.

Ponto	Elemento (% em massa)					
	Zr	Sn	Cr	Fe	Nb	O
P1	70,90	1,05	3,24	0,36	---	24,45
P2	47,24	0,90	15,21	4,24	---	32,41

A Figura 36 mostra os espectros Raman da superfície do tubo, do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave. Nos espectros Raman da superfície do tubo e do tampão, somente picos característicos da fase m-ZrO<sub>2</sub> são observados. Este comportamento pode ser atribuído a heterogeneidades na camada de óxido formada e/ou ao lento espessamento da camada de óxido, uma vez que a fração da fase t-ZrO<sub>2</sub> tende a aumentar com o espessamento do óxido segundo Stoll e Slavinskaya (2023). O espectro Raman da superfície do nódulo de óxido branco apresenta picos intensos da fase t-ZrO<sub>2</sub>, indicando uma nova estabilização desta fase no nódulo de óxido branco.

Figura 36 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave.

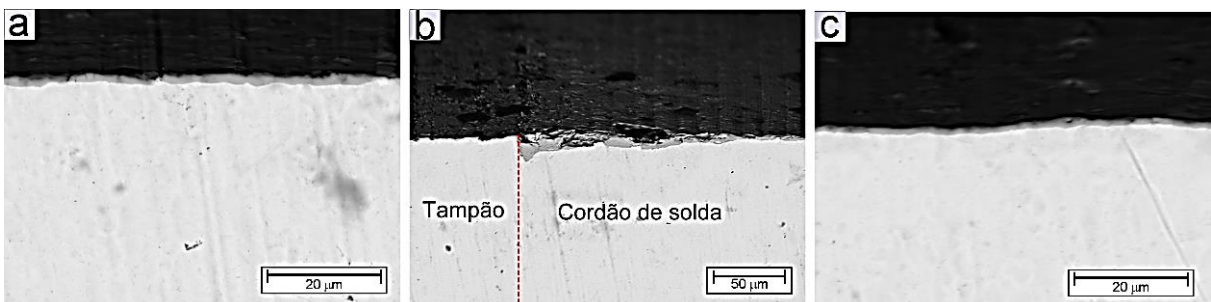


Fonte: Autor (2024)

Para mais detalhes sobre a morfologia do óxido desenvolvido após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave. Imagens de MEV da seção transversal do tubo, do tampão e do cordão de solda são mostradas na Figura 37. Observa-se que a camada de óxido formada na superfície do tubo, Figura 37 (a), e do tampão, Figura 37 (c), parece estar bastante aderente à superfície. A espessura média da camada de óxido formada na superfície do tubo após três ciclos de corrosão em autoclave é de  $1,33 \pm 0,27 \mu\text{m}$  e aproximadamente  $1,02 \pm 0,10 \mu\text{m}$  para o tampão. Para o cordão de solda, Figura 37 (b), muitas trincas são visíveis no nódulo de óxido branco, bem como regiões de ruptura do óxido. Além disso, é nítido o ondulamento da interface metal/óxido na região do cordão de solda.

A espessura do óxido no cordão de solda varia de 1,90 a 19,57  $\mu\text{m}$  (do substrato (região do reforço da solda) até o topo do nódulo de óxido branco) para regiões mais distantes da interface entre o tampão e o cordão de solda, com valor médio de 8,83  $\mu\text{m}$ . Este resultado comprova que o crescimento do óxido ocorre mais rápido na região do cordão de solda.

Figura 37 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão de solda (b) e do tampão (c) após três ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave.



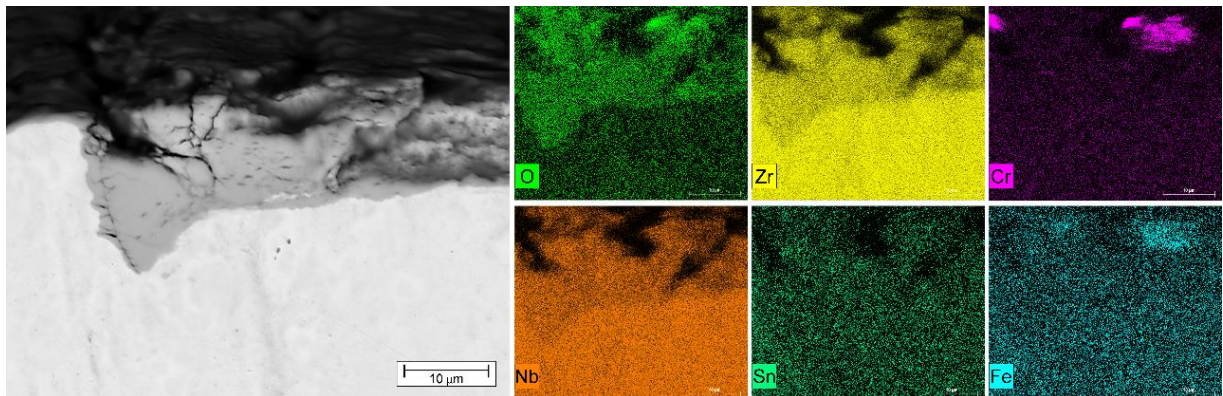
Fonte: Autor (2024)

A Figura 38 mostra uma inspeção detalhada da seção transversal do nódulo de óxido branco, bem como a distribuição de elementos de liga no óxido após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. Como pode ser visto, o crescimento do óxido ocorre para dentro do reforço do cordão, sendo a região de interface entre o tampão e o cordão de solda, o local preferencial de penetração do óxido.

Além disso, são observadas trincas desde o topo da camada de óxido até o substrato metálico (região do reforço da solda). O mapeamento elementar do nódulo

de óxido branco não mostra qualquer elemento de liga (Fe, Cr, Sn e Nb) distribuído no óxido, ou seja, o nódulo de óxido é composto de Zr e O. Entretanto, é observado regiões no topo do óxido contendo um alto teor de Fe, Cr e O. Estas regiões correspondem a precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  incorporados no topo de óxido que sofreram oxidação, formando óxidos de Fe e Cr.

Figura 38 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elementar.



Fonte: Autor (2024)

#### 4.6. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA APÓS QUATRO CICLOS DE 72 h DE CORROSÃO

Após quatro ciclos de 72 h (288 h) de exposição em autoclave, o processo de corrosão da superfície da junta soldada se intensifica ainda mais, como pode ser visto na Figura 39 (a). Imagem de MEV em maior magnificação da superfície do tubo, Figura 39 (b), não revela nenhuma alteração significativa na camada de óxido formada. Por outro lado, observa-se na superfície do tampão, Figura 39 (c) a formação de grandes nódulos de óxido oriundos da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$ .

Tais nódulos de óxido também são visíveis na superfície do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão, Figura 39 (d). Análise de composição química por EDS desses nódulos de óxidos (P1, P2, P3 e P4), apresentada na Tabela 4, revela que estes nódulos de óxido são ricos em Zr e Cr. Ademais, micro trincas (destacadas por setas em vermelho) são visíveis na superfície

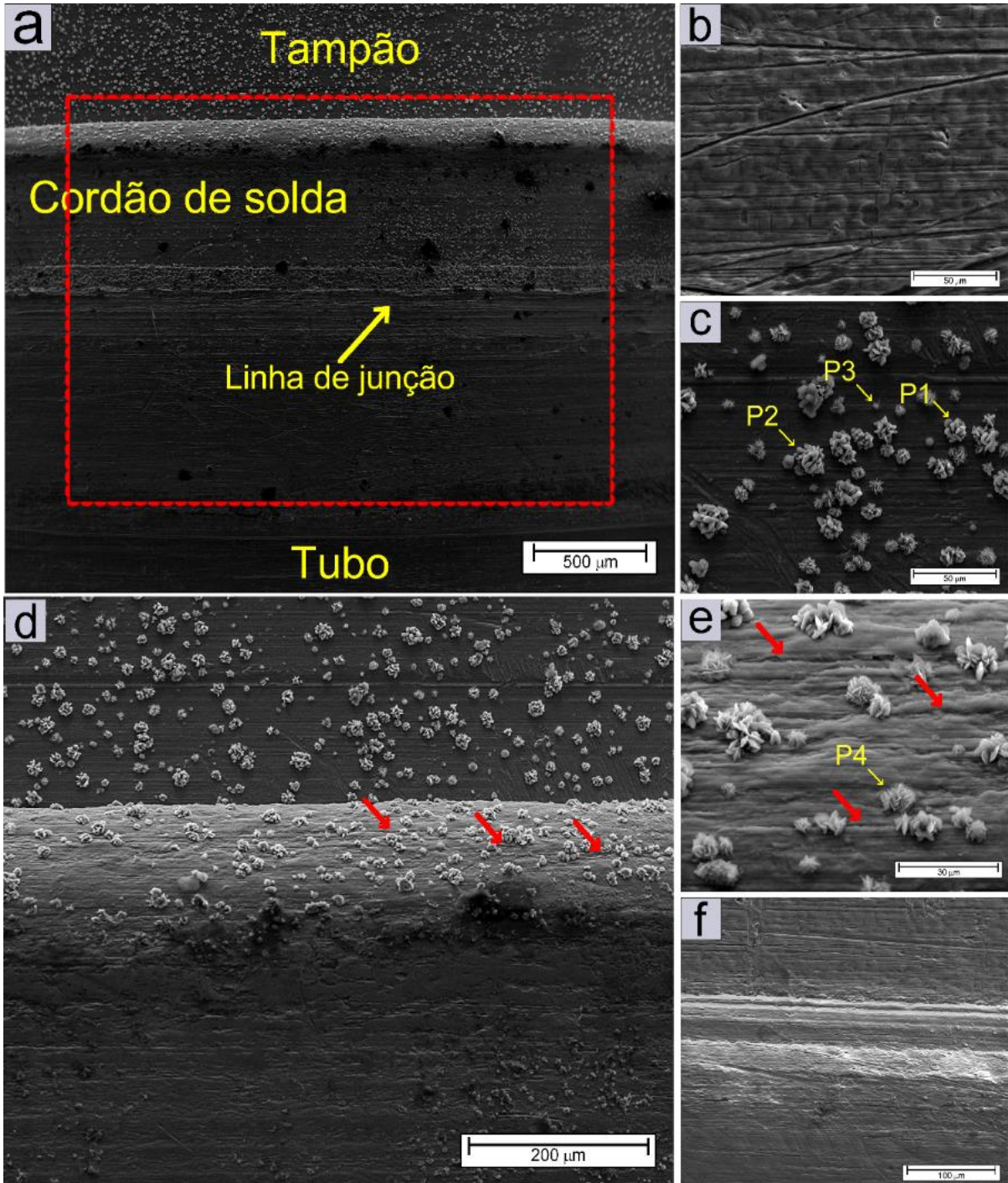
do nódulo de óxido branco e em regiões adjacentes aos precipitados oxidados, Figura 39 (d,e). Na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo, Figura 39 (f), observa-se o crescimento uniforme do óxido.

Tabela 4 – Análise pontual de composição química por EDS dos nódulos de óxido resultantes da oxidação de precipitados presentes na superfície do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave.

Ponto	Elemento (% em massa)					
	Zr	Sn	Cr	Fe	Nb	O
P1	32,50	0,65	26,41	0,33	---	40,11
P2	30,15	0,54	29,71	0,36	---	39,24
P3	31,12	0,48	30,03	0,45	---	37,92
P4	26,54	0,45	30,67	0,47	---	41,87

Na Figura 39 seguinte pode-se observar imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave, legenda: (a) imagem em menor magnificação mostrando as diferentes regiões da junta solda, (b) imagem em maior magnificação detalhando melhor o aspecto da superfície do tubo, (c) imagem do tampão terminal, (d) imagem do óxido branco entre o cordão de solda e o tampão terminal, (e) imagem da superfície do nódulo de óxido branco e (f) imagem da superfície da linha de junção ente o tampão e o tubo.

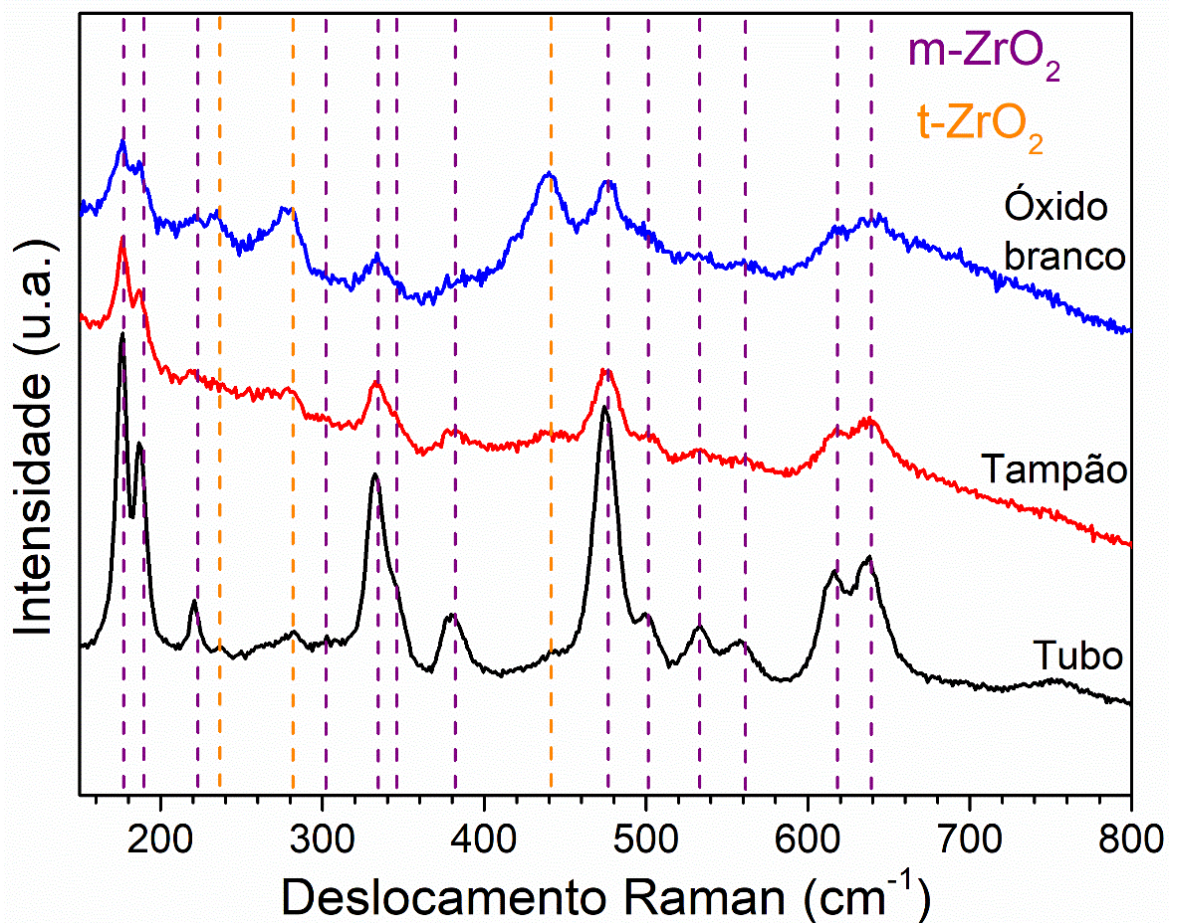
Figura 39 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após quatro ciclos de 72 h (216 h) de corrosão em autoclave



Fonte: Autor (2024)

A Figura 40 mostra os espectros Raman da superfície do tubo, do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. Os espectros Raman da superfície do tubo e do tampão não mostram um aumento significativo na intensidade dos picos característicos da fase t-ZrO<sub>2</sub>, sugerindo um mínimo espessamento da camada de óxido após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. Na superfície do nódulo de óxido branco, picos intensos da fase t-ZrO<sub>2</sub> são observados.

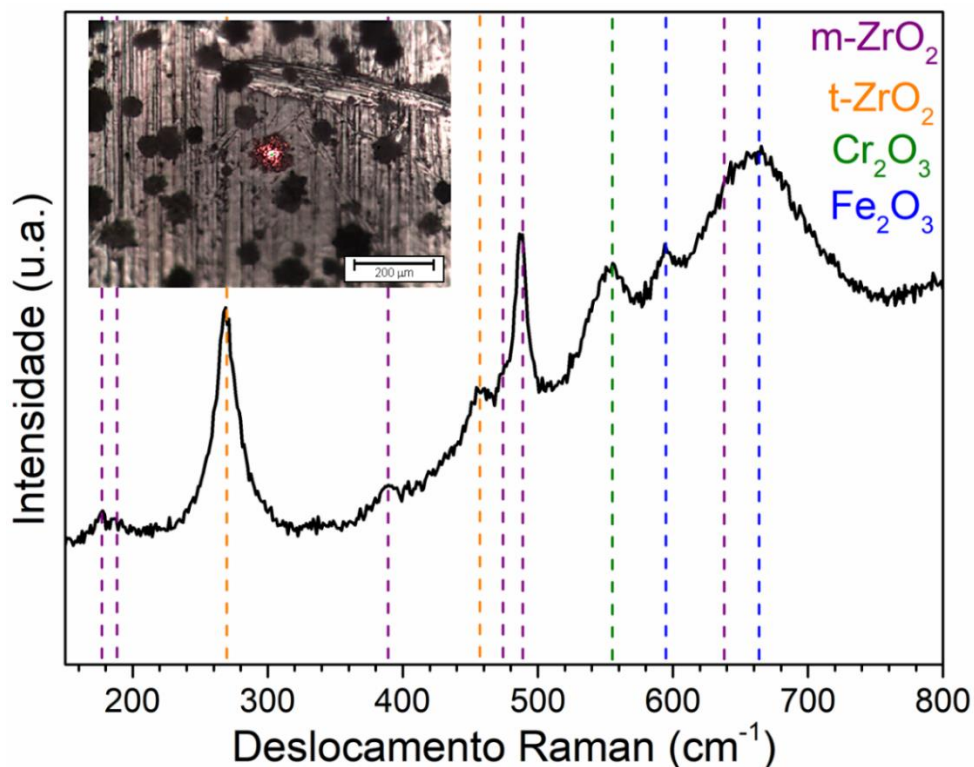
Figura 40 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave.



Fonte: Autor (2024)

A Figura 41 mostra o espectro Raman dos nódulos de óxido resultantes da oxidação dos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  encontrados na superfície do tampão. Como pode ser observado, os nódulos de óxido são compostos pela fase  $t\text{-ZrO}_2$ , identificada por picos em  $267$  e  $456\text{ cm}^{-1}$  segundo Barberis, Merle-Méjean e Quintard (1997), fase  $m\text{-ZrO}_2$ , bem como por  $Cr_2O_3$ , identificado por pico em  $554\text{ cm}^{-1}$  segundo Mohammadtaheri et al. (2018) e Larbi et al. (2017), e  $Fe_2O_3$ , identificado por picos em  $596$  e  $660\text{ cm}^{-1}$  segundo Kumar et al. (2014).

Figura 41 - Espectro Raman obtido do nódulo de óxido resultante da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  na superfície do tampão após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. A micrografia óptica inserida no espectro representa a localização exata do ponto de incidência do laser (ponto vermelho) sobre o nódulo de óxido (regiões escuras) durante a análise.



Fonte: Autor (2024)

A Figura 42 mostra imagens de MEV da seção transversal do tubo, do tampão e do cordão de solda. Observa-se o desenvolvimento de uma camada de óxido contínua na superfície do tubo, Figura 42 (a) e do tampão, Figura 42 (c). A espessura média da camada de óxido desenvolvida na superfície de ambos os materiais é de

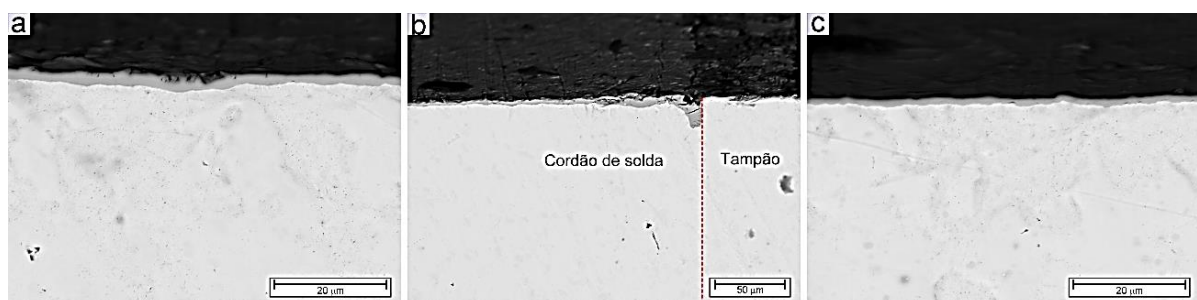
aproximadamente  $1,97 \pm 0,42 \mu\text{m}$  para o tubo e cerca de  $0,96 \pm 0,16 \mu\text{m}$  para o tampão. Embora estes resultados sugiram uma maior taxa de corrosão do tubo devido à maior espessura da camada de óxido formada em comparação ao tampão durante o processo de corrosão em autoclave, é importante mencionar que os volumosos nódulos de óxido formados a partir da oxidação dos precipitados de  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  não são observados na seção transversal do tampão. Este fato pode estar relacionado com o desprendimento destes nódulos da superfície da camada de óxido durante a preparação da amostra.

Para o cordão de solda, Figura 42 (b), muitas trincas são visíveis no nódulo de óxido branco, além de regiões de ruptura do óxido. Ademais, é nítido o ondulamento da interface metal/óxido na região do cordão de solda, bem como a penetração preferencial do óxido no substrato metálico (região do reforço da solda) na interface entre o tampão e o cordão de solda.

A espessura do óxido no cordão de solda varia de 2,20 a 9,34  $\mu\text{m}$  no nódulo de óxido branco (do substrato (região do reforço da solda) até o topo do nódulo de óxido branco) para regiões mais distantes da interface entre o tampão e o cordão de solda, com valor médio de 4,60  $\mu\text{m}$ .

O menor valor de espessura encontrado para o nódulo de óxido branco comparado ao desenvolvido após três ciclos de 72 h de corrosão em autoclave está relacionado à ruptura do óxido no topo do nódulo de óxido branco e ao contato mecânico entre o tampão e tubo na região de interface (região mecanicamente favorável ao crescimento do óxido) que pode variar de solda para solda (melhor ou pior contato) durante a soldagem.

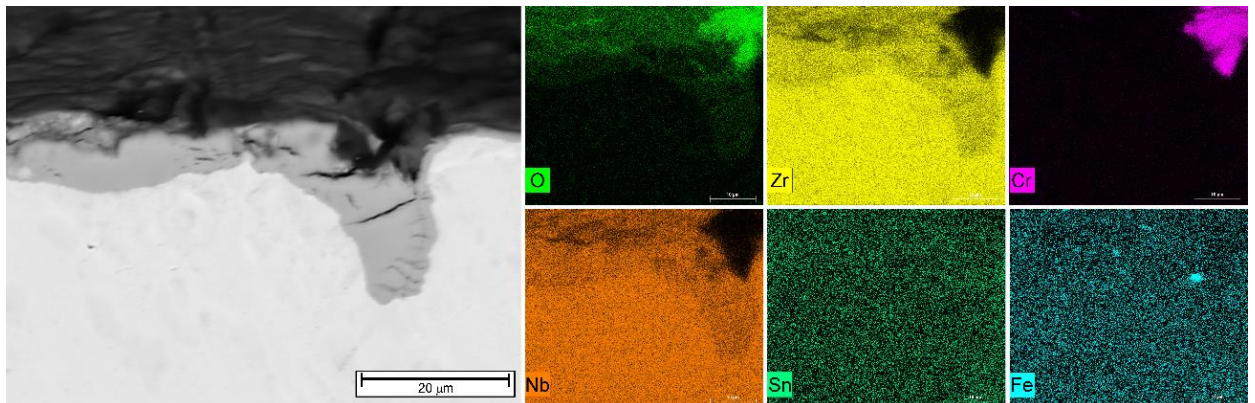
Figura 42 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão de solda (b) e do tampão após quatro ciclos de 72 h (288 h) de corrosão em autoclave.



Fonte: Autor (2024)

A Figura 43 mostra uma inspeção detalhada da seção transversal do nódulo de óxido branco, bem como a distribuição dos elementos de liga no óxido após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. Conforme mencionado anteriormente, muitas trincas são observadas no nódulo de óxido branco, bem como em regiões onde o óxido penetra no substrato (região do reforço da solda). A profundidade de penetração máxima do óxido no reforço do cordão de solda na interface entre o tampão e o cordão de solda é de aproximadamente 9,34  $\mu\text{m}$ . O mapeamento elemental revela que não há distribuição de elementos de liga no óxido, indicando que o óxido é composto apenas por Zr e O. Uma pequena região no topo do óxido apresenta alto teor de Cr e O, sugerindo a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado pela oxidação de precipitados de  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$  incorporados ao óxido. Além disso, são identificadas no óxido regiões com alto teor de Fe, sem sinais significativos de O, o que sugere a presença de Fe metálico incorporado no óxido.

Figura 43 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elemental.



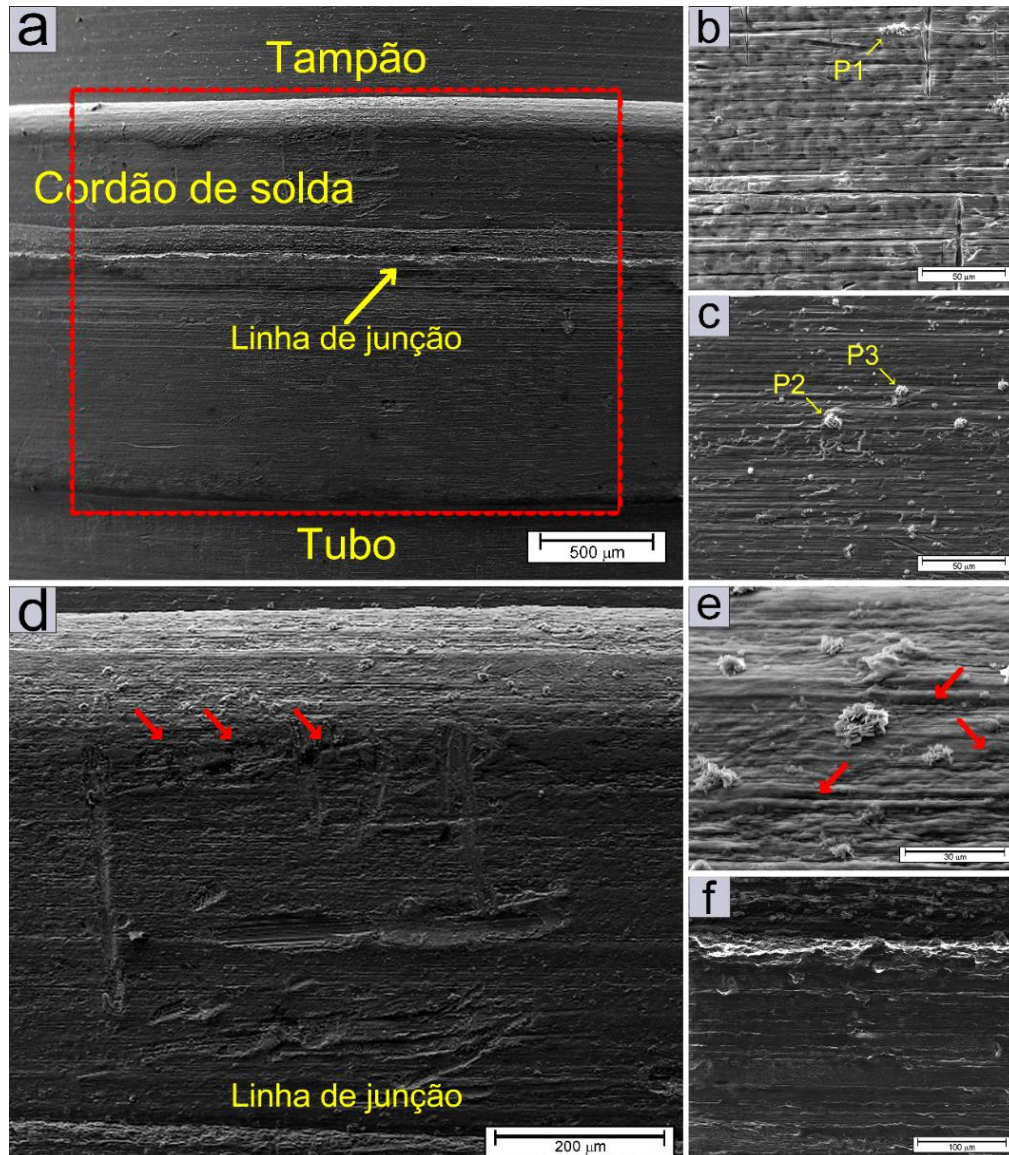
Fonte: Autor (2024)

#### 4.7. CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA JUNTA APÓS CINCO CICLOS DE 72 h DE CORROSÃO

A Figura 44 mostra o aspecto da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave. Pela Figura 44 (a), não é perceptível uma evolução significativa no processo de corrosão da superfície, em comparação com o observado após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave, Figura 44 (a). Imagem de MEV em maior magnificação da superfície do tubo, Figura 44 (b), revela a formação de pequenos nódulos de óxido na superfície, cuja composição química (P1) é detalhada na Tabela 5. Na superfície do tampão, Figura 44 (c), observam-se nódulos de óxido resultantes da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  (P1 e P2). Na região do cordão de solda, muitas trincas (destacadas por setas vermelhas) são verificadas em regiões mais internas da interface entre o cordão de solda e o tampão, Figura 44 (d), como também na superfície do nódulo de óxido branco, Figura 44 (e). Além disso, são observados nódulos de óxido resultantes da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  (P4) na superfície do nódulo de óxido branco. Na superfície da linha de junção entre o tampão e o tubo, Figura 44 (f), o crescimento do óxido parece ser uniforme.

Na Figura 44 seguinte pode-se observar imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave, legenda: (a) imagem em menor magnificação mostrando as diferentes regiões da junta solda, (b) imagem em maior magnificação detalhando melhor o aspecto da superfície do tubo, (c) imagem do tampão terminal, (d) imagem do óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão terminal, (e) imagem da superfície do nódulo de óxido branco e (f) imagem da superfície da linha de junção ente o tampão e o tubo.

Figura 44 - Imagens de MEV (SE) da morfologia da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave



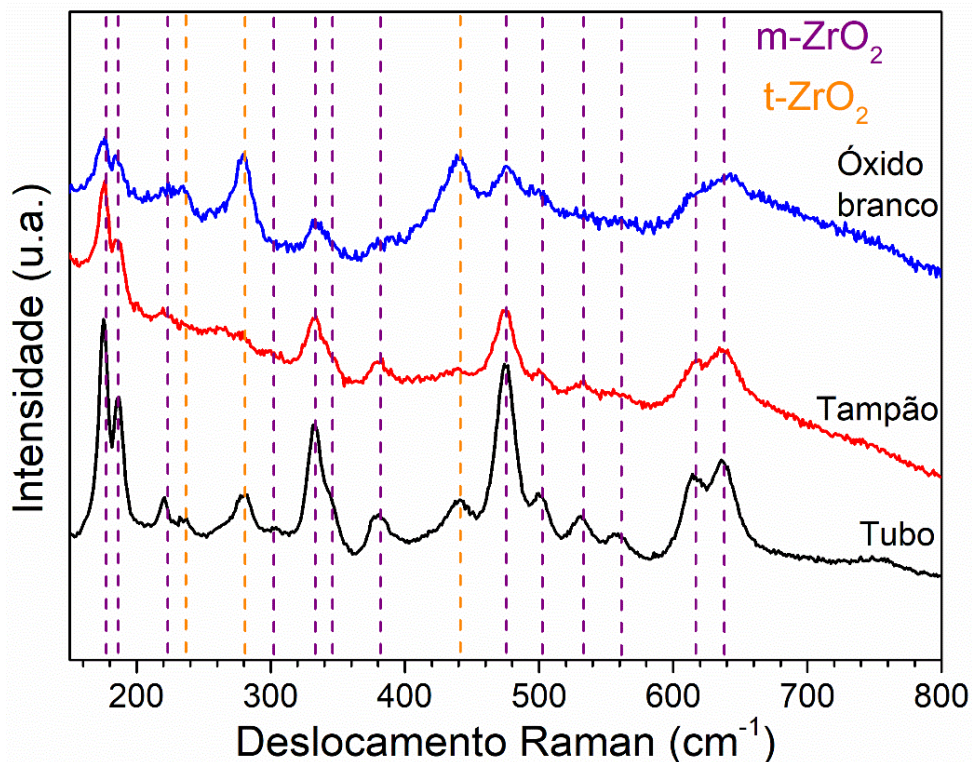
Fonte: Autor (2024)

Tabela 5 – Análise pontual de composição química por EDS em diferentes regiões da superfície da junta soldada após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave.

Ponto	Elemento (% em massa)					
	Zr	Sn	Cr	Fe	Nb	O
P1	34,99	---	30,18	5,06	---	29,77
P2	10,05	2,14	68,18	2,31	---	17,32
P3	25,77	0,26	45,71	2,62	---	25,64
P4	21,01	0,85	43,14	1,83	---	33,17

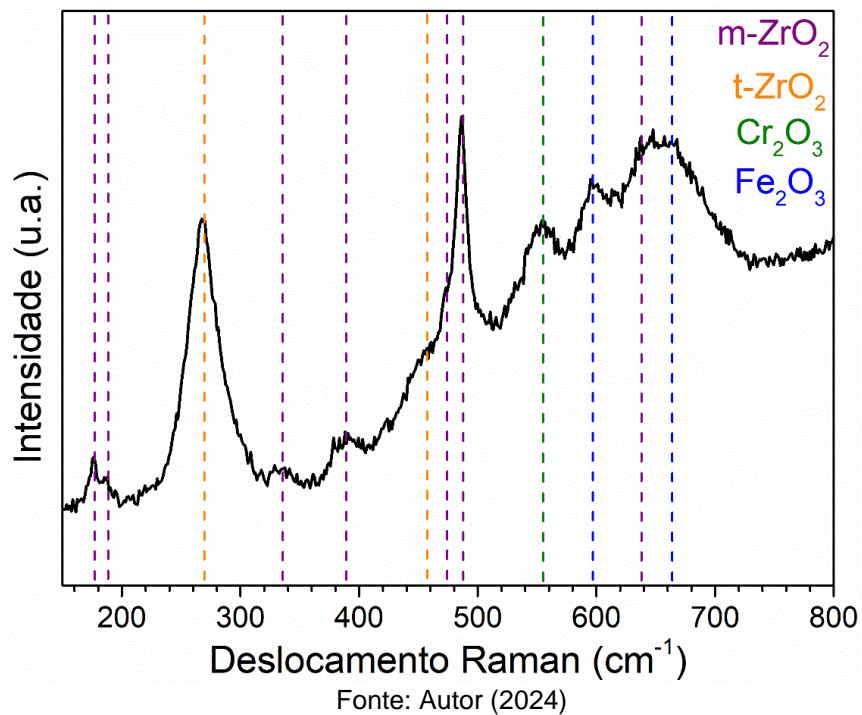
A Figura 45 mostra os espectros Raman da superfície do tubo, do tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. No espectro Raman da superfície do tubo, são observados picos intensos correspondentes à fase t-ZrO<sub>2</sub>, enquanto no espectro Raman da superfície do tampão, apenas picos correspondentes à fase m-ZrO<sub>2</sub> são identificados. Essa distinção pode estar relacionada ao aumento da espessura do óxido na superfície do tubo em comparação com o tampão. Na superfície do nódulo de óxido branco, são observados picos intensos da fase t-ZrO<sub>2</sub>.

Figura 45 - Espectros Raman obtidos na superfície do tubo, tampão e do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave.



O espectro Raman dos nódulos de óxido resultantes da oxidação de precipitados de Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> na superfície do tampão após cinco ciclos de corrosão em autoclave é mostrado na Figura 46. Verifica-se que o nódulo de óxido é constituído pelas fases t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

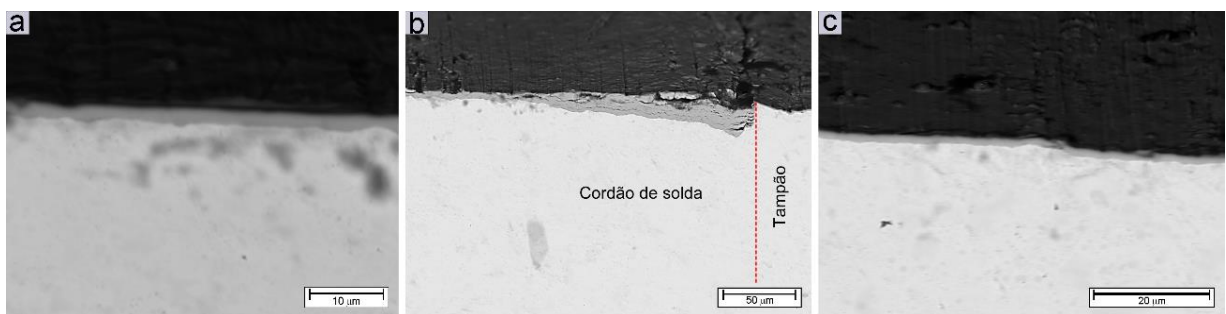
Figura 46 - Espectro Raman obtido do nódulo de óxido resultante da oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  na superfície do tampão após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave.



A Figura 47 mostra imagens de MEV da seção transversal do tubo, do tampão e do cordão de solda após cinco ciclos de corrosão em autoclave. Na superfície do tubo, Figura 47 (a) e do tampão, Figura 47 (c), não são observadas alterações significativas na camada de óxido formada, indicando que o óxido permanece aderente e contínuo na superfície de ambos os materiais após os cinco ciclos de corrosão em autoclave. Além disso, os valores médios de espessura do óxido são semelhantes aos encontrados após quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave, aproximadamente  $1,91 \pm 0,20 \mu\text{m}$  para o tubo e cerca de  $1,24 \pm 0,18 \mu\text{m}$  para o tampão. É importante mencionar que o desvio experimental associado à medida da espessura do óxido na superfície do tubo diminuiu consideravelmente, sugerindo o desenvolvimento de uma camada de óxido com uma espessura mais uniforme, similar à observada na superfície do tampão. Para o cordão de solda, Figura 47 (b), observa-se uma maior penetração do óxido no reforço do cordão de solda na região de interface entre o tampão e o cordão de solda, atingindo uma profundidade de  $21,15 \mu\text{m}$ . Porém, essa penetração do óxido no reforço do cordão também é observada em regiões mais distantes da interface tampão/cordão de solda, acompanhada do

ondulamento da interface metal/óxido. Além disso, muitas trincas são observadas no nódulo de óxido branco, como também regiões de ruptura da camada de óxido. A espessura do óxido desenvolvido no cordão de solda é notavelmente maior do que aquela observada após três e quatro ciclos de 72 h de corrosão em autoclave, variando de 3,29 a 21,15  $\mu\text{m}$  na região mais espessa do nódulo de óxido branco (do reforço do cordão até o topo do nódulo de óxido branco) para regiões mais distantes da interface entre o tampão e o cordão de solda, com valor médio de 10,23  $\mu\text{m}$ . Novamente essa variação na região da solda está associada à ruptura do óxido no topo do nódulo de óxido branco e com uma melhor ou pior interface entre o tubo e tampão (região mecanicamente favorável ao crescimento do óxido) durante a formação do cordão de solda.

Figura 47 - Imagens de MEV (BSE) da seção transversal do tubo (a), do cordão de solda (b) e do tampão (c) após cinco ciclos de 72 h (360 h) de corrosão em autoclave.



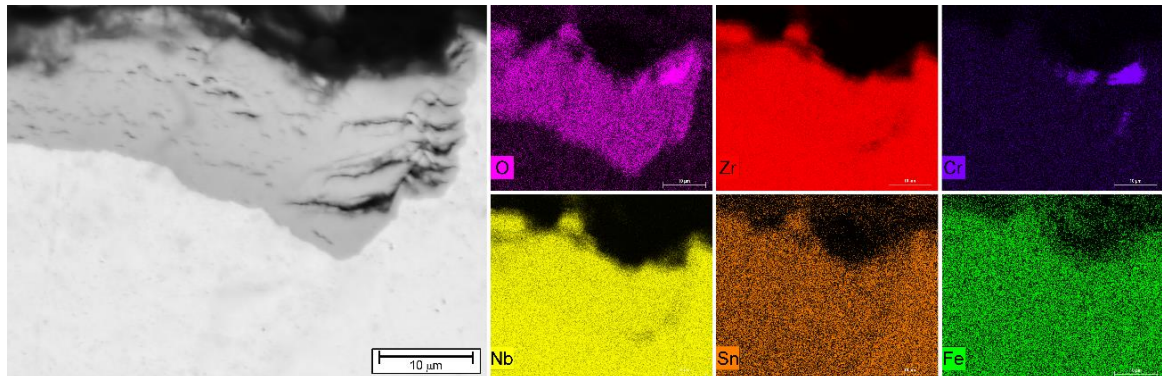
Fonte: Autor (2024)

A Figura 48 mostra uma inspeção detalhada da seção transversal do nódulo de óxido branco, bem como a distribuição dos elementos de liga no óxido após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave. Como pode ser visto, existem muitas trincas laterais no óxido que parecem estar interligadas. O mapeamento elementar da camada exhibe regiões próximas à parte externa do óxido contendo elevadas concentrações de Cr e O, relacionadas à formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  devido à oxidação dos precipitados de  $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ . Não são identificados elementos de liga distribuídos na camada de óxido, sugerindo que a camada formada consiste predominantemente de Zr e O.

Na Figura 48 pode-se observar a imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento

elementar.

Figura 48 - Imagem de MEV (BSE) da seção transversal do nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão após cinco ciclos de 72 h de corrosão em autoclave



Fonte: Autor (2024)

## 5 DISCUSSÃO

As ligas comerciais de Zr exibem uma variedade de precipitados de fase secundária na microestrutura devido à adição de elementos de liga como Sn, Fe, Cr, Ni e Nb, que apresentam baixa solubilidade na matriz de Zr de acordo com Kautz et al. (2023). Entre os precipitados comumente encontrados em ligas de Zr estão:  $\beta$ -Nb (CCC),  $\beta$ -Zr (CCC),  $Zr(Fe,Cr)_2$ ,  $Zr_2(Fe,Ni)$  (tetragonal),  $Zr(Nb,Fe)_2$  (HCP),  $(Zr,Nb)_2Fe$  (CFC),  $Zr(Fe,Cr)_2$  (CFC, HCP),  $ZrCr_2$  (CFC),  $Zr_3Fe$  (ortorrômbico) e  $Zr_2Ni$  (tetragonal) conforme discutido por Proff, Abolhassani e Lemaignan (2013) alguns dos quais foram previstos formar na matriz das ligas M5<sup>TM</sup> e Zircaloy-4 por meio de cálculos termodinâmicos (Figura 30). A presença desses precipitados de fase secundária na microestrutura dessas ligas tem sido sugerida melhorar a resistência à corrosão do material, de acordo com Kautz et al. (2023). Entretanto, os resultados experimentais mostram que a oxidação de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  tanto no tampão quanto no cordão de solda leva à formação de volumosos nódulos de óxido, bem como à formação de trincas no topo do nódulo e em regiões adjacentes (Figura 39), que podem contribuir para a aceleração do processo de corrosão. Kautz et al. (2023), apontam que fenômenos de corrosão nodular na superfície do Zircaloy-4 estão correlacionados com a presença de precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$ .

É comumente aceito que a formação de poros e trincas representa a condição inicial para a deterioração da camada de óxido, levando à mudança na cinética de oxidação em ligas de Zr, como descrito por Ni et al. (2010) e Ni et al. (2011). As trincas e/ou poros interconectados na camada de óxido atuam como micro canais para a difusão de espécies. A formação de trincas laterais na camada de óxido, como aquelas evidenciadas entre o nódulo de óxido branco e o cordão de solda logo após 72 h de corrosão em autoclave vide Figura 31, tem sido relacionada à rugosidade na interface metal/óxido, como discutido por Platt et al. (2015) ou à presença de elevada tensão compressiva na camada de óxido, segundo Kofstad (1985).

Existe um consenso na literatura de que uma alta fração de t-ZrO<sub>2</sub> resulta em uma maior resistência à corrosão das ligas de Zr ou um tempo mais longo de pré-transição de t-ZrO<sub>2</sub> para m-ZrO<sub>2</sub>, conforme mencionado por Wang et al. (2017), Barberis, Merle-Méjean e Quintard (1997) e Garner et al (2014). De acordo com Harlow et al. (2016), tanto grãos de óxido t-ZrO<sub>2</sub> quanto m-ZrO<sub>2</sub> são esperados formar na superfície das ligas de Zr durante o processo de corrosão. Após 72 h de corrosão em autoclave, a camada de óxido formada sobre a superfície do tubo e do tampão foi basicamente composta por m-ZrO<sub>2</sub>, enquanto o nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão apresentou uma elevada fração de t-ZrO<sub>2</sub>, vide Figura 32. Esta elevada fração de fase t-ZrO<sub>2</sub> formada está relacionada com o rápido crescimento do óxido na superfície entre o cordão de solda e o tampão, resultando em uma significativa mudança de volume entre o óxido e o substrato (região do reforço da solda). Este fenômeno promove tensões compressivas no óxido, estabilizando uma alta fração da fase t-ZrO<sub>2</sub>, segundo Shi et al. (2019).

Entretanto, tais tensões compressivas no óxido devem ser contrabalançadas por tensões de tração no substrato (região do reforço da solda), resultando no ondulamento da interface metal/óxido, conforme ilustrado nas Figuras 37 e 38. A análise da seção transversal do óxido branco (Figuras 37, 38, 42, 43, 47 e 48 ), formado após três, quatro e cinco ciclos de corrosão em autoclave, cada um com duração de 72 h, revela que o crescimento do óxido ocorre para dentro do reforço da solda que é uma região de relevo de até 0,1 mm de altura acima do tubo e tampão terminal. Nesse processo, os grãos tetragonais atingem um comprimento crítico no qual a tensão compressiva não é capaz de estabilizá-los, dado que a interface metal/óxido se distancia do óxido formado, de acordo com Shi et al (2020). Nesse ponto, ocorre a transformação dos grãos t-ZrO<sub>2</sub> para m-ZrO<sub>2</sub>. Esta transformação de

fase resulta em uma elevada expansão volumétrica (3 a 7%), segundo Chevalier et al. (2009), com grande deformação de cisalhamento, segundo Mamivand et al. (2013), culminando na formação de trincas laterais que propiciam a ruptura do óxido (Figuras 38, 43 e 48). Este fenômeno leva ao aparecimento de um nódulo de óxido com coloração branca, característico de um óxido não protetor.

De acordo com Ensor (2016) , o mecanismo responsável pelo crescimento instável da camada de óxido, que pode resultar em sua ruptura ou em uma taxa de corrosão acelerada, está associado à distribuição heterogênea de elementos de liga no substrato metálico (região do reforço da solda). Neste contexto, a formação de nódulos de óxido branco no cordão de solda pode estar intrinsecamente ligada às temperaturas elevadas alcançadas durante o processo de soldagem RPW. Embora este método de soldagem não envolva a formação de uma poça de material fundido, típica de outros processos de soldagem que induzem a fusão do material, ocorrem, ainda assim, a formação de lentes ou regiões de altas temperaturas. Tais zonas térmicas podem promover ou facilitar a difusão de elementos e a migração de precipitados das ligas na área correspondente ao cordão de solda, influenciando diretamente no crescimento do óxido na superfície. Entretanto, estudos mais aprofundados utilizando técnicas avançadas de caracterização, como microscopia eletrônica de transmissão, são necessários para elucidar esse comportamento.

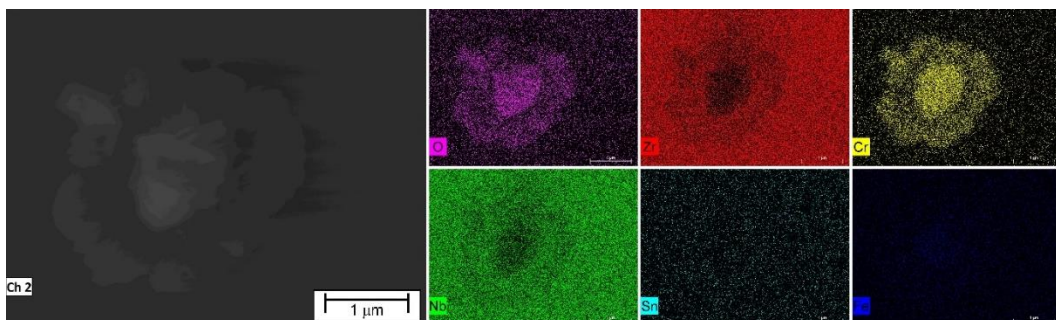
A observação de precipitados na superfície do tampão, aparentando uma leve oxidação após 72 h de corrosão em autoclave, vide Figura 31, pode ser atribuída à natureza quimicamente mais nobre dos elementos de liga presentes nesses precipitados em comparação com a matriz, segundo Zhao et al. (2024). Isto implica que a oxidação dos precipitados somente se inicia após um atraso em relação à oxidação da matriz de Zr. No caso de precipitado de  $Zr(Fe,Cr)_2$  formado na microestrutura da Zircaloy-4, é esperado que o primeiro constituinte a oxidar no precipitado seja o Zr, seguido pelo Cr e, posteriormente, Fe, visto que o Zr possui uma eletronegatividade de 1,33, o Cr de 1,66 e o Fe de 1,83, como reportado por Annand et al. (2017). Deste modo, os precipitados são incorporados no óxido durante processo de corrosão, como observado a inclusão de precipitados no nódulo de óxido branco, vide Figura 31. Devido a incompatibilidade de propriedades mecânicas entre os precipitados e o óxido, a incorporação destes precipitados no nódulo de óxido branco pode ter contribuído para a formação de micro trincas na superfície do oxido bem como a formação de trincas laterais entre o nódulo de óxido branco e o cordão

de solda, segundo Shi et al. (2020), Gabory et al. (2015) e Huang et al. (2015).

À medida que o tempo de corrosão em autoclave progride, os precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidam, resultando na formação de volumosos nódulos de óxido na superfície do tampão (Figuras 31, 33, 35, 39 e 44) e no nódulo de óxido branco formado entre o cordão de solda e o tampão (Figuras 38, 43 e 48), principalmente após quatro ciclos de corrosão em autoclave. A elevada fração de t- $ZrO_2$  presente nos nódulos de óxido (Figuras 41 e 46) pode estar relacionada com a expansão volumétrica da mistura de óxidos formada, composta por m- $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , resultando em uma tensão compressiva no óxido que estabiliza o t- $ZrO_2$ . Além disso, a predominância da fase t- $ZrO_2$  no nódulo de óxido também pode ser atribuída ao significativo efeito estabilizador exercido pelo Cr, que se dissolve substitucionalmente na rede catiônica do  $ZrO_2$ , conforme sugerido por Pêcheur et al. (1992).

Tal comportamento pode ser observado na Figura 49, mostrando o mapeamento elementar de um precipitado de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidado na superfície do tampão após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave, no qual se observa a segregação do Cr ao redor dos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidados. Também pode ser visto que nestes lugares o teor de Zr no óxido é visualmente menor do que em outros lugares. É importante destacar que também ocorre a difusão do Fe dos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$  durante o processo de oxidação, conforme sugerido por KAUTZ et al. (2023), fato que pode explicar por que são observadas regiões com alto teor de Fe no óxido, sem sinais significativos de O, sugerindo a incorporação de Fe metálico no óxido, conforme mostrado nas Figuras 38 e 43.

Figura 49 – Imagem de MEV (BSE) do precipitado de  $Zr(Fe,Cr)_2$  oxidado na superfície do tampão após dois ciclos de 72 h de corrosão em autoclave com seu correspondente mapeamento elementar.



Fonte: Autor (2024)

É essencial destacar que, no contexto da avaliação da espessura dos óxidos formados nas diferentes regiões da junta soldada, as dimensões geométricas das amostras provenientes do projeto Angra 2 são de grande relevância. As amostras analisadas neste estudo são oriundas de tubos de revestimento com diâmetros externos de  $10,75 \pm 0,05$  mm e internos de  $9,30 \pm 0,04$  mm, resultando em uma espessura média de parede de aproximadamente 0,725 mm, variando entre 0,68 e 0,77 mm. Os tampões terminais, por outro lado, são estruturas sólidas com diâmetros externos de 10,65 mm, com uma tolerância limitada à redução de no máximo 0,05 mm. Adicionalmente, a altura máxima de projeto para os filetes ou reforços de solda é estabelecida em 0,1 mm. Essas geometrias servem de base comparativa para o entendimento dos níveis de óxidos que efetivamente cresceram nas superfícies do tubo de revestimento, do tampão terminal e dos cordões de solda durante os ensaios de corrosão segundo a norma ASTM G2/G2M-19 (2019).

Observados os valores médios das camadas de óxidos e as espessuras médias dos tubos descritos, evidencia-se que o crescimento de óxido nas regiões mais críticas (tubo e cordão), não passaram comparativamente de 0,18 % da espessura do tubo (1,33  $\mu\text{m}$ ) e 8,83% (8,84  $\mu\text{m}$ ) da espessura máxima na região do filete ou reforço do cordão de solda para a amostra ensaiada por 3 ciclos de corrosão, de 0,27 % da espessura do tubo (1,97  $\mu\text{m}$ ) e 4,6% (4,60  $\mu\text{m}$ ) do reforço para 4 ciclos de corrosão e de 0,26% da espessura do tubo (1,91  $\mu\text{m}$ ) e 10,23% (10,23  $\mu\text{m}$ ) do reforço para 5 ciclos de corrosão. Lembrando que num ensaio de produção normal apenas é realizado um ciclo de corrosão por 24 h, o que resultaria em níveis ainda menores de espessura de óxido. Ademais, há uma segurança estrutural adicional proporcionada pela parede do material localizada abaixo do reforço do cordão. Esta parede é o relevo da solda formado na interface entre o tubo e o cordão, incluindo a espessura completa do tubo de revestimento e deformações que se estendem para o interior do tubo em contato com o tampão terminal, que possui uma seção sólida. Dessa forma, mesmo considerando três, quatro e cinco ciclos de ensaios de corrosão de 72 h (superiores ao teste rotineiro de 24 h), o crescimento percentual do óxido é mínimo em relação à geometria geral dos componentes e à geometria de formação do cordão de solda. Esta análise é reforçada ao considerar os limites toleráveis de crescimento de óxido, que são de até 100  $\mu\text{m}$  de  $\text{ZrO}_2$  para operação segura, conforme indicado por Pereira (2007).

## 6 CONCLUSÃO

Os fenômenos de oxidação/corrosão em ligas de zircônio são tópicos bem conhecidos na indústria nuclear. Desta forma, a presente pesquisa aprofundou-se cientificamente em ligas já consagradas e comerciais na área, mas que ainda necessitam de estudos adicionais e de um melhor entendimento em termos de desempenho, produção e aplicações específicas. O estudo focou nos processos de oxidação e corrosão das ligas comerciais *Zircaloy-4* e *M5™*, com especial atenção à sua aplicação em processos de soldagem por resistência e pressão. A caracterização dos diferentes tipos de óxidos formados na junta composta pelas ligas de zircônio *M5™* e *Zircaloy-4* soldadas por RPW foi realizada após ciclos de corrosão de 72 h em autoclave a 360 °C e 18,7 MPa, totalizando 360 h - cinco ciclos. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- I. Durante o processo de corrosão em autoclave, tanto a superfície do tampão quanto a do tubo oxidam, formando uma camada de óxido composta predominantemente pela fase m-ZrO<sub>2</sub>, que é aderente e continua na superfície de ambos os materiais, tubo de *M5™* e tampão de *Zircaloy-4* respectivamente, com espessuras médias de (1,33 ± 0,27 μm, 1,97 ± 0,42 μm e 1,91 ± 0,20 μm) para o tubo e de (1,02 ± 0,10 μm, 0,96 ± 0,16 μm e 1,24 ± 0,18 μm) para o tampão em 3, 4 e 5 ciclos de corrosão. Além disso, pequenos precipitados de Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> presentes na microestrutura do tampão oxidam, permanecendo na superfície da camada de óxido;
- II. Para o cordão de solda, o rápido crescimento do óxido leva à formação de um nódulo contínuo de óxido branco, que apresenta uma elevada fração da fase t-ZrO<sub>2</sub>. O crescimento deste nódulo de óxido branco é acompanhado pela penetração do óxido na região do reforço do cordão de solda que é de até 0,1 mm (100 μm) de altura, sendo observada uma penetração máxima de 21,15 μm do óxido para cinco ciclos de corrosão, na região de interface dos materiais entre o tampão e o tubo na formação do cordão de solda, e devido principalmente à geometria de contato tampão/tubo no reforço favorável a esse crescimento;
- III. À medida que o processo de corrosão em autoclave avança, ocorre a oxidação

completa dos precipitados de  $Zr(Fe,Cr)_2$ , levando à formação de volumosos nódulos de óxido compostos por uma mistura de fases: t- $ZrO_2$ , m- $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ .

Os resultados obtidos mostram que o crescimento do nódulo de óxido branco aumenta progressivamente com o tempo de exposição em autoclave. No entanto, a penetração máxima alcançada por esse nódulo de óxido branco, após 360 h de corrosão, é de aproximadamente 21,15  $\mu m$ . Este valor é significativamente menor que o limite de tolerância estabelecido para o crescimento de óxido em ligas de Zr, que é de até 100  $\mu m$  de  $ZrO_2$  para garantir uma operação segura no reator nuclear. Tal constatação sugere que, mesmo com a formação e crescimento do nódulo de óxido branco no cordão de solda, sob uma condição de soldagem por RPW com corrente máxima, as juntas soldadas demonstram adequação para serem empregadas nas varetas combustíveis, respeitando os critérios de segurança e eficiência necessários para aplicações nucleares.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Caracterizar a microestrutura das diferentes regiões da junta soldada por RPW utilizando técnicas avançadas, como microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD).
- II. Avaliar o comportamento de corrosão do cordão de solda nos estágios iniciais de exposição em autoclave a 360 °C e 18,7 Mpa.

## REFERÊNCIAS

ANNAND, Kirsty; NORD, Magnus; MACLAREN, Ian; GRASS, Mhairi. **The corrosion of  $Zr(Fe,Cr)_2$  and  $Zr_2Fe$  secondary phase particles in Zircaloy-4 under 350 °C pressurized water conditions.** Corrosion Science, Volume 128, November 2017, Pages 213-223.

ASTM G2/G2M-19. **Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in Water at 680°F (360°C) or in Steam at 750°F (400°C).** ASTM INTERNATIONAL, 2019.

AZAMBUJA, M.M. **Efeitos do Hidrogênio em ligas de Zircônio Utilizadas em Reatores Nucleares.** 2005, Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

BARBERIS, P. ; MERLE-MÉJEAN, T. ; QUINTARD, P. **On Raman spectroscopy of zirconium oxide films.** Journal of Nuclear Materials, Volume 246, Issues 2–3, 2 August 1997, Pages 232-243.

BARRET, Kristine; BRAGG-SITTON, Shannonn; GALICKI, Daniel. **Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Trade-off Study.** DOE Office of Nuclear Energy, December of 2012, INL/MIS-12-27090, 2012.

BRASIL; Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, SILVA, M.B.F.D. **Balanço Mineral – Zircônio.** 2001, pp. 19.

CENTRAL NUCLEAR DE ANGRA DOS REIS, empresa Eletronuclear, Disponível<<https://www.eletronuclear.gov.br/Paginas/default.aspx#Angra>

%20Capital%20da%20energia%20nuclear-3>, Acesso em março de 2023.

CHEN, Liangyu; LI, Jiuxiao; ZHANG, Yao; ZHANG, LaiChang; LU, Weijie; ZHANG, Lefu; WANG, Liqiang; ZHANG, Di. **Effects of alloyed Si on the autoclave corrosion performance and periodic corrosion kinetics in Zr–Sn–Nb–Fe–O alloys.** Corrosion Science, Volume 100, November 2015, Pages 651-662.

CHEVALIER, Jérôme ; GREMILLARD, Laurent ; VIRKAR, Anil V.; CLARKE, David R. **The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends.** Journal of the American Ceramic Society. Volume92, Issue9, September 2009, Pages 1901-1920.

COLEMAN, C.E. **The Metallurgy of Zirconium.** Volume 1/3, International Atomic Energy Agency - IAEA, VIENNA, 2022.

DING, Shuang; ZHAO, Jiankang; YU, Qiang. **Effect of Zirconia Polymorph on Vapor-Phase Ketonization of Propionic Acid.** Catalysts 2019, 9 (9), 768; <https://doi.org/10.3390/catal9090768>.

EDSINGER, Kurt. **EPRI and the zero fuel failures program,** Nuclear News. Volume 53, Número 13, pág. 40, 2012.

ENSOR, B.M. **The Nature of Unstable Oxide Growth in Zirconium and Zirconium Alloys.** (2016). Thesis (Ph.D.) -The Pennsylvania State University, 2016.; Publication Number: AAT 10583714; ISBN: 9781369625561; Source: Dissertation Abstracts International, Volume: 78-08(E), Section: B.; 333 p.

EPE; Empresa de Pesquisa Energética, Ministério de Minas e Energia - MME, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético – SPE,

**Matriz Energética Nacional 2030**, 2007.

FAVERGEON, J. ; MONTESIN, T. ; BERTRAND, G. **Mechano-Chemical Aspects of High Temperature Oxidation: A Mesoscopic Model Applied to Zirconium Alloys**. Oxidation of Metals, volume 64, pages 253–279 (2005).

FERNÁNDEZ-ARIAS, Pablo Swan; VERGARA, Diego; OROSA, José A. **Review A Global Review of PWR Nuclear Power Plants**. Appl. Sci. 2020, 10, 4434; doi:10.3390/app10134434.

GABORY, B. de; DONG, Y.; MOTTA, A.T.; MARQUIS, E.A. **EELS and atom probe tomography study of the evolution of the metal/oxide interface during zirconium alloy oxidation**. J. Nucl. Mater. 462 (2015) 304–309.

GABORY, Benoit de; MOTTA, Arthur T.; WANG, Ke. **Transmission electron microscopy characterization of Zircaloy-4 and ZIRLO™ oxide layers**. Journal of Nuclear Materials, Volume 456, January 2015, Pages 272-280.

GARNER, A.; GHOLINIA, A.; FRANKEL, P.; GASS, M.; MACLAREN, I.; PREUSS, M. **The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy**. Acta Mater. 80 (2014) 159–171.

GONG, Weijia; ZHANG, Hailong; WU, Congfeng; TIAN, Hang; WANG, Xi-tao. **The role of alloying elements in the initiation of nanoscale porosity in oxide films formed on zirconium alloys**. Corrosion Science, Volume 77, December 2013, Pages 391-396.

HARLOW, Wayne; GHASSEMI, Hessam; TAHERI, Mitra L. **Determination**

**of the initial oxidation behavior of Zircaloy-4 by in-situ TEM.** Journal of Nuclear Materials, Volume 474, June 2016, Pages 126-133.

HUANG, Jiao; YAO, Mei-yi; GAO, Chang-uan; LIANG, Xue; PENG, Jian-chao; ZHANG, Jin-long; ZHOU, Bang-xin. The influence of second phase particles on the crack formation in oxide films formed on zirconium alloys. Corrosion Science, Volume 99, October 2015, Pages 172-177.

IAEA, International Atomic Energy Agency (2015). **Nuclear Power Reactors in the World.** Reference Data Series N° 2, IAEA-RDS-2/35, ISBN 978-92-0-104915-5, ISSN 1011-2642.

JUNQUEIRA, Fábio da Silva. **Caracterização Estrutural Comparativa de juntas Soldadas de Ligas de Zr resultantes de Solda GTAW e RPW.** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense – UFF, 2014.

JUNQUEIRA, Fábio da Silva; SILVA, Josué Ribeiro. **Development of a suitable weld geometry for pressure resistance welding of the leader test assembly (LTA's) 16 NGF fuel assembly fuel rod at Angra 1 nuclear power plant.** 2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013 Recife, PE, Brazil, November 24-29, 2013.

KAUTZ, Elizabeth; GWALANI, Bharat; YU, Zefeng; VARGA, Tamas; GEELHOOD, Kenneth; DEVARAJ, Arun; SENOR, David. **Investigating zirconium alloy corrosion with advanced experimental techniques: A review.** Journal of Nuclear Materials 585 (2023) 154586.

KOFSTAD, P. **On the formation of porosity and microchannels in growing scales.** Oxid Met 24, 265-276 (1985).

KOK, Kenneth D. **Nuclear Engineering Handbook**, Second Edition, CRC

Press Taylor & Francis Group, New York, 2017.

KUMAR, Pawan; NO-LEE, Heung; KUMAR, Rajesh. **Synthesis of phase pure iron oxide polymorphs thin films and their enhanced magnetic properties.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Volume 25, pages 4553–4561, (2014).

LARBI, T. ; OUNI, B. ; GANTASSI, A. ; DOLL, K. ; AMLOUK, M. ; MANOUBI, T. **Structural, optical and vibrational properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with ferromagnetic and antiferromagnetic order: A combined experimental and density functional theory study.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 444, 15 December 2017, Pages 16-22.

LOPES, J.G.; BARROS, J. V. **A matemática na estrutura cristalina dos materiais.** 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5° Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 19 a 22 de maio de 2013, Natal-RN, Brasil, 2013.

MAMIVAND, Mahmood; ZAEEM, Mohsen Asle; EL KADIRI, Haitham; CHEN, Long-Qing. **Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia.** Acta Materialia, Volume 61, Issue 14, August 2013, Pages 5223-5235.

MARQUES, P. V.; MODNESI, P. J.; BRACARENSE, A. Q. **Soldagem fundamentos e tecnologia.** 2ª edição revista e ampliada, Belo Horizonte, Editora UFMG, 2007.

MOHAMMADTAHERI, M.; YANG, Qiaoqin; CORONA-GOMEZ, J. **The Effect of Deposition Parameters on the Structure and Mechanical Properties of Chromium Oxide Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering.** Materials Science, Engineering (2018).

DOI:10.3390/COATINGS8030111.

MOSBACHER, Mike; HOLZINGER, Markus; GALETZ, Mathias; GLATZEL, Uwe. **The Influence of Oxide Color on the Surface Characteristics of Zirconium Alloy ZrNb7 (wt%) After Different Heat Treatments.** Oxidation of Metals volume 95, pages 377–388 (2021).

MOTTA, Arthur T.; COUET, Adrien; COMSTOCK, Robert J. **Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding.** Annu. Rev. Mater. Res. 2015. 45:18.1–18.33. The Annual Review of Materials Research is online at matsci.annualreviews.org, Doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-020951, 2015.

NI, N.; LOZANO-PEREZ, S.; JENKINS, M.L.; ENGLISH, C.; SMITH, G.D.W.; SYKES, J.M.; GROVENOR, C.R.M. **Porosity in oxides on zirconium fuel cladding alloys, and its importance in controlling oxidation rates.** Scripta Materialia, Volume 62, Issue 8, April 2010, Pages 564-567.

NI, N.; LOZANO-PEREZ, S.; SYKES, J.M.; SMITH, G.D.W.; GROVENOR, C.R.M. **Focused ion beam sectioning for the 3D characterization of cracking in oxide scales formed on commercial ZIRLO™ alloys during corrosion in high temperature pressurized water.** Corrosion Science, Volume 53, Issue 12, December 2011, Pages 4073-4083.

PÊCHEUR, D.; LEFEBVRE, F.; MOTTA, A.T.; LEMAIGNAN, C. **Precipitate evolution in the Zircaloy-4 oxide layer.** Journal of Nuclear Materials 189 (1992) 318-332.

PEREIRA, Paulo Apicelo de Souza. **Estudo Preliminar da Aplicação da Técnica de Correntes Parasitas visando a Inspeção Submersa de Elementos Combustíveis.** Dissertação do Programa de Engenharia

Oceânica, COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

PLATT, P.; WEDGE, S.; FRANKEL, P.; GASS, M.; HOWELLS, R.; PREUSS, M. **A study into the impact of interface roughness development on mechanical degradation of oxides formed on zirconium alloys**. Journal of Nuclear Materials 459 (2015) 166–174.

PROFF, C. ; ABOLHASSANI, S. ; LEMAIGNAN, C. **Oxidation behaviour of zirconium alloys and their precipitates – A mechanistic study**. Journal of Nuclear Materials, Volume 432, Issues 1–3, January 2013, Pages 222-238.

QIN,W.; NAM, C.; LI, H.L.; SZPUNAR, J.A. **Tetragonal phase stability in ZrO<sub>2</sub> film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance**. Acta Materialia, Volume 55, Issue 5, March 2007, Pages 1695-1701.

SEARS, V.F., **Neutron scattering lengths and cross sections**. Neutron news, v. 3, n. 3, pp. 26-37, 1992.

SHI, H; LI, J; MAO, J; LU, W. **Corrosion behaviors of Zr-Sn-Nb-Fe-Mo alloys in pure water at 360x2103;/18.6MPa: Influence of annealing temperature on the anti-corrosion properties**. Corrosion Science (2019).

SHI, Huigang; LI, Jiuxiao; MAO, Jianwei; LU, Weijie. **Corrosion behaviors of Zr-Sn-Nb-Fe-Mo alloys in pure water at 360 °C/18.6 MPa: Influence of annealing temperature on the anti-corrosion properties**. Corrosion Science, Volume 163, February 2020, 108255.

SLOBODYAN, Mikhail. **Resistance, electron- and laser-beam welding of zirconium alloys for nuclear applications: A review**. Nuclear

Engineering and Technology 53, 2021.

SOARES, Alexandre Roberto; LAMAS, Wendell de Queiróz; CAMARGOo, José Rubens. **Ensaio e avaliação por líquidos penetrantes em placas de bocais de elementos combustíveis na área nuclear/ Testing and evaluation by penetrating liquidus in nozzle plates of fuel elements in the nuclear area.** Brazilian Journal of Development, ISSN:2525-876, Curitiba, v.7, n.1, p.3101-3112 jan. 2021. DOI:10.34117/bjdv7n1-211.

STOLL, Uwe; SLAVINSKAYA, Nadezda. **Corrosion behavior of zirconium alloys in the aqueous environment. Phenomenological aspects. Overview.** JOURNAL OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY 2023, VOL. 60, NO. 5, 573–602.

SUNDELL, G.; THUYANDER, M.; ANDRÉN, H. O. **Tin clustering and precipitation in the oxide during autoclave corrosion of Zircaloy-2.** Journal of Nuclear Materials, Volume 456, January 2015, Pages 409-414.

TEJLAND, Pia; ANDRÉN, Hans-Olof. **Origin and effect of lateral cracks in oxide scales formed on zirconium alloys.** Journal of Nuclear Materials, Volume 430, Issues 1–3, November 2012, Pages 64-71.

VERMAAK, Natasha; PARRY, Guillaume; ESTEVEZ, Rafael; BRÉCHET, Yves. **New insight into crack formation during corrosion of zirconium-based metal-oxide systems.** Acta Materialia, Volume 61, Issue 12, July 2013, Pages 4374-4383.

WANG, Zhen; ZHOU, Ban.Xin; CHEN, Bing; ZHU, Wei; WEN, Bang; WU, Lu; TANG, Hongkui; FANG, Zhong-qiang; LI, Qiang, YAO, Mei-yi. **In-situ oxidation and short-time corrosion investigation on strain and dislocation during the generation and growth of ZrO<sub>2</sub>,** Corrosion

Science, Volume 122, 1 July 2017, Pages 26-31.

WEI, J.; FRANKEL, P.; POLATIDIS, E.; BLAT, M.; AMBARD, A.; COMSTOCK, R.J.; HALLSTADIUS, L.; HUDSON, D.; SMITH, G.D.W.; GROVENOR, C.R.M.; KLAUS, M.; COTTIS, R.A.; LYON, S.; PREUSS, M. **The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr–Sn–Nb alloys.** Acta Materialia, Volume 61, Issue 11, June 2013, Pages 4200-4214.

XU, Chunhua; GAO, Wei. **Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys.** Pages 231-235 | Received 20 Aug 1999, Accepted 24 Sep 1999, Materials Research Innovations, Volume 3, 2000 - Issue 4, Published online: 13 Oct 2016.

YAN, Y.; BURTSEVA, T.A.; BILLONE, M.C. **High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110.** Journal of Nuclear Materials, v. 393, n. 3, pp. 433-448, 2009.

YANG, Huilong; SHEN, Jingjie; MATSUKAWA, Yoshitaka; SATOH, Yuhki; KANO, Sho; ZHAO, Zishou; LI, Yanfen; LI, Feng; ABE, Hiroaki. **Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys.** Pages 1162-1173, Journal of Nuclear Science and Technology, Volume 52, 2015 - Issue 9, Received 17 Aug 2014, Accepted 02 Dec 2014, Published online: 06 Jan 2015.

ZHAO, Fan; LING, Yunhan; HU, Yunhan; WANG, Weipeng; BAI, Yakui; YANG, Zhongbo; ZHANG, Zhengjun. **The role of secondary phase precipitates in zircaloy corrosion: From point defects to local percolation.** Corrosion Science 229 (2024) 111856.