

## UTILIZAÇÃO DO ZIRCALOY-4 EM LIGAS Ti-13Nb-13Zr PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

Narayanna M. F. Mendes<sup>1</sup>, José H. Duvaizem<sup>1</sup>, Ana H. A. Bressiani<sup>1</sup>, Hidetoshi Takiishi<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais – CCTM. Av. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo/SP – Brasil.  
E-mail: [naramendes@usp.br](mailto:naramendes@usp.br)

*Resumo.* Zircalloys são ligas à base de zircônio amplamente utilizadas em reatores nucleares, principalmente devido à combinação de resistência mecânica satisfatória, elevada resistência à corrosão a altas temperaturas e baixa seção de choque de absorção de nêutrons. A produção de ligas de zircônio não é realizada no Brasil e para obter o Zircaloy-4 (Zry-4) utilizado nas usinas de energia nuclear, é necessário importar este produto. Grandes quantidades de resíduos de Zircaloy-4 são produzidas durante o processo de fabricação dos elementos combustíveis, principalmente na etapa de usinagem. O processo de descarte deste material não pode ser incluído como resíduo metálico comum, sendo que a sua reciclagem apresenta um papel estratégico para a Política Nuclear Brasileira nos aspectos econômicos e ambientais, portanto, é importante destinar esses resíduos de zircaloy de forma correta, econômica e limpa. Neste trabalho, está sendo desenvolvida uma rota de reciclagem tecnicamente viável através do processo hidrogenação-dehidrogenação (HDH) do Zry-4, não radioativo e livre de Háfênio. A liga de Ti-13Nb-13Zry-4 foi produzida por metalurgia do pó utilizando o Zry-4 para substituir o zircônio da liga. A amostra foi sinterizada a 1150 °C, por 10 horas sob alto vácuo. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X e a propriedade mecânica avaliada - dureza Vickers.

*Palavras-chave:* Liga de Ti-13Nb-13Zry-4, Zircaloy-4, Biomateriais metálicos, Processo hidrogenação-dehidrogenação, Metalurgia do pó.

### 1. INTRODUÇÃO

O tipo de combustível nuclear utilizado em reatores de potência PWR (*Pressurized Water Reactor*) são pastilhas de dióxido de urânio (UO<sub>2</sub>) dispostas em forma de coluna e acondicionadas dentro de varetas combustíveis de zircaloy. Desde 1968, a liga de zircônio denominada zircaloy passou a ser adotada como o material padrão de revestimento dos combustíveis nucleares em reatores PWR, devido às propriedades como resistência mecânica satisfatória, elevada resistência à corrosão a altas temperaturas e baixa seção de choque de captura de nêutrons térmicos [Martinez, et al, 2011].

Durante o estudo de ligas binárias e ternárias à base de zircônio, foi descoberta, devido à contaminação de zircônio com 2,5% de estanho, uma liga que apresentava boa resistência à corrosão, denominada por zircaloy-1 (Zry-1). Modificações na composição química deram origem ao zircaloy-2 (Zry-2), que contem ferro, cromo e níquel como

elementos de liga. O *zircaloy-3* (Zry-3) resultou em uma pequena variação no teor de estanho, 0,25-0,5%, e por apresentar níquel em sua composição essa liga não foi produzida comercialmente devido ao maior interesse em produzir uma liga livre desse elemento. O *zircaloy-4* (Zry-4) apresenta 1,2-1,7% de estanho e foi desenvolvido para diminuir a captura de hidrogênio, e apresenta uma melhor resistência à corrosão quando comparado ao *zircaloy-2* (Zry-2) [Lobo, 2010].

O Brasil não produz ligas de zircônio em escala industrial, todas as ligas de *zircaloy* utilizadas em usinas de energia nuclear são importadas. Durante o processo de fabricação dos elementos combustíveis, grandes quantidades de cavacos e resíduos de usinagem de *zircaloy* são produzidas, principalmente na usinagem por torneamento. Como por exemplo, a produção das tampas dos tubos de revestimento, também conhecido como *end-caps*, é feita por usinagem de barras de *zircaloy* [Martinez, et al, 2011]. Pelo fato deste material não poder ser descartado como resíduo metálico comum, existe uma preocupação por parte da Política Nuclear Brasileira em direcionar, como um retorno, este material à cadeia industrial de forma econômica e sustentável.

Existe certa limitação quanto ao reaproveitamento desse tipo de metal por processo de fusão em fornos. A reutilização por fusão ainda apresenta um grande gasto de energia devido à necessidade de fundir o material e depois reprocessá-lo em forma de tarugos, perfis e placas. Assim, uma técnica de reciclagem alternativa sugerida neste trabalho é através do processo de hidrogenação – desidrogenação (HDH), no qual é possível obter pós metálicos e componentes da liga com características desejadas.

O processo HDH é um método de obtenção de pós metálicos que se baseia na fragilização dos metais pela ação do hidrogênio, obtendo-se pós angulares com baixo nível de elementos intersticiais. A maioria dos elementos metálicos forma hidretos, e em muitos casos a reação é simples e direta, no qual consiste apenas em colocar o hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) em contato com o metal (M) e submetê-lo à temperatura. Geralmente, a uma concentração e pressão crítica ocorre uma saturação do metal base com hidrogênio transformando-se em uma nova fase: hidreto metálico. Quando o gás de hidrogênio entra em contato com o metal formando o hidreto metálico, as moléculas de hidrogênio ( $H_2$ ) são adsorvidas na superfície do metal. [Mitkov, 1996].

O processo HDH pode utilizar uma ampla variedade de materiais de partida, como, lingotes, barras, sucatas, finos de esponja e cavacos de usinagem. Entretanto, para que ocorra uma maior difusão de hidrogênio no metal, materiais particulados ou com maior área superficial, como, cavacos de usinagem, são considerados ideais [Mitkov, 1996]. A produção de pós via rota HDH é preferencialmente aplicável ao zircônio, titânio, nióbio e tântalo, em razão desses metais serem capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio a elevadas temperaturas. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio à temperatura ambiente nesses materiais é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita-se na forma de um hidreto friável. O hidreto metálico é facilmente quebrável, aquecendo-se o pó hidrogenado em vácuo ocorre à eliminação deixando-o no estado desidrogenado [German, 1996].

A principal vantagem de utilizar o processo HDH na reciclagem do *zircaloy* é que a matéria prima se encontra livre do háfnio e tem composição controlada [Martinez, et al, 2011]. O zircônio é difícil de ser cominuído por ser um material dúctil e um dos métodos de fragilizar as ligas de zircônio, facilitando a sua cominuição, é a utilização do processo de hidrogenação. Grande parte dos trabalhos existentes na literatura, [Dupim, et al, 2010; McMinn, 2010; Siefken, 1999 e Kim, 1996], sobre hidretação de *zircaloy* está relacionada com danos ao revestimento do combustível durante a operação de um reator nuclear ou em caso de acidentes severos, ou seja, até presente momento não

existem referências na literatura que remeta esses resíduos ao processo de retorno à cadeia industrial.

Assim, a reciclagem desse tipo de material aliada, ao processo de fabricação por metalurgia do pó, cria uma saída plausível para diminuir ainda mais os gastos com o reaproveitamento. Por exemplo, a utilização do pó de *Zry-4* hidrogenado para a produção da liga Ti-13Nb-13Zr, de modo a que o *Zry-4* substitua o zircônio na liga usada para aplicação como biomaterial. Dentre as ligas de zircônio, a que é utilizada neste trabalho é a *zircaloy-4*, por ser livre de níquel, visto que para uso biomédico faz-se necessária a ausência desse elemento, pois algumas pessoas apresentam intolerância ao mesmo. A liga *zircaloy-4* possui em sua composição um maior percentual de estanho (1,2-1,7%) comparada às demais, o que lhe confere uma melhor resistência à corrosão.

Os biomateriais são definidos como materiais sintéticos, naturais, ou naturais modificados, destinados a estar em contato e a interagir com o sistema biológico. Eles abrangem os mais diversos dispositivos à base de metais, cerâmicas, polímeros e compósitos.

A primeira liga de titânio utilizada como biomaterial em implante foi a Ti-6Al-4V, devido à sua resistência à corrosão, resistência à fadiga, além de sua excepcional resistência mecânica quando comparado com o titânio puro [Wei, 2011]. Entretanto, esta liga possui elementos, como, Al e V, que apresentam citotoxicidade. O vanádio está associado a efeitos citotóxicos, reações adversas dos tecidos e irritação do sistema respiratório, enquanto que o alumínio está relacionado com distúrbios neurológicos, como o mal de Alzheimer [Geetha, 2001]. Estes problemas relacionados à citotoxicidade levaram ao desenvolvimento de ligas de titânio do tipo  $\alpha + \beta$  sem a presença dos elementos de Al e V, de forma que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão permanecessem semelhante às da liga de Ti-6Al-4V [Silva, 2004].

As ligas à base de titânio podem ser produzidas por processos como: fundição, geralmente em forno a arco sob vácuo, usinagem e/ou metalurgia do pó (M/P). A metalurgia do pó tem experimentado nos últimos anos um grande e acelerado desenvolvimento e seu futuro, a curto e médio prazo, é muito promissor. Uma das grandes vantagens desse processo é poder obter produtos acabados com homogeneidade e precisão dimensional superiores às conseguidas por outras técnicas. Além disso, o fator custo é favorável devido, principalmente, à economia de matérias-primas, energia e usinagem. Para certos produtos, é uma das alternativas viável para a sua fabricação, como no caso de implantes osteointegráveis [Oliveira, 2006].

O objetivo deste trabalho é propor uma rota de reciclagem de resíduos de *zircaloy-4* pelo processo HDH e metalurgia do pó. Para, juntamente com o titânio e nióbio, formar a liga Ti-13Nb-13Zr.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Obtenção dos hidretos**

Para a obtenção dos pós de titânio (Ti), nióbio (Nb) e *zircaloy-4* (*Zry-4*), os materiais em sua forma inicial, foram submetidos ao processo de hidrogenação. O cavaco do *Zry-4* foi fornecido pelo IPEN/CNEN. Antes do processo de hidrogenação, os materiais foram lixados para remoção do óxido superficial; e submetidos à limpeza em banho ultra-sônico com acetona, por 15 minutos, para remoção de impurezas superficiais.

Em forno resistivo tubular a vácuo ( $10^{-2}$   $\mu$ Bar), e sob temperaturas elevadas, cada material teve um patamar de 90 minutos, com taxa de aquecimento de 20°C/min, para poder absorver hidrogênio nos interstícios da rede cristalina, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Condição de hidrogenação dos materiais.

Material	Forma inicial do material	Temperatura °C
Ti	Placas	700
Nb	Tarugo	680
Zry-4	Cavacos	650

Após o processo de hidrogenação, os materiais, já apresentando características de fragilidade, foram cominuidos mecanicamente e selecionado por separação de peneira de malha 20 *mesh*, correspondente à partícula de (<425 $\mu$ m).

Para a preparação da liga Ti-13Nb-13Zry-4, os pós hidretados foram pesados, em porcentagem em peso, em balança analítica na estequiometria da liga. Para obtenção de uma mistura homogênea foi utilizado moagem úmida, em ciclohexano (C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>), em moinho planetário de alta energia (Pulverisette 7 Premium), utilizando esferas de ZrO<sub>2</sub>-Y e velocidade rotacional de 200 rpm, por 180 minutos. Após a moagem, o ciclohexano foi removido em vácuo.

## 2.2 Obtenção da amostra

Os pós moídos foram pré-compactados uniaxialmente em matriz retangular, 12 x 60 mm, seguida de compactação isostática a frio, 200 MPa. A amostra foi sinterizada a uma temperatura de 1150°C por 10 horas sob alto vácuo ( $10^{-3}$  Pa) e resfriada até a temperatura ambiente dentro do forno.

## 2.3 Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada usando microscopia eletrônica de varredura (SEM – Philips XL-30), difração de raios X (Rigaku – DMAX 2200) e dureza Vickers (Macroickers 5112 - Buehler) utilizando carga de 1kg e tempo de aplicação da carga de 15 segundos.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma da Fig. 1 apresenta o espectro obtido por difratometria de raios X, para identificação das fases presentes da liga Ti-13Nb-13Zry-4 sinterizada.

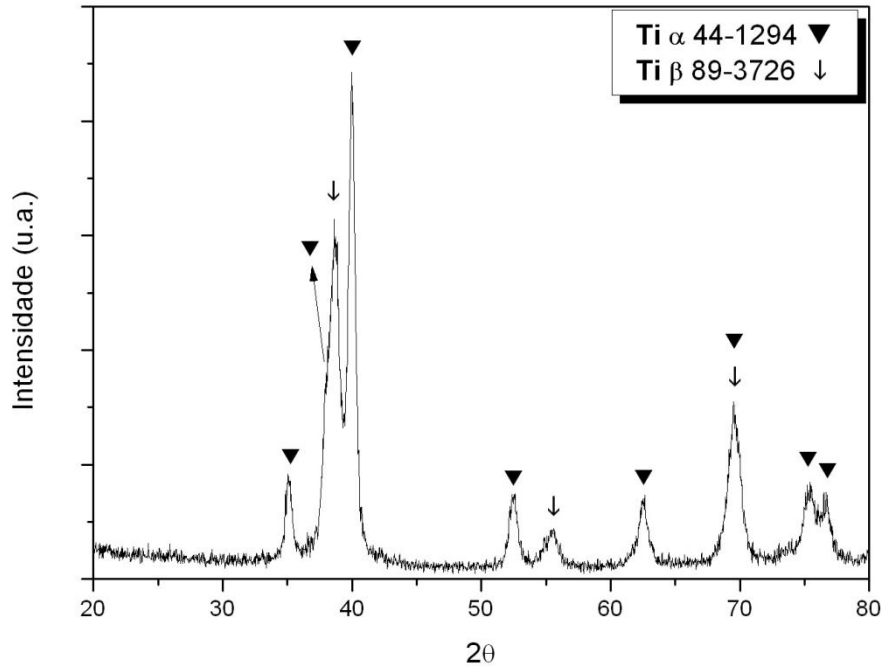


Fig. 1 - Difratoograma de raios X da liga Ti-13Nb-13Zry-4.

O espectro de DRX apresenta picos correspondentes às fases: Ti- $\alpha$  de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e Ti- $\beta$  de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A identificação foi realizada de acordo com o banco de dados PDF2-2003 do *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Há uma nítida definição dos picos do espectro, definindo fases de alta cristalinidade da liga, além de classificá-la como sendo do tipo  $\alpha + \beta$ .

Na Fig. 2 estão as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-13Nb-13Zry-4 sinterizada.

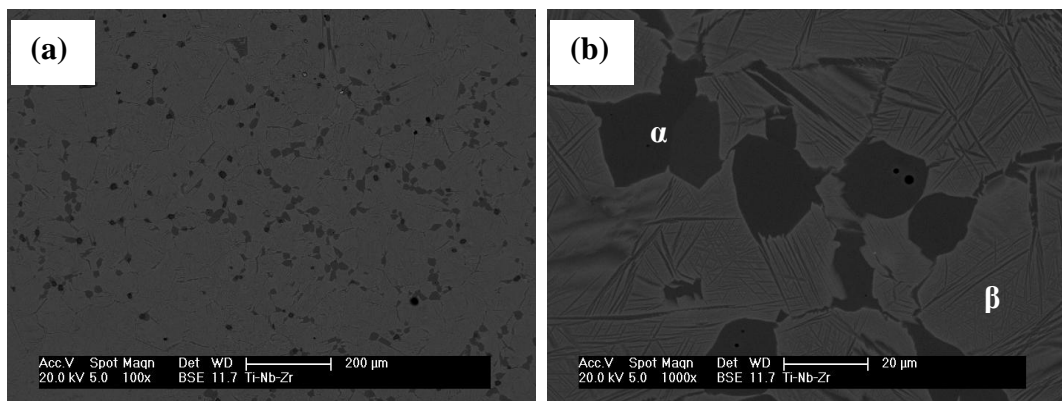


Fig. 2 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zry-4 sinterizada a 1150 °C / 10 h, (a) aspecto geral da amostra e (b) observação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

A micrografia da Fig. 2 (a) apresenta o aspecto geral da liga Ti-13Nb-13Zry-4 sinterizada; e na Fig. 2 (b) pode-se observar a fase  $\alpha$  (região escura) disposta em duas estruturas diferentes: grãos equiaxiais, e na estrutura Widmanstätten, em forma de “agulhas ou bastões” dispersas na matriz de fase  $\beta$  (região clara) [Henriques, 2005]. Foram realizadas análises semi-quantitativos nas duas regiões, e os valores obtidos são

apresentados na Tabela 2. Nota-se que a quantidade de nióbio é superior na fase  $\beta$ , o que permite a estabilização preferencial desta fase.

Tabela 2 – Resultados semi-quantitativo de Ti, Nb e Zr-4 analisado por EDS.

Região de análise	Ti (%wt)	Nb (%wt)	Zr-4 (%wt)
Fase $\alpha$ – região escura	85	5	10
Fase $\beta$ – região clara	72	14	14

A dureza é uma das propriedades importantes que determina a adequação do material para aplicação biomédica [Geetha, 2001]. O valor médio de dureza medida para a liga Ti-13Nb-13Zr-4 sinterizada é de  $431 \pm 4$  HV. Em trabalho com a liga Ti-13Nb-13Zr desenvolvido por Henriques (2010), o valor de dureza apresentado é de 300 HV, próximo do observado em amostras produzidas por métodos convencionais (fundição e forjamento). O maior valor de dureza apresentado pela liga composta por Zr-4 deve-se principalmente à precipitação da fase  $\alpha$  na matriz, aumentando a dureza da liga de titânio  $\beta$ .

#### 4. CONCLUSÕES

A liga Ti-13Nb-13Zr-4 é formada pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , onde a região de fase  $\alpha$  apresenta duas estruturas diferentes - grãos equiaxiais e estrutura de Widmanstätten. A presença de regiões da fase  $\alpha$  dispersas na matriz  $\beta$  indica que a temperatura de sinterização não foi suficiente o bastante para solubilizá-la na matriz conduzindo ao aumento de dureza da liga quando comparada a liga Ti-13Nb-13Zr. Pode-se concluir que existe viabilidade para a produção de ligas a partir da reutilização e reprocessamento de resíduos de *zircaloy-4* pelos processos HDH e metalurgia do pó.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao suporte financeiro cedido pela Capes, FAPESP e CNPq. E ao IPEN/CNEN por fornecer o *zircaloy-4* utilizado neste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- Dupim, I. S. (2010), “Hidretação do *Zircaloy-4* para a obtenção de pó de Zr”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do ABC, Santo André/SP.
- Geetha, M., Singh, A. K., Muraleedharan, K., Gogia, A. K., Asokamani, R. (2001), “Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 329, 264–271.
- German, R. M. (1996), “Sintering Theory and Practice”, *John Wiley and Sons* (ed), ISBN 0-471-05786-X.
- Henriques, V. A. R., Campos, P. P. de, Cairo, C. A. A., Bressiani, J. C. (2005), “Production of Titanium Alloys for Advanced Aerospace Systems by Powder Metallurgy”, *Materials Research*, vol 8, n 4, 443-446.
- Henriques, V. A. R., Galvani, E. T., Petroni, S. L. G., Paula, M. S. M., Lemos, T. G., (2010), “Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy”, “*Journal of Materials Science*”, vol 45, 5844–5850.
- Kim, Y. S., Wang, W.; Olander, D. R.; Yagnik, S. K. (1996), “High pressure hydriding of *Zircaloy*”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 240, n. 27, 27-31.
- Lobo, R. M. e Andrade, A. H. P. (2010), “Novas ligas de zircônio para aplicação nuclear”, *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Campos do Jordão, 5516-5523.

- Martinez, L. G., Pereira, L. A. T., Rossi, J. L., Takiishi, H., Sato, I. M., Scapin, M. A. e Orlando, M. T. D. (2011), “Chemical and microstructural characterization of recycled zircaloy”, *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, Belo Horizonte, p 24-28.
- McMinn, A., Darby, E. C., Schofield, J. S. (2000), “The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloys,” *Proceedings of the 12th International Symposium of the Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 1354, 173-195.
- Mitkov, M. e Bozic, D. (1996), “Hydride-Dehydride Conversion Powder Form”, *Materials Characterization*, vol 37, 53-60.
- Oliveira, N. T. C., Biaggio, S. R., Nascente, P. A. P., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N. (2006), “Investigation of passive films grown on biocompatible Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys by XPS”, *Surface and Interface Analysis*, vol 38, n 4, 410-412.
- Siefken, L. J. (1999), “Calculation of hydrogen and oxygen uptake in fuel Rod cladding during severe accidents using the integral diffusion method”, in *Idaho National Engineering and Environmental Laboratory*, Lockheed Martin (ed.), INEEL/EXT-99-00571, Inc. Washington.
- Silva, H. M., Schneider, S. G., Neto, C. M. (2004), “Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications”, *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems*, v. 24, 679.
- Wei, Q., Wang, L., Fu, Y., Qin, J., Lu, W., Zhang, D. (2011),”Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy”, *Materials and Design*, vol 32, 2934–2939.

## USE OF ZIRCALOY-4 IN Ti-13Nb-13Zr ALLOY APPLICATION AS BIOMATERIAL

Narayanna M. F. Mendes<sup>1</sup>, José H. Duvaizem<sup>1</sup>, Ana H. A. Bressiani<sup>1</sup>, Hidetoshi Takiishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center of Science and Technology of Materials, Institute of Energetics and Nuclear Researches – IPEN, São Paulo (SP), Brazil.  
E-mail: [naramendes@usp.br](mailto:naramendes@usp.br)

**Abstract.** *Zircaloys are Zirconium based alloy widely used in nuclear reactors, mainly due to its satisfactory mechanical strength, high temperature and corrosion resistance and low neutron absorption cross-section. The production of Zirconium based alloys isn't manufactured in Brazil, to obtain the zircaloy-4-(4-Zry) used in nuclear power plants, it is necessary to import this product. Great amounts residues of zircaloy-4 are produced during fabrication process of fuel elements, mainly in the machining stage. The process of discarded this material can't be included as common metallic residue, and recycling assumes a strategic role in economic and environmental aspects of Brazilian Nuclear Politics, so it is important to allocate these zircaloy waste properly, economical and clean. This work are being developed a technically feasible route through the recycling hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process was used to produce Zry-4, non-radioactive and hafnium-free. The Ti-13Nb-13Zry-4 alloy was produced by powder metallurgy (PM) using Zry-4 for substitution of Zirconium. The sample was sintered at 1150 ° C for 10 hours under high vacuum. Microstructural characterization was performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction and mechanical property assessed – hardness*

**Keywords:** *Ti-13Nb-13Zr-4 alloy, Zircaloy-4, Metallic biomaterials, Hydrogenation-dehydrogenation process, Powder metallurgy.*