

OBTENÇÃO DE LIGAS DE FE-Ni CONTENDO PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS

Orfelinda A. Cortez, Eduardo A. Brocchi, Francisco J. Moura, Rodrigo F. M. Souza
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225. Gávea - CEP 22453-900
Rio de Janeiro-RJ, Brasil

Resumo

As ligas metálicas são materiais com um elevado interesse tecnológico uma vez que as suas propriedades podem incorporar características específicas em comparação com os metais puros. Tais características podem ser ainda mais diferenciadas caso as ligas contenham tamanho de grão na escala nanométrica, o que é viável quando se introduz novos métodos de obtenção, como alternativa aos clássicos processos de fusão. Neste sentido, este trabalho aborda um estudo sobre a liga FeNi, obtida a partir da decomposição térmica de uma solução constituída pelos respectivos nitratos (formação dos óxidos) e subsequente redução com hidrogênio (formação das ligas). Assim, foi conduzido um estudo sobre a cinética da redução do NiO e do Fe₂O₃, pelo hidrogênio, na faixa de temperatura 250–600°C. Preparou-se, com sucesso, ligas de Fe-Ni nanoestruturadas com diferentes composições químicas (Fe_xNi_{100-x}). Estudos de caracterização posteriores mostraram a existência de diferentes fases dependendo da composição da liga. Foi identificado, a partir de medidas de magnetismo realizadas a 573°C, que as ligas nanoestruturadas de Fe-Ni apresentam um estado de superparamagnetismo.

PALAVRAS-CHAVE: ligas Fe-Ni, decomposição térmicas, superparamagnetismo

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse nos materiais nanoestruturados, demonstrado a partir do estudo de suas propriedades, faz com que se busquem processos de síntese alternativos àqueles normalmente utilizados (Koch, 2003). No que diz respeito à formação de ligas nanoestruturadas, verifica-se que a maioria dos estudos está relacionada com a mistura mecânica de metais puros (Du, 2005 e Zhu, 2001).

O sistema binário Fe-Ni é um dos que se encontram bem definido em altas temperaturas, diferentemente do seu estudo em temperaturas mais baixas. Tal fato se vê refletido nos diferentes diagramas de fase encontrados na literatura para esse sistema.

Em geral, algumas propriedades magnéticas podem ser melhoradas quando o tamanho de partícula é reduzido a uma escala nanométrica (Herzer, 1989). As ligas do sistema Fe-Ni apresentam propriedades magnéticas, e como tal encontram grandes aplicações na construção de dispositivos conhecidos como magnetos suaves que, por sua vez, apresentam uma elevada permissividade magnética, isto é, uma reduzida resistência interna para o alinhamento dos momentos magnéticos permanentes (ex. ligas do sistema Fe-Ni-Mo; $W_{Ni} = 0,75$, $W_{Mo} = 0,05$). Em geral, essas propriedades podem ser melhoradas quando o tamanho de partícula se encontra numa escala nanométrica.

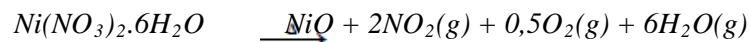
Nos últimos anos, foi desenvolvido no Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio um método para formação de ligas contendo cristalitos em escala nanométrica. Tal método consiste na decomposição de uma solução de nitratos dos respectivos metais seguido pela redução, com H_2 (g), dos óxidos obtidos (Jena et al, 2001). A caracterização microestrutural dos produtos obtidos por esta rota química indica que os produtos formados, tanto na primeira fase (óxidos) como na segunda etapa (ligas), além de conterem cristalitos nanoestruturadas, apresentam uma distribuição morfológica bastante homogênea.

Assim, dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo teórico (termodinâmica) e experimental (cinética) acerca da preparação de ligas de ferro-níquel em diferentes composições Fe_xNi_{100-x} ($x = 25,50$ e 75%), incluindo a caracterização dos produtos obtidos em cada etapa e a medição das propriedades magnéticas do produto final.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Decomposição Térmica dos Nitratos

O método de decomposição térmica de nitratos se constitui numa alternativa para a obtenção de óxidos contendo nanopartículas. Esta forma de síntese se dá a partir da reação de dissociação, ilustrada abaixo para o nitrato de níquel.



A viabilidade desse procedimento pode ser apreciada a partir de uma avaliação da Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs, ilustrada na Figura 1.

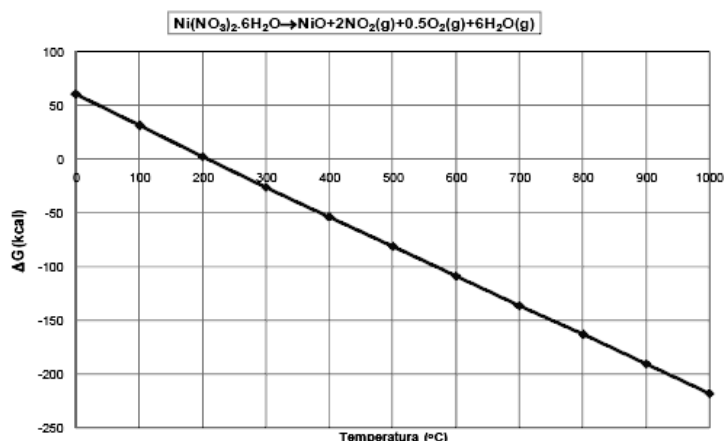
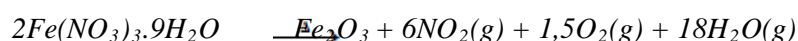


Fig. 1 – Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs da reação de dissociação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Observa-se que a reação de decomposição do nitrato de níquel em sistemas abertos pode ter início em temperaturas próximas a 200°C . Desse modo, é possível prever que a obtenção do óxido de níquel, a partir do seu nitrato, é viável mesmo ao se utilizar temperaturas relativamente baixas.

Do mesmo modo, no que diz respeito à reação de dissociação do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, verificou-se que a sua decomposição térmica se inicia a partir de 157°C , formando preferencialmente o Fe_2O_3 , conforme a reação abaixo.



2.2 Redução dos Óxidos por $\text{H}_2(\text{g})$

De forma similar ao estudo da decomposição dos nitratos verificou-se, a partir da variação da energia livre padrão de Gibbs, que a redução do NiO pelo $\text{H}_2(\text{g})$ é viável em qualquer faixa de temperatura, conforme mostra a Figura 2.

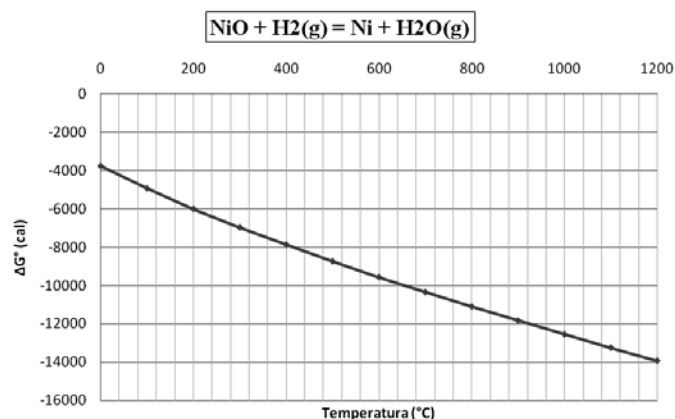
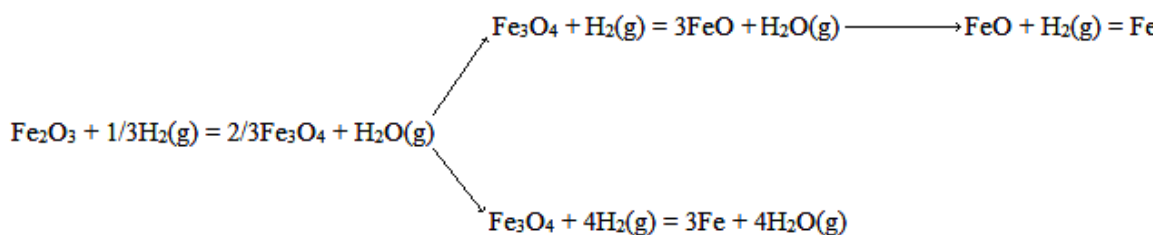


Fig. 2 - Variação da Energia Livre Padrão de Gibbs da reação de redução do NiO por $\text{H}_2(\text{g})$

A redução do Fe_2O_3 por hidrogênio também é viável, todavia em termos de mecanismo ela pode ocorrer de duas maneiras, dependendo da temperatura utilizada para a reação. A Figura 3 ilustra tais alternativas, onde para temperaturas baixas (menores do que 650°C) o Fe_3O_4 , primeiro estágio da redução, transforma-se diretamente em ferro, ao passo que para temperaturas altas (maiores do que 650°C) ocorre a formação do FeO antes da obtenção do ferro.

Fig. 3 – Seqüência de Redução do Fe_2O_3 até o Fe metálico

Em suma, é correto dizer que as obtenções do níquel e do ferro a partir da redução dos seus óxidos, com hidrogênio, apresentam favorabilidade termodinâmica, devendo ser estudadas, através da realização de experimentos, os seus aspectos cinéticos. Portanto, ao se reduzir uma mistura homogênea dos óxidos de Fe e Ni, gerada através da dissociação simultânea dos seus nitratos, seria possível a obter a liga FeNi.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a obtenção das ligas de ferro-níquel desejadas, $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x=25, 50$ e 75%), foram feitos cálculos preliminares que estabeleceram as quantidades iniciais necessárias dos respectivos nitratos, para cada um dos casos. As condições de temperatura e tempo para a decomposição térmica dos nitratos foram identificadas experimentalmente e de forma individual. Assim, constatou-se que ensaios conduzidos a 350°C por 3h atenderiam, perfeitamente, aos objetivos requeridos. A Figura 4 ilustra as condições utilizadas para a obtenção da mistura homogênea dos óxidos e as composições esperadas.

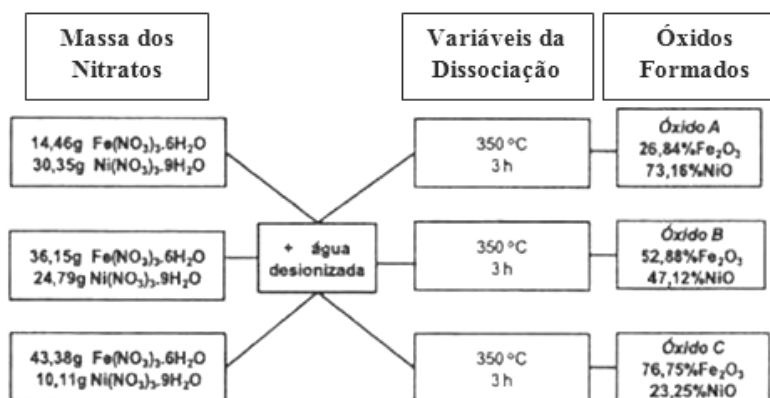


Fig.4 – Obtenção dos óxidos a partir da decomposição térmica dos nitratos

Esta etapa de obtenção da mistura homogênea dos óxidos consiste na pesagem das quantidades pré-definidas dos nitratos (férico hexahidratado e níquel nonahidratado) seguido da solubilização da mistura em água deionizada a qual é submetida, em uma manta aquecedora, ao processo de decomposição térmica. Uma vez obtidas as misturas dos óxidos (A, B e C), se inicia a etapa de redução desses por hidrogênio. As reduções foram executadas em uma linha de gases experimental constituída de um reator tubular de quartzo inserido em um forno. As amostras, contendo cerca de 1g da mistura de óxidos em uma barquete eram submetidas a um fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 0,1L/min. Os estudos iniciais da redução foram conduzidos nas temperaturas de 500, 550 e 600°C com tempos reacionais variando de 0 a 60 minutos.

Os materiais obtidos tanto na etapa de decomposição térmica dos nitratos ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{NiO}$) como na redução por hidrogênio ($x\text{Fe} \cdot y\text{Ni}$) foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS). Além da avaliação dos níveis de conversão da redução foram realizadas medições magnéticas do produto final.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Decomposição Térmica dos Nitratos

Os difratogramas obtidos na análise por DRX confirmaram, claramente, a formação das fases Fe_2O_3 e NiO nas amostras dos óxidos A, B e C (Cortez, 2008). Portanto, em seguida, tais amostras foram caracterizadas por MEV com o auxílio de um espectrômetro de dispersão de energia (EDS). Na Figura 5 pode-se observar os resultados para o óxido A.

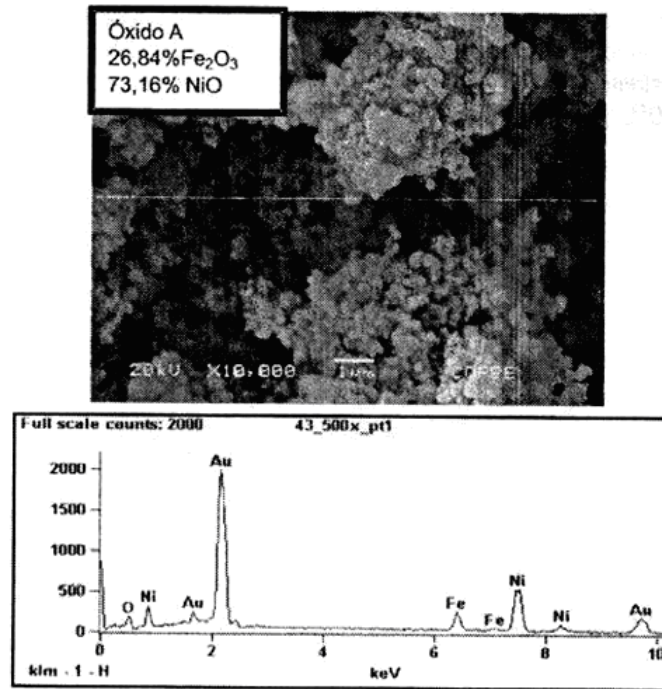


Fig.5 – Micrografia do Óxido A e seu respectivo EDS

Observa-se que o óxido obtido possui partículas na escala nanométrica e que as mesmas tendem a se aglomerar. Conforme o esperado, a análise por EDS confirma a maior quantidade de níquel em relação ao ferro. A presença de picos associados ao ouro está relacionada com a metalização da amostra para a análise no MEV. No que diz respeito ao Óxido B, nota-se mais uma vez a presença de nanopartículas e a respectiva aglomeração (Figura 6). A análise por EDS está satisfatoriamente de acordo com a composição química prevista teoricamente.

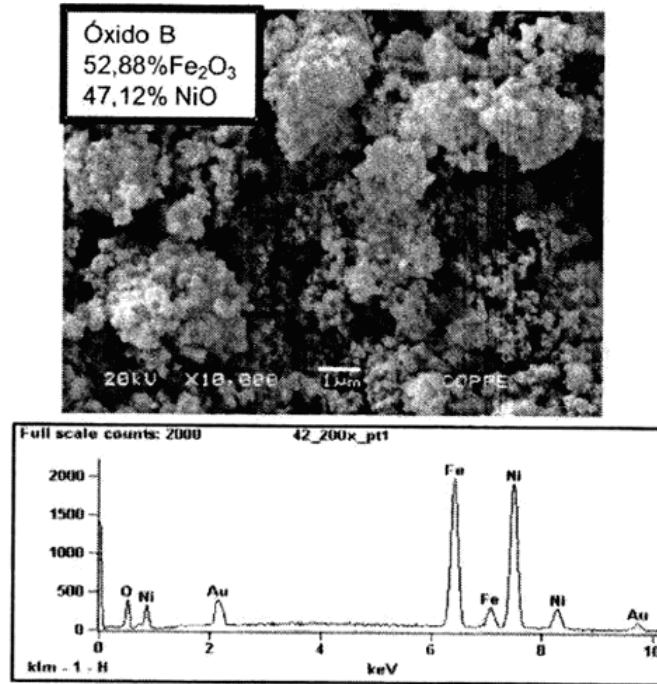


Fig. 6 – Micrografia do Óxido B e seu respectivo EDS

O óxido C também apresentou uma composição química coerente com aquela desejada, onde nota-se uma maior presença do ferro. Por outro lado, percebe-se que esta amostra encontra-se ainda mais aglomerada (Figura 7), quando comparada com aquelas dos óxidos A e B.

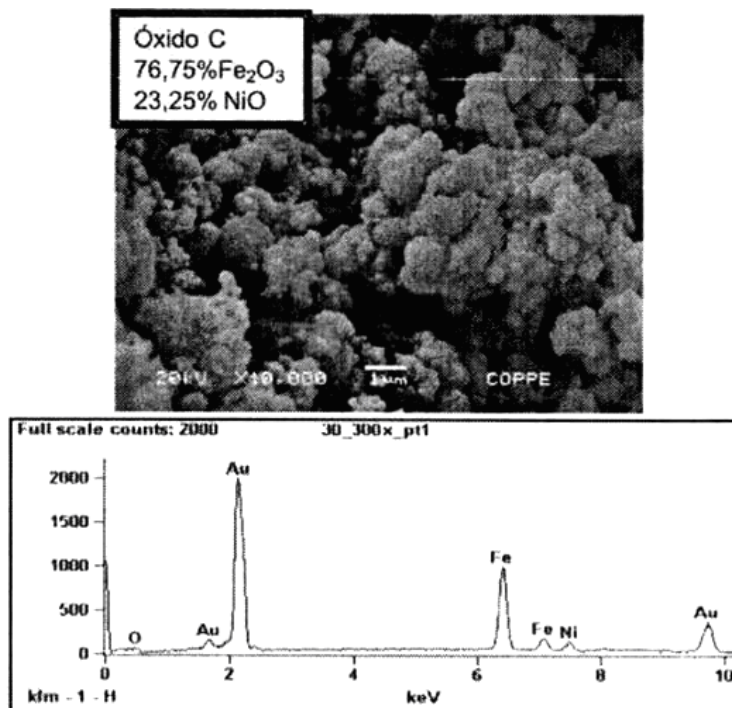


Fig. 7 – Micrografia do Óxido C e seu respectivo EDS

Tal fato está relacionado com o tamanho das partículas de hematita em comparação com as de óxido de níquel. Isso porque, em estudos específicos sobre a obtenção e caracterização destes óxidos (Cortez, 2008) observou-se que o tamanho do cristalito de Fe_2O_3 é da ordem de 38 nm e que o mesmo praticamente não se altera ao se modificar a temperatura de dissociação.

No entanto, esta variação altera marcadamente o tamanho do NiO, uma vez que a 350°C o cristalito possui um tamanho médio de 45nm diferente dos 160nm obtidos a 450°C. Os resultados experimentais permitiram constatar, também, que esta metodologia permite a obtenção de uma material oxidado bastante homogêneo, uma característica importante para os ensaios de redução.

4.2 Redução dos óxidos com H₂(g)

Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 500, 550 e 600°C em diferentes tempos (5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos). A Tabela 1 mostra os resultados para o óxido A. Nota-se que a conversão máxima obtida, em relação à redução total dos dois óxidos, foi de aproximadamente 97%.

Tab.1 – Valores de conversão % em função da temperatura para o Óxido A

Tempo (min)	T = 500°C	T = 550°C	T= 600°C
0	0	0	0
5	38,39	39,23	46,57
10	52,88	53,90	64,47
15	58,06	61,05	76,79
30	70,59	79,02	89,54
45	75,95	82,85	92,78
60	78,89	86,11	96,94

Para os óxidos B e C, observa-se uma diminuição nas conversões máximas, que se encontram em torno de 93% e 92%, respectivamente (Tabela 2 e 3).

Tab.2 – Valores de conversão % em função da temperatura para o Óxido B

Tempo (min)	T = 500°C	T = 550°C	T= 600°C
0	0	0	0
5	27,32	28,95	29,28
10	35,65	35,88	43,12
15	36,59	44,07	55,36
30	41,32	56,38	63,22
45	59,17	71,23	82,74
60	61,36	83,53	93,00

Tab.3 – Valores de conversão % em função da temperatura para o Óxido C

Tempo (min)	T = 500°C	T = 550°C	T= 600°C
0	0	0	0
5	19,35	19,98	21,23
10	22,90	25,18	27,17
15	23,82	30,11	33,14
30	25,17	35,23	50,92
45	41,48	49,55	86,14
60	52,04	75,44	91,78

Além de permitir uma apreciação geral sobre a cinética da redução simultânea dos óxidos de ferro e níquel, os resultados indicam que os níveis de temperatura implementados não são suficientes para a remoção plena do oxigênio contido nas três amostras. A diminuição nos níveis de conversão com o aumento da presença do óxido de ferro está consistente com os estudos de redução conduzidos com cada um dos óxidos separadamente, visto que a redução completa do Fe₂O₃ exige uma temperatura nitidamente maior do que aquela requerida pelo NiO.

Desta forma, com o objetivo de se atingir uma conversão plena, novos ensaios foram conduzidos com as três amostras, agora na temperatura de 700°C por 90 minutos. E, também,

com o intuito de evitar uma re-oxidação do material obtido o resfriamento passou a ser efetivado com a amostra submetida a uma atmosfera inerte.

A Figura 8 apresenta os difratogramas das ligas produzidas após os testes nas condições mencionadas e, de fato, conversões de 100%. Os resultados foram comparadas utilizando o software PowderCell 2.4.

Embora a formação individual e isolada dos metais possa ocorrer na redução, foi possível perceber que o processo utilizado pode se constituir em um método alternativo para a obtenção de ligas. Isso porque, os difratogramas permitiram identificar a presença das mesmas e, também, que enquanto a liga FeNi_3 se caracteriza por uma estrutura cúbica de face centrada, a FeNi apresenta-se como tetragonal simples. Para a Fe_3Ni , foram observadas duas fases em equilíbrio, uma cúbica de corpo centrado e outra cúbica de face centrada. O tamanho de cristalito obtido para essas ligas foi de aproximadamente 26nm.

Visando uma apreciação preliminar sobre algumas das propriedades requeridas para as ligas ferro-níquel foram conduzidas medições relacionadas com o magnetismo das três composições e, em todos os casos, constatou-se que estas se encontravam em um estado de “superparamagnetismo”, ou seja, ausência de histerese. Este comportamento pode ser observado através da Figura 9, cujo formato é típico dos resultados de ensaios, desta natureza, realizados com materiais nanoestruturados.

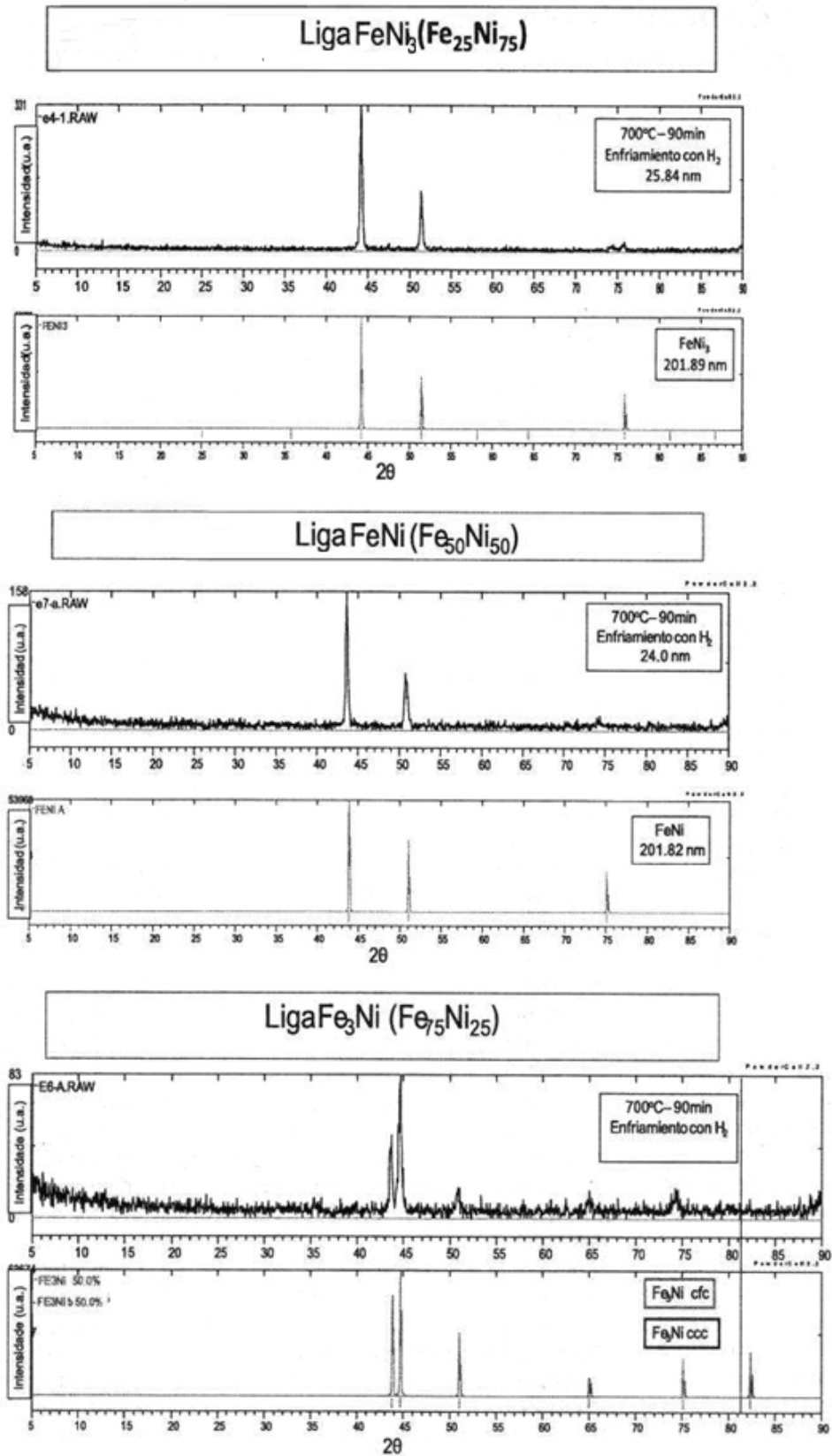


Fig.8 – DR-X para as ligas FeNi_3 , FeNi e Fe_3Ni

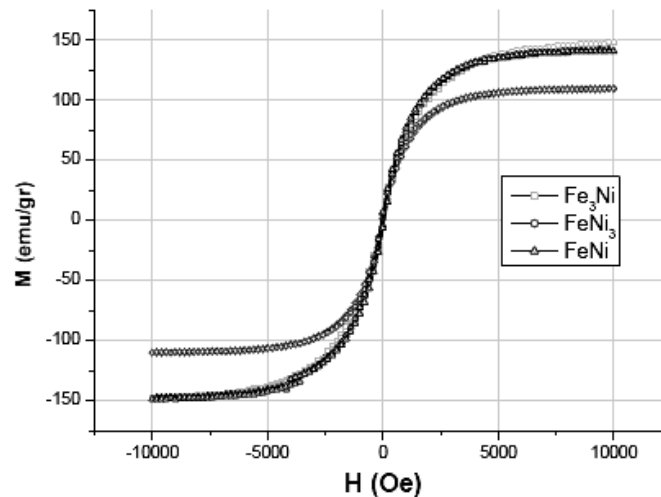


Fig. 9 – Curvas de magnetização a 573°C

5. CONCLUSÕES

Um estudo termodinâmico introdutório demonstrou a viabilidade de obtenção da liga ferro-níquel através da redução simultânea, com hidrogênio, dos seus óxidos, Fe_2O_3 e NiO , os quais são gerados a partir da dissociação de uma solução homogênea dos respectivos nitratos. Em termos cinéticos, percebeu-se que a redução simultânea dos óxidos mencionados, quando conduzida a 700°C por 90 minutos, garante uma conversão de 100%. Constatou-se a formação das ligas ferro-níquel que, dependendo da composição, podem estar constituídas por diferentes estruturas cristalinas (ex: FeNi_3 : CFC, FeNi : Tetragonal e Fe_3Ni : CCC e CFC). O tamanho do cristalito das ligas obtidas foi identificado como sendo de aproximadamente 26 nm. As análises das curvas de magnetização indicaram que tais ligas apresentam características de superparamagnetismo, resultado típico de ensaios, desta natureza, realizados com materiais nanoestruturados.

6. REFERÊNCIAS

- C.C Koch, Rev. Adv. Mater. Sci., 5, 91-99, (2003)
- G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 25, 3327, (1989)
- L.H. Zhu, X.M. Ma, L. Zhao, Journal of Materials Science, Volume 36, Number 23, 5571-5574, (2001)
- P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta, Materials Science and Engineering, pp180-186, (2001)
- S.W. Du, R.V. Ramanujan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 292, 286-298 (2005)
- O.A. Cortez, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materias, PUC-Rio, (2008)