

# PREPARAÇÃO DA LIGA COBRE-NÍQUEL ATRAVÉS DE UM NOVO MÉTODO QUÍMICO<sup>1</sup>

*Eduardo de Albuquerque Brocchi*<sup>2</sup>

*Marcelo Senna Motta*<sup>2</sup>

*Marília Carvalho Medeiros*<sup>2</sup>

## **Resumo**

A liga Cu-Ni foi preparada a partir de uma solução aquosa de nitratos de cobre e níquel, tendo como resultado a co-formação de seus óxidos misturados ultrafinos, pelo aquecimento próximo a 650K, seguido por uma redução com hidrogênio em temperaturas relativamente baixas. O efeito da temperatura (entre 473 e 623K) na cinética da redução com hidrogênio dos óxidos co-formados de cobre e níquel foi estudado. A energia de ativação para a reação de redução foi calculada e o valor encontrado foi de 35,8 KJ/mol. Uma proposição de modelo para a cinética do processo foi aplicado com sucesso. Foi possível obter a liga com alta pureza e livre de qualquer oxigênio detectável, a 623K em menos de 20 minutos. Embora a análise por difração de raios X dos óxidos co-formados tenha mostrado picos do óxido de cobre e do óxido de níquel, a liga em pó mostrou um único pico que fica a uma distância  $d$  entre os picos do Cu e do Ni. É sugerido que a liga dos dois metais tenha se formado durante a redução com hidrogênio em partículas de cobre e níquel na escala nanométrica. A liga em pó foi sinterizada a 1273K. A densidade e a dureza da liga consolidada foi medida, encontrando-se valores próximos aos valores teóricos. A liga foi submetida a uma laminação a frio e recozimento, além de um exame metalográfico e uma caracterização por microscopia eletrônica (MEV/EDS, MET), sendo comprovada a homogeneidade da mesma.

**Palavras-chave:** Liga Cu-Ni; Redução; Liga nanoestruturada; Caracterização<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> 60º Congresso Anual da ABM – Julho de 2005 - Belo Horizonte

<sup>2</sup> Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de Cu-Ni têm sido amplamente usadas em várias indústrias em função das suas propriedades mecânicas e da resistência à corrosão. Algumas das aplicações especiais incluem os condensadores e trocadores de calor, tubulações, bombas, válvulas e outros componentes em contato com ácidos, orgânicos e produtos do petróleo. A liga Cu-Ni com a composição desejada é geralmente preparada pela mistura dos metais fundidos ou pela técnica da metalurgia do pó. Cada metal em pó pode ser preparado, individualmente, pela atomização do metal líquido ou pela redução do seu óxido por um agente redutor sólido ou líquido<sup>[1]</sup>.

Recentemente, um grupo de pesquisadores do DCMM/PUC-Rio<sup>[2-3]</sup> desenvolveram um novo método para formações *in-situ* de Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em nanoescala através da decomposição de seus nitratos seguida pela redução preferencial do CuO ou NiO pelo hidrogênio. Estudos realizados pelos autores<sup>[4-5]</sup> sobre a cinética da redução destes óxidos indicaram que, mesmo sob uma baixa pressão parcial de hidrogênio (0,25 atm) os mesmos podem ser completamente reduzidos em temperatura na faixa de 523K a 623K. Os compósitos contêm partículas nanoestruturadas e se apresentam de forma bastante homogênea. Em vista destes resultados, este trabalho tem como um dos seus principais objetivos um estudo sobre a obtenção, pelo mesmo procedimento, da liga Cu-Ni, motivado ainda, pela obtenção de nanoestruturas e, portanto, incrementando o interesse pelo método. A liga em pó foi caracterizada e, posteriormente, prensada a frio e sinterizada para determinar a densidade, a dureza e conformabilidade. As microestruturas da liga em pó assim como a da liga sinterizada foram estudadas por microscopia, visando obter maiores informações sobre a pureza e homogeneidade da mesma.

## 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nitratos de cobre e níquel em proporções desejadas foram dissolvidos em uma mínima quantidade de água destilada e submetidos a pirólise (desidratação) até a obtenção dos óxidos co-formados. Amostras deste material foram submetidas a uma redução por uma atmosfera de hidrogênio gasoso. O efeito da temperatura (523 a 723K) na redução desses óxidos co-formados foi executada a baixa pressão de hidrogênio (0,25 atm) numa mistura com nitrogênio. O total do fluxo gasoso foi mantido a 750mL/min.

A maioria das reações de redução foram executadas pela colocação de 1g dos óxidos co-formados em pó em um cadinho de alumina de peso conhecido, o qual era subseqüentemente colocado dentro de um tubo de quartzo adaptado em um forno elétrico tubular com atmosfera controlada. Após determinados tempos de reação o cadinho com o material reagido era resfriado em uma atmosfera de argônio. A conversão obtida era então calculada a partir das perdas de peso.

Os óxidos co-formados foram submetidos a uma difração de raios X e caracterizados por um microscópio eletrônico de varredura. O tamanho médio do cristalito foi determinado pela difração de raios X usando o método dos

parâmetros fundamentais de Rietveld<sup>[6]</sup>. A formula de Scherrer foi também utilizada<sup>[7]</sup>.

A liga de cobre e níquel em pó, formada pela redução com hidrogênio foi prensada a frio a 3,18t/cm<sup>2</sup> em um briquete de aproximadamente 1g e 15mm de diâmetro e, em seguida, sinterizada numa atmosfera redutora a 1273K. A liga foi também submetida a uma diminuição de 80% na espessura e recozimento a 1273K. A microdureza Vickers e a densidade da liga sinterizada foram medidas antes da mesma ser submetida a tal diminuição e ao recozimento. As medidas de microdureza foram executadas a partir da média de 10 leituras simétricas em cada amostra, empregando uma carga de 25g por 10 segundos. As densidades foram medidas de acordo com o Princípio de Arquimedes, em água destilada, e as densidades teóricas foram calculadas pela lei das misturas. A liga laminada a frio assim como as amostras recozidas foram analisadas por difração de raios X, por microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão e por espectrometria (EDS).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

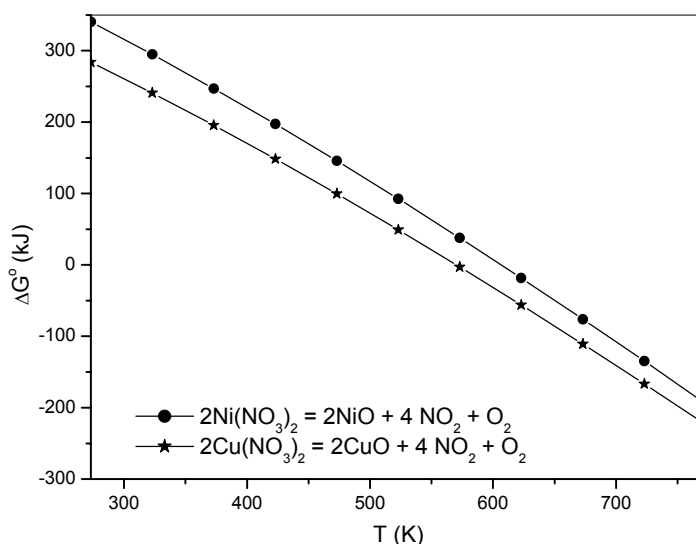
(a) A termodinâmica das reações envolvidas.

Os nitratos de cobre e níquel, após serem submetidos a uma temperatura de 623K, dissociaram-se, de acordo com a seguinte reação:

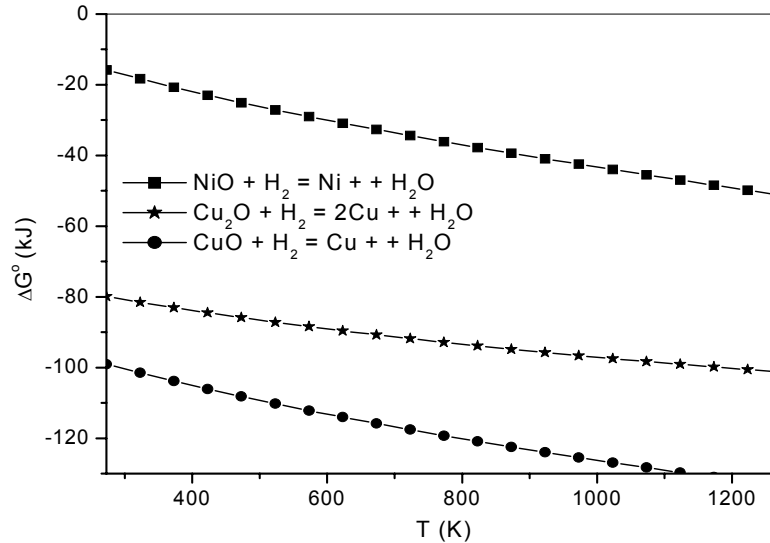


onde M representa tanto o Ni quanto o Cu.

Termodinamicamente<sup>[8]</sup>, os dois nitratos metálicos podem ser decompostos a 623K, conforme ilustra a Figura 1. O óxido co-formado de cobre e níquel foi analisado e identificado como livre de qualquer nitrato ou outras impurezas. É, também, termodinamicamente possível a redução dos óxidos de Ni e Cu pelo hidrogênio, como indica a Figura 2.



**Figura 1.** Variação da energia livre padrão com a temperatura da dissociação dos nitratos de Cu e Ni em seus respectivos óxidos.



**Figura 2.** Variação da energia livre padrão com a temperatura da redução do CuO e NiO pelo hidrogênio.

(b) A cinética da redução

O estudo da cinética da redução dos óxidos co-formados de Cu e Ni foi executada na faixa de temperatura entre 473K e 623K e visou a obtenção da liga em pó, contendo 50% de cada um dos metais. Os resultados estão resumidos na Figura 3 onde pode ser visto que a fração de óxido reduzido ( $\alpha$ ) não é necessariamente proporcional ao tempo ( $t$ ) da reação. Esses resultados não se adequam a nenhum dos modelos mais conhecidos que sugerem controle químico ou difusional, todavia, o modelo auto-catalítico<sup>[9-10]</sup>, utilizado em trabalho anterior<sup>[5]</sup>, ajustou satisfatoriamente os dados experimentais. Neste caso,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \cdot \alpha$$

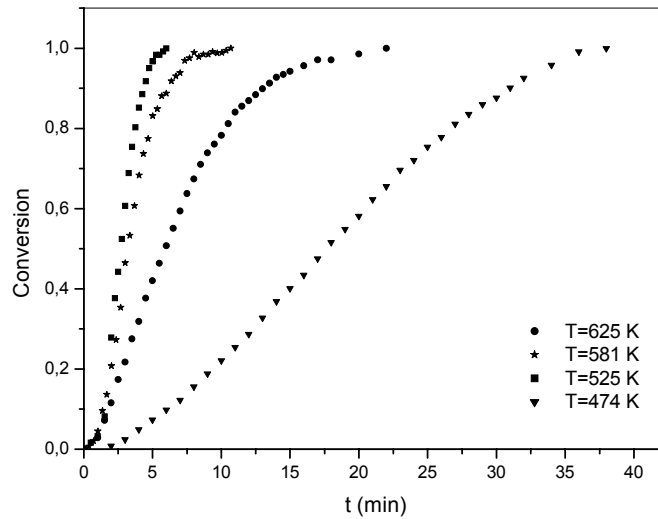
onde  $k$  é a constante cinética para a reação de redução. Então,

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha) \cdot \alpha} = k dt$$

e integrando,

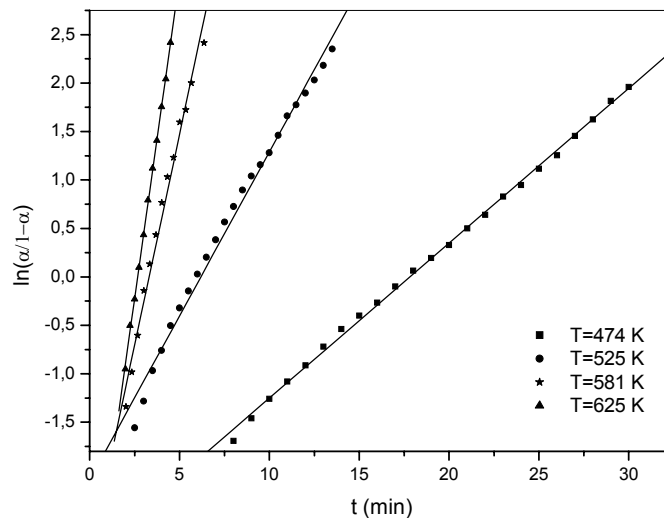
$$\ln \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = kt + c$$

onde  $c$  é a constante de integração.

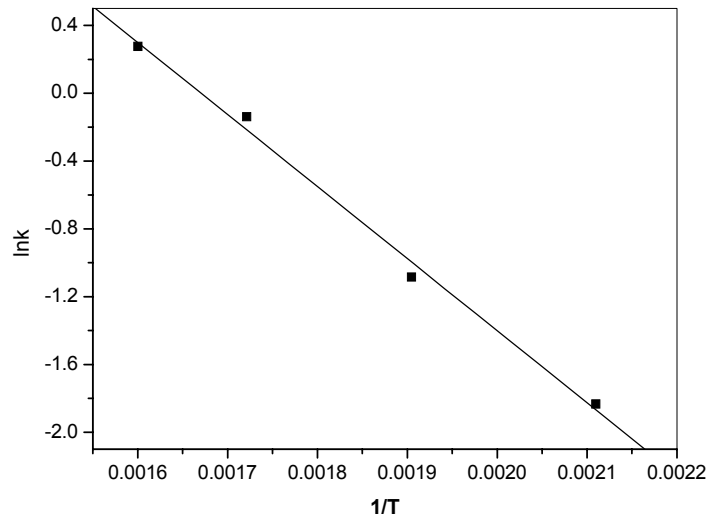


**Figura 3.** Fração ( $\alpha$ ) de óxidos de Cu e Ni reduzida ao longo do tempo(t).

A Figura 4 ilustra o gráfico  $\ln(\alpha/1-\alpha)$  versus t, onde pode-se perceber uma boa linearidade. Os valores dos coeficientes da correlação linear são, em todas os casos, superiores a 0,99 (Tabela 1). A partir das inclinações das retas, os valores de k para as diferentes temperaturas são obtidos. Aplicando a equação de Arrhenius e fazendo  $\ln k$  versus  $1/T$  (Figura 5), a energia de ativação da redução dos óxidos co-formados de Ni e Cu foi calculada, tendo-se encontrado o valor de 35,8 KJ/mol.



**Figura 4.** Efeito da temperatura sobre a redução dos óxidos co-formados.



**Figura 5.** Ln k versus 1/T para a redução com H<sub>2</sub> dos óxidos co-formados.

**Tabela 1.** Coeficiente de Correlação Linear para as regressões obtidos nas Figuras 4 e 5.

Figura	Condição	Valores dos coeficientes
4	Efeito da temperatura na redução dos óxidos co-formados com o H <sub>2</sub> conforme ln( $\alpha/1-\alpha$ ) vs.t.	473K 0.999
		798K 0.995
		581K 0.993
		625K 0.999
5	Ln k vs. 1/T para a redução com H <sub>2</sub> dos óxidos co-formados.	0.997

É interessante salientar que a reação ocorre de forma rápida e que, por exemplo, em menos de dois minutos, mais de 15% dos óxidos é reduzido na faixa de temperatura estudada. Tal fato é uma importante contribuição para que 99% dos óxidos co-formados sejam reduzidos em 10 minutos a 581K. Por sua vez, as taxas da conversão podem ser associadas com o tamanho do grão do sólido a ser reduzido pela fase gasosa. Os óxidos co-formados foram também apreciados pelo método aplicado na análise por difração de raios X, conforme descrito no item “metodologia experimental”, e os resultados mostraram a presença de partículas de tamanho correspondente ao intervalo nanométrico, todas com menos de 50 nm, e por essa razão contribuindo para a alta taxa de redução.

Também é válido mencionar que a redução dos óxidos co-formados de níquel e cobre pode ser comparada com os trabalhos anteriormente executados pelos autores com os óxidos isolados de cobre<sup>[4]</sup> e níquel<sup>[5]</sup>. Em termos de níveis de conversão, os resultados apresentados nesse trabalho se adaptam mais apropriadamente no padrão de redução do óxido de cobre, o qual alcança altos níveis num curto espaço de tempo de reação. Além disso, os valores da energia

de ativação para essas reduções estão entre 25 e 45 KJ/mol indicando que o sistema reacional não apresenta grande dependência da difusão. Esse fato está de acordo com o tamanho das partículas do sólido que, em todos os casos, encontram-se no intervalo nanométrico (<50nm), caracterizando uma grande área de contato com o gás redutor. Devido ao fato da redução do óxido de cobre ser mais rápida, pode ser esperado um menor efeito da temperatura e, de fato, a energia de ativação para a redução deste óxido encontra-se na faixa mais baixa do intervalo citado, para os estudos levados a efeito entre 463 e 523K.

Baseando-se nesses resultados, pode ser entendido porque os óxidos co-formados de Cu e Ni podem ser facilmente reduzidos por hidrogênio numa temperatura próxima de 600K, até mesmo sob uma baixa pressão parcial de hidrogênio. Esse comportamento, embora seja mais próximo do óxido de Cu em comparação com o óxido de Ni, é uma indicação de que ambas as reduções podem estar ocorrendo simultaneamente. Um estudo calcado na análise termogravimétrica da redução dos óxidos co-obtidos foi conduzido em condições não isotérmicas. Foi identificado que a reação de redução teve início próximo de 523K e foi concluída em torno de 623K, não havendo nenhuma indicação de duas reações em separado. Esta observação experimental fortalece a proposição de que os óxidos de cobre e níquel são reduzidos simultaneamente.

#### (c) Estudos de Difração de Raios X

Os óxidos co-formados de Ni e Cu assim como a liga reduzida, foram submetidos a estudos de difração de raios X. Os resultados encontram-se nas Figuras 6 e 7, respectivamente. A partir da Figura 6 pode ser visto que ambos os óxidos mantiveram suas identidades<sup>[11]</sup>, como é evidenciado a partir do pequeno espaço que separa os picos do óxido de cobre e do óxido de níquel. Todavia, na Figura 7 apenas um pico da liga Cu-Ni (50% de cada um dos metais) pode ser visto. Pode ser notado que espaços  $d$  da liga encontra-se entre os picos de cobre e níquel. Por exemplo, os espaços  $d$  correspondentes ao pico de cobre e níquel puros são 2,0871 e 2,0344 respectivamente<sup>[12]</sup>, enquanto o espaço  $d$  que corresponde o pico da liga é 2,0588.

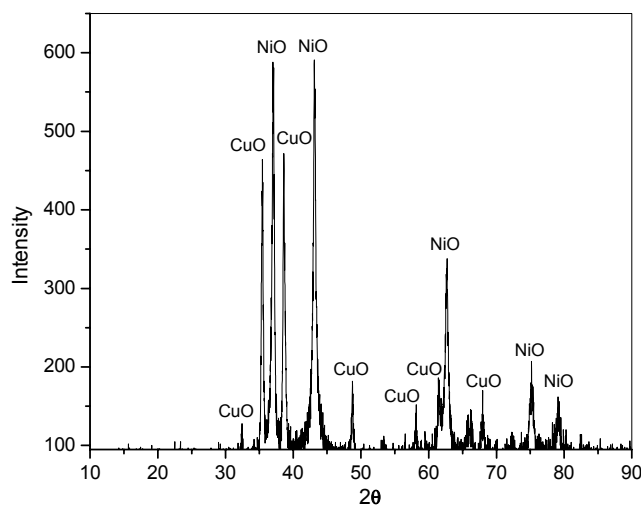
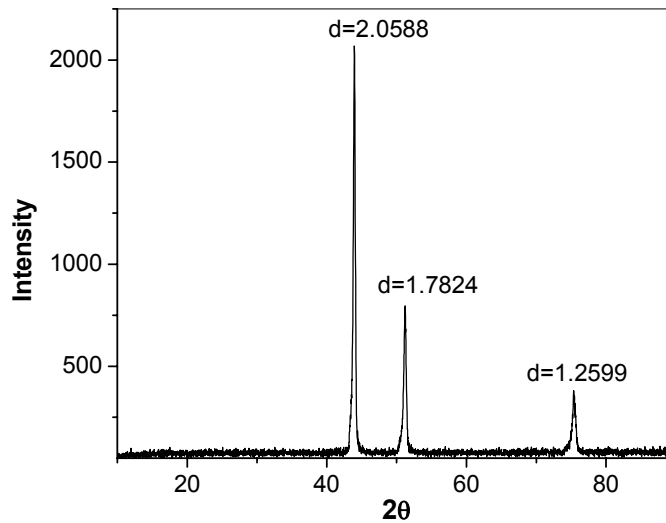


Figura 6. Difração de raios X dos óxidos co-formados.



**Figura 7.** Difração de raios X da liga Cu-Ni.

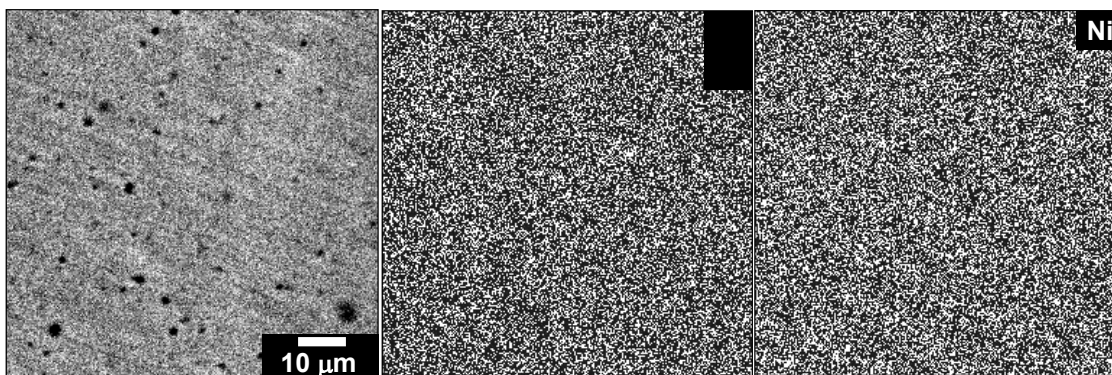
É ainda importante apontar para o fato de que, baseado em estudos anteriores com os nanocompósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por método similar, é possível deduzir que o óxido co-formado encontra-se com partículas nanoestruturadas. Devido a isso, durante as reduções, os dois metais podem se unir na escala atômica, formando uma liga homogênea de Cu e Ni.

(d) Estudos das Propriedades Mecânicas e Caracterização

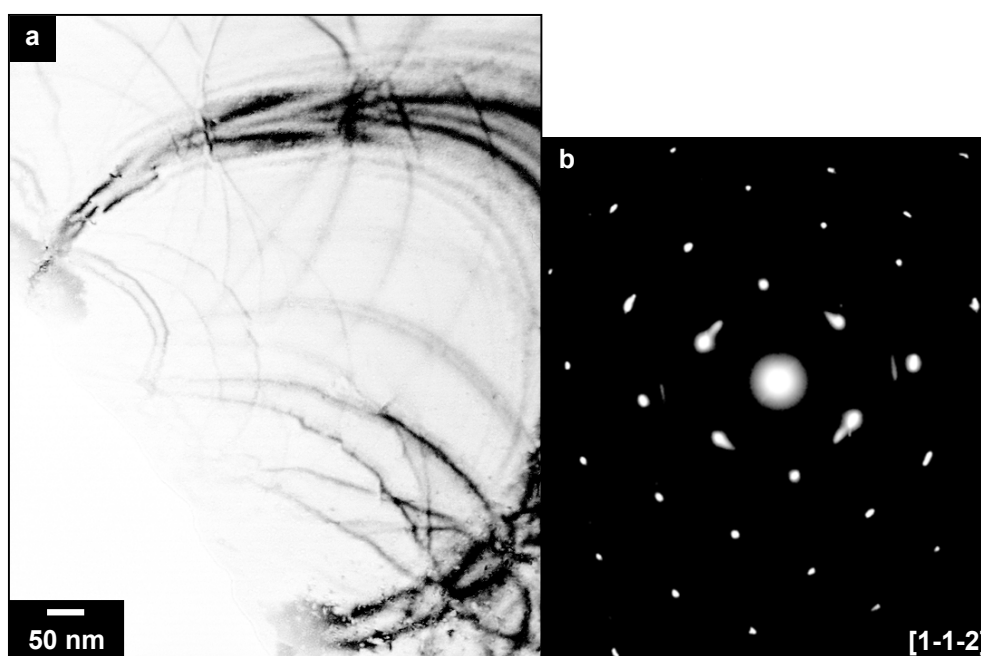
A liga Cu-Ni preparada pelo processo adotado nessa investigação (redução com H<sub>2</sub> seguida da compressão) foi sinterizada na temperatura de 1273K em uma atmosfera de argônio, visando a formação de uma amostra consolidada. A densidade encontrada foi de 95% da densidade teórica e a microdureza Vickers foi de 147. A amostra também foi laminada a frio, com diminuição de espessura superior a 80%, sem nenhum recozimento intermediário, sendo ainda possível identificar a homogeneidade e a ductilidade da liga formada de Cu-Ni.

A liga foi examinada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, conforme ilustrado nas Figuras 8 e 9, respectivamente. A caracterização no MEV/EDS confirma a homogeneidade e a pureza da liga Cu-Ni e mostra uma discreta porosidade residual. A imagem no campo claro (MET) e a correspondente difração da área selecionada também confirmam a homogeneidade da liga, entretanto, numa magnitude muito maior.





**Figura 8.** Imagem gerada no MEV e correspondente EDS da liga Cu-Ni obtida após a sinterização.



**Figura 9.** (a) Imagem gerada no MET (campo claro) mostrando contornos em microestrutura homogênea. (b) Correspondente difração mostrando a formação de um cristal Cu-Ni (cfc) com orientação [1,1,2].

#### 4 CONCLUSÕES

Foi possível obter a liga Cu-Ni a partir de um novo método químico. Este envolve a co-formação de seus óxidos em escala nanométrica seguida da redução com hidrogênio à baixa temperatura.

A cinética da redução dos óxidos co-formados de Cu e Ni seguiu o modelo autocatalítico. A energia de ativação encontrada foi 35,8 KJ/mol. A reação é rápida

sendo possível reduzir, simultaneamente, 97% dos óxidos co-formados em apenas 5 minutos a 623K e usando hidrogênio com baixa pressão parcial (0,25atm).

Os estudos por difração de raios X indicam a co-formação dos óxidos a partir da decomposição de seus nitratos. A redução permite a formação de uma liga homogênea de Cu e Ni.

Resultados obtidos após sinterização e laminação a frio, confirmaram algumas propriedades da liga, tais como densidade, microdureza e ductilidade.

As caracterizações por MEV/EDS e MET indicaram a grande dispersão e conseqüente homogeneidade da liga Cu-Ni obtida.

### **Agradecimentos**

Os autores expressam seus sinceros agradecimentos ao Dr. Jorge González, do INTEQUI / UNSL (Argentina) por executar o ensaio não-isotérmico de redução e ao Dr. Roberto Avillez, PUC-Rio (Brasil) por conduzir os cálculos de tamanho de partícula baseado nos difratogramas.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- 1 Metal Handbook, Desk Edition, 1998, Edited by J.R. Davis (Davis and Associates) ASM International, p.538.
- 2 P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta; Ciência e Engenharia de Materiais A313 (2001), pp. 180-186.
- 3 P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta; Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Rio de Janeiro, Brasil, vol. 3, pp. 293-97, 2001.
- 4 PhD Thesis, M.S. Motta. Depart. de Ciência de Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
- 5 P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta; Trans. Indian Inst. Met. Vol. 53 No 4-5, 2000, pp.293-97 501-508.
- 6 R.W. Cheary e and A.A. Coelho; J. Appl. Cryst. 25, pp. 109-112, 1992.
- 7 B.D. Cullity; Elements of X-Ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley Publishing Co. Reading, pp. 102, 1978.
- 8 A. Roine; "Outokumpu HSC-Chemistry for Windows", 93001- ORGT version T.10, Outokumpu Research Oy, Information Service, Helsinki, Finland, 1993.
- 9 A.F. Benton and P.H. Emmett; Am. J. Chem.Soc. 46, pp. 2728,1924.
- 10 D.T. Williams, S.K. EL-Rahaiby and Y.K.Rao; Metall. Trans. B, 12, pp 192,1981.
- 11 2000 JCPDS-International Center for Diffraction Data, Cards 80-1917;78-0643.
- 12 2000 JCPDS-International Center for Diffraction Data, 85-1326;87-0712.

# PREPARATION OF CU-NI ALLOYS THROUGH A NEW CHEMICAL ROUTE<sup>1</sup>

*Eduardo de Albuquerque Brocchi<sup>2</sup>  
Marcelo Senna Motta<sup>2</sup>  
Marília Carvalho Medeiros<sup>2</sup>*

## **Abstract**

Copper nickel alloy has been prepared from the mixed aqueous solution of the nitrates of copper and nickel, through co-formation of their ultra fine mixed oxides by heating around 650K followed by reduction with hydrogen at a very low temperature (below 623K). The effect of temperature ( 473 to 623K) on the Kinetics of the hydrogen reduction of the co-formed oxides of Ni and Cu has been studied. The activation energy of the reduction reaction has been calculated and found to be 35,8 KJ/mole. A model for the kinetics of the process has been applied. It has been possible to get high purity Cu-Ni alloy powder (50at% each) free from any detectable oxygen, from their co-formed oxides, by hydrogen reduction at 623K in less than 20 minutes. Though the X- ray analysis of the co-formed oxides has shown separate peaks for CuO and NiO, the alloy powder has exhibited single peak with a d-spacing lying in between those of Cu and Ni. It is suggested that, the alloying of two metals has taken place during the H<sub>2</sub> reduction of nanosized oxide particles of copper and nickel, prepared by above-mentioned chemical route. The alloy powder has been sintered at 1273K. The density and hardness of the consolidated alloy have been measured and found to be close to the theoretical values. The alloy has also been subjected to cold reduction and annealing in addition to metallographic examination and characterization by SEM/TEM to confirm the homogeneity of the alloy.

**Key-words:** Cu-Ni alloy; Reduction; Nano-structured alloy; Characterization

<sup>1</sup>60<sup>th</sup> Annual Congress of ABM – July 2005 – Belo Horizonte

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Metallurgy, PUC-Rio, Brazil