

# OBTENÇÃO DA LIGA Ni-Co NANOESTRUTURADA<sup>1</sup>

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

Daniela Werneck de Macedo<sup>3</sup>

Marília Carvalho Medeiros<sup>4</sup>

## Resumo

Os materiais nanoestruturados têm se destacado nas pesquisas científicas relacionadas aos novos materiais, uma vez que, apresentam propriedades particulares, muitas vezes não presentes no mesmo material com constituição não nanométrica. O presente trabalho apresenta uma rota alternativa para síntese de liga de cobalto e níquel nanoestruturada. Esta rota tem como ponto de partida a obtenção de óxidos de metais a partir da dissociação de seus respectivos nitratos e subsequente redução dos óxidos por hidrogênio. Os óxidos obtidos foram NiO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estudos termodinâmicos preliminares foram realizados para confirmar a viabilidade do processo. A redução dos óxidos foi estudada na faixa de 200°C-500°C. A redução do NiO mostrou um comportamento autocatalítico com  $E_a = 28,7\text{KJ/mol}$ , enquanto as reduções do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e dos óxidos co-formados seguiram o modelo topoquímico, com  $E_a = 33,7\text{KJ/mol}$  e  $29,7\text{KJ/mol}$ , respectivamente. Os óxidos co-formados e a liga foram caracterizados por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Tais análises permitiram uma avaliação do tamanho médio das partículas dos óxidos co-formados (10 a 50nm) e da liga (40nm). No caso da liga Ni-Co, os menores tamanhos encontrados foram de aproximadamente 20nm.

**Palavras-chave:** Nanotecnologia; Liga nanoestruturada; Níquel-cobalto; Redução por H<sub>2</sub>.

## NANO-STRUCTURED Ni-Co ALLOY PREPARATION

### Abstract

It is well established that properties of materials can be severely altered by making them to reach a nanostructured condition. This work presents an alternative route of obtain nanostructured nickel-cobalt alloy. The methodology is based on the dissociation of metal nitrates in a very small oxides particles, even nanometric ones, and subsequent hydrogen reduction of the obtained oxides. Thermodynamic studies have been developed to support the feasibility of the reactions carried out to obtain nickel and cobalt oxides as well as the metals particles. Nickel and cobalt oxides were produced, either isolated or co-formed, by dehydrating a water dissolved homogeneous solution of nickel nitrate or/and cobalt nitrate. Hydrogen reduction was applied to obtain nickel, cobalt and nickel-cobalt alloy. The temperature range studied 200°C-500°C. The NiO reduction showed an autocatalytic behavior with  $E_a = 28,7\text{KJ/mol}$  while the isolated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the co-formed oxides reductions followed topochemical reaction model, with  $E_a = 33,7\text{KJ/mol}$  and  $29,7\text{KJ/mol}$ , respectively. Both oxides can be fully reduced in a thirty minutes experiment at 400°C. X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy (TEM) have been applied to characterize the obtained oxides and the nickel-cobalt alloy which was constituted by nanoscale single crystals of 20nm to 40nm in size.

**Key words:** Nanotechnology; Nanostructured alloy; Nickel-cobalt; Hydrogen reduction.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Engenheiro Metalúrgico, MSc, PhD.

<sup>3</sup> Doutoranda do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio, Engenheira Química, MSc.

<sup>4</sup> Graduanda do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio.

# 1 INTRODUÇÃO

O cobalto e o níquel são metais de transição e possuem diversas propriedades similares, algumas das quais podem ser apreciadas na Tabela 1, a seguir.

**Tabela 1.** Propriedades Físicas do Níquel e do Cobalto.<sup>(1)</sup>

Propriedades (20°C a 1atm)	Ni	Co
Número atômico	28	27
Massa atômica (g/mol)	58,69	58,93
Raio atômico (Å)	1,62	1,67
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) (27°C)	8,9	8,9
Ponto de fusão (°C)	1455	1494
Ponto de ebulição (°C)	2732	2870
Rede cristalina	FCC	HCP e FCC
Condutividade elétrica (m <sup>-1</sup> .ohm <sup>-1</sup> )	1,43E+07	1,72E+07
Condutividade térmica (W/m.K)	90,07	100
Calor de fusão (KJ/mol) (25°C)	17,47	16,2
Calor de vaporização (KJ/mol) (25°C)	370,4	376,5

O cobalto, assim como o ferro, é passivado por agentes oxidantes fortes<sup>(2)</sup> e dentre algumas de suas importantes propriedades estão a característica magnética e a resistência mecânica.<sup>(3)</sup> O níquel é um metal tenaz, dúctil, bom condutor de eletricidade e resistente à corrosão.<sup>(4)</sup>

A combinação destes dois elementos na forma de liga permite a obtenção de um material de grande interesse tecnológico devido a algumas das suas propriedades tais como resistência ao calor, ductibilidade e resistência mecânica. As ligas constituídas de Ni e Co se apresentam, também, como adequadas para a confecção de um material com memória de forma ativada magneticamente, ou seja, todo aquele que permite a recuperação de uma forma através da aplicação de um campo magnético uniforme.<sup>(5)</sup>

Quando se encontram nanoestruturadas as ligas podem ampliar seu campo de aplicação, sendo um exemplo à própria NiCo que é de interesse na fabricação de estruturas com propriedades magnéticas, com destaque para os chamados “filmes magnéticos”.

Atualmente, diversos estudos têm sido realizados no que diz respeito à obtenção de metais e ligas metálicas nanoestruturadas. Dentre os métodos possíveis encontra-se a redução de óxidos por intermédio do H<sub>2</sub>, rota esta que oferece uma alternativa interessante para a produção dessas ligas em quantidades substanciais.<sup>(6)</sup>

Dessa forma, considerando a importância das ligas metálicas, assim como dos materiais nanoestruturados (devido às suas propriedades únicas), tem sido marcado de grande interesse os estudos dedicados à obtenção e caracterização de ligas metálicas nanoestruturadas.

Dentro desse quadro, os objetivos principais deste trabalho são:

- Obtenção da liga Ni-Co nanoestruturada a partir da dissociação de seus nitratos, para obtenção dos óxidos, e subsequente redução destes por H<sub>2</sub>.
- Avaliação termodinâmica das reações envolvidas: dissociação e redução.

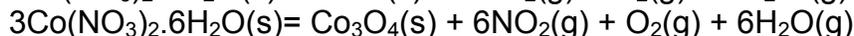
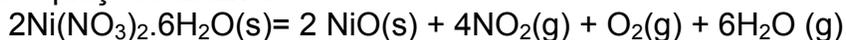
- Estudo cinético da redução por H<sub>2</sub> dos óxidos isolados de Ni e Co assim como da redução destes mesmos óxidos (co-obtidos).
- Caracterização, por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), dos óxidos e da liga obtidos experimentalmente.

A expectativa é de que o método proposto possa ser aplicado a outros sistemas, onde as reduções dos óxidos dos metais em questão apresentem viabilidade termodinâmica e cinética.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este estudo tem como ponto de partida a obtenção de óxidos de metais a partir da dissociação de seus respectivos nitratos e subsequente redução dos óxidos por hidrogênio. Neste trabalho foram obtidos e reduzidos os óxidos NiO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, isolados e co-formados.

A preparação dos óxidos de níquel e cobalto co-formados foi realizada através da mistura dos nitratos dos metais, numa proporção 1:1 em relação à massa dos mesmos, seguida de uma diluição por completo em água deionizada. Os nitratos utilizados foram Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O e Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O, ambos com 99% de pureza. A solução obtida, contendo os nitratos diluídos, foi aquecida em chapa de aquecimento em torno de 400°C até a dissociação completa dos nitratos conforme as equações abaixo.



A dissociação completa dos nitratos foi confirmada por medição da perda de massa, em balança analítica de 1mg de precisão.

Para a obtenção dos metais (Ni e Co) e da liga Ni-Co foram colocadas amostras dos óxidos, isolados ou co-formados, de aproximadamente 1g, em navículas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e levadas a um forno tubular de 3cm de diâmetro para o aquecimento em atmosfera inerte e posterior redução por H<sub>2</sub>.

Estes experimentos foram realizados em condições isotérmicas para temperaturas na faixa de 200°C a 500°C e o fluxo de H<sub>2</sub> foi estabelecido em 0,10L/min., visto que valores superiores provocavam o arraste de parte da amostra. Após tempos de redução desejados, o material permanecia dentro do forno em atmosfera inerte até atingir a temperatura ambiente para, então, ser pesado.

Os óxidos co-formados e a liga foram caracterizados por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

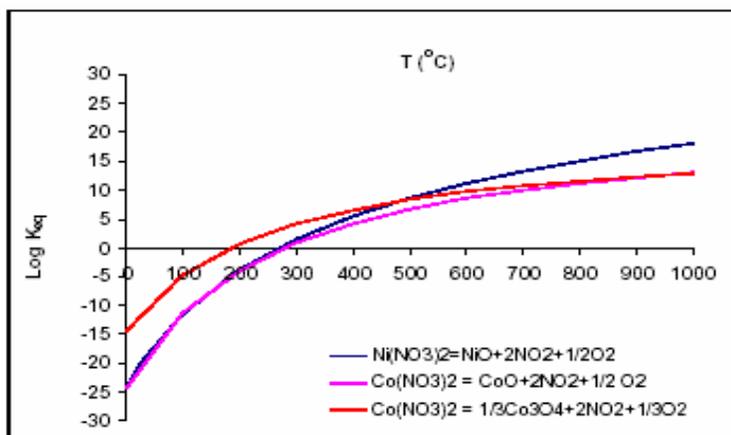
## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A reação de dissociação de um nitrato metálico pode ser escrita, de forma genérica, como:



onde *M* seria um metal.

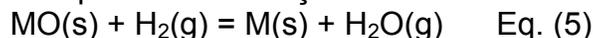
Uma apreciação termodinâmica para a dissociação dos nitratos estudados, ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), é apresentada a seguir (Figura 1) a partir de um gráfico na forma " $\text{Log}(K_{\text{eq}}) \times T$ ".



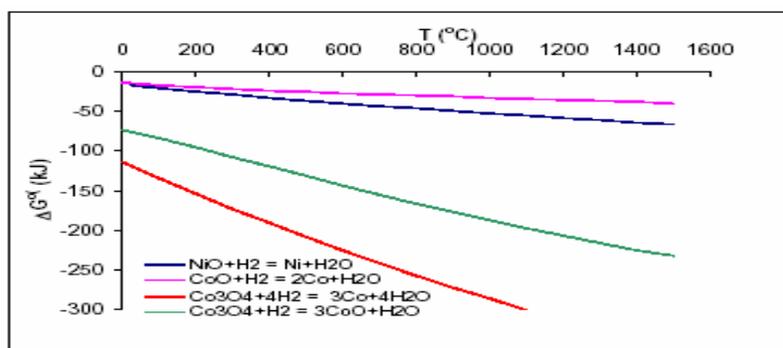
**Figura 1.** Variação de  $K_{\text{eq}}$  com a temperatura para a dissociação dos nitratos de níquel e cobalto

É possível observar que a dissociação do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é a mais favorável, podendo ocorrer em temperaturas significativamente baixas, inferiores a  $200^{\circ}\text{C}$ . Já a dissociação do nitrato de níquel tende a ocorrer a partir de  $250^{\circ}\text{C}$ , onde a constante de equilíbrio apresenta valores da ordem de  $10^{-2}$ . Isto porque, como o experimento é realizado em sistema aberto, a difusão dos produtos gasosos deslocará a equação das reações de dissociação para a formação de produto, permitindo que a dissociação ocorra inclusive em temperaturas inferiores à temperatura onde a constante de equilíbrio da reação seja igual à unidade.

No que se refere à redução dos óxidos pelo hidrogênio, é interessante observar, inicialmente, as curvas representativas da variação de energia livre padrão em função da temperatura da reação:



A Figura 2 mostra que as possíveis reações de redução envolvidas no sistema são bastante favoráveis em toda a faixa de temperatura analisada.



**Figura 2.** Comparação entre as reduções por hidrogênio dos óxidos de Co e Ni

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### (a) Dissociação dos Nitratos

Inicialmente foi realizada a dissociação dos nitratos de níquel e cobalto. A dissociação completa foi confirmada através de medições de perda de massa. A dissociação produziu vapores de coloração (marrom) e odor característicos do óxido nítrico, sugerindo que as reações procederam conforme o esperado. Por sua vez, os óxidos co-formados foram, também, analisados por difração de raios-X (Figura 3), de modo a ser obter o estado de oxidação dos mesmos, sendo confirmada a presença dos mesmos óxidos NiO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

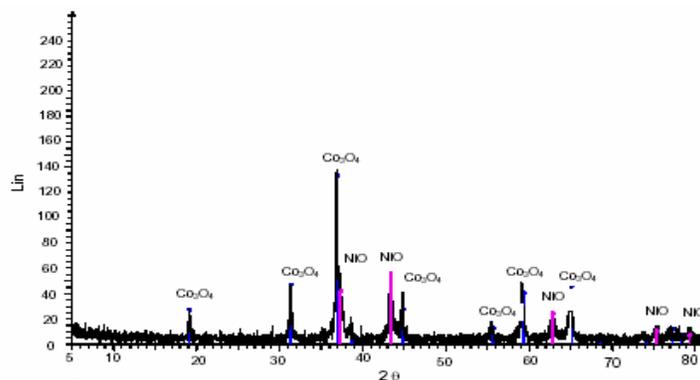


Figura 3. Análise por difração de raios-X dos óxidos de Ni e Co co-formados (50% em peso de Co e Ni)

### (b) Obtenção do Níquel Isoladamente

Os experimentos de redução foram conduzidos em condições isotérmicas para quatro temperaturas (200°C, 300°C, 400°C e 500°C) e fluxo de  $\text{H}_2$  de 0,10 L/min. Isto porque, relatos de experimentos relacionados à redução de briquetes de NiO indicam que acima de 600°C há evidências de ocorrência de sinterização (7). Além disso, estudos preliminares mostraram que é possível se obter altas conversões, em tempos não muito longos, para temperaturas inferiores à 600°C.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4, onde se percebe que para 200°C a taxa de conversão de NiO é bastante reduzida.

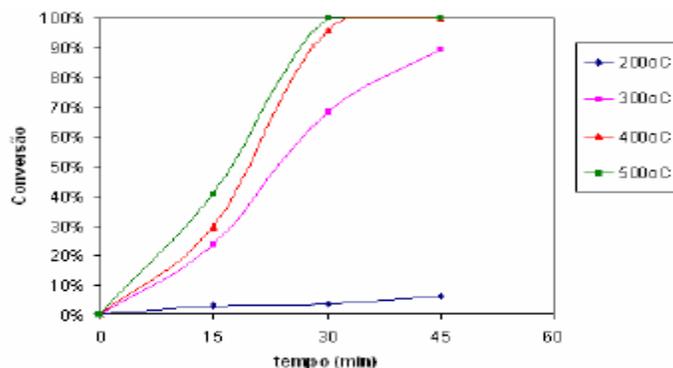
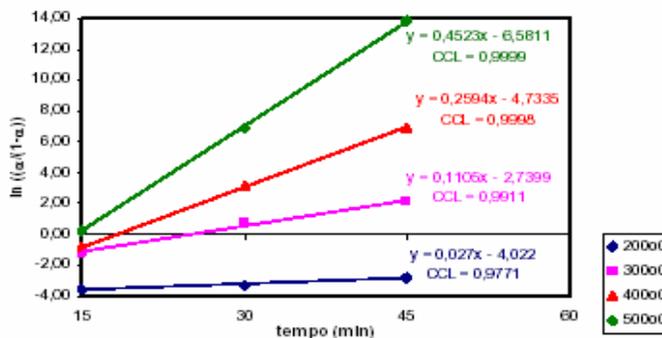


Figura 4. Progresso da redução de NiO por  $\text{H}_2$  em função da temperatura para  $\text{PH}_2 = 1\text{atm}$

De acordo com Richardson<sup>(8)</sup> e Jena,<sup>(9)</sup> a redução do óxido de níquel por H<sub>2</sub>, em temperaturas moderadas e pressão atmosférica, apresenta um comportamento autocatalítico.

Assim sendo, os resultados obtidos foram interpretados segundo este modelo e, conforme pode ser observado na Figura 5, se ajustaram de modo bastante consistente, com todos os coeficientes de correlação superiores a 0,97.

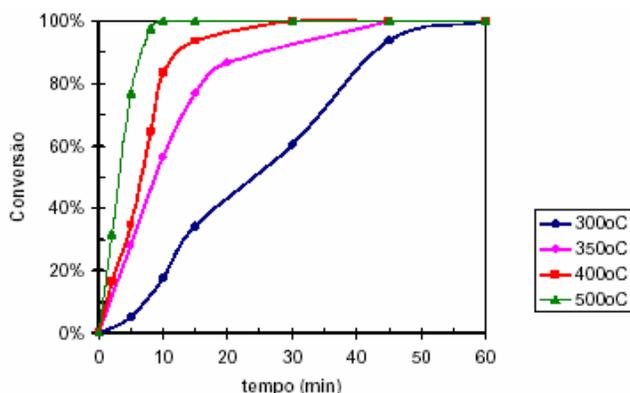


**Figura 5.** Efeito da temperatura sobre  $\ln(\alpha/(1-\alpha))$  vs t segundo modelo autocatalítico para redução de NiO por H<sub>2</sub>

A energia de ativação encontrada para este modelo foi de 28,7kJ/mol. Este valor encontra-se dentro da faixa mencionada por Jena<sup>(9)</sup> e confirma que o sistema não apresenta grande dependência de fatores difusionais.

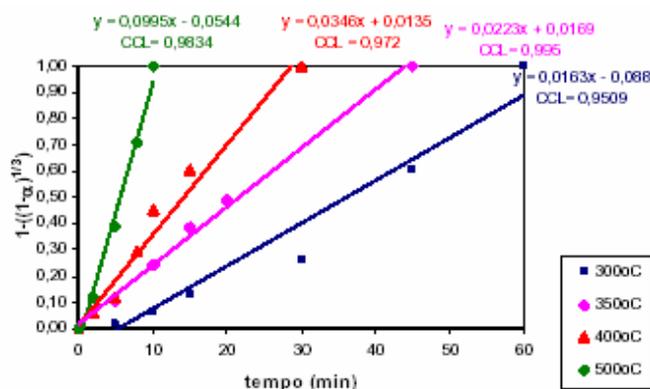
### (c) Obtenção do Cobalto Isoladamente

Os experimentos foram realizados em quatro temperaturas distintas (300°C, 350°C, 400°C e 500°C) em condições isotérmicas, a partir de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. As curvas de conversão estão apresentadas na Figura 6.



**Figura 6.** Progresso da redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por H<sub>2</sub> em função da temperatura para P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1atm

A linearização das curvas foi efetivada a partir do modelo topoquímico; apesar das curvas apresentarem, nos minutos iniciais da reação, uma proporcionalidade direta em relação ao tempo de reação; e estão apresentados na Figura 7.



**Figura 7.** Efeito da temperatura sobre  $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$  vs t, segundo modelo topoquímico, para redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por  $\text{H}_2$ .

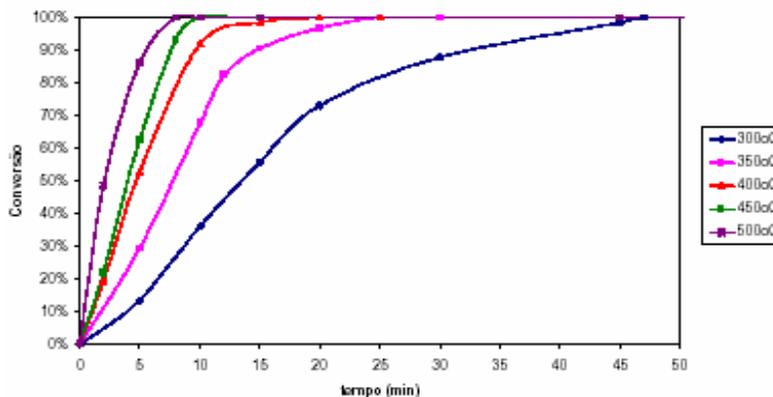
A partir dos coeficientes angulares das retas obtidas, a equação de Arrhenius foi aplicada e, assim, encontrado o valor de 33,7kJ/mol para a energia de ativação aparente da redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Os resultados obtidos ao longo do estudo cinético da redução dos óxidos de níquel e cobalto indicam, claramente, que a obtenção destes metais ocorre em temperaturas e tempos relativamente baixos. Por exemplo, a 400°C é possível obter 100% de conversão para ambos os óxidos em cerca de 30 minutos. Os valores da energia de ativação indicam que os mesmos foram reduzidos em condições com tendência a controle químico.

#### (d) Obtenção da Liga Ni-Co

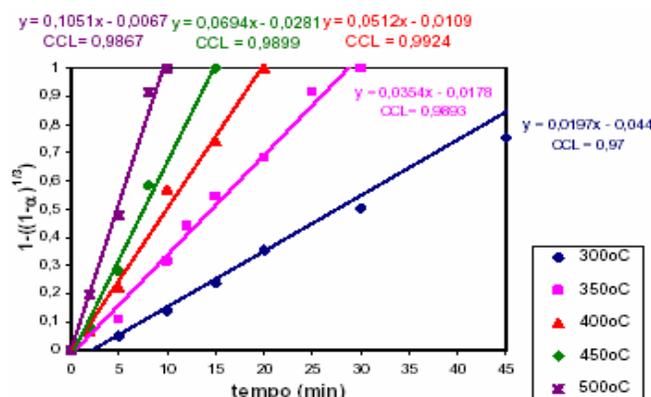
Uma vez analisadas as reduções dos óxidos de cobalto e níquel isoladamente, foi dado início ao estudo da obtenção da liga Ni-Co (50%p/p) pelo mesmo método, tendo como precursor os óxidos co-formados.

As curvas de conversão foram obtidas para cinco temperaturas distintas (300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 500°) e estão apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Progresso da redução de  $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4$  co-formados em função da temperatura para  $\text{PH}_2=1\text{atm}$

As curvas de conversão mostraram um comportamento coerente, exceto nos pontos iniciais da curva relativa à 450°C onde, neste período encontra-se excessivamente próxima à curva representativa de 400°C. Nota-se que as conversões se mantêm diretamente proporcionais ao tempo de reação por um período bastante extenso (cerca de 70% para 300°C, 80% para 350°C e 90% para temperaturas maiores) semelhantemente ao observado na redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Levando-se em conta essa similaridade no comportamento das curvas, decidiu-se aplicar a linearização, segundo o modelo topoquímico, conforme mostra a Figura 9.



**Figura 9.** Efeito da temperatura sobre  $(1 - (1-\alpha)^{1/3})$  vs  $t$  para redução de  $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4$  co-formados por  $\text{H}_2$

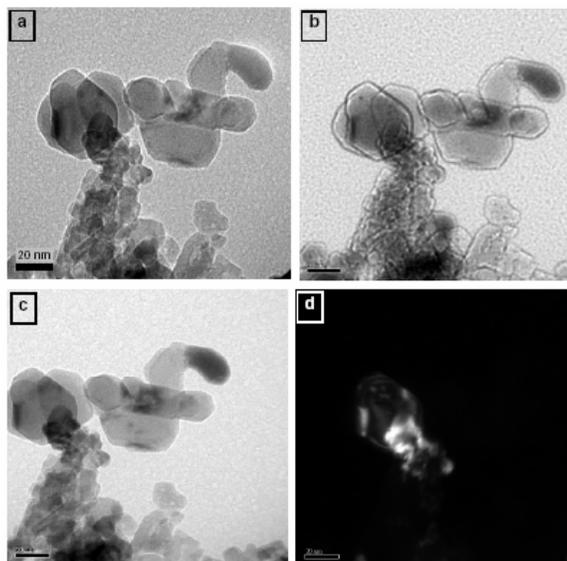
O comportamento da redução dos óxidos co-formados se adequou satisfatoriamente ao modelo topoquímico, quando se analisam os coeficientes de correlação lineares (de 0,97 a 0,99), e a energia de ativação aparente encontrada foi de 29,7kJ/mol. Este valor encontra-se dentro da ordem de grandeza daqueles obtidos para a redução dos óxidos isolados, indicando a manutenção de uma mesma tendência, inclusive com conversões plenas sendo obtidas em baixa temperatura e tempos curtos, por exemplo, 20 min. à 400°C.

### (e) Caracterização

Uma amostra oriunda de um ensaio realizado à 450°C por trinta minutos (100% de conversão) foi analisada por Difração de Raios-X, tendo sido identificado, claramente, os picos dos metais níquel e cobalto.

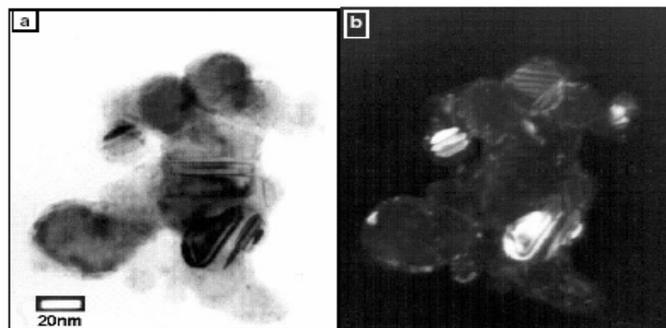
Devido ao tamanho nanométrico esperado para as partículas dos óxidos co-formados e da liga, a caracterização microestrutural destes materiais foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A análise em MET dos óxidos co-formados apresenta partículas com tamanhos variando de 10nm a 50nm em média, conforme ilustra a Figura 10. Tal fato, evidentemente, favorece a obtenção da liga em escala nanométrica.



**Figura 10.** Imagens em MET dos óxidos co-formados em campo claro de NiO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sob diferente desfocalização (a,b e c) e em campo escuro centrado (b) com magnificação de 100kx.

A análise da liga Ni-Co produzida pelo método em estudo confirma a presença de cristais de tamanho nanométrico, da ordem de 40nm, deixando claro que o processo utilizado atendeu as expectativas em relação à estrutura desejada (Figura 11).



**Figura 11.** Imagens em MET de nanopartículas da liga de Ni-Co em campo claro (a) e campo escuro centrado (b) e padrão de difração (SADP) (c)

## 5 CONCLUSÕES

- Conforme previsto termodinamicamente a dissociação dos nitratos ocorreu de forma satisfatória. Por sua vez, os óxidos obtidos apresentaram estrutura nanométrica, fato bastante conveniente para a obtenção da liga em escala nanométrica.
- A redução de ambos os óxidos por hidrogênio se mostrou viável em faixas de temperaturas relativamente baixas (300°C-500°C). Por exemplo, a 400°C as conversões são totais em aproximadamente 30 minutos de reação.
- O efeito da temperatura nas reduções do NiO ajustou-se adequadamente ao modelo autocatalítico, de acordo com o relatado na literatura. As

reduções do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e dos óxidos co-formados seguiram o modelo topoquímico. As energias de ativação encontradas para as reações de redução dos óxidos de Ni, Co e dos mesmos co-formados, foram de 28,7kJ/mol, 33,7kJ/mol e 29,7kJ/mol, respectivamente.

- Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas e possibilitaram uma avaliação do tamanho médio das partículas dos óxidos co-formados (10 a 50nm) e da liga (40nm). No caso da liga Ni-Co, os menores tamanhos encontrados foram de aproximadamente 20nm.

## Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERJ pela bolsa e auxílio concedidos.

## REFERÊNCIAS

- 1 CRC. Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press. 83th ed., 2002.
- 2 HOTZA, D. Produção de cobalto via redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por hidrogênio em leito fluidizado. Santa Catarina, 1991. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- 3 JANG, H.D. et al. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase. Materials Research Bulletin, 3<sup>rd</sup> January 2004, vol.39, n° 1, pp. 63-70.
- 4 SMITH, W.F. Structure and Properties of Engineering Alloys. McGraw-Hill Publishing Co, 1981, 206p.
- 5 LIU, Y. et al. Stress-Induced FCC $\leftrightarrow$ HCP Martensitic Transformation in CoNi. Journal of Alloys and Compounds. 2004, vol. 368, pp. 157-163.
- 6 ESTRELLA, R.M. Hydrogen Reduction Route towards the Production of Nano-Grained Alloys – Synthesis and Characterization of  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  Powder. Tese (Doutorado). Sweden: Department of Material Science and Engineering, Division of Metallurgy of Royal Institute of Technology, 2002. 43p.
- 7 ROY, T. D. & ABRAHAM, K.P. Kinetics of reduction of dense sintered nickel oxide pellets in flowing hydrogen. Physical Chemistry of Process Metallurgy: The Richardson Conference, J.H.E. Jeffes ed., London: The Institution of Mining and Metallurgy, 1974, pp. 85-93.
- 8 RICHARDSON, J.T., SCATES, R., TWIGG, M.V. X-Ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. Applied Catalysis A: General, 25 June 2003, vol. 246, n° 1, pp. 137-150.
- 9 JENA, P.K., BROCCHI, E.A., MOTTA, M. S. Studies on Kinetics of reduction of NiO by hydrogen. Trans. Indian Inst. Met., vol. 53, n° 4-5, August-October, pp. 501-508.
- 10 BUSTNES, J.A., VISWANATHAN N. N., SICHEN D., SEETHARAMAN S. Investigation on Reduction of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  by Hydrogen Gas Using TGA. Metallurgical and Materials Transactions B. 1<sup>st</sup> June 2000, vol. 31, n° 3, pp. 540-542.