



OBTENÇÃO DE LIGAS Fe–Ni VIA REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO¹

Orfelinda Avalo Cortez²

Francisco José Moura³

Eduardo de Albuquerque Brocchi³

Rogério Navarro Correia de Siqueira⁴

Resumo

Ligas Fe - Ni nanoestruturadas de composição Fe_xNi_{100-x} ($x = 25, 50,$ and 75 w%) foram preparadas com sucesso por decomposição térmica de soluções de nitratos e posterior redução com hidrogênio a 700°C . Para a liga de composição $Fe_{25}Ni_{75}$, uma única fase de estrutura cúbica de face centrada foi observada. Variando-se a composição, a estrutura cristalina pode ser consideravelmente modificada. A liga de composição $Fe_{50}Ni_{50}$ apresentou estrutura tetragonal simples. Finalmente, para a liga de composição $Fe_{75}Ni_{25}$ duas fases foram detectadas no equilíbrio, sendo uma de estrutura cúbica de corpo centrado e outra cúbica de face centrada. A partir dos resultados das medições magnéticas efetuadas a 300 K, pôde-se estabelecer que as ligas Fe-Ni estudadas apresentam comportamento superparamagnético, típico de sistemas contendo partículas nanométricas.

Palavras-chave: Liga Fe-Ni; Decomposição térmica; Redução por hidrogênio; Superparamagnetismo; Nitrato de ferro; Nitrato de níquel.

SYNTHESIS OF Fe–Ni ALLOYS BY REDUCTION WITH HYDROGEN

Abstract

Alloys of composition varying in the system Fe_xNi_{100-x} ($x= 25, 50,$ and 75) with a microstructure constituted in its majority by nanometric particles were successfully produced by thermal decomposition of nitrate solutions followed by reduction with hydrogen at 700°C . The composition influenced considerably the equilibrium achieved after the reduction step. The alloy of composition equal to $Fe_{25}Ni_{75}$ indicated the presence of only one phase, which crystallized in a face centered cubic structure. By changing the composition, the microstructure varied considerably. The alloy of composition $Fe_{50}Ni_{50}$ had a microstructure characterized by only one simple tetragonal phase. On the other hand, two phases were detected in the equilibrium for the alloy with composition $Fe_{25}Ni_{75}$, one with body centered structure and the other with a face centered cubic structure. The measurements of saturation magnetization at 300 K as a function of the applied field indicated a superparamagnetic behavior, typical of nanometric particles.

Key-words: Fe-Ni alloys; Superparamagnetism; Thermal decomposition; Reduction with hydrogen; Iron nitrate; Nickel nitrate.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheira Metalúrgica, Dra. formada pelo Dept.de Engenharia de Materiais da PUC–Rio

³ Engenheiro Químico, PhD e pós doutorando do Dept.de Engenharia de Materiais da PUC–Rio

⁴ Engenheiro Metalúrgico, PhD e prof.do Dept. de Engenharia de Materiais da PUC – Rio



1 INTRODUÇÃO

Ligas Fe - Ni apresentam interessantes propriedades elétricas, magnéticas e dilatométricas, que com o passar do tempo têm viabilizado uma grande gama de aplicações. A incorporação de níquel altera profundamente as características expansivas do ferro. Ligas com baixo coeficiente de expansão apresentam ampla aplicação em microeletrônica, como é o caso do da liga de composição $Fe_{0,64}Ni_{0,36}$, que possui o menor coeficiente de dilatação térmica dentre as ligas do presente sistema.⁽¹⁾ Ligas do sistema Fe - Ni também podem ser utilizadas na fabricação de resistores, tanto para o aquecimento de fornos que operam em elevadas temperaturas (ex. ligas do sistema Fe - Ni - Cr - Si - Nb; W_{Ni} variando entre 0,35 e 0,60, $W_{Si} = 0,015$ e $W_{Nb} = 0,01$), quanto visando à construção de dispositivos capazes de medir e ou regular a corrente elétrica em circuitos eletrônicos (ex. ligas do sistema Fe - Ni - Cr; W_{Ni} variando entre 0,35 e 0,60).⁽²⁾ O sistema Fe - Ni apresenta também importância na modelagem termodinâmica de aços de altíssima resistência (*maragin steels*), como é o caso do sistema Fe - Ni - Mo - Ti - Cr.⁽³⁾ O aumento da resistência mecânica se encontra vinculado à precipitação da fase martensita durante a têmpera. Esta reação é reversível,⁽⁴⁾ o que em última instância garante considerável flexibilidade quanto às propriedades mecânicas alcançadas após a etapa de tratamento térmico. Finalmente, ligas do sistema Fe - Ni apresentam propriedades magnéticas, e como tal encontram grande aplicabilidade na construção de dispositivos conhecidos como magnetos suaves; apresentam elevada permissividade magnética, ou seja, reduzida resistência interna para o alinhamento dos momentos magnéticos permanentes (ex. ligas do sistema Fe - Ni - Mo; $W_{Ni} = 0,75$, $W_{Mo} = 0,05$).⁽²⁾

As propriedades magnéticas finais são influenciadas de forma significativa pelo tamanho e morfologia das partículas presentes. A redução do tamanho das partículas magnéticas dá origem a interessantes fenômenos, como é o caso do superparamagnetismo, como foi observado recentemente em sistemas contendo partículas nanométricas de óxido de níquel;⁽⁵⁾ o tempo para a relaxação magnética é inferior ao tempo para a realização de uma medida, ou seja, os momentos magnéticos se alinham “instantaneamente”. Desta forma, a histerese característica de materiais paramagnéticos, não mais é observada. O superparamagnetismo também se manifesta em ligas do sistema Fe - Co - Ni,⁽⁶⁾ bem como em conjuntos de partículas nanométricas, cujo núcleo é constituído por uma liga do sistema Fe - Ni, e a camada periférica por Fe_3O_4 .⁽⁷⁾ A ausência de resistência ao alinhamento dos dipolos pode ser de grande valia, por exemplo, em situações onde o tempo para o alinhamento a um dado campo aplicado se torna crítico, como é o caso de marcadores para a detecção de um tumor cancerígeno.

Do exposto acima se pode concluir que as ligas Fe - Ni apresentam elevado valor agregado. Tal fato justifica investimentos em processos capazes de produzir este tipo de material com elevada pureza, especialmente os processos que permitam também um controle quantitativo do tamanho e morfologia dos cristais produzidos. O presente trabalho apresenta como motivação central o estudo da produção de ligas nano-estruturadas Fe - Ni a partir da redução em corrente de hidrogênio de misturas contendo diferentes proporções de Fe_2O_3 e NiO.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A força motriz termodinâmica para a reação de decomposição do nitrato de níquel pode ser contemplada mediante o cálculo da energia de Gibbs padrão reacional como função da temperatura (Figura 1). No caso do nitrato de ferro não foi possível encontrar dados termodinâmicos na literatura. Os dados associados ao nitrato de níquel foram extraídos do banco de dados acessível através do software HSC.

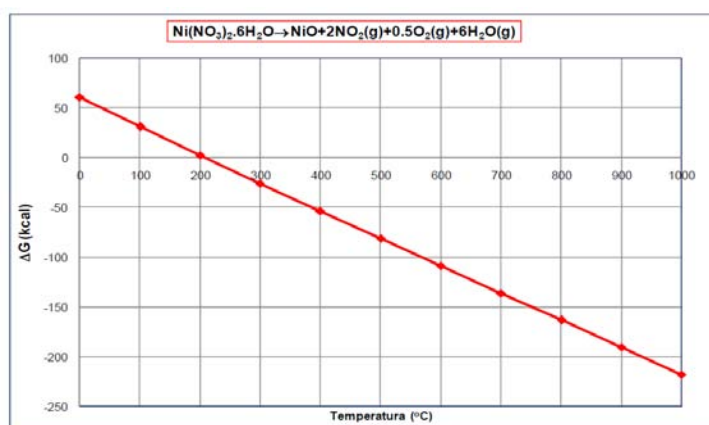


Figura 1. Energia de Gibbs padrão para a decomposição do nitrato de níquel.

Pode-se claramente perceber que a reação de decomposição do nitrato de níquel apresenta significativa força motriz termodinâmica nas condições padrão para temperaturas superiores a 200°C.

Para as reduções dos nitratos as condições de estabilidade do níquel e ferro metálicos podem ser expressas em diagramas de predominância no espaço temperatura – fração molar de H₂ na fase gasosa (Figuras 2 e 3). Os dados necessários para os cálculos termodinâmicos foram extraídos do banco de dados SSUB3.⁽⁸⁾ Os diagramas de predominância foram calculados com o software Thermocalc.

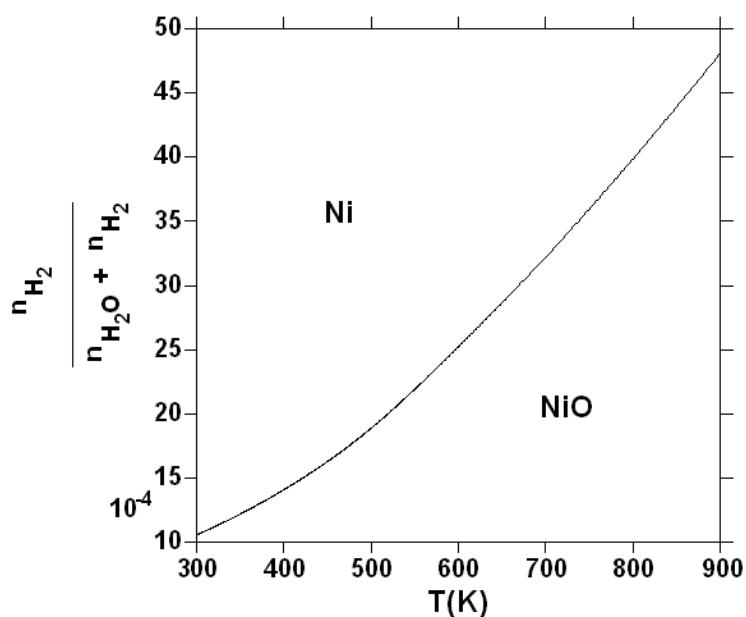


Figura 2. Diagrama de predominância para a produção de níquel metálico.

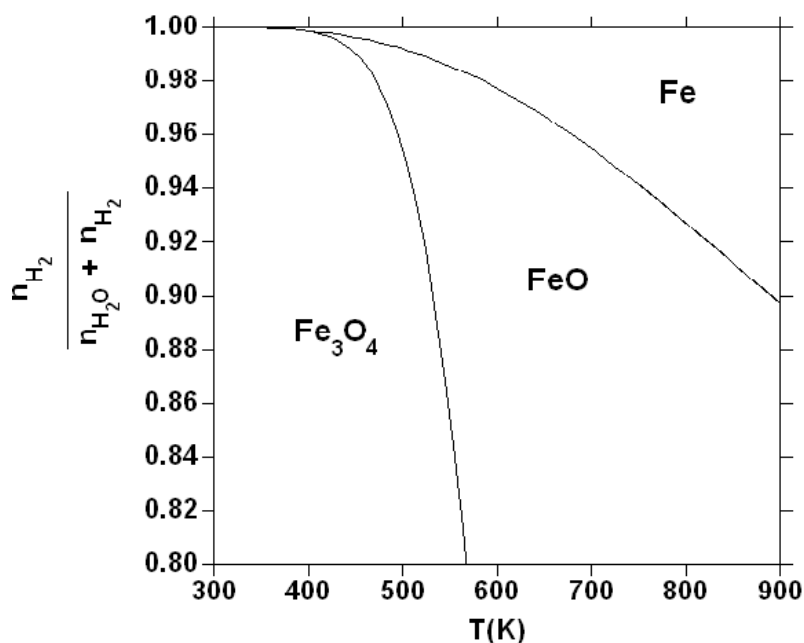


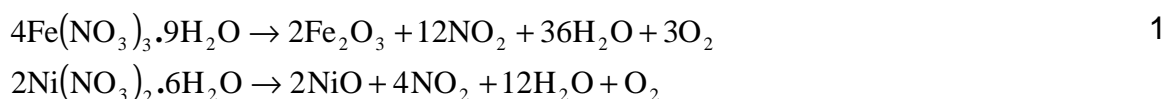
Figura 3. Diagrama de predominância para a produção de ferro metálico.

Os diagramas calculados indicam que a produção do ferro metálico exige elevadas temperaturas e pressões parciais de H₂. A 700 K, por exemplo, deve-se estabelecer uma atmosfera com fração molar de H₂ igual ou superior a 0.95. Na mesma temperatura, a redução do níquel seria completa mediante a imposição de uma atmosfera, onde a fração molar de H₂ é igual ou superior a 0.003.

Os cálculos termodinâmicos sugerem que a produção de ligas do sistema Fe-Ni é possível empregando-se uma atmosfera com hidrogênio puro, e temperaturas acima de 500 K. Esta temperatura será otimizada com base nos resultados cinéticos a serem apresentados no tópico (4.2).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado no presente trabalho já foi empregado anteriormente no contexto da produção de ligas nano-estruturadas contendo cobalto e níquel.⁽⁹⁻¹¹⁾ Massas de nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃·9H₂O) e níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) de pureza analítica são dissolvidas com água deionizada, e as soluções obtidas então misturadas em um becker. A solução final é aquecida até a saída de toda a água presente, precipitando-se os nitratos. Após a precipitação dos nitratos, o nitrogênio é removido na forma de compostos voláteis, especialmente o composto NO₂, de coloração avermelhada intensa. As reações de decomposição dos nitratos podem ser representadas em termos globais mediante o seguinte conjunto de equações:



A relação estequiométrica entre os nitratos e seus respectivos óxidos, 1 : 1 para o níquel, e 2 : 1 para o ferro, foi confirmada mediante a comparação da massa de nitrato inicialmente presente e a massa de óxido obtida ao final do processo de

secagem. Cessada a evolução do NO₂ o material é retirado e amostras de aproximadamente um grama são então inseridas em navículas de alumina e levadas a um forno tubular com fluxo de hidrogênio controlado. O equipamento apresenta a mesma configuração descrita em trabalhos anteriores.⁽⁹⁻¹¹⁾ As reações globais de redução podem ser escritas da seguinte forma:



Nos experimentos de redução empregou-se uma corrente de H₂ purificado de vazão de magnitude igual a 0.10 L/min. Antes de cada experimento, as amostras permaneceram a 400°C por trinta minutos sob fluxo de argônio purificado, com o intuito de se remover nitratos residuais, bem como também moléculas de água adsorvidas. Em cada temperatura o material é deixado no forno por um tempo pré-determinado, sendo devidamente pesado após o termino da reação; a diferença de massa antes e após a reação de redução permite o cálculo da conversão alcançada, aqui representada como o percentual de redução (%R) (Eq. 3); este parâmetro é calculado como a razão entre a massa de oxigênio transferida do óxido para o hidrogênio e a massa de oxigênio inicialmente presente no óxido.

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{m_t^{\text{O}}}{m_i^{\text{O}}} \\ m_i^{\text{O}} &= m_i \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{NiO}}} ; \quad m_t^{\text{O}} = m(t) - m_i \end{aligned} \quad 3$$

Ao final de cada experimento as amostras são resfriadas até 60°C sob fluxo de argônio. A natureza cristalina das amostras produzidas foi estudada mediante experimentos de difração de raios-X.

Os ensaios foram planejados da seguinte forma. Inicialmente, visando estabelecer uma diretriz para a faixa de temperatura e tempos reacionais a serem considerados, foram realizados experimentos visando à redução dos nitratos puros. Em seguida, misturas dos nitratos foram produzidas de composição variando de acordo com os dados da Tabela 1.

Tabela 1. Composições das misturas de nitratos produzidas no presente trabalho

Mistura	Fração mássica de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Fração mássica de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
A	0.6773	0.3327
B	0.5932	0.4068
C	0.1890	0.8110

A magnetização específica como função do campo aplicado foi medida em 300 K para as ligas produzidas empregando-se um magnetômetro de amostra vibrante. Na ocasião o campo aplicado apresentou magnitude igual a 1 T.

4 RESULTADOS

4.1 Dissociação dos Nitratos

O monóxido de níquel pôde ser satisfatoriamente produzido 400°C após três horas. A análise do espectro de raios-X obtido (Fig. 4) indicou a presença exclusiva do óxido de interesse. Empregando-se o software TOPAS foi possível calcular o tamanho médio de cristalito associado ao material produzido; o software implementa o método de Rietveld com parâmetros fundamentais.⁽¹²⁾ O mencionado parâmetro apresentou um valor de magnitude igual a 41,52 nm. Variando-se a temperatura de síntese na faixa entre 350°C e 450 °C, detectou-se que o tamanho médio de cristalito aumenta sensivelmente para um tempo reacional igual a três horas (Tabela 2); a temperatura demonstra ser neste caso um importante fator para o controle da morfologia das partículas de óxido produzidas.

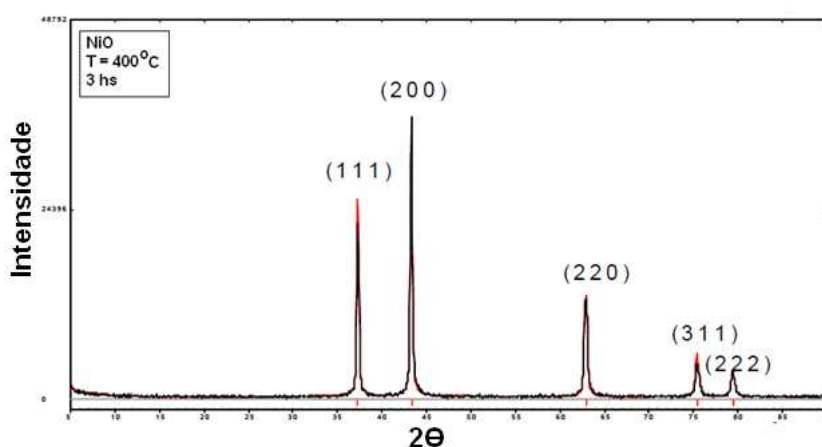


Figura 4. Difratoograma de uma amostra de NiO sintetizada a 400°C durante 3 hs.

Tabela 2. Tamanho médio de cristais de NiO como função da temperatura

Temperatura (°C)	Tamanho médio de cristalito (nm)
350	31.01
400	41.52
450	59.26

A fase hematita pôde ser também satisfatoriamente produzida a 400°C durante duas horas (Figura 5). A análise quantitativa do difratograma empregando-se o programa TOPAS resultou em um tamanho médio de cristalito de magnitude igual a 33.92 nm.

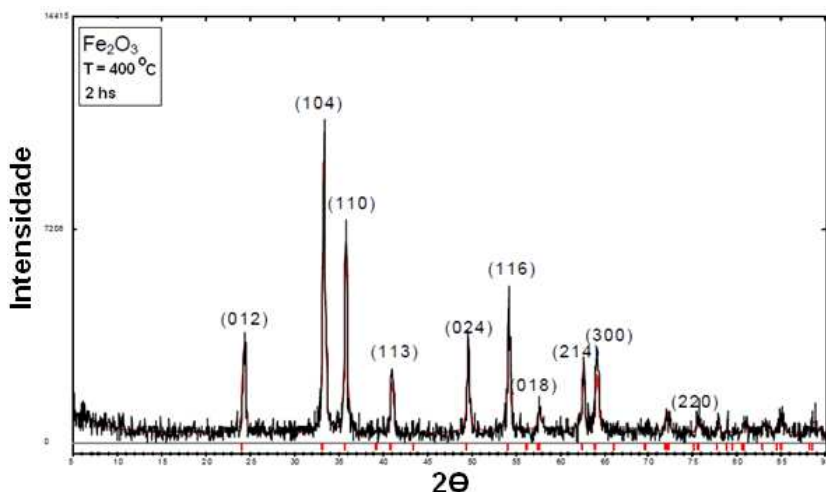


Figura 5. Difratoograma de uma amostra de Fe₂O₃ sintetizada a 400°C durante 2 hs.

No caso do Fe₂O₃ a temperatura também apresenta uma influência mensurável sobre o tamanho médio de cristalito. No entanto, para a mesma faixa de temperatura, os dados da Tabela 3 sugerem que o aumento é menos expressivo que o observado para as amostras de NiO.

Tab. 3 Tamanho médio de cristais de Fe₂O₃ como função da temperatura

Temperatura (°C)	Tamanho médio de cristalito (nm)
350	32.35
400	33.92
450	39.32

A dissociação das misturas de nitratos de composição definida pelos dados contidos na Tabela 1 se mostrou completa a 450°C após três horas, como indicam os difratogramas apresentados na Figura 6. A análise quantitativa dos espectros evidenciou em todos os casos a presença das fases NiO, Fe₂O₃, e do espinélio Fe₂NiO₄ (Tabela 4).

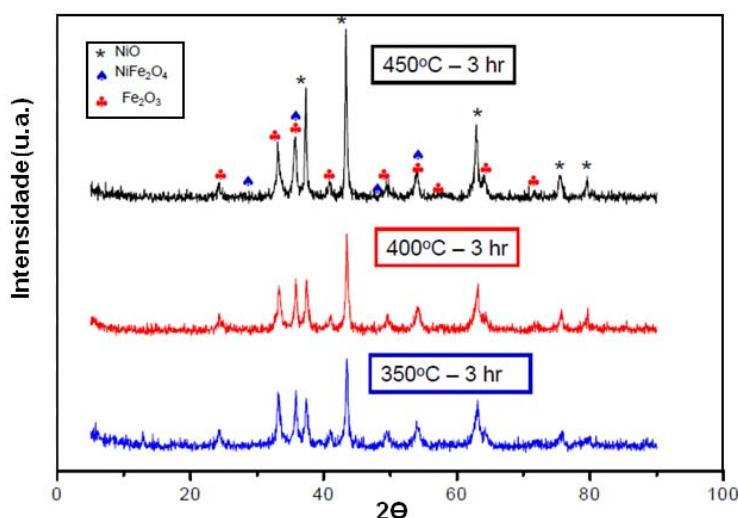


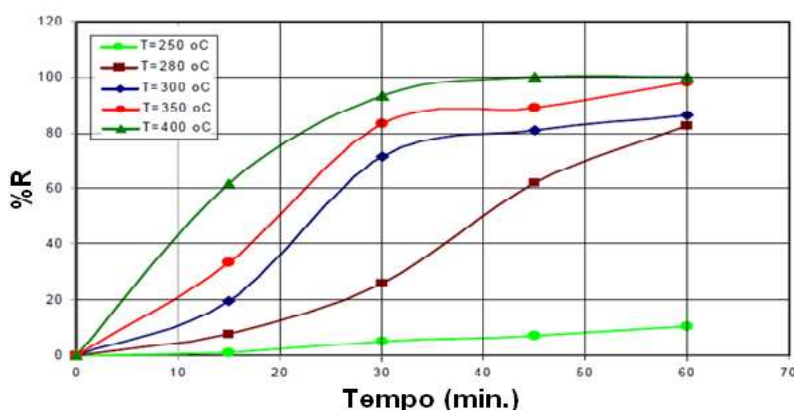
Figura 6. Difratoograma para amostras de composição B produzidas durante 3 hs.

**Tabela 4.** Composição de misturas de óxidos produzidas a 450°C durante 3 hs

Amostra	Fração mássica de NiO	Fração mássica de Fe ₂ O ₃	Fração mássica de Fe ₂ NiO ₄
A	0.648	0.243	0.090
B	0.412	0.491	0.097
C	0.138	0.640	0.222

4.2 Redução em Corrente de H₂

Amostras de óxido de níquel e hematita foram utilizadas em experimentos preliminares de redução. No experimento com o óxido de níquel, o percentual de redução foi medido como função do tempo reacional para cinco temperaturas distintas, a saber: 250°C, 280°C, 300°C, 350°C, e 400°C. Nesses experimentos, a conversão alcançou 100% em 60 minutos apenas para temperaturas reacionais iguais a 350°C e 400°C (Figura 7).

**Figura 7.** Percentual de redução do NiO como função do tempo em diferentes temperatura.

Já no caso da fase hematita, os experimentos de redução foram realizados a 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C. Para um tempo reacional de 60 minutos não foi possível alcançar uma conversão de 100%. A máxima conversão alcançada apresentou magnitude igual a 70%, e se encontra associada à síntese realizada em 600°C. A 550°C a máxima conversão alcançada apresentou magnitude igual a 30% (Figura 8). Os resultados acima indicam que, de um ponto de vista cinético as reações de redução do NiO e Fe₂O₃ se comportam de forma bastante distinta, sendo a do primeiro bem mais favorecida que a do segundo. Empregando-se a difração de raios-x foi possível confirmar os resultados alcançados nas medidas de conversão como função do tempo.

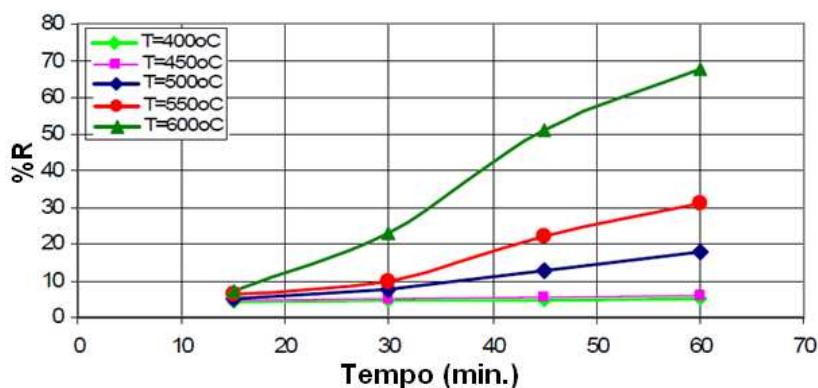


Figura 8. Percentual de redução do Fe_2O_3 como função do tempo em diferentes temperaturas.

Nos experimentos de redução do Fe_2O_3 , transcorridos sessenta minutos, picos não associados ao ferro metálico podem ser claramente observados para uma das amostras produzida em 600°C (Figura 9).

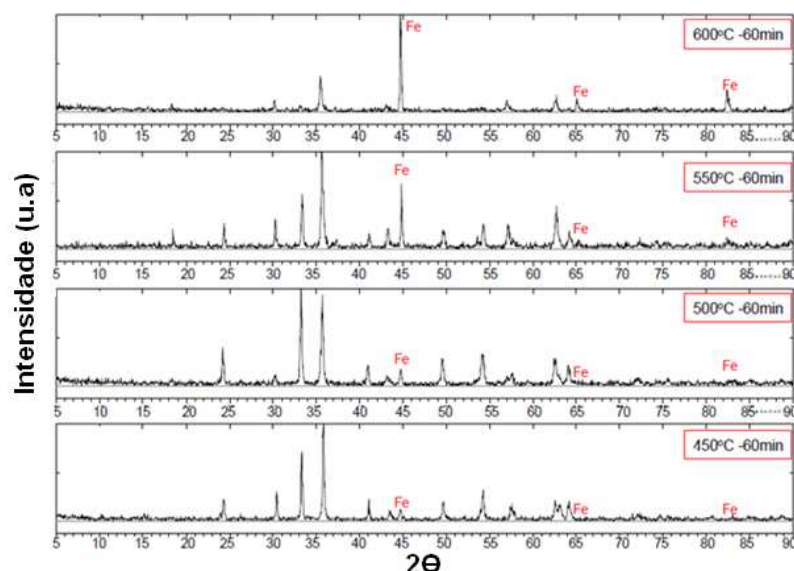


Figura 9. Composição de Fe metálico produzido a 600°C como função do tempo.

As dificuldades cinéticas inerentes à redução da hematita se refletem na incapacidade de se produzir ligas metálicas puras. Em todos os casos, picos distintos dos associados à liga Fe-Ni podem ser claramente detectados (Figuras 10, 11 e 12). Estudos cinéticos realizados com as misturas de composição A, B, e C, em 500°C , 550°C , e 600°C , indicaram que a conversão máxima alcançada variou na faixa entre 91 e 97%, para um tempo reacional igual a sessenta minutos (Tabela 5). A mistura C apresenta maior concentração de nitrato de ferro (Tabela 1), ou seja, após a decomposição térmica apresentará maior concentração de Fe_2O_3 . Como a cinética de redução da hematita é mais lenta, isso explica a inferior conversão encontrada para esta amostra. Em todos os casos o aumento da temperatura reacional para 700°C , e do tempo reacional para setenta minutos resultam em um sensível aumento da conversão computada (Figuras 10, 11, 12), servindo de indício de que a rota reacional proposta pode ser ainda otimizada visando uma conversão de 100%.



Tabela 5. Máximo percentual de redução das misturas A, B, e C a 600°C

Amostra	Máximo percentual de redução
A	96.94
B	93.00
C	91.78

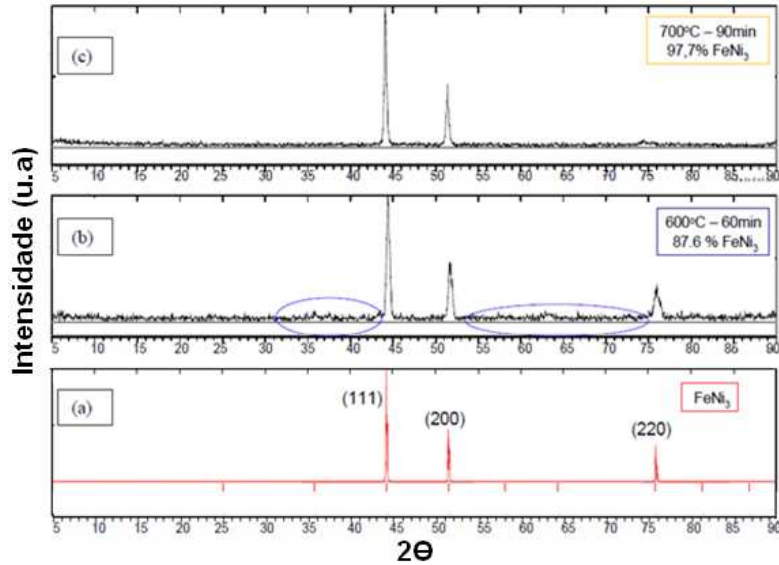


Figura 10. a) Difratoograma gerado com o programa Powdercell para a fase FeNi_3 ; b) Redução a 600°C da amostra A; c) Redução a 700°C da amostra A.

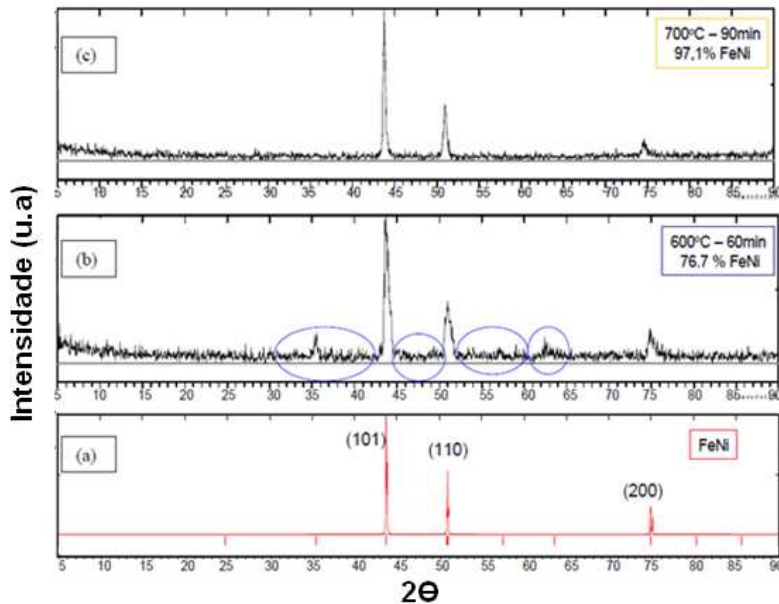


Figura 11. a) Difratoograma gerado com o programa Powder Cell para a fase FeNi ; b) Redução a 600°C da amostra B; c) Redução a 700°C da amostra B

Os difratogramas das ligas metálicas produzidas evidenciaram a produção dos três compostos intermetálicos característicos do sistema Fe-Ni: Fe_3Ni , FeNi , e FeNi_3 . No caso das amostras de composição A (Figura 10), os picos do difratograma obtido são consistentes com a presença da fase FeNi_3 , em concordância com o difratograma calculado com o programa Powdercell, construído a partir da descrição cristalográfica da referida fase, de estrutura cúbica de face centrada. Por sua vez, as amostras de composição B apresentaram picos característicos da fase FeNi . O



difratograma calculado com o Powder cell para uma fase de estrutura tetragonal simples exibe picos consistentes com os observados no difratograma experimental (Figura 11). Finalmente, para as amostras de composição C, duas famílias de picos puderam ser detectadas, indicando a presença de partículas de estrutura cúbica de corpo centrado, e cúbica de face centrada.

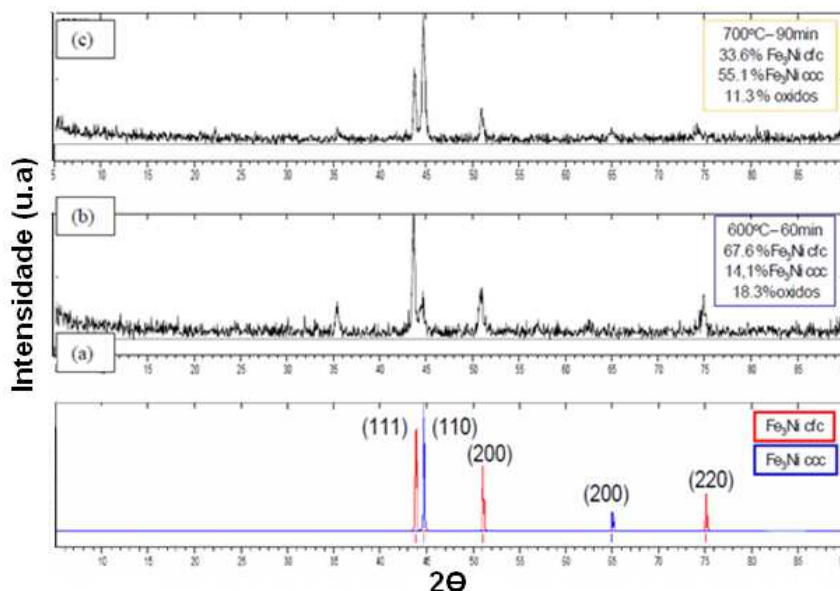


Figura 12. a) Difratograma gerado com o programa Powder Cell para a fase Fe_3Ni ; b) Redução a 600°C da amostra C; c) Redução a 700°C da amostra C

4.3 Magnetização Específica

Medidas de magnetização específica para as três amostras da liga Fe-Ni produzidas no presente trabalho indicaram um comportamento superparamagnético (Figura 13). Em todos os casos é possível perceber que a resistência ao alinhamento dos dipolos magnéticos é praticamente nula, fato este identificado pela ausência de histerese magnética. Isso é um forte indicativo de que as ligas produzidas apresentam-se constituídas por partículas nano-estruturadas.^(6,7)

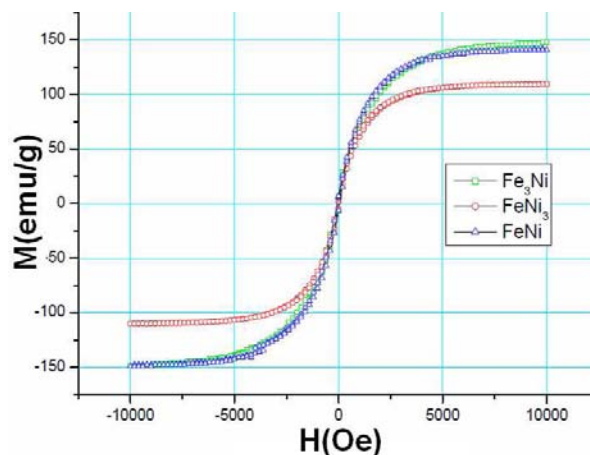


Figura 13. Medidas de magnetização específica à temperatura ambiente para as ligas Fe_3Ni , FeNi , e FeNi_3 .



Outro fato notável diz respeito à significativa proximidade das curvas de magnetização associadas às fases Fe_3Ni e FeNi . Estas apresentam valores de magnetização de saturação consideravelmente mais expressivos que o associado à liga FeNi_3 . Os autores acreditam que esses fatos podem ser explicados pela fração atômica de ferro presente em cada uma das ligas. O átomo de ferro apresenta momento magnético permanente de magnitude superior ao níquel. Elevando-se a fração atômica de ferro na liga, eleva-se o máximo valor de magnetização estabelecido no equilíbrio. Convém observar, no entanto, um claro efeito de saturação associado a este fenômeno. Para frações atômicas de ferro iguais ou inferiores a 0.5, a magnetização é bastante sensível ao conteúdo de ferro, sendo pouco sensível para frações atômicas superiores a 0.5.

5 CONCLUSÕES

O método descrito no presente trabalho permitiu a satisfatória produção das seguintes ligas do sistema Fe-Ni: FeNi_3 , FeNi , e Fe_3Ni . O percentual de redução máximo apresentou magnitude variando na faixa entre 91% e 97% a 600°C para um tempo reacional de sessenta minutos. A impossibilidade de se obter uma conversão igual a 100% é decorrente de dificuldades cinéticas vinculadas à redução da hematita (Fe_2O_3). No entanto, os resultados obtidos para as reduções efetuadas a 700°C sugerem que a conversão final pode chegar a 100%, elevando-se o tempo e ou temperatura de redução. As medidas de magnetização conduzidas indicam um comportamento superparamagnético para as três ligas sintetizadas. Este tipo de fenômeno é característico de sistemas contendo partículas nano-estruturadas. O comportamento magnético das ligas FeNi e Fe_3Ni são idênticos. Adicionalmente, a magnetização de saturação alcançada no caso das ligas Fe_3Ni e FeNi é significativamente superior ao valor encontrado para a liga FeNi_3 . Essas diferenças estão relacionadas ao conteúdo de ferro de cada uma das ligas; quanto maior a fração atômica de ferro, maior será a magnetização de saturação. Este fenômeno se manifesta de forma mais expressiva para frações atômicas de ferro iguais ou inferiores a 0.5.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pelo suporte financeiro à execução do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 YASUHORI, T. Thermal expansion and spontaneous volume magnetostriction in Fe-Ni(FCC) alloys. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 31, p. 1366 – 1373, 1971
- 2 **Cast Non-ferrous: nickel and nickel alloys**. Disponível em: <www.keytometals.com>
- 3 SHEKTER, A. ET AL. Effect of Aging and Deformation on the Microstructure and Properties of Fe-Ni-Ti Maraging Steel. **Metalurgical and Materials Transactions A**, v. 35, p. 973 – 983, 2004.
- 4 CHUMLYAKOV, Y. I. Shape memory effect and superelasticity in Ti-Ni and Fe-Co-Ti-Ni single crystals. **Russian Physical Journal**, v. 46, n. 8, 2003.
- 5 ABDUL KADHAR, M.; BIJU, V.; INOUE, A. Effect of finite size on the magnetization behavior of nanostructured nickel oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 1341-1349, 2003.



- 6 XINGGUO L., SEIKI T. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma metal reaction. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, v. 214, p. 195 – 203, 2000.
- 7 ZHANG, H. T.; DING, J.; CHOW, G. M. Synthesis and characterizations of Ni-Fe/spinel oxide core - shell nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 44, 1195 – 1199, 2009.
- 8 Hack, K. **The SGTE Casebook: Thermodynamics at work**. Wood Head Publishing Limited, Cambridge, 2009.
- 9 BROCHI, E. A.; MOURA, F. J.; MACEDO, D. W. Synthesis and characterization of nanostructured Ni-Co alloy Part 1: NiO reduction kinetics. *Trans. Inst. Min. Metal. C*, v. 118, n. 1, p. 35 – 39, 2009.
- 10 “_____”. Synthesis and characterization of nanostructured Ni-Co alloy Part 2: Co₃O₄ reduction kinetics. *Trans. Inst. Min. Metal. C*, v. 118, n. 1, p. 40 – 43, 2009.
- 11 “_____”. Synthesis and characterization of nanostructured Ni-Co alloy Part 3: NiO and Co₃O₄ conformed reduction kinetics. *Trans. Inst. Min. Metal. C*, v. 118, n. 1, p. 44 – 48, 2009.
- 12 OLIVEIRA, T. F. et al. Multivariate calibration by partial least squares for the quantitative phase analysis using Rietveld method. **Journal of Chemometrics**, v.22, p.141 - 148, 2008.