

## 4 Considerações teóricas

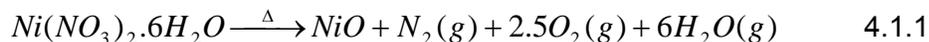
Neste capítulo será apresentado uma breve abordagem teórica para ter um melhor entendimento do comportamento do sistema reacional. Foram levantados diagramas termodinâmicos teóricos (Diagrama de Ellingham, Diagrama de Composição de Equilíbrio versus Temperatura, Diagrama de Chaudron, Diagramas de Predominância, Diagrama de Fases, entre outros) dos processos envolvidos tanto da etapa de decomposição térmica dos nitratos como da etapa da redução pelo hidrogênio. Entre as caracterizações a serem realizadas está à medição das propriedades magnéticas das ligas Fe-Ni, portanto considerou-se útil fazer uma revisão dos conceitos básicos dos materiais magnéticos.

### 4.1

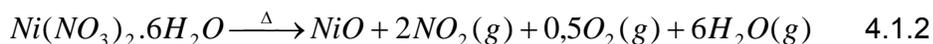
#### Decomposição térmica de nitratos

A decomposição térmica constitui um método de síntese para a obtenção de nanopartículas. Uma primeira abordagem termodinâmica do nitrato de níquel hexahidratado através do Diagrama de Ellingham, confirma a viabilidade da dissociação do  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a NiO. Esta dissociação pode acontecer via dois mecanismos:

- a) Dissociação do  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a NiO liberando  $N_2(g)$ ,  $O_2(g)$  e  $H_2O(g)$ .



- b) Dissociação de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a NiO liberando  $NO_2(g)$ ,  $O_2(g)$  e  $H_2O(g)$



Na FIG. 4.1, apresenta-se o Diagrama de Ellingham para os dois mecanismos. O diagrama foi levantado utilizando o Software HSC 5.1. Pode-se observar que a

dissociação do nitrato de níquel via desprendimento de  $\text{NO}_2(\text{g})$  é favorável a partir de  $230^\circ\text{C}$ .

Analizando o Diagrama de Ellingham fica evidente que a obtenção do oxido de níquel por meio da dissociação de seu nitrato é termodinamicamente viável em temperaturas relativamente baixas.

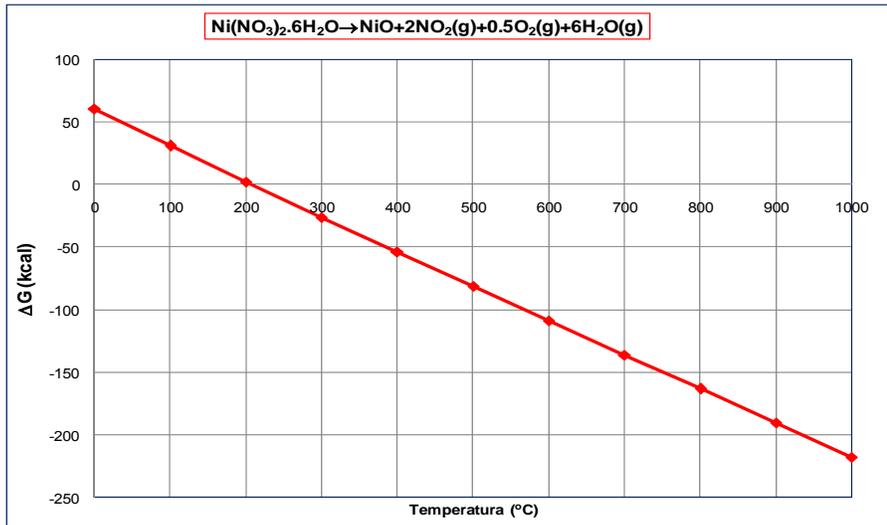


FIG 4.1-Diagrama de Ellingham da dissociação no nitrato de níquel hexahidratato (HSC)

Os diagramas de predominância levantados para o sistema Ni-O-N, considerando a dissociação do nitrato de níquel via emissão de  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_2$  são apresentados nas FIG. 4.2 e FIG. 4.3 respectivamente.

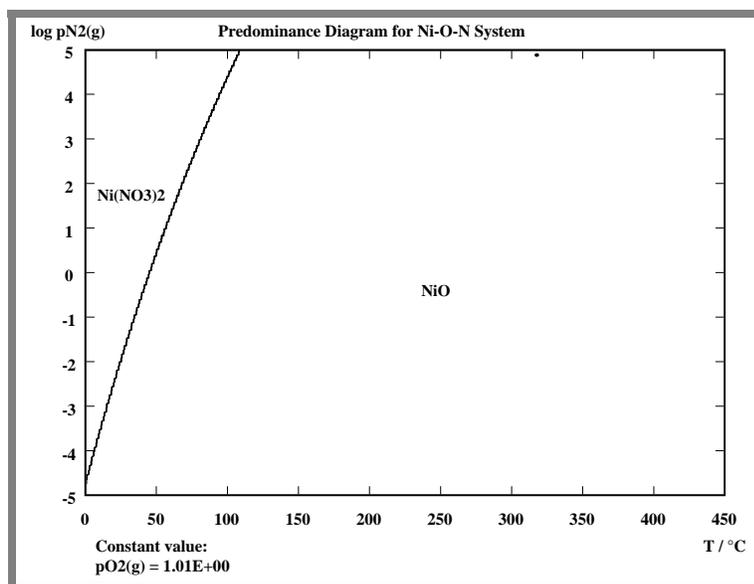


FIG. 4.2 – Decomposição térmica do  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  via emissão de  $\text{N}_2(\text{g})$ .(HSC)

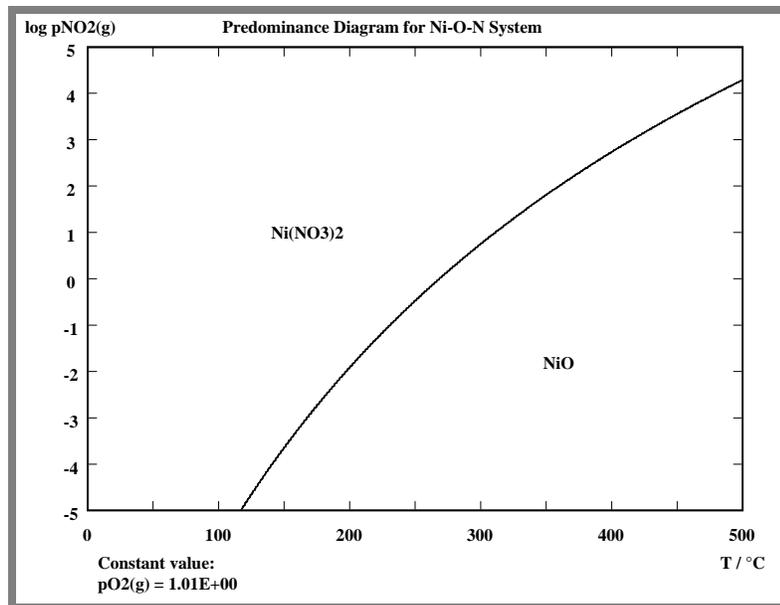


FIG. 4.3 – Decomposição térmica do Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O via emissão de NO<sub>2</sub>(g). (HSC)

Os diagramas de composição de equilíbrio versus temperatura indicam as fases presentes de acordo com as espécies reagente e com as condições de temperatura e pressão utilizadas no sistema. A seguir, na FIG. 4.4, está mostrado o diagrama obtido através do programa HSC, para a síntese do NiO, a partir da decomposição térmica de nitrato de níquel hexahidratado sob atmosfera de ar.

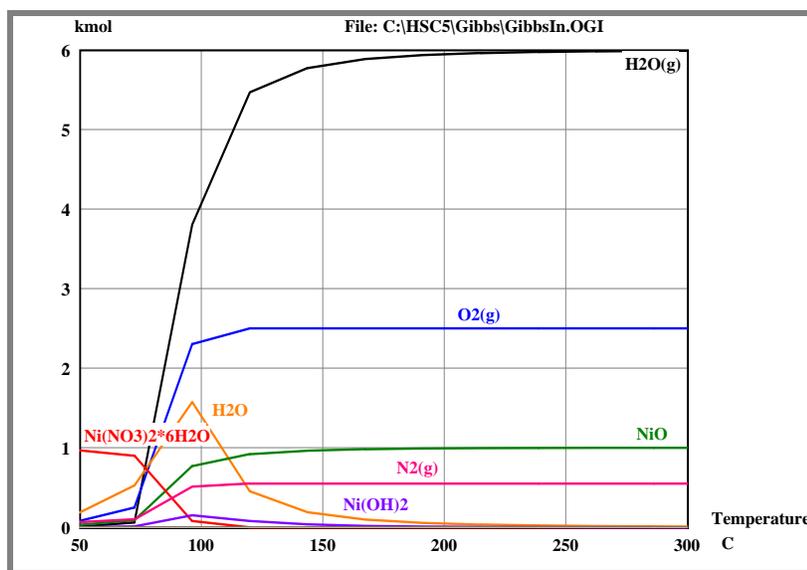
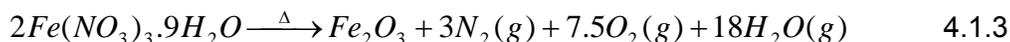


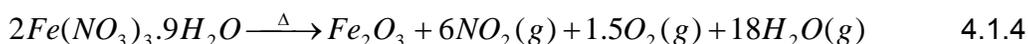
FIG.4.4 - Diagrama de composição no equilíbrio da decomposição do nitrato de níquel hexahidratado a temperaturas menores que 300°C, de acordo à seguinte reação: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O→NiO+N<sub>2</sub>+2.5O<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O.(HSC),

Para o caso do nitrato férrico nonahidratado não foi possível encontrar uma base de dados termodinâmicos do composto. De acordo à revisão na literatura sabe-se que a dissociação acontece também mediante dois mecanismos de reação (Eq. 4.1.3 e Eq. 4.1.4) e que a decomposição térmica acontece a partir dos 157°C:

a) Dissociação do  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a  $Fe_2O_3$  liberando  $N_2(g)$ ,  $O_2(g)$  e  $H_2O(g)$ :



b) Dissociação de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a  $Fe_2O_3$  liberando  $NO_2(g)$ ,  $O_2(g)$  e  $H_2O(g)$ :



Então de acordo as análises termodinâmicas os produtos finais da dissociação dos nitratos de níquel e ferro para as condições experimentais estudadas são o NiO e  $Fe_2O_3$  respectivamente. A FIG. 4.5 mostra uma representação esquemática das estruturas do NiO e do  $Fe_2O_3$ . Estas representações foram obtidas a partir do Software Powder Cell 2.4.

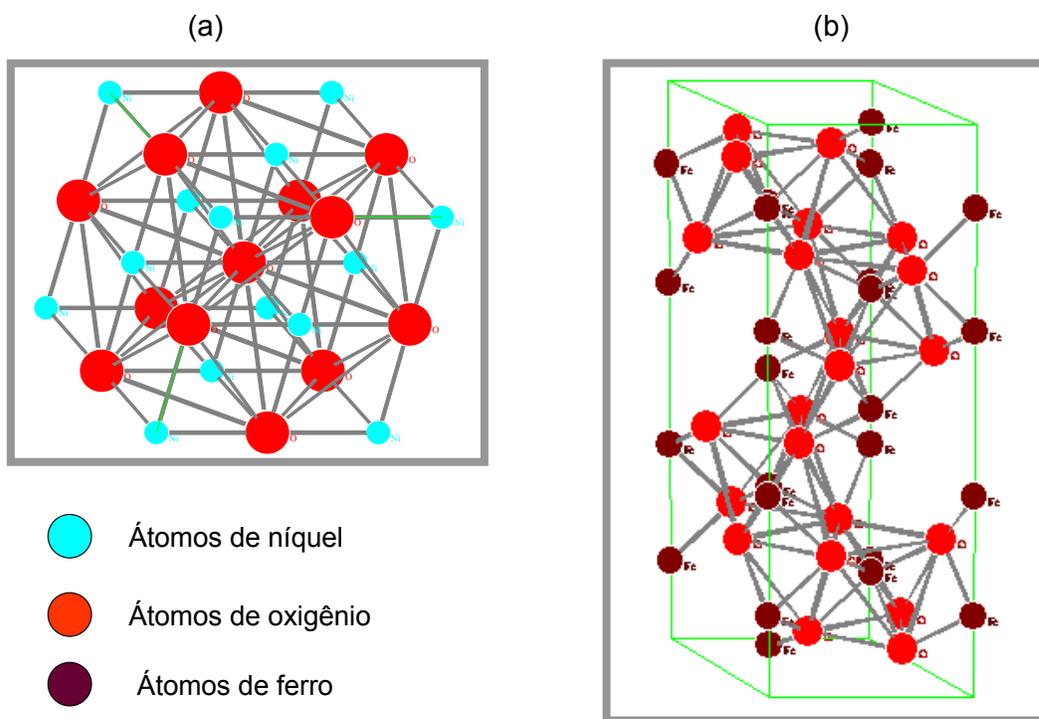


FIG. 4.5 - Representação Esquemática da Estrutura do a) NiO e b)  $Fe_2O_3$

## 4.2

### Aspectos teóricos da cinética de reações heterogêneas

Os óxidos – com algumas exceções - são reduzidos com facilidade pelo hidrogênio (Eq. 4.2.1):



Para a análise dos possíveis mecanismos das reações gás-sólido considera-se a partícula sólida como sendo esférica. Esse tipo de reação pode seguir diversos caminhos, que envolvem uma série de etapas particulares. Alguns modelos são sugeridos na literatura para descrever o mecanismo dessas reações. No caso das reações de redução não catalisadas de óxidos por hidrogênio, os modelos sugeridos consideram que o volume da partícula se mantém constante.

O primeiro modelo é o "modelo do núcleo não reagido" ou "Topoquímico", onde a reação ocorre inicialmente na camada mais externa formando produto. Com o decorrer da reação, a interface reacional vai se dirigindo ao centro da partícula, conforme mostra a FIG. 4.6.

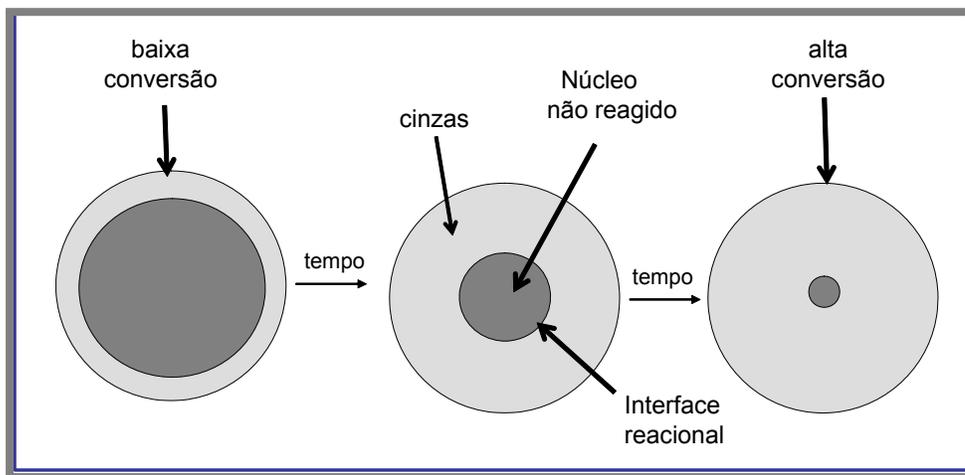


FIG. 4.6 - Desenho esquemático de uma reação que segue o modelo topoquímico.

O caso mais geral (partículas esféricas de tamanho constante) compreende cinco etapas que ocorrem sucessivamente ao longo da reação:

- 1) Difusão do gás reagente através da camada limite para a superfície da partícula.
- 2) Difusão do gás reagente através da camada porosa de produto já formado até a superfície não reagida.
- 3) Reação química entre o gás reagente e o sólido não reagido.
- 4) Difusão do produto gasoso pela camada de produto sólido já formado.
- 5) Difusão de produto gasoso através da camada limite para o seio do fluido.

O **Modelo Topoquímico** estabelece que para partículas esféricas de tamanho constante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^{2/3} \quad 4.2.2$$

onde “ $\alpha$ ” é a conversão, “ $t$ ” é o tempo de reação e “ $k$ ” é a velocidade específica da reação. A integração da Eq. 4.2.2 resulta na equação abaixo (Eq.4.2.3):

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k t \quad 4.2.3$$

Esta última equação expressa o aumento da fração convertida da partícula com o tempo. Neste caso, a etapa mais lenta e controladora do processo é a reação química na interface gás-sólido.

No **Modelo Homogêneo ou da Reação Contínua**, o da "conversão progressiva", o reagente gasoso penetra em toda a partícula reagindo, continuamente, em diferentes áreas da mesma. Deste modo, não há formação de uma camada de produto, pois o mesmo se forma por todo o interior da partícula, conforme mostra a FIG. 4.7.

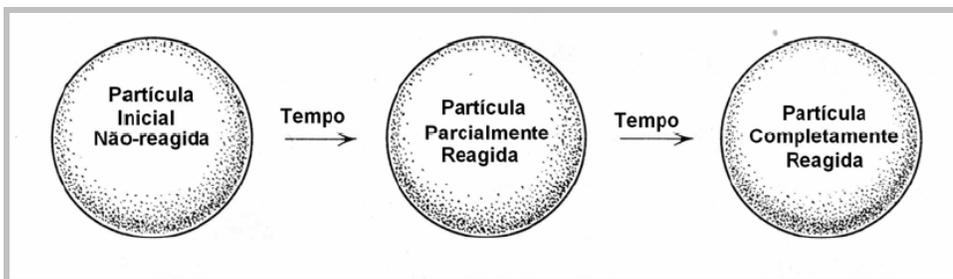


FIG. 4.7 - Desenho esquemático de uma reação que segue o modelo reação contínua [81]

Este modelo, também conhecido como modelo da reação contínua, assume um mecanismo de controle químico e relaciona a conversão (como uma função logarítmica) em função do tempo de reação (Eq.4.2.4).

$$- \ln (1 - \alpha) = kt \quad 4.2.4$$

onde, t é o tempo,  $\alpha$  é a conversão e k é a taxa de reação.

Diversos estudos indicam que o modelo topoquímico aproxima-se mais das partículas reais, na maioria dos casos, em relação ao da reação progressiva. Usualmente, ao se examinar a seção transversal de partículas sólidas, encontra-se material sólido não reagido envolvido em uma camada de cinzas [79].

Porém, é preciso levar em consideração que algumas reações possuem uma particularidade que torna seu estudo diferenciado. Um exemplo são as chamadas reações “autocatalíticas”. Nestas reações, assim como nas anteriores, não há presença de catalisadores, porém o produto formado é que atua como catalisador acelerando a reação, ou seja, o produto da reação é responsável por uma diminuição na energia de ativação [79]. Para este **Modelo Autocatalítico**, pode-se escrever a equação da taxa de reação da seguinte forma (Eq.4.2.5):

$$k.t = \ln [ \alpha / (1- \alpha) ] \quad 4.2.5$$

onde, t é o tempo,  $\alpha$  é a conversão e k é a velocidade específica da reação.

Além, dos modelos definidos acima, na literatura existem outros modelos matemáticos para reações heterogêneas [87], por exemplo, o Modelo de Difusão de Jander, o Modelo de Nucleação Aleatória de Avrami, o Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounshtein, entre outros. As expressões matemáticas de cada modelo são apresentadas a seguir.

O **Modelo de Difusão de Jander** é utilizado para ajustar reações controladas pela difusão, no caso de partículas esféricas, e somente se aplica aos estágios iniciais da reação. É representado pela seguinte equação:

$$k t = [ 1 - (1-\alpha)^{1/3} ]^2 \quad 4.2.6$$

O **Modelo de Difusão Tridimensional** é utilizado quando a etapa mais lenta e controladora é a difusão do gás reagente através da camada cinza, sendo o modelo representado pela equação:

$$k t = 1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha) \quad 4.2.7$$

Para o **Modelo de Difusão Tridimensional de Ginstling-Brounstein** não se leva em conta a variação do volume da partícula esférica durante a reação, sendo representado por:

$$k t = 1 - 2/3(\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} \quad 4.2.8$$

Embora muitas vezes as reações gás-sólido sejam controladas por uma das etapas, pode também ocorrer o controle simultâneo de duas ou mais. Desta forma, essas reações podem enquadrar-se em três tipos de controle: 1) controle difusional; 2) controle químico e 3) controle misto.

Por tanto, em função do tipo de controle de um processo dado, certos parâmetros podem assumir dimensões de maior ou menor destaque. Assim, por exemplo, num sistema onde o controle é difusional, a porosidade é um parâmetro importante. Já quando o controle é químico, é possível prever que a temperatura e a concentração sejam fatores com marcada influência na cinética do processo

A influência da temperatura na reação pode ser avaliada pela energia de ativação (E). A energia de ativação é calculada através da equação de Arrhenius (Eq. 4.2.9):

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad 4.2.9$$

onde "T" é a temperatura em Kelvin, "k" é a constante de velocidade da reação ou velocidade específica da reação e "k<sub>0</sub>" é o fator de frequência, considerado independente da temperatura.

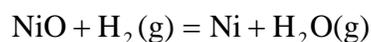
### 4.3

#### Redução dos óxidos pelo hidrogênio

##### 4.3.1

##### Aspectos Termodinâmicos da redução do NiO

Para o caso da redução do NiO pelo hidrogênio, verifica-se que a reação de redução do NiO pelo hidrogênio (Eq.4.3.1.1) é termodinamicamente viável em toda a faixa de temperatura tal como mostrado na FIG. 4.8.



4.3.1.1

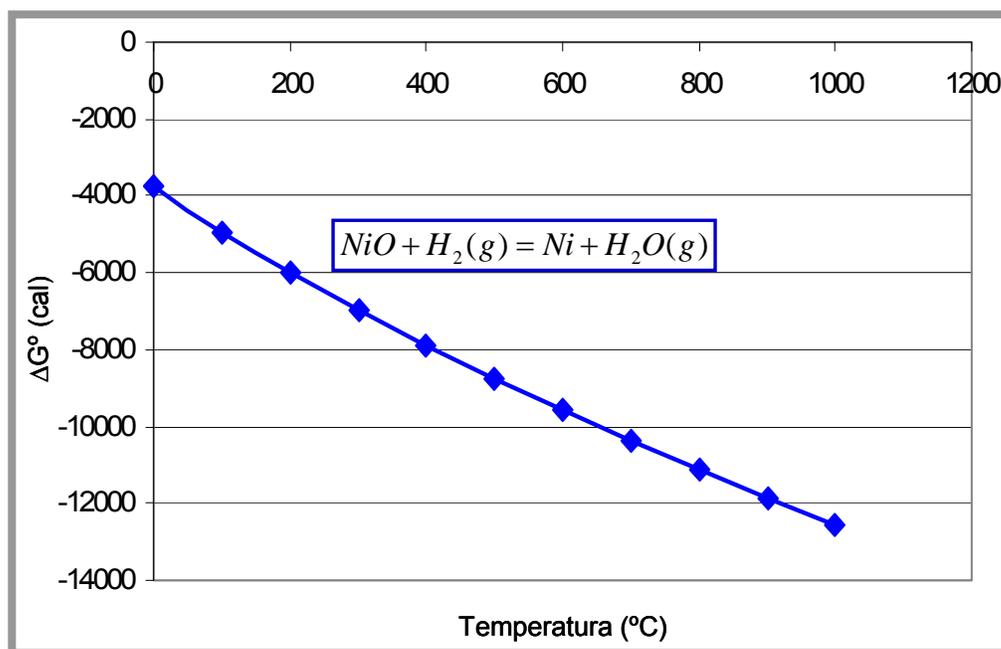


FIG. 4.8.- Diagrama de Ellingham para a redução do NiO pelo H<sub>2</sub>(g)

Os Diagramas de predominância fornecem informação do comportamento do sistema no equilíbrio. Assim é possível prever qual será o produto da reação formado sob diferentes pressões parciais dos gases envolvidos no processo, em uma determinada temperatura. A FIG. 4.9 mostra o diagrama de predominância do sistema Ni-H-O à temperatura de 400°C.

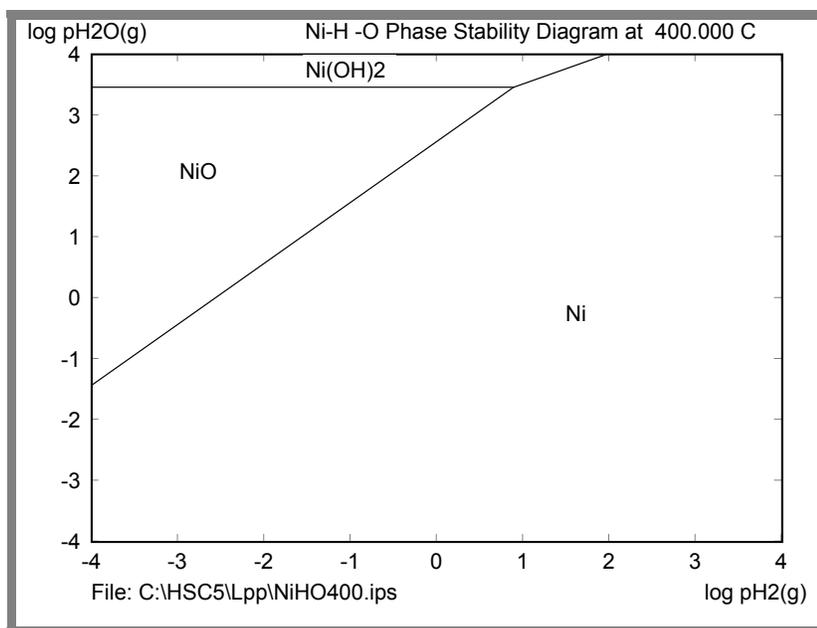


FIG.4.9 - Diagrama de predominância do sistema Ni-H-O para  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

#### 4.3.2

#### Aspectos Teóricos da Cinética da redução do NiO pelo H<sub>2</sub>

Alguns autores já observaram um comportamento autocatalítico para a redução do NiO com H<sub>2</sub>, onde o Ni metálico catalisa a reação a medida em que é formado. Um processo autocatalítico significa que a medida que o produto da reação é formado, ocorre uma interferência positiva no processo, baixando a energia de ativação da reação. No caso de uma produção em larga escala isto pode significar que a medida que o processo se desenvolve e o produto Ni é formado, pode-se diminuir o aporte de calor para que a reação ocorra. Desta forma, uma consequência direta de um processo autocatalítico pode ser a economia de energia em uma futura linha de produção.

Desde que o produto da redução é níquel metálico, a superfície catalítica total deveria incrementar com o progresso da reação. Porém, o níquel reduzido é depositado sobre a superfície do níquel já formado, provocando o crescimento das partículas sólidas. Isto significa que a área efetiva não incrementa e que a curva de conversão seja desviada do comportamento linear. Existem muitos fatores que provocam o retardamento da reação de redução, um deles é a tendência que tem as partículas muito finas de aglomerar, que provocam uma diminuição da superfície

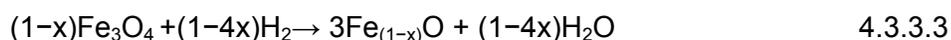
catalítica. Relatos de experimentos relacionados à redução de briquetes de NiO indicam que acima de 600°C há evidências de ocorrência de sinterização [81].

### 4.3.3

#### Aspectos termodinâmicos da redução da Hematita

A termodinâmica dos óxidos de ferro trata basicamente do equilíbrio existente entre as fases dos óxidos de ferro e seus redutores, ou seja, definirá se uma determinada reação pode acontecer ou não. Entretanto, a termodinâmica não determinará com que velocidade estas reações ocorrerão, pois este parâmetro é definido pelas leis que governam a cinética do processo, necessitando que ambas as condições (termodinâmicas e cinéticas) se façam presentes para que as reações ocorram. Os principais aspectos relacionados à redução da Hematita pelo hidrogênio são apresentados a seguir.

A redução da Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pelo  $\text{H}_2$  ocorre em dois ou três estágios, para temperaturas abaixo e acima de 570°C, respectivamente, via Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e wustita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) de acordo ao Diagrama de Chaudron (FIG. 4.10) e as seguintes equações [87]:



O diagrama de Chaudron fornece as fronteiras de ocorrência dos óxidos de ferro e do ferro metálico, em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa. Pode-se então a partir de qualquer temperatura, definir se a relação  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  necessária para que as reações de redução ocorram até cada estado de oxidação possível ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$  e  $\text{Fe}$ ).

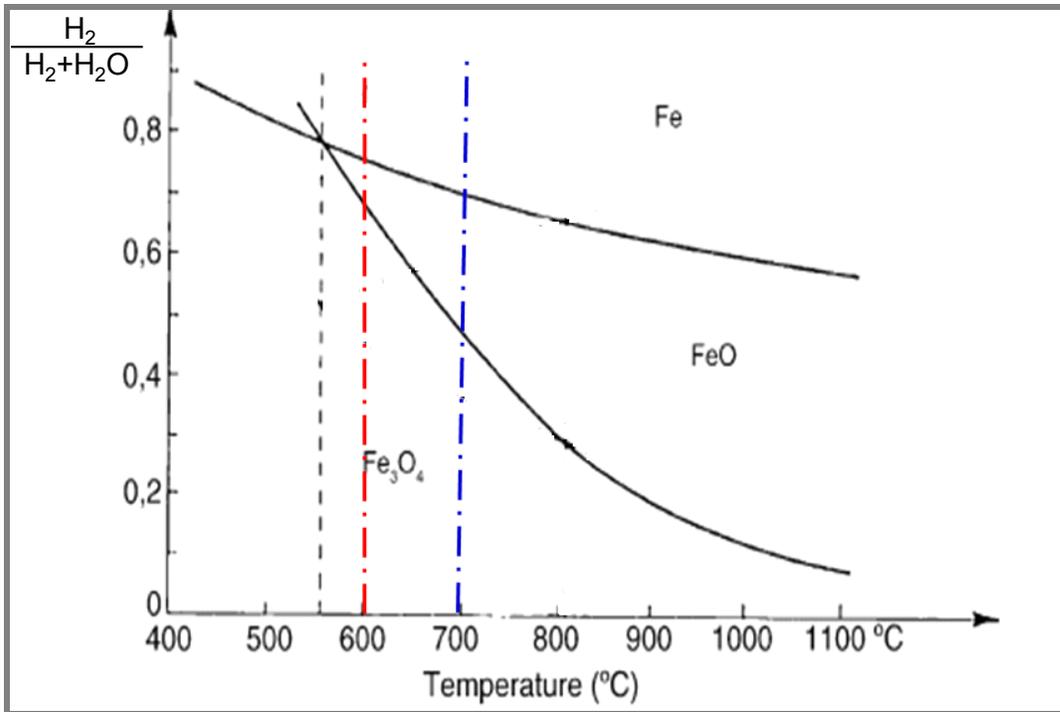


FIG.4.10- Diagrama de Chaudron para o equilíbrio Fe-H-O e Ni-H-O a 1 atm.

De acordo com o diagrama de estabilidade dos óxidos de ferro, geralmente é admitido que a wustita é termodinamicamente instável abaixo de 570°C, o que resultaria na redução direta da hematita a ferro metálico, em baixas temperaturas, ocorreria em apenas dois estágios, ao invés de três. Neste caso, termodinamicamente, a magnetita produzida de acordo com a reação (4.3.3.1) seria reduzida a ferro diretamente, ou seja, sem a formação de wustita (4.3.3.2).

É importante conhecer algumas das características das fases presentes no processo de redução:

**(a) Hematita:** A hematita é o maior estado de oxidação do ferro, apresentando a composição química  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , correspondendo à 69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio, quando pura (sem ganga). Apresenta estrutura HC (hexagonal compacta). A Hematita pode ser obtida pela oxidação da Magnetita. Dois diferentes tipos de óxidos com a mesma notação estequiométrica ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são obtidos: Maguemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e Hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esta diferenciação se faz muito importante, pois na redução da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) à Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ocorre o efeito do crescimento anisotrópico da estrutura de espinélio invertido CFC (cúbica de face centrada), o

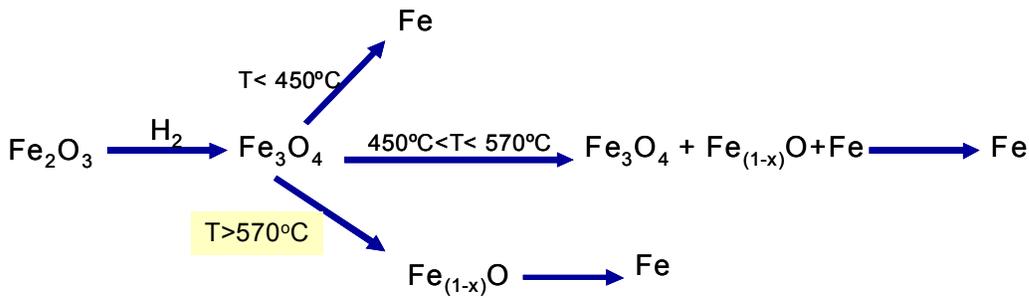
que normalmente implica em geração de trincas e microtrincas. Para distinguir a Maguemita da Hematita, a primeira passou a ser chamada de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A Maguemita possui estrutura cristalina CFC, é um espinélio normal, e apresenta grande similaridade com a Magnetita, sendo inclusive ferromagnética e, portanto capaz de ser separada através de concentração magnética.

**(b) Magnetita:** A magnetita apresenta a composição química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , correspondendo a 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. Normalmente de cor cinza escuro para preto. É fortemente magnética, propriedade extensamente explorada por métodos que tornam possível a separação parcial da ganga nas mineradoras. A magnetita apresenta estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) de espinélio invertido.

**(c) Wustita:** A wustita apresenta uma estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A wustita é instável em temperaturas abaixo de  $560^\circ\text{C}$ , quando ela se decompõe em  $\text{Fe-}\alpha$  + magnetita ( $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe-}\alpha$ ), embora seja fácil resfriá-la e mantê-la num estado metaestável. A fórmula da wustita é comumente descrita como "FeO", indicando um átomo de ferro para um átomo de oxigênio, mas na verdade a wustita sempre se apresenta insuficiente em ferro, logo o correto é se referir a wustita pela fórmula  $\text{Fe}_x\text{O}$ , onde x está em torno de 0,95.

**(d) Ferro:** É o ferro que está no estado metálico ( $\text{Fe}^0$ ), facilmente determinado por análise química. O ferro puro apresenta-se até  $912^\circ\text{C}$  sob a forma alotrópica alfa ( $\alpha$ ), a partir de  $912^\circ\text{C}$  até  $1394^\circ\text{C}$  no estado alotrópico gama ( $\gamma$ ) e a partir de  $1394^\circ\text{C}$  até  $1538^\circ\text{C}$  no estado alotrópico delta ( $\delta$ ). Essas formas alotrópicas se caracterizam por possuírem reticulados cristalinos diferentes: o Ferro- $\alpha$ , reticulado cúbico de corpo centrado, o Ferro- $\gamma$  reticulado cúbico de face centrada e o Ferro- $\delta$ , novamente reticulado cúbico de corpo centrado.

De acordo a alguns autores a redução da hematita a ferro metálico pode acontecer segundo as seguintes vias [87]:



Levantando um Diagrama de predominância para o Sistema Fe-O-H no HSC, pode-se observar as curvas de equilíbrio entre as fases (FIG. 4.11).

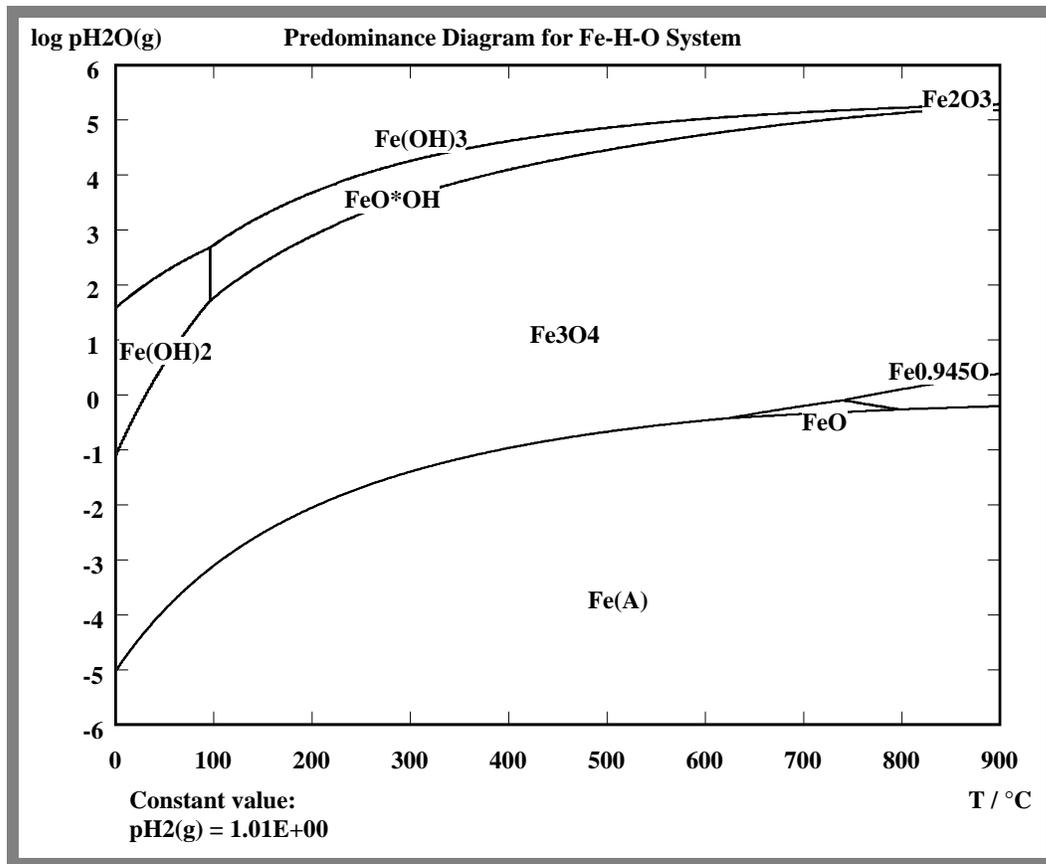


FIG. 4.11 – Diagrama de predominância do sistema Fe-H-O para PH<sub>2</sub>=1atm.

Empregando o Software HSC também foi possível levantar Diagramas de Predominância para algumas temperaturas específicas. A FIG. 4.12, apresenta um grupo de 4 gráficos, onde pode-se observar que a formação da fase wustita começa a ser evidente acima de 700°C. À temperatura de 600°C não é observável.

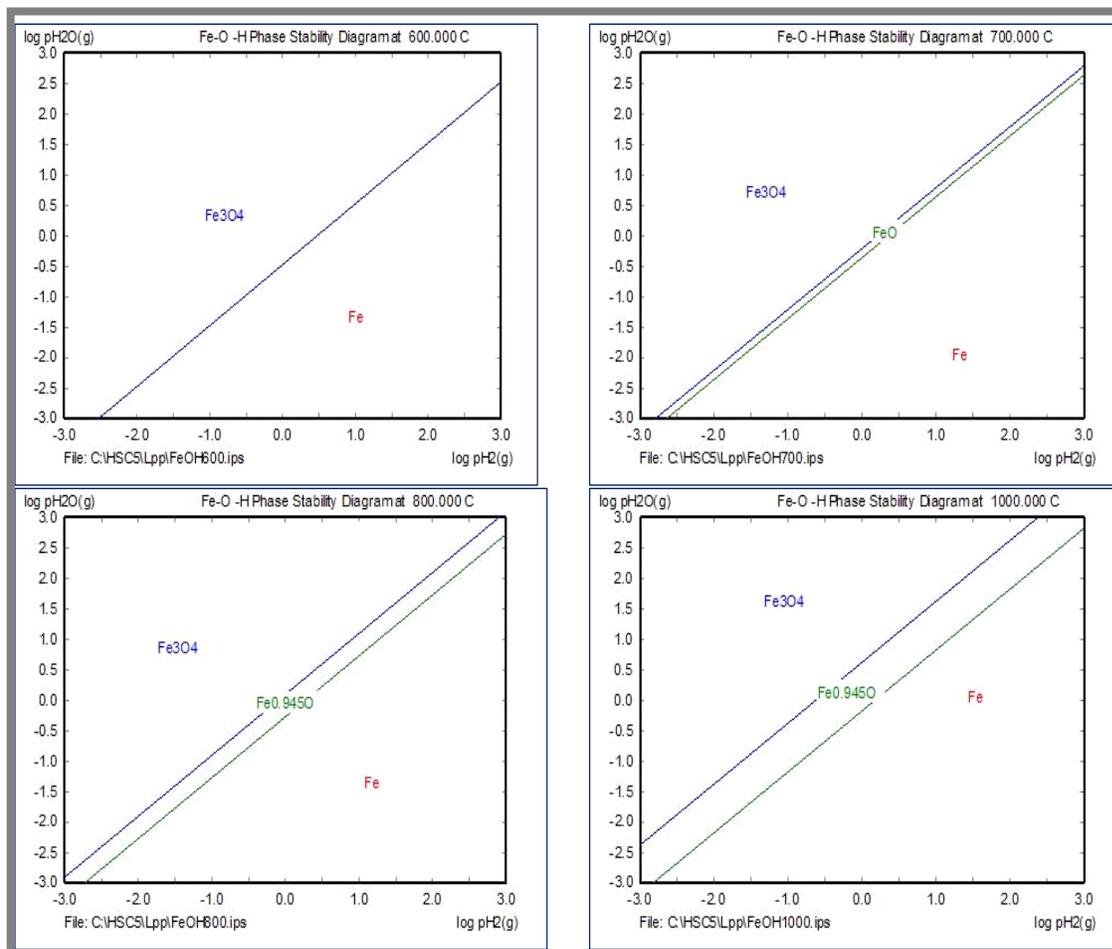


FIG. 4.12 – Diagrama de Estabilidade de fases para o sistema Fe-O-H a diferentes temperaturas.

#### 4.3.4

### Aspectos Teóricos da Cinética da redução da Hematita pelo $\text{H}_2$

A cinética das reações de redução dos óxidos de ferro pelo hidrogênio, apesar de exaustivamente estudada, ainda apresenta várias discussões sobre a validade dos diversos modelos desenvolvidos. Mesmo quando se consideram sistemas puros, o estudo cinético é bastante complexo, envolvendo diversas fases (sólidos metálicos, sólidos iônico-covalentes, gases), defeitos cristalinos, difusão em gases e em sólidos, reações de interface, transporte ao longo de capilares (através de difusão e convecção), etc.

Na literatura existem poucos estudos de redução de hematita estando a amostra inicial na forma de pó. A grande maioria dos trabalhos está referida à redução com a amostra inicial na forma de briquete.

Em um estudo feito da redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por hidrogênio, utilizando redução por temperatura programada (TPR) [88], foi estabelecido que a redução de hematita acontece em dois estágios: a redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e depois a redução deste  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formado a Fe metálico. Os valores de energia de ativação encontrados para cada um dos estágios foi de 89,13 e 70,412 ( $\text{kJmol}^{-1}$ ), respectivamente. O primeiro estágio ajustou-se ao modelo unimolecular, já para o segundo estágio o modelo de nucleação aleatória de Avrami-Erofeev foi o melhor. Uma observação importante é que não foi detectada a fase wustita, FeO, como composto intermediário.

Um trabalho muito interessante apresentou o estudo comparativo da cinética de redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{H}_2$ , utilizando três diferentes tipos de amostras iniciais [89], entre elas foi estudada a cinética de redução de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O resultado para este tipo de amostra revelou que apesar deste tipo de amostra apresentar no início uma grande porosidade, o produto final, depois da redução, é a uma amostra compacta, fazendo com que a etapa controladora seja a difusão em estado sólido, que é a mais lenta.

Alguns autores estabelecem semelhanças entre as reduções da hematita empregando  $\text{H}_2$  e CO como gases redutores, mas existem diferenças básicas entre eles [90], por exemplo:

- A redução com  $\text{H}_2$  é endotérmica, comparada à redução com CO que é exotérmica.
- A cinética é mais rápida com  $\text{H}_2$ .
- Na redução com  $\text{H}_2$  existe uma competição entre os mecanismos de reação química e difusional.
- Em particular, a formação de pescoços “whiskers” parece uma característica específica da redução por  $\text{H}_2$ .
- Outro fenômeno observado nas reduções com  $\text{H}_2$  é a redução incompleta (<100%)

## 4.4

### Formação das ligas ferroníquel

Para entender o mecanismo de formação das ligas ferroníquel, é necessário o entendimento do diagrama de fases binário Fe-Ni.

#### 4.4.1

##### Diagrama de Fases: Sistema Fe-Ni

Empregando o Software Thermo-Calc, Versão M para PC, foi levantado o Diagrama de Fases para o sistema Fe-Ni mostrado na FIG. 4.13. De acordo com este diagrama, durante a formação das ligas ferroníquel é de se esperar que ocorram reações de transformação martensítica durante o resfriamento desde a fase austenítica. A temperatura de início desta transformação diminui com o conteúdo de Ni. Segundo os estudos realizados por G. Krauss & A. Marder [91], dependendo do teor de níquel da liga, a morfologia da martensita produzida será de blocos ou na forma de placas.

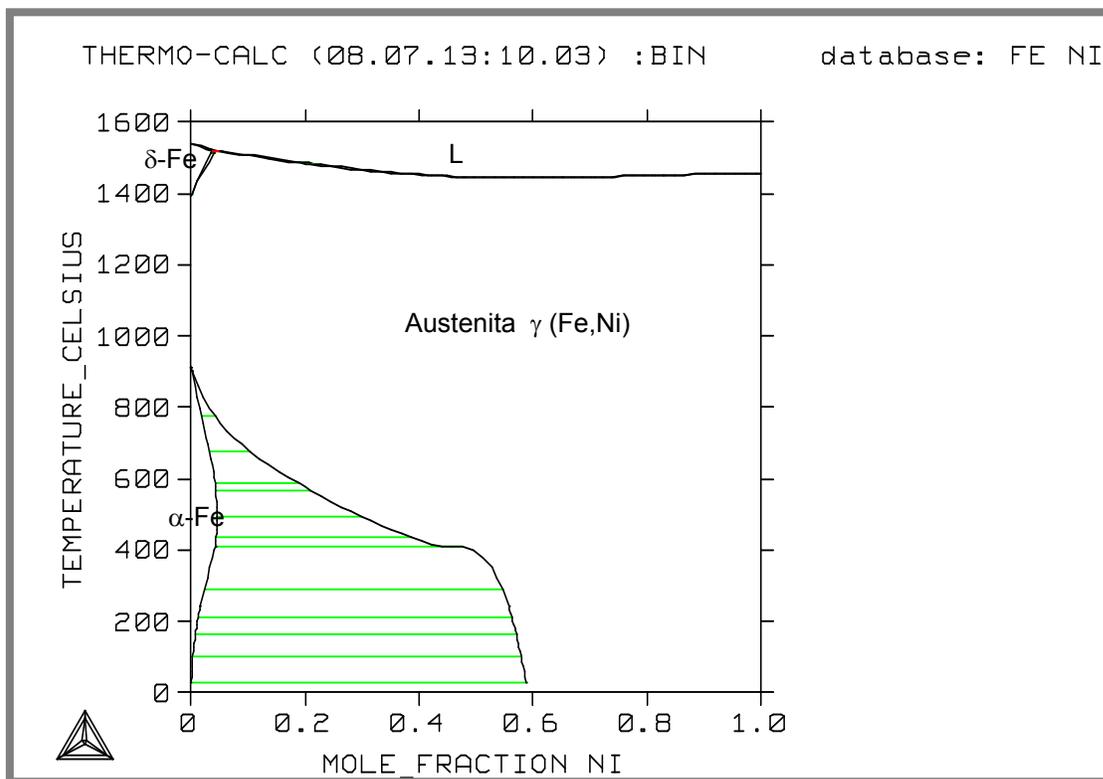


FIG.4.13 - Diagrama de fases do Sistema Binário Fe-Ni levantado com o Software Thermo-Calc M.

O diagrama de fases Fe-Ni encontrado na literatura [92], fornece uma maior informação a baixas temperaturas e é apresentado na FIG. 4.14. Segundo este diagrama e de acordo com as composições é possível obter ligas Fe<sub>3</sub>Ni, FeNi e FeNi<sub>3</sub>. Cabe mencionar que o diagrama de fases binário Fe-Ni é um diagrama muito bem estudado para altas temperaturas, mas para baixas temperaturas este diagrama ainda esta em discussão.

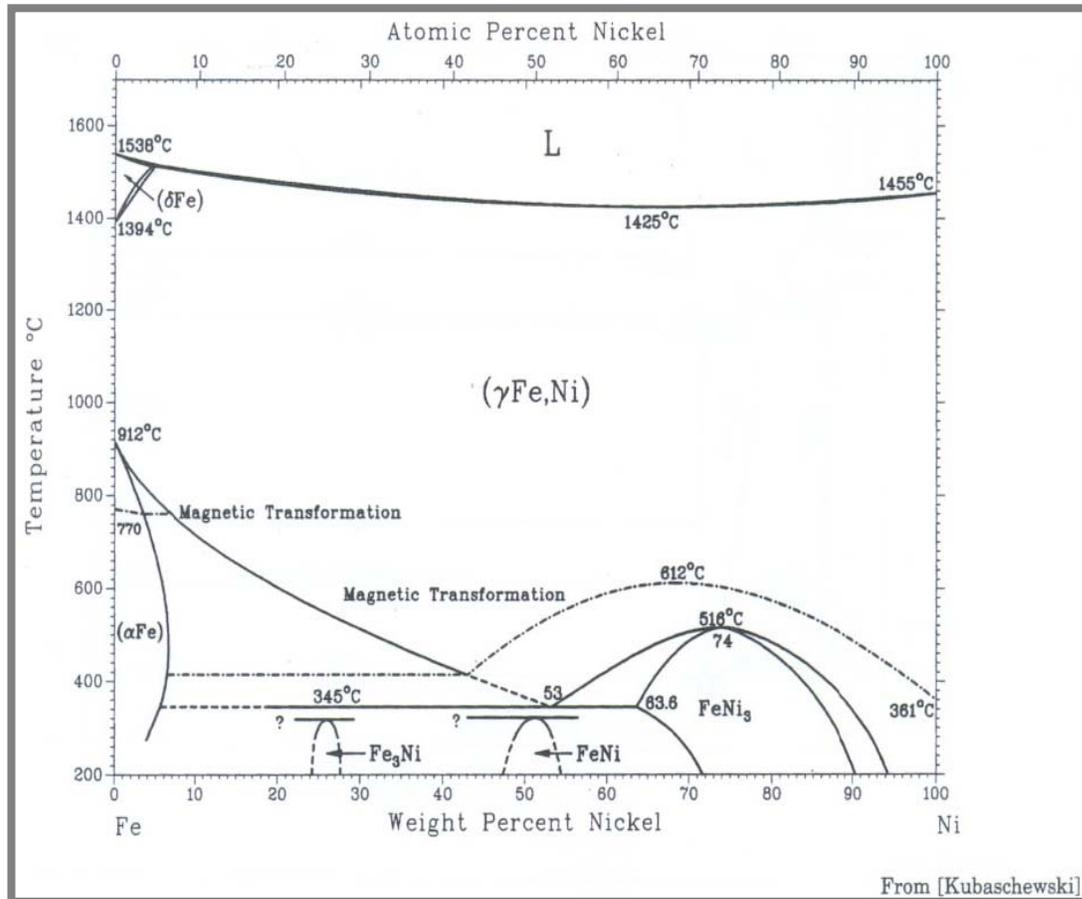


FIG.4.14 - Diagrama de fases do Sistema Binário Fe-Ni [92]

Como o objetivo deste trabalho é a obtenção das ligas Fe<sub>3</sub>Ni, FeNi e FeNi<sub>3</sub>, é conveniente conhecer alguns os dados cristalográficos destas ligas.

A Tabela 4.1 apresenta os dados cristalográficos das ligas ferroníquel e do níquel e ferro.

Tabela 4.1 – Dados cristalográficos para as ligas ferroníquel e elementos metálicos Fe e Ni.

Liga	Grupo espacial	Sistema Cristalino	a	c	Referencia
Fe <sub>3</sub> Ni	225	Cúbico(cfc)	3,575		[93]
FeNi	123	Tetragonal	2,533	3,582	[94]
FeNi <sub>3</sub>	221	Cúbico(cfc)	3,545		[95]
Ni	225	Cúbico (cfc)	3,524		[96]
Fe	229	Cúbico(ccc)	2,866		[97]

#### 4.4.2

#### Soluções sólidas.

As ligas ferroníquel são soluções sólidas e em toda solução sólida temos a presença de:

- elemento de liga ou impureza, que é considerado como soluto (menor quantidade),
- matriz ou solvente que é o hospedeiro (maior quantidade).

Em uma solução sólida a estrutura cristalina do material que atua como matriz é mantida e não se formam novas estruturas. Sabe-se que as soluções sólidas formam-se mais facilmente quando o elemento de liga (impureza) e a matriz apresentam estrutura cristalina e dimensões eletrônicas semelhantes. Nas soluções sólidas as impurezas podem ser:

- (a) Intersticial
- (b) Substitucional (ordenada ou desordenada)

Entre os fatores que influem na formação de soluções sólidas substitucionais temos:

- **Raio atômico**, deve ter uma diferença de no máximo 15%, caso contrário pode promover distorções na rede e formação de nova fase.
- **Estrutura cristalina**, devem ser as mesmas.
- **Eletronegatividade**, devem ter valores muito próximos.
- **Valência**, devem ter a mesma valência ou maior que o do hospedeiro.

Na Tabela 4.2 apresenta-se os valores destes parâmetros para o Fe e Ni obtidos da literatura.

Tabela 4.2.- Valores de parâmetros do Fe e Ni que influem na formação da solução sólida [98].

Elemento	Radio atômico	Estrutura cristalina	Eletronegatividade
Fe	0,126nm	CCC/CFC	1,82
Ni	0,124nm	CFC	1,80

Nos sólidos, os movimentos atômicos são dificultados devido à ligação dos átomos em posições de equilíbrio. Contudo, as vibrações térmicas que ocorrem nos sólidos permitem o movimento de alguns átomos. Nos metais e ligas metálicas, a difusão dos átomos é particularmente importante, já que a maior parte das reações no estado sólido envolve movimentos atômicos. De acordo a os dados da Tabela 4.2, a formação das ligas ferroníquel será via mecanismo de difusão substitucional.

#### 4.4.3

#### Mecanismo de difusão substitucional ou por lacunas

Nas redes cristalinas, os átomos podem mover de uma posição atômica para outra, se a energia fornecida pela vibração térmica dos átomos for suficiente e se existirem, na rede, lacuna ou outros defeitos cristalinos para os quais os átomos se possam mover. Nos metais e ligas metálicas, as lacunas são defeitos de equilíbrio e, por conseguinte, existem sempre algumas lacunas, o que permite a ocorrência de difusão atômica substitucional. À medida que a temperatura do metal aumenta, o número de lacunas presentes aumenta, assim como a energia térmica disponível e, por isso, a velocidade de difusão é maior para temperaturas mais elevadas. Existe esta relação porque os metais com temperaturas de fusão mais elevadas têm tendência a ter maiores energias de ligação entre os átomos. Na FIG. 4.15, observa-se uma ilustração deste tipo de mecanismo.

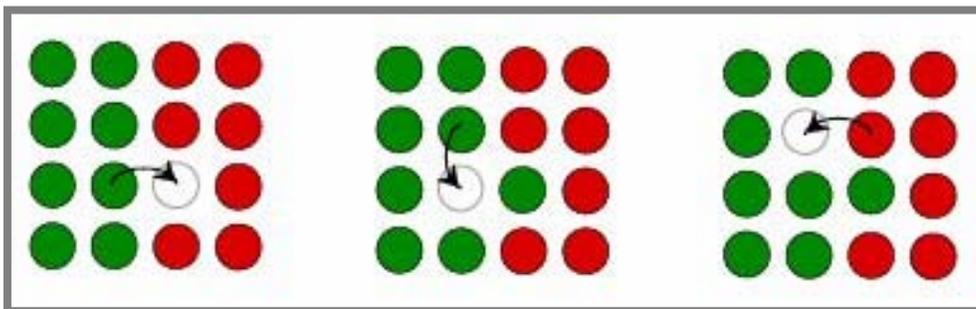


FIG. 4.15 – Ilustração do tipo de mecanismo de difusão substitucional ou por lacuna [99].

## 4.5

### Materiais Magnéticos

Alguns materiais, tal como o ferro, são marcadamente magnéticos, enquanto que outros não o são. De fato, uma das técnicas mais simples de separação de materiais ferrosos dos não ferrosos é através da comparação de suas propriedades magnéticas.

A importância histórica e comercial do ferro como um material magnético deu origem ao termo ferromagnetismo, para englobar as intensas propriedades magnéticas possuídas pelo grupo do ferro na tabela periódica.

O ferromagnetismo é resultado da estrutura eletrônica dos átomos. Relembremos que no máximo dois elétrons podem ocupar cada um dos níveis de energia de um átomo isolado e que isso também é válido para os átomos de uma estrutura cristalina. Esses dois elétrons têm spins opostos e, como cada elétron, quando girando em torno de si mesmo, é equivalente a uma carga se movendo, cada elétron atua como um magneto extremamente pequeno, com os correspondentes pólos norte e sul. A redução das dimensões de um material magnético afeta fortemente seu comportamento devido, entre outros fatores, a importância que adquire a superfície com respeito ao volume do mesmo [100].

#### 4.5.1

##### Unidades e termos magnéticos

O magnetismo vem do movimento do elétron, o momento magnético dos elétrons com movimento do “spin up” para cima é cancelado pelo momento magnético dos elétrons com “spin down” para abaixo, deste modo, apenas os elétrons desemparelhados é que contribuem para o magnetismo. Se um material é colocado em um campo magnético de intensidade  $H$ , os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético, a indução magnética  $B$  nos sistemas de unidades *cgs* (centímetro grama segundo) e *SI* (sistema internacional) é descrita abaixo:

$$B = \mu_0(H + M) \quad [\text{SI}] \quad 4.5.1.1$$

$$B = H + 4\pi M \quad [\text{cgs}] \quad 4.5.1.2$$

Em que  $\mu_0$  é a permeabilidade absoluta do vácuo é uma constante,  $M$  é a magnetização, definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares por unidade de volume, e  $H$  é a intensidade do campo magnético. A magnetização nos materiais varia de intensidade, desde o material mais fraco (diamagnético), até o mais forte (ferromagnético).

A magnetização  $M$  pode ser descrita pela fórmula  $M=m/V = n\mu_B/V$ , em que  $m$  é o momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos  $n$  que possuem elétrons desemparelhados multiplicado pelo momento magnético elementar  $\mu_B$  (o magnéton de Bohr), dividido pelo volume  $V$ , que ele ocupa.

Todos os materiais apresentam a propriedade denominada susceptibilidade magnética,  $k$ , definida como  $k=M/H$ . A susceptibilidade não tem dimensão, como vemos na Tabela 4.3. Entretanto, ela pode ser expressa em termos de unidades, se  $M$  (no sistema CGS) é tomada como  $emu.cm^{-3}$  então,  $k$  tem unidades de  $emu.cm^{-3}.Oe^{-1}$ . Dividindo a susceptibilidade,  $k$ , pela densidade do material,  $\rho$ , tem-se a susceptibilidade mássica,  $\chi$ , definida como  $\chi=k/\rho$ . A permeabilidade magnética  $\mu$  é definida como,  $\mu=B/H$ , onde  $B$  é a indução magnética, e  $H$  o campo magnético. Alguns materiais exibem magnetização espontânea,  $M>0$ , mesmo sem um campo magnético externo.

As propriedades  $\chi$  (susceptibilidade) e  $\mu$  (permeabilidade) são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Na Tabela 4.3 apresentam-se as definições e unidades mais importantes das quantidades magnéticas.

Tabela 4.3 - Quantidades e unidades magnéticas [101]

Termos magnéticos	Símbolo	SI unidades	CGS unidades	Fator de conversão
Indução magnética	B	Tesla (T)	Gauss (G)	1T = 10 <sup>4</sup> G
Campo magnético	H	A.m <sup>-1</sup>	Oersted (Oe)	1A.m <sup>-1</sup> =4π.10 <sup>-3</sup> .Oe <sup>-1</sup>
Magnetização	M	A.m <sup>-1</sup>	emu.cm <sup>-3</sup>	1A.m <sup>-1</sup> =10 <sup>-3</sup> emu.cm <sup>-3</sup>
Magnetização mássica	σ	Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup>	emu.g <sup>-1</sup>	1 Am <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> =1emu.g <sup>-1</sup>
Momento magnético	m	Am <sup>2</sup>	emu	1Am <sup>2</sup> =10 <sup>3</sup> emu
Susceptibilidade volumétrica	κ	-----	-----	4π(SI)=1(cgs)
Susceptibilidade mássica	χ	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>	emu.Oe <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup>	1m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> =10 <sup>3</sup> Oe <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> / 4πemu
Permeabilidade do vácuo	μ <sub>0</sub>	H.m <sup>-1</sup>	-----	4π.10 <sup>-7</sup> Hm <sup>-1</sup> =1(cgs)

A=ampere; cm=centímetro; emu=unidade eletromagnética; g=grama; H=Henry; kg=kilograma; m=metro

## 4.5.2

### Tipos de comportamento magnético

A natureza da magnetização dos materiais é em geral complexa governada por propriedades atômicas [102] (Halliday et al. 1975). Porém, há três tipos de materiais magnéticos: diamagnético, paramagnético e ferromagnético [103].

**Diamagnético:** os átomos em campo magnético não possuem magnetização espontânea, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado, apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética. Exemplos: vários metais, ex. Cu, Ag, Hg, Bi, Au, Be; a maioria dos não metais, ex. B, Si, P, S; gases nobres; muitos íons, ex.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e seus sais; moléculas diatômicas, ex.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ; água e a maioria dos compostos orgânicos.

**Paramagnetismo:** os átomos em campo magnético zero não possuem magnetização, isto é, os dipolos adjacentes não interagem entre si, estão orientados ao acaso, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética. Exemplos: alguns metais, ex. Cr, Mn, Al, Pt; alguns gases diatômicos, ex.  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ; íons de metais de transição e metais, sais e óxidos de terras raras.

**Ferromagnetismo:** Este é um caso especial do paramagnetismo no qual há quase um perfeito alinhamento da direção dos spins, sendo estes materiais divididos em inúmeros domínios. As propriedades magnéticas das substâncias ferromagnéticas variam muito com a temperatura. Aumentando a temperatura, as propriedades magnéticas diminuem. Para cada substância ferromagnética existe uma temperatura na qual ela se desmanta por completo. Essa temperatura é chamada Ponto Curie. Exemplos de alguns pontos Curie: Ferro,  $770^\circ\text{C}$ , Níquel  $354^\circ\text{C}$ , Cobalto  $1130^\circ\text{C}$ .

Existem três tipos de ferromagnetismo que estão descritos abaixo:

- a) **Ferromagnetismo Puro:** a direção do alinhamento do spin eletrônico, dentro de cada domínio, é quase todos paralelos à direção do campo externo. As substâncias de ferromagnetismo puro têm grande

susceptibilidade positivas. Minerais ferromagnéticos não existem, contudo ferro, cobalto e níquel são exemplos comuns de elementos ferromagnéticos.

- b) Antiferromagnetismo:** neste tipo, a direção do alinhamento dos elétrons, dentro de cada domínio, é oposta e a quantidade de domínios com cada direção do spin são aproximadamente iguais. A intensidade de magnetismo observada para estes materiais é quase zero. Assim, a susceptibilidade de materiais antiferromagnéticos são quase zero. Como material antiferromagnético pode-se citar a Hematita.
- c) Ferrimagnetismo:** como nos materiais antiferromagnéticos, os domínios adjacentes produzem uma intensidade magnética numa direção oposta. A intensidade associada os domínios polarizados numa direção oposta ao campo externo é fraca. A intensidade magnética observada para todo o material é na direção do campo induzido, mas é mais fraca que nos materiais ferromagnéticos puros. Assim a susceptibilidade para os materiais ferrimagnéticos é pequena e positiva. Os minerais ferrimagnéticos mais importantes são: magnetita, titanomagnetita, ilmenita e a pirrotita.

Na FIG. 4.16 observam-se os tipos de magnetismo em materiais.

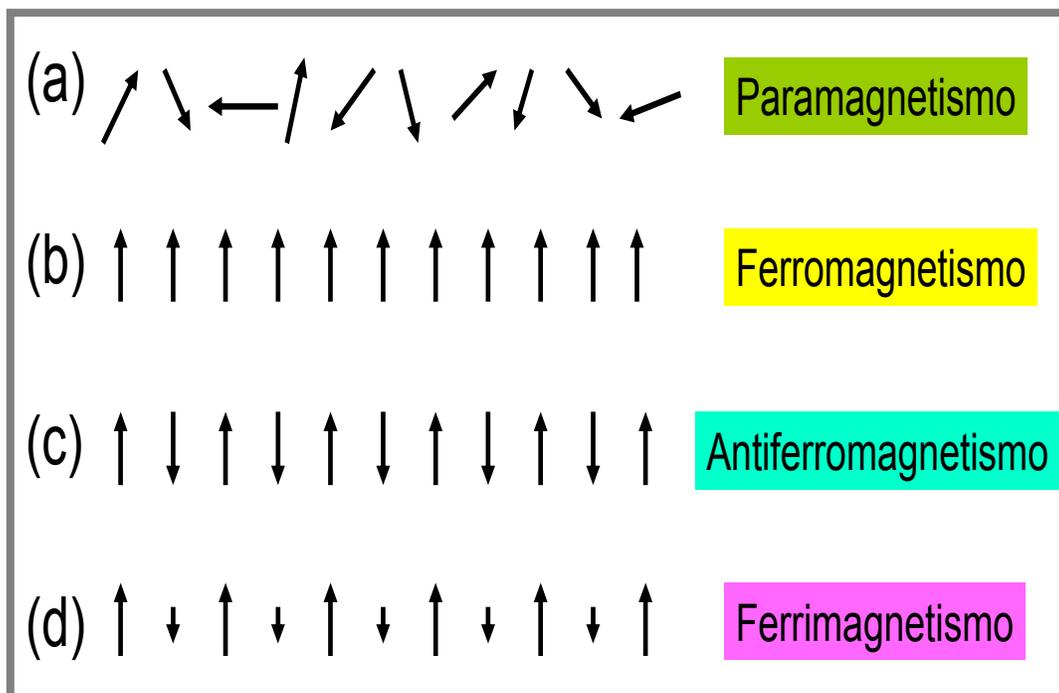


FIG. 4.16. – Esquema do fenômeno magnético num cristal 1D [104]

### 4.5.3

#### Histerese magnética.

A curva de histerese completa (quando se leva o material até a saturação em ambos sentidos do campo  $H$ ) é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas de um material ferromagnético ordenado, e é o que melhor caracteriza o material [105]. Na FIG.4.17 é mostrada uma curva típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade, submetido a níveis elevados de indução sob regime de corrente alternada (CA). Alguns parâmetros importantes podem ser obtidos desta curva: campo coercivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e permeabilidade ( $B/H$ ). Note que inicialmente, a magnetização é nula para o campo nulo. A curva interna (primeiro ramo) do primeiro quadrante é chamada magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial,  $\chi_0$ , e atingindo a magnetização de saturação  $M_s$ . A partir daí, observa-se a irreversibilidade da curva  $M$  versus  $H$ , com os demais ramos completando a curva de histerese.  $M_r$  é a magnetização remanente, ou simplesmente remanência, e  $H_c$  é o campo coercivo, ou coercividade [106].

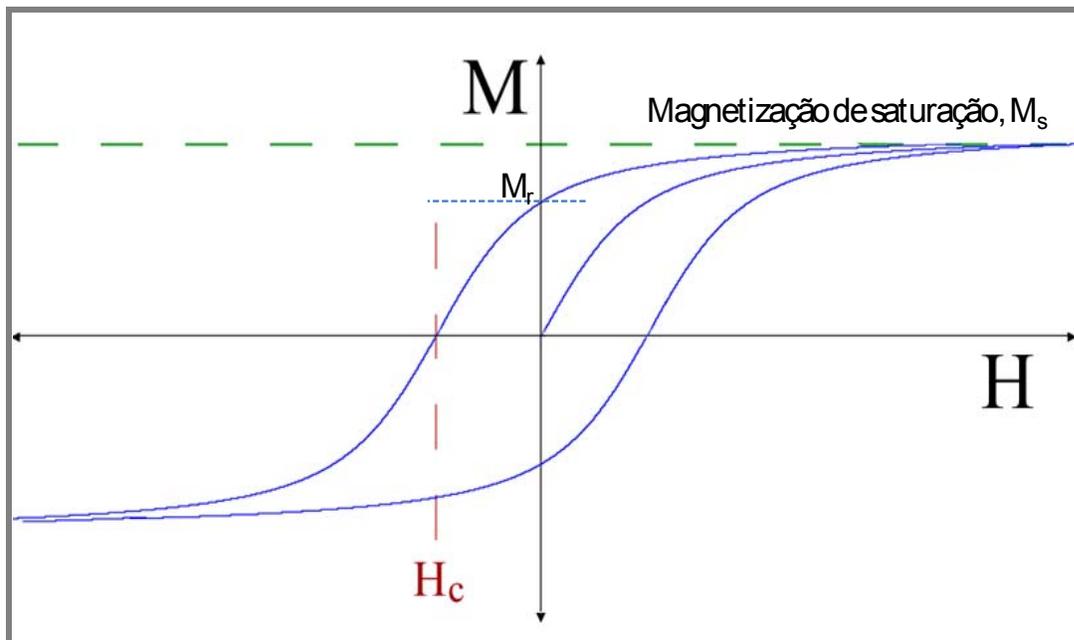


FIG. 4.17 – Esquema de uma curva de histerese de um material magnético [107]

#### 4.5.4

### Domínios magnéticos

Para materiais ferromagnéticos (materiais que apresentam magnetização intrínseca) os dipolos magnéticos individuais de grandes grupos de átomos se mantêm alinhados entre si devido a um forte acoplamento, mesmo na ausência de campo exterior. Esses grupos se denominam domínios magnéticos. Os domínios se formam para minimizar a energia magnética entre eles. A forma e o tamanho dos domínios são determinados pela condição de menor energia. A fronteira entre os domínios não é brusca, pois caso contrário haveria uma energia de interação entre as diferentes orientações muito grande. Por isso, na fronteira existe a formação de uma camada onde a orientação dos domínios magnéticos varia gradualmente, minimizando a energia de interação necessária para manter tal configuração. Essa fronteira é chamada de parede do domínio. Essas paredes de domínio se movimentam quando a amostra está sob a ação de um campo magnético externo [108].

Quando o material apresenta um tamanho bastante reduzido os domínios se fundem em um único, gerando uma partícula mono-domínio. O tamanho para o qual um material nanoestruturado passa de multidomínio para mono-domínio depende de cada material, sendo conhecido como tamanho crítico. Caso a partícula formada seja esférica, chama-se diâmetro crítico,  $D_c$ . Quando o material apresenta o diâmetro maior que o diâmetro crítico, este se apresenta como multidomínio; se o diâmetro for menor que o crítico a partícula se apresenta monodomínio [109]. A FIG. 4.18 traz a representação do comportamento magnético de partículas multi e mono-domínio dependentes do diâmetro crítico que o material apresenta.

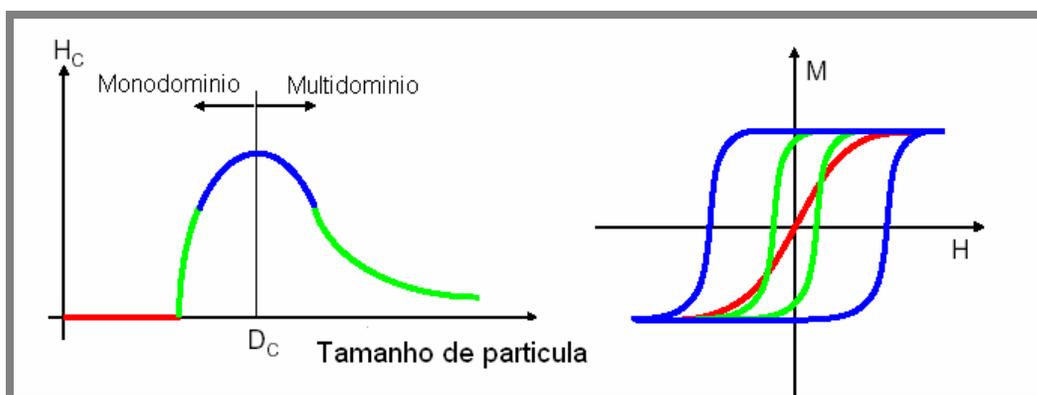


Figura 4.18. – Representação de uma partícula multidomínio ( $D > D_c$ ) e mono-domínio ( $D < D_c$ ). [110]

## 4.5.5 Anisotropia magnética

O fenômeno da anisotropia magnética no caso mais simples é essencialmente a preferência que as amostras apresentam por se magnetizarem numa determinada direção. Os materiais ferromagnéticos cristalinos não apresentam as mesmas propriedades magnéticas em todas as direções cristalinas. Existem diferentes tipos de anisotropia que afetam a quantidade de energia necessária para magnetizar o material. Um fator que pode afetar a forma da curva  $M$  vs  $H$  ( $B$  vs  $H$ ), ou a forma da curva de histerese, é a anisotropia magnética [111].

### 4.5.5.1

#### Tipos de anisotropia:

- a) **Anisotropia cristalina, (ou magnetocristalina)**, que é intrínseca do material. Este tipo de anisotropia é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. Nas estruturas cristalinas, os átomos podem se solidificar em 14 arranjos bem definidos. A estrutura típica para o ferro e o níquel é a cúbica. Na FIG. 4.19, pode-se observar o ordenamento magnético do  $\alpha$ -Fe, Ni(FCC).

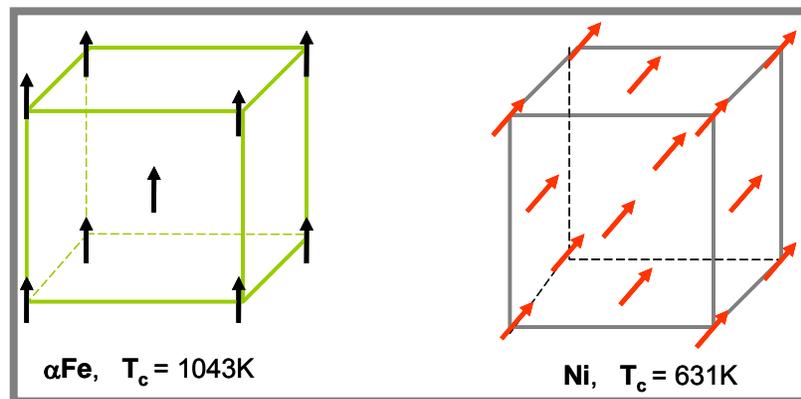


FIG. 4.19. – Ordenamento magnético no  $\alpha$ -Fe, Ni(FCC).[104, [112]

- b) **Anisotropia de forma** afeta a energia necessária para vencer a retulância geométrica da amostra ou das partículas que a compõem. O eixo de menor

- retulância, normalmente o mais longo, necessita de menos energia para magnetizar. O formato esférico, por exemplo, não possui anisotropia de forma.
- c) **Anisotropia de tensão (magneto-elástica)** é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas. Podem-se reduzir os efeitos danosos desta anisotropia mediante tratamentos térmicos, para aliviar as tensões mecânicas.
- d) **Anisotropia induzida**, por “annealing” (tratamento térmico) magnético; deformação plástica ou pela irradiação.

Apesar dos diferentes mecanismos formadores de anisotropias, seus efeitos são equivalentes sobre a energia necessária para magnetização. Pode-se expressá-las num somatório definindo uma anisotropia total. Este termo simplesmente significa que a anisotropia magnética é importante em grãos monodomínios, já que a maior ou menor dificuldade em reverter à direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade [113].

#### 4.5.6

#### Superparamagnetismo

Em partículas magnéticas muito pequenas a direção de magnetização pode flutuar por excitação térmica: as partículas têm então um comportamento superparamagnético. Esta denominação é dada pelo fato de estes sistemas apresentarem propriedades análogas aos paramagnetos, com um momento magnético efetivo gigante.

Os fenômenos de relaxação são importantes para fins práticos (ex. gravação) e são também conceitualmente importantes. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula depende da temperatura de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Neel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad 4.5.6.1$$

Onde  $E = KV$  é a energia de ativação,  $K$  é a constante de anisotropia e  $V$  é o volume; a energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser vencida para que a partícula inverta a magnetização.

Se o tempo de relaxação é curto, a magnetização não é estável, e temos o fenómeno do superparamagnetismo. É usual se tomar como o tempo  $\tau_0$  valor  $10^{-9}$  s. Para um tempo característico  $t$  de uma determinada medida física, podemos definir  $V = V_p$  como o volume para o qual  $\tau = t$ . Como  $\tau$  varia muito rapidamente com o volume, podemos separar dois regimes:

$V < V_p$                        $t \gg \tau$                       superparamagnetismo

$V > V_p$                        $t \ll \tau$                       magnetização irreversível (como amostra voluminosa)

Temperatura de bloqueamento é a temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam. Tomando  $\tau = 1000$  s,  $\tau_0 = 10^{-9}$  s, da expressão do  $\tau$  decorre que a temperatura de bloqueamento é:

$$T_B = \frac{KV}{25k}$$

Dependendo da temperatura, encontramos dois regimes:

$T < T_B \rightarrow$  equivalente ao ferromagnetismo                      4.5.6.2

$T > T_B \rightarrow$  superparamagnetismo ( $M_r = H_c = 0$ )                      4.5.6.3

Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas, estão alinhados paralelamente numa só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residual ( $M_r$ ) e o campo coercivo ( $H_c$ ) são nulos (FIG. 4.20). A susceptibilidade magnética destes materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos [19].

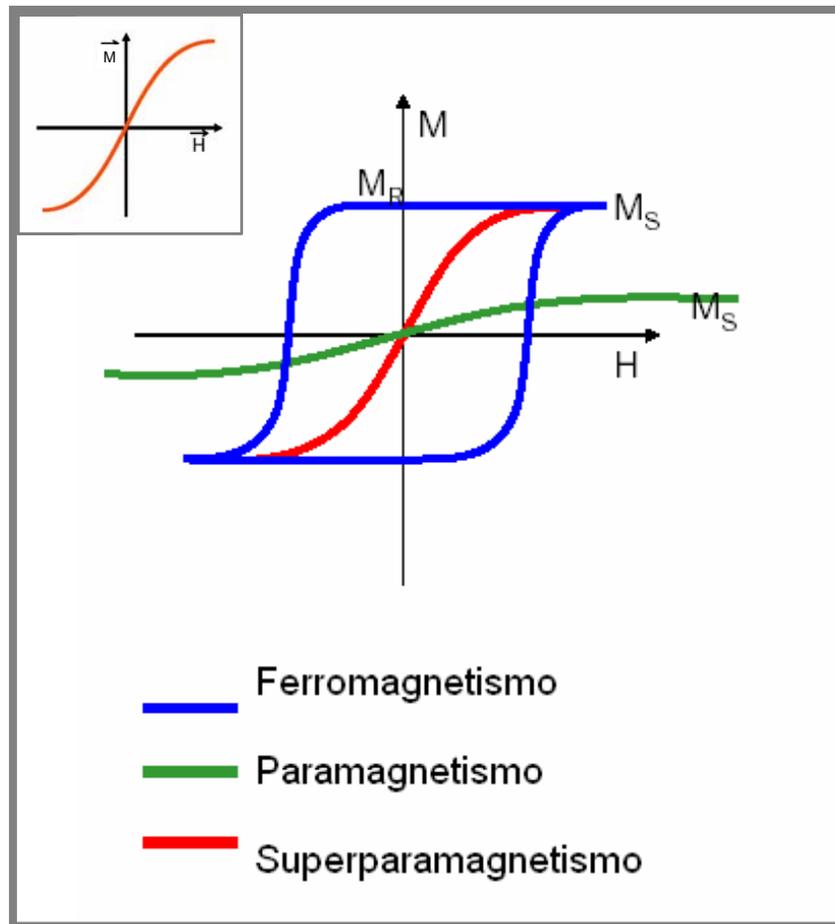


FIG. 4.20– Curvas de histerese típicas de um material ferromagnético, paramagnético e superparamagnético [110]

Como nos outros materiais magnéticos, o comportamento de magnetização das nanopartículas superparamagnéticas pode ser influenciado por fatores anisotrópicos.