



## **ESTUDIO DE ALGUNOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN Cu-Ni, UTILIZANDO EL MÉTODO DEL CITRATO-GEL**

M. de los A. Cangiano  
Director: Dra. María del C. Ruiz  
Co-Director: Manuel W. Ojeda  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN TECNOLOGÍA QUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN LUIS  
CC 290, (5700) San Luis- Argentina  
E-mail: [canguiano@fices.unsl.edu.ar](mailto:canguiano@fices.unsl.edu.ar)

### **RESUMEN**

Las aleaciones cobre-níquel son ampliamente usadas en diferentes industrias debido a sus propiedades mecánicas y químicas especiales, lo que ha llevado a la búsqueda y desarrollo de nuevas metodologías para producirlas.

En este trabajo, se investiga la síntesis de la aleación Cu-Ni al 50%, a bajas temperaturas, empleando el método del citrato-gel. Los ensayos de descomposición, calcinación y reducción de los sólidos, obtenidos en las distintas etapas de preparación de la solución sólida Cu-Ni, fueron llevados a cabo en un reactor de lecho fijo y en una navecilla. Los sólidos fueron caracterizados mediante el empleo de las técnicas de Termogravimetría (TG), Reducción Térmica Programada (RTP), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis (EDS).

Los resultados obtenidos en ambos tipos de reactores fueron similares y muestran que es posible obtener la aleación Cu-Ni empleando el método del citrato-gel, seguido de tratamientos térmicos moderados en atmósferas controladas ( $N_2$ ,  $O_2$  y  $H_2$ ) y en rangos de temperaturas adecuados.

## **STUDY OF SOME FACTORS THAT INFLUENCE ON THE SYNTHESIS OF THE Cu-Ni ALLOY, USING THE CITRATE GEL METHOD**

### **ABSTRACT**

The Cu-Ni alloys are widely used in many industries since their mechanical and special properties, which have led to the research and development of new methodologies to produce them.

In this work, the synthesis by the citrate method of a 50% Cu-Ni alloy, at low temperature, has been studied. The solid decomposition, calcination and reduction experiments, at different synthesis stages of the solid solution, were carried out in a fixed-bed reactor and in a crucible. The characterization were done using several techniques, such as Thermogravimetry (TG), Temperature-Programmed Reduction (TPR), X-Ray Diffraction (DRX), Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Microanalysis (EDS).



The obtained results were similar for both reactor and they indicated that it is possible to obtain Cu-Ni alloys using the citrate gel method, followed by moderate thermal treatments, in controlled atmospheres ( $N_2$ ,  $O_2$  and  $H_2$ ) and in appropriate temperature ranges.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de Cu-Ni son ampliamente utilizadas en diferentes industrias debido a sus propiedades mecánicas y químicas especiales. Estas aleaciones se caracterizan por presentar una alta resistencia a la corrosión en diferentes medios (ácidos, alcalinos, oxidantes y reductores), excelente conductividad eléctrica y térmica, y ser de fácil manufactura. Por ello, está muy difundida su aplicación en la construcción de barcos, de estructuras y de tuberías en contacto con agua de mar, como así también en equipos para procesos químicos, intercambiadores de calor, bombas, válvulas, etc. [1-3].

Los métodos de síntesis de aleaciones, según el criterio de distintos autores, pueden clasificarse en métodos físicos y químicos [4]; técnicas “top down” y “bottom up” [5]; o bien, en rutas de procesamiento en fase vapor, en fase líquida y en fase sólida [6]. En el caso particular de la aleación Cu-Ni, las técnicas de síntesis más utilizadas en los diversos estudios que se encuentran en la literatura, incluyen: (a) métodos electroquímicos, (b) técnicas de reducción en fase líquida, (c) técnicas de obtención de la mezcla de óxidos y reducción, y (d) métodos físicos [7]. González y col. [8] estudiaron el proceso de formación de la aleación Monel mediante la reducción conjunta de mezclas mecánicas de los óxidos de Cu y Ni y observaron que la mezcla de los óxidos favorece la reducción de los mismos, y que un aumento en el tiempo de molienda facilita notablemente la formación de la aleación, cuando ambos óxidos son reducidos simultáneamente.

En este trabajo se muestran los resultados de los ensayos de síntesis y caracterización de los sólidos obtenidos en las distintas etapas de la preparación de la aleación Cu-Ni en dos tipos de reactores, una navecilla y un reactor tubular de lecho fijo.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de la aleación

La aleación Cu-Ni fue sintetizada usando el método del citrato-gel y su obtención se llevó a cabo de la siguiente manera :

#### *Etapas 1: Preparación del precursor*

Una solución de ácido cítrico, con una concentración adecuada, fue añadida a una solución acuosa conteniendo los iones metálicos. Esta última solución fue preparada a partir de los correspondientes nitratos ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ ), en una relación de Cu y Ni del 50% p/p. Todos los reactivos empleados fueron de calidad p.a.. La solución resultante fue calentada hasta  $50^\circ C$  y mantenida a esa temperatura durante 10 min, posteriormente fue llevada a ebullición durante 30 min. El solvente fue eliminado a  $75^\circ C$  en condiciones de vacío usando un rotavapor, durante el tiempo necesario para lograr un gel viscoso. La deshidratación de la muestra fue completada en estufa de vacío, con un calentamiento gradual hasta alcanzar  $100^\circ C$  y fue mantenida a esa temperatura durante 900 min.



Las etapas de descomposición, calcinación y reducción fueron llevadas a cabo en dos tipos de reactores, navecilla (reactor 1) y reactor tubular de lecho fijo (reactor 2).

#### *Etapa 2: Descomposición*

La descomposición del precursor fue realizada en condiciones no isotérmicas con un programa de calentamiento de 1 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta 280°C, en una corriente de N<sub>2</sub> y con un caudal de 100 ml/min; luego esa temperatura fue mantenida durante 120 min.

#### *Etapa 3: Calcinación*

La calcinación también se llevó a cabo en condiciones no isotérmicas con la misma velocidad de calentamiento que en la etapa anterior, hasta alcanzar 500°C en corriente de O<sub>2</sub> (10%)/N<sub>2</sub>. El sistema fue mantenido a esa temperatura durante 120 min.

#### *Etapa 4: Reducción*

La reducción fue realizada en condiciones no isotérmicas con un programa de calentamiento de 5 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta 300°C, con una mezcla al 5% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y con un caudal de 100 ml/min; luego esa temperatura fue mantenida durante 30 minutos.

## 2.2 Técnicas de caracterización

La descomposición de los precursores fue estudiada mediante TG en un equipo Shimadzu TGA 51, con un flujo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min. El rango de temperatura investigado varió desde la temperatura ambiente hasta 650°C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet Protegé 460, en la región 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Los experimentos de RTP se llevaron a cabo en un equipo convencional, siguiendo la técnica descrita por Barroso y col. [9]. Los mismos se realizaron con una mezcla al 5% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con un caudal de 100 ml/min, calentando desde 25°C hasta 500°C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min; y manteniendo a esa temperatura durante 60 min. Los difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos, fueron realizados en un difractor Rigaku D-Max IIIC, operando a 30 kV, 20 mA, empleando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$ ), a una velocidad de 3°/min entre  $2\theta = 10^\circ$  y  $70^\circ$ . La caracterización mediante SEM y EDS se realizó en un microscopio LEO 1450 VP provisto de un espectrómetro EDAX Génesis 2000.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Ensayos preliminares de caracterización

Los estudios preliminares de caracterización de los sólidos obtenidos, en cada una de las etapas desarrolladas para lograr la aleación, mostraron lo siguiente:

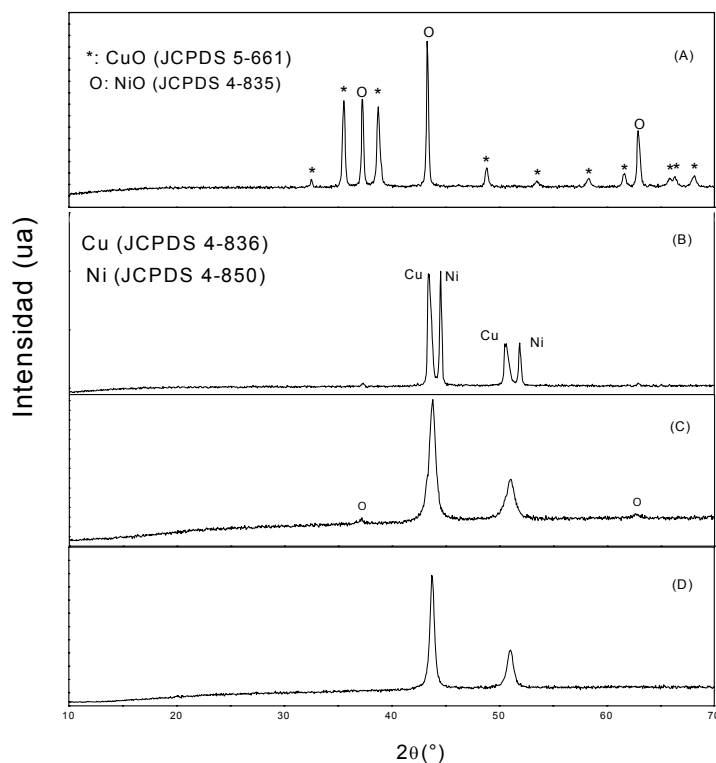
La curva termogravimétrica del precursor, mostró tres zonas de pérdida de masa, lo que indica que la descomposición del sólido ocurre en tres etapas, la primera se puede atribuir a la pérdida de agua, la segunda a la descomposición de los iones nitratos y la última a la del grupo carboxilo.

Los espectros de IR del precursor mostraron tres picos próximos a 1380, 1610 y 1715 cm<sup>-1</sup> correspondientes al ión nitrato y a los grupos (COO-) y (C=O), respectivamente; además presentaron una banda ancha en la región de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup>, que indica la presencia de agua. Luego de la etapa de calcinación, estas bandas desaparecen totalmente. Resultados similares fueron obtenidos por Di Cosimo y Apesteguía [10].

### 3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 1 muestra los difractogramas de los sólidos obtenidos en los reactores 1 y 2 al finalizar la etapa de reducción. La comparación de los difractogramas mostrados en la Figura 1 permite inferir que, luego de la etapa de reducción en ambos reactores, se obtiene la solución sólida Cu-Ni, como lo indica la presencia de los picos a  $2\theta = 43,8^\circ$  y  $2\theta = 51,1^\circ$  en las muestras (C) y (D). Estos resultados concuerdan con los encontrados en los ensayos preliminares de caracterización mediante el empleo de la técnica RTP [11] y en el estudio de la estabilidad termodinámica de la aleación Cu-Ni [12].

Se observa en la muestra (C) una pequeña cantidad de NiO sin reducir. Esto podría ser atribuido a canalizaciones en el lecho. La corroboración de este hecho requiere de nuevos ensayos experimentales para dilucidar las razones de la diferencia observada en ambos reactores.



**Figura 1.** Diagramas de DRX: (A) Mezcla mecánica de óxidos de Cu y Ni; (B) Cu y Ni en estado metálico; (C) Sólido obtenido en el reactor 2; (D) Sólido obtenido en el reactor 1.

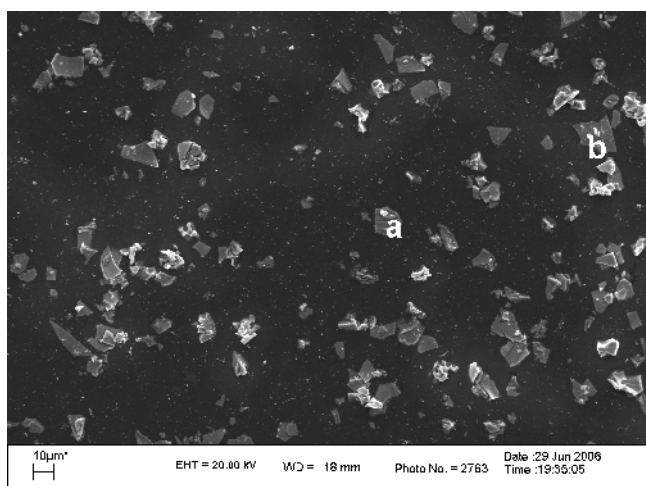
### 3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis (EDS)

Las Figuras 2 y 3 muestran micrografías de las soluciones sólidas obtenidas en ambos reactores. Se observan partículas planas de forma irregular, con una distribución de tamaño heterogénea, destacándose dos rangos de tamaños bien definidos, uno de partículas pequeñas del orden de las centenas de nanómetros y otro de partículas

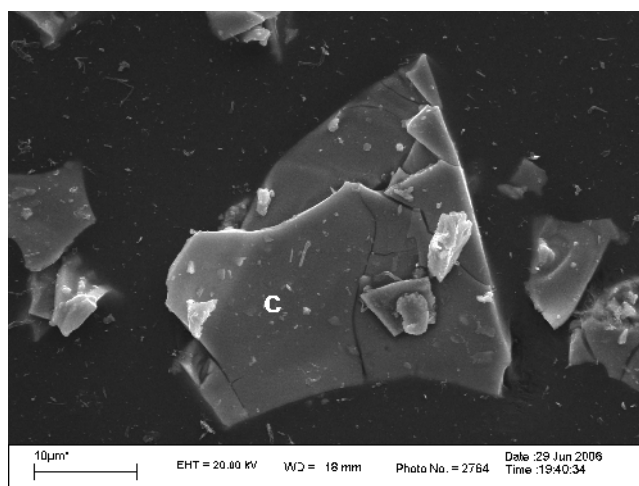
mayores de hasta 50 micrones. Los resultados de EDS se muestran en la Tabla 1, lo que indica que la aleación obtenida tiene una relación atómica de Cu/Ni próxima a 1.

**TABLA I.** Resultados del análisis mediante EDS de las aleaciones obtenidas.

Reactor	Partícula	% At. Ni	% At. Cu
1	a	52,0	48,0
	b	56,6	43,4
	c	52,1	47,9
2	a	51,7	48,3
	b	51,5	48,5
	c	53,0	47,0

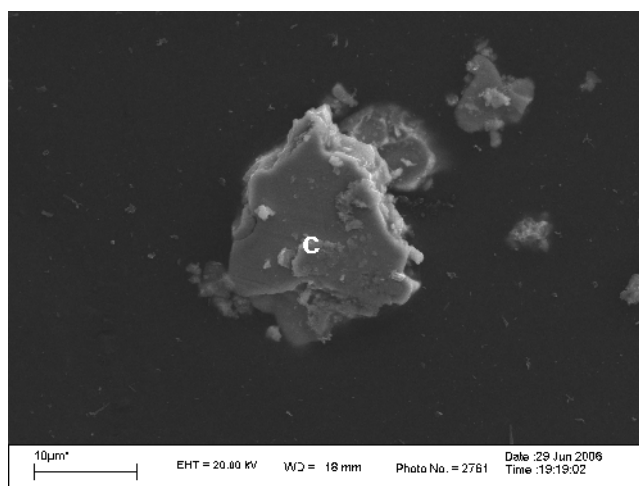
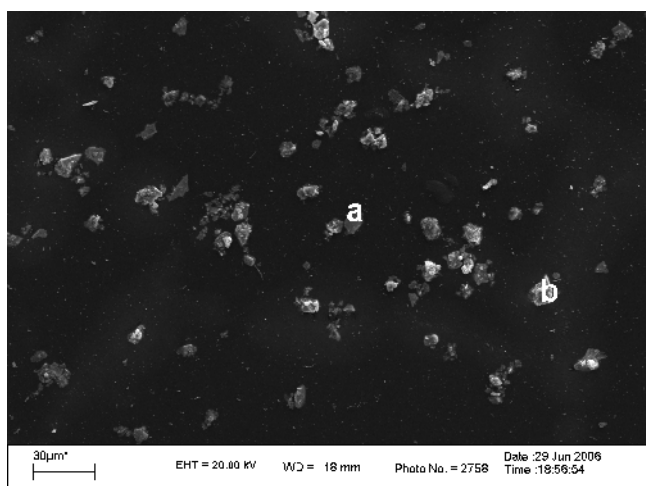


(A)



(B)

**Figura 2.** Micrografías SEM de la aleación obtenida en el reactor 1. (A) Vista general; (B) Una partícula característica



(A)

(B)

**Figura 3.** Micrografías SEM de la aleación obtenida en el reactor 2. (A) Vista general; (B) Una partícula característica

#### 4. CONCLUSIONES

1. El método del citrato-gel, seguido de tratamientos térmicos moderados en atmósferas controladas ( $N_2$ ,  $O_2$  e  $H_2$ ), y en rangos de temperaturas adecuados, ha permitido obtener la aleación de Cu-Ni en ambos tipos de reactores.
2. El análisis mediante SEM-EDS ha mostrado que se han obtenido partículas de formas irregulares, de diferentes tamaños y con una composición uniforme.
3. El estudio de la influencia de condiciones de trabajo, en las distintas etapas de síntesis de la aleación, debe continuarse, de modo de lograr disminuir el tamaño de partícula y obtener una distribución de tamaños homogénea.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNSL, al CONICET y al FONCyT por el soporte financiero brindado.

#### 6. REFERENCIAS

1. S. K. Ghosh, A. K. Grover, G. K. Dey and M. K. Totlani: Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis; *Surf. Coating Technol.*, 2000, Vol **126**, 48-63.
2. A. M. Shams El Din, M. E. El Dahshan and A. M. Taj El Din: Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl solutions; *Desalination*, 2000, Vol **130**, 89-97.
3. P. K. Jena, E. A. Brocchi and M. S. Motta: Preparation of Cu-Ni alloys through a new chemical route; *Metall. Mater. Trans. B*, 2004, Vol **35B**, 1107-1112.
4. K. E. Gonsalves, He Li, R. Perez, P. Santiago and M. Jose-Yacamán: Synthesis of nanostructured metals and metal alloys from organometallics; *Coord. Chem. Rev.*, 2000, Vol **206-207**, 607-630.
5. L. A. Alonso Ibáñez (editor): "Nanotecnologías y materiales"; 2002, Editorial Ciclo, Argentina.
6. S. C. Tjong and H. Chen: Nanocrystalline materials and coatings; *Mat. Sci. Eng.*, 2004, Vol **R45**, 1-88.
7. A. C. Carreras, J. A. Riveros y M. del C. Ruiz: Antecedentes sobre la síntesis y caracterización de aleaciones nanoestructuradas de Ni-Cu; *anales SAM/CONAMET 2005*.
8. J. González, M. Motta, M. Cangiano y E. Brocchi: Estudio de la formación de la aleación Monel mediante reducción de la mezcla de óxidos. Efecto de las diferentes variables; *anales SAM/CONAMET, 2005*.
9. M. N. Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arrúa, M. C. Abello: Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts; *Applied Catalysis A*: **G 304**, 2006, 116-123.
10. J. I. Di Cosimo and C. R. Apesteguía: Preparation of ternary Cu/Co/Al catalysts by the amorphous citrate process; *J.Cat.* 1989, **116**, pp 71-81.
11. M. Cangiano, M. W. Ojeda y M. del C. Ruiz: Estudios preliminares para la obtención de la aleación Cu-Ni usando una vía química; *anales XXVI Congreso Argentino de Química, 2006*.
12. L. Yamín, M. Cangiano, M. Santillán y J. González: Estudio de la estabilidad termodinámica de la aleación Cobre-Niquel 1:1 (Monel); *anales XXVI Congreso Argentino de Química, 2006*.