

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DE LA ALEACIÓN Cu-Co₇-Ni₅ PREPARADA POR MOLIENDA MECÁNICA, COMPACTACIÓN EN FRÍO Y SINTERIZACIÓN

M. López ⁽¹⁾, V. Núñez ⁽¹⁾, M.E. Gómez ⁽²⁾, J. Jiménez ⁽³⁾ y D. Reyes ⁽⁴⁾

(1) Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, CHILE.

(2) Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, COLOMBIA.

(3) Departamento Metalurgia Física, CENIM-CSIC, ESPAÑA.

(4) Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), COLOMBIA.

E-mail: marlope@udec.cl, vanenunez@udec.cl

RESUMEN

Se estudia la formación de la aleación metaestable Cu-Co₇-Ni₅ mediante el aleado mecánico de los polvos elementales durante distintos tiempos de molienda (de 30 a 60 h). Los análisis mediante DRX muestran que con el tiempo de molienda se estimula la transformación del Co-hc a Co-fcc y la incorporación de este elemento en la red del Cu. Se ve también que luego de largos períodos el Ni aún no entra completamente en solución sólida, lo que se verificó mediante EPMA y MET. La consolidación de piezas a partir de los polvos aleados se realiza mediante compactación en frío y sinterización a 923 K durante 1 h. Los análisis mediante EPMA muestran que la sinterización estimula la segregación micrométrica del Co y la homogeneización del Ni en la matriz. Los análisis por MET-EDS de la muestra consolidada a partir del polvo molido por 60 h muestran una composición a escala nanométrica bastante similar a la composición general de la aleación Cu-Co₇-Ni₅. Las propiedades magnéticas medidas a 300 K muestran que el polvo presenta características ferromagnéticas y superparamagnéticas. Las aleaciones consolidadas presentan campos coercitivos cercanos a los 130 Oe y baja magnetización remanente específica, comportándose como materiales magnéticamente suaves.

Tópico 5: Materiales Compuestos.

Palabras clave: aleado mecánico, materiales granulares, caracterización, propiedades magnéticas.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevos usos para el cobre como aleaciones nanocompuestas para aplicaciones funcionales y estructurales en dispositivos electrónicos, es que se vienen desarrollando algunas aleaciones nanoestructuradas de Cu-Co y Cu-Co-Ni [1,2]). Las aleaciones Cu₉₅Co₅ y Co₉₀Co₅-Ni₅ presentan gran interés para la industria electrónica, dado que éstas manifiestan una gran variación de la resistencia a la magnetización al ser sometidas a un campo magnético para múltiples aplicaciones, como en núcleos de contactores electromagnéticos. Entre los elementos cobalto y cobre existe insolubilidad total a temperaturas inferiores a los 600K, solubilidad de Co en Cu que se ha logrado extender mediante aleado mecánico en un molino de alta energía, con la formación de fases de no equilibrio denominadas metaestables [3]).

Con un tratamiento térmico adecuado como recocido en atmósfera inerte, es posible obtener aleaciones granulares nanométricas que están constituidas por agregados magnéticos de tamaño nanométricos embebidos en una matriz metálica conductora no magnética. La morfología, el tamaño y distribución de las nanopartículas pueden ser controladas para provocar e inducir el comportamiento magnético deseado. [4]). El reforzamiento de estas aleaciones Cu-Co con otros elementos solubles en cobre ha sido escasamente estudiado. Se pretende estudiar como afecta el níquel de solubilidad total en el cobre con la precipitación de las partículas magnéticas de cobalto y como varían las propiedades magnéticas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se mezclaron los polvos elementales de Cu, Co y Ni (de pureza superior al 99,5 % y tamaños de partícula del Cu < 146, Co < 81 and Ni < 38 μm) con proporciones del 7 %pp de Co y 5 %pp de Ni. Las mezclas de polvo se molieron en un molino planetario Retsch® operado a 155 rpm durante 30, 45 y 60 h. Se utilizaron contenedores (500 cm³) y bolas ($\Phi=20\text{mm}$) de acero inoxidable con una razón de carga 10:1. Los contenedores se cargaron bajo atmósfera de argón y se adicionó 2-3 %vol. de etilenglicol como agente de control de proceso. Entre 4 y 5 g del polvo molido durante distintos periodos fueron compactados en frío con una carga de 576 MPa y se sinterizaron a 973 K durante 1 h bajo atmósfera de argón. La evolución de las fases durante la molienda se analiza mediante difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker AXS D8 usando radiación de Co K α , una corriente de 30 mA y un voltaje de 40 kV, $2\theta = 30$ a 114° con pasos de 0.03° y exposiciones de 5 s/paso. La verificación de la composición química general y el contenido de impurezas provenientes del desgaste de los medios de molienda se realizó mediante espectrometría de absorción atómica. La microestructura y homogeneidad composicional de la aleación en estado de polvo y consolidada se llevó a cabo a escala micrométrica mediante microsonda electrónica (EPMA) y a escala nanométrica mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET). Para los análisis por EPMA se utilizó un equipo JEOL JXA-8600M con un voltaje de aceleración de 20 kV, y el examen mediante MET se realizó en un equipo FEI Tecnai G2 F20 S-Twin equipado con dispositivo de microanálisis, con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las partículas de polvo se montaron en una resina fenólica conductora y se prepararon metalográficamente para su observación por EPMA. Para las muestras de MET se mezcló el polvo con una resina epoxi, discos de 3 mm se desbastaron mediante lijas y luego por Ion Milling hasta conseguir zonas de transparencia electrónica. Las propiedades magnéticas de la aleación se midieron en estado de polvo (entre 0–10 kOe) y consolidada entre (0–20 kOe) en un sistema de medición de propiedades físicas PPMS de la compañía Quantum Design® en el modo magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química general de la aleación se midió con el fin de corroborar la concentración en peso de los elementos de aleación (Co y Ni), y para controlar la incorporación de impurezas provenientes del desgaste de los medios de molienda de acero inoxidable (Fe y Cr). Estos resultados se resumen en la Tabla 1, donde se ve que la incorporación de impurezas tiene un valor inferior al 1 %pp.

Tabla 1. Sumario de la composición química general de la aleación

Tiempo $t_{molienda}$ (h)	Composición química (%pp)			
	Co K	Ni K	Fe K	Cr K
30	7,03	4,98	0,070	0,014
45	7,08	5,02	0,078	0,012
60	7,07	5,04	0,075	

Los patrones de DRX de los polvos molidos durante 30, 45 y 60 h se muestran en la Figura 1 (a), en la que se observa un ensanchamiento del pico del Cu con el tiempo de molienda. La molienda mecánica estimula la transformación del Co-hc a Co-fcc permitiendo la incorporación de este elemento en la red cristalina del Cu. Luego de 30 y 45 h aun se distingue la presencia del pico del Ni, cuya intensidad ha disminuido a las 60 h de molienda. Un acercamiento del espectro de DRX del polvo molido durante 60 h se muestra en la Figura 1 (b), en el cual se ve con mayor claridad que el Ni no se ha disuelto completamente en la matriz del Cu, y aun se detecta la presencia de Co-hc.

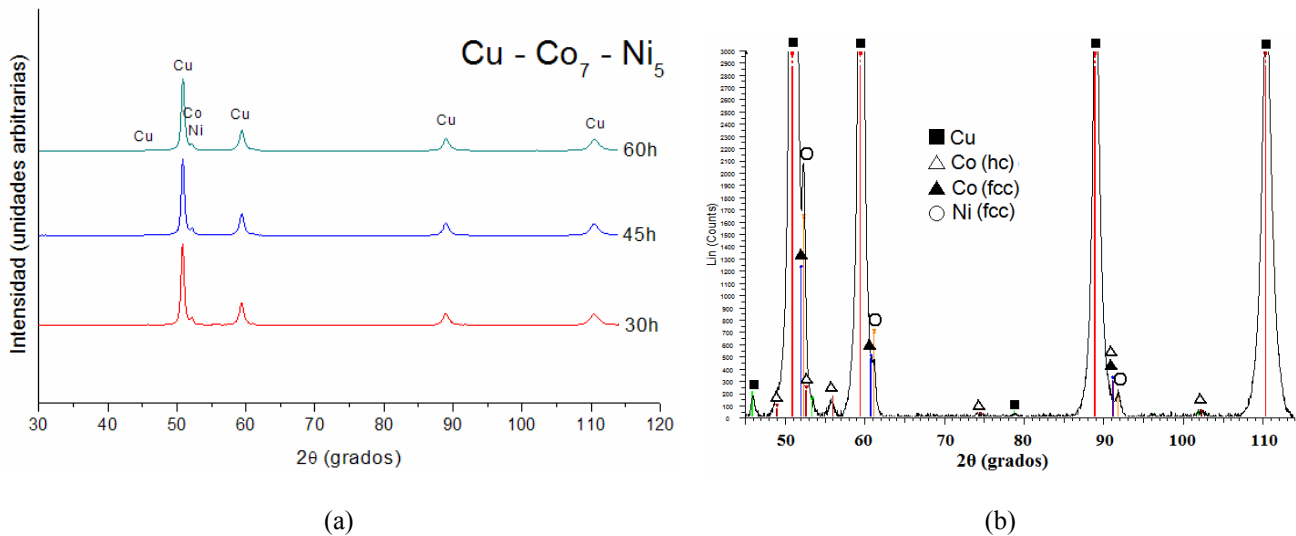
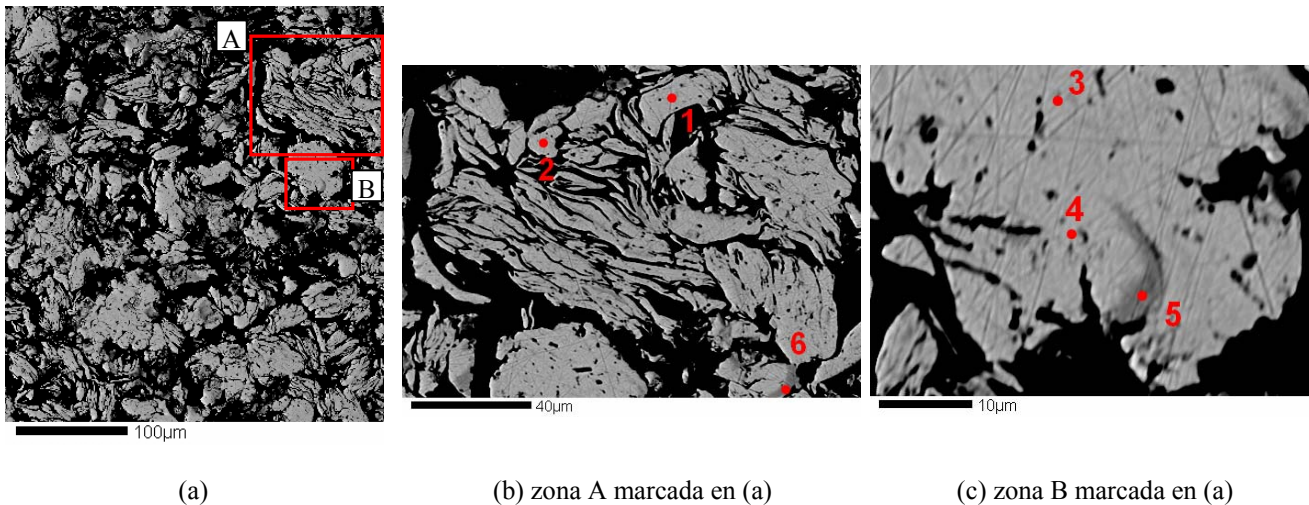


Figura 1. Patrones de DRX de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ aleada mecánicamente a) durante 30, 45 y 60 h, y b) acercamiento del patrón de DRX del polvo molido por 60 h.

Los estudios mediante EPMA de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ (45 h) en estado de polvo se muestran en la Figura 2. La diversidad composicional del polvo queda revelada por las diferencias de contraste en la imagen de electrones retrodispersados (BEI) mostrada en la Figura 2 (a). Las Figura 2 (b) y (c) corresponden a BEI de los recuadros A y B respectivamente, cuyos números indican las zonas de análisis por EDS. La concentración en peso de los elementos en las zonas señaladas se exponen en la Tabla 2, donde puede notarse que luego de 45 horas de molienda aun existen partículas de alta concentración de níquel, cuya composición difiere de la composición general de la aleación que se quiere obtener, y que la cantidad de Co detectada en todas las mediciones es inferior al 7 %pp. Los EDS 5 y 6 se tomaron en zonas oscuras en las imágenes BEI, y ambos exhibieron una alta concentración de Ni. Esto confirma que el níquel se encuentra segregado en la aleación Cu-Co₇-Ni₅ luego de 45 horas de molienda.



(a) (b) zona A marcada en (a) (c) zona B marcada en (a)
Figura 2. Imágenes de electrones retrodispersados de las partículas de Cu-Co₇-Ni₅ molidas 45 h

Tabla 2. Sumario de la composición química (EDS) de las partículas molidas 45 h

EDS	Composición química (%pp)		
	Co K	Ni K	Cu K
1	3,8	3,3	92,9
2	0,7		99,3
3	2,04	1,64	96,32
4	2,3	1,7	96,0
5	0,72	76,03	23,24
6	0,68	93,73	5,59

La Figura 3 muestra algunas zonas de la mezcla de polvo molida durante 45 h y observada mediante METAR. Los círculos en las imágenes indican la posición y número de los análisis cuantitativos obtenidos mediante EDS, cuyos valores se exponen en la Tabla 3. Se ve que la zona 1 es rica en Ni con una baja concentración de Co e incluso la ausencia de este elemento. La zona 2 es rica en Cu con presencia de Co y de Ni en su sector superior (EDS 16 y 17). Sin embargo, el sector contiguo (EDS 18 y 19) no presenta níquel y es básicamente una aleación Cu-Co en proporciones de 50-50. La zona 3 es rica en Co con una concentración de este elemento superior al 90 % pp y ausencia de níquel. En síntesis, se puede señalar que mediante aleado mecánico se logra la incorporación del Co y/o Ni en la red del cobre. No obstante, luego de 45 h de molienda la aleación Cu-Co-Ni es heterogénea, presentando sectores ricos en Ni, como se había detectado en los análisis del espectro de DRX. Se distinguen también zonas ricas en Co (zona 3) y aleaciones Cu-Co (zona 2 inferior), pudiendo presentarse grandes fluctuaciones composicionales a nivel nanométrico (zona 2).

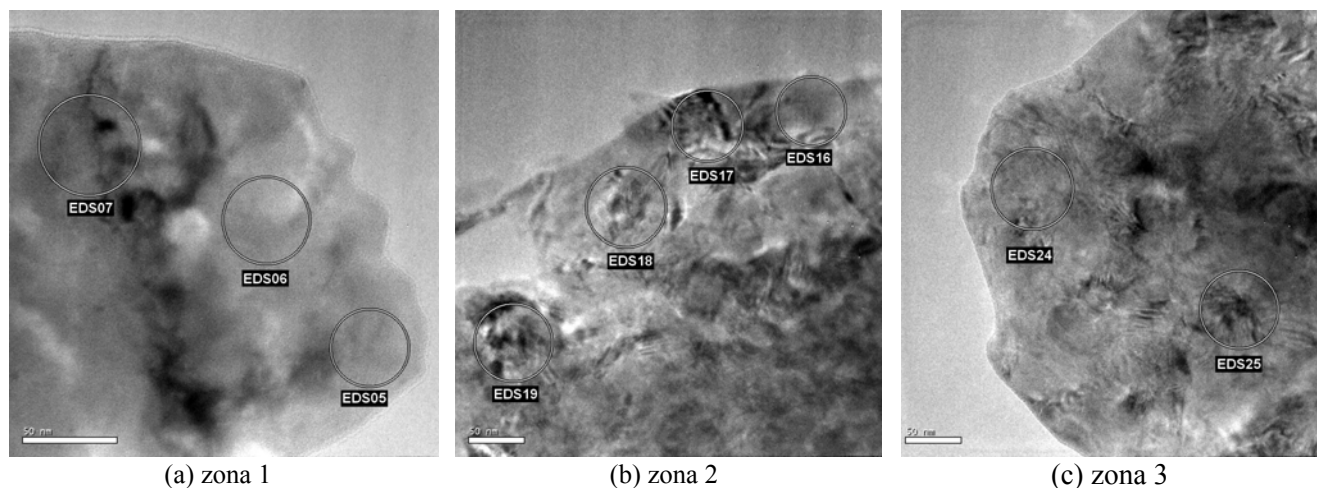


Figura 3. Imágenes de campo claro de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ molida por 45 h en polvo

Tabla 3. Sumario de la composición química (METAR-EDS) de la aleación en polvo molida por 45 h

Zona	EDS	Composición química (%pp)			
		Fe K	Co K	Ni K	Cu K
1	EDS05	0,85	0,17	81,71	17,27
	EDS06		No detectado	91,11	8,89
	EDS07		0,54	91,28	8,18
2	EDS16	0,74	8,72	1,62	88,92
	EDS17	0,28	3,01	9,32	87,39
	EDS18	0,25	59,68	No detectado	40,07
	EDS19	0,15	49,87	No detectado	49,98
3	EDS24		91,57	No detectado	8,43
	EDS25	0,51	95,14	No detectado	4,35

El examen del cuerpo compactado y sinterizado a partir del polvo molido 45 h, se muestra en la Figura 4. En la imagen de electrones retrodispersados (BEI) de la Figura 4 (a) se distinguen 2 fases, una predominante de

tonalidad clara, cuyo color indicaría que contiene una mayor proporción de elementos más pesados, pues posee un mayor número atómico promedio. De modo opuesto, la fase gris contendría una mayor proporción de elementos más livianos. De este análisis se puede extraer que la matriz clara es rica en cobre y la segregación

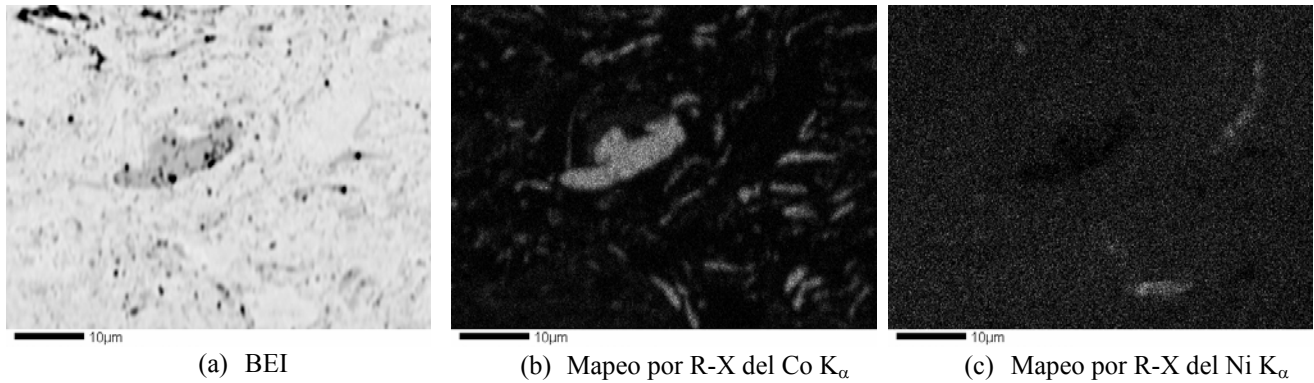
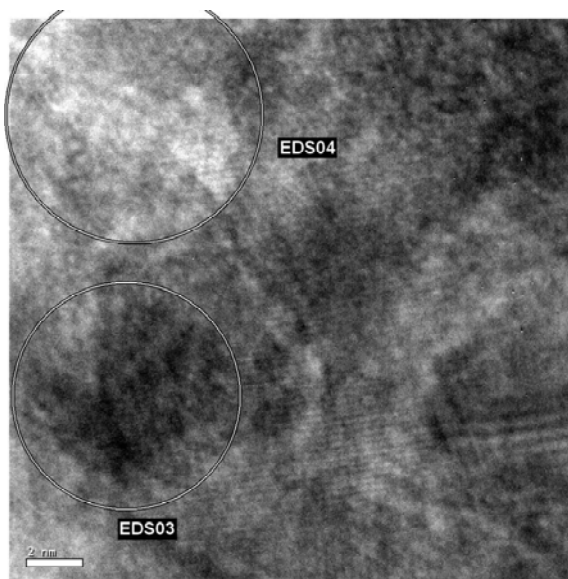


Figura 4. Análisis por EPMA del compacto de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ (45 h) sinterizado a 923 K por 1 h

más oscura sería rica en cobalto y/o níquel. Para comprobar estas hipótesis y conocer la verdadera distribución espacial de los elementos en la muestra, se realiza un mapeo composicional por rayos X del Co y del Ni K_{α} mostrados en las Figura 4 (b) y (c) respectivamente. De la Figura 4 (b) se corrobora que efectivamente la fase gris (oscura) en la Figura 4 (a) corresponde a una fase rica en cobalto. No obstante, se distingue también la presencia de este elemento en toda la matriz. La Figura 4 (c) demuestra que, aunque la distribución del níquel era heterogénea en el estado de polvo, durante la consolidación este elemento difunde, distribuyéndose uniformemente en toda la matriz rica en cobre. Una disminución del contenido de Ni se aprecia sólo en las zonas de alta concentración de cobalto. Se distinguen también, ciertas zonas de aumento en la concentración de níquel. La aleación Cu-Co₇-Ni₅ (60 h) fue consolidada mediante la compactación a 576 MPa y la sinterización a 923 K durante 1 h. Su estructura a escala nanométrica se analizó mediante METAR y los análisis EDS permitieron evaluar la distribución de los elementos de aleación (Cu, Co y Ni) y las impurezas (Fe). En la imagen de campo claro mostrada en la Figura 5 se marcan las zonas de análisis EDS 03 y 04, cuyos valores se muestran en la tabla contigua. Se observa que la composición a escala nanométrica es bastante similar a la composición general de la aleación que se quería obtener, con la presencia adicional de impurezas de Fe. Se muestra también el espectro del EDS 04 marcado en la imagen.



EDS	Composición química (%pp)			
	Fe K	Co K	Ni K	Cu K
EDS03	1,31	7,09	5,63	85,97
EDS04	0,78	6,65	4,74	87,83

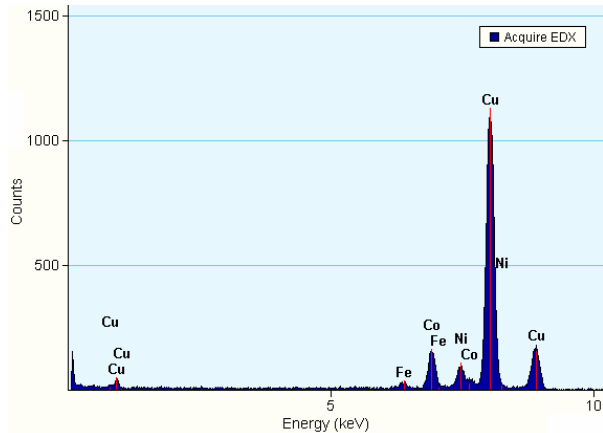


Figura 5. Imagen de campo claro (METAR) y análisis EDS de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ (60 h) consolidada

Las curvas de histéresis de la aleación Cu-Co₇-Ni₅ molida durante 30, 45 y 60 h se presentan en la Figura 6. Las Figura 6 (a) y (b) muestran las curvas medidas en estado de polvo y en estado consolidado, respectivamente. A campos de 10 kOe las aleaciones en polvo no están completamente saturadas, lo que indica una contribución superparamagnética en las mezclas de polvo. Entre las 30 y 45 h de molienda los valores de M_s y M_r tienden a disminuir debido a la formación de soluciones sólidas heterogéneas entre los componentes Cu, Co y Ni y el campo coercitivo presenta un leve aumento. A las 60 h la magnetización específica vuelve a aumentar. Las aleaciones en polvo presentan histéresis, requiriéndose campos mayores que 210 Oe para lograr la desmagnetización. Esto se atribuye a la heterogeneidad de la distribución del Ni y el Co en la aleación. Soluciones sólidas Cu-Ni con concentraciones de Ni superiores a 65 %pp de Ni son ferromagnéticas, bajo este valor la solución sólida Cu-Ni es paramagnética [1]. En soluciones sólidas Cu-Co, cuando la concentración de Co es inferior al 30 %pp se pierde el carácter ferromagnético y la aleación se comporta como superparamagnética [6]. Sin embargo, si la solución sólida no es perfecta y presenta variaciones locales de concentración, van a haber regiones comportándose de forma ferromagnética [6]. Las muestras consolidadas presentan un aumento de M_s y M_r con respecto al estado de polvo, y una disminución del campo coercitivo H_c. Estos cambios se atribuyen al efecto conjunto de la precipitación y crecimiento de las partículas de Co a partir de las soluciones sólidas y a la homogeneización del Ni en la aleación. Los valores de campo coercitivo H_c, magnetización remanente específica M_r y saturación magnética específica M_s de las aleaciones en polvo y consolidadas se resumen en la Tabla 4, donde se observa que las aleaciones consolidadas se comportan como materiales magnéticamente suaves al presentar campo coercitivo y una baja memoria magnética.

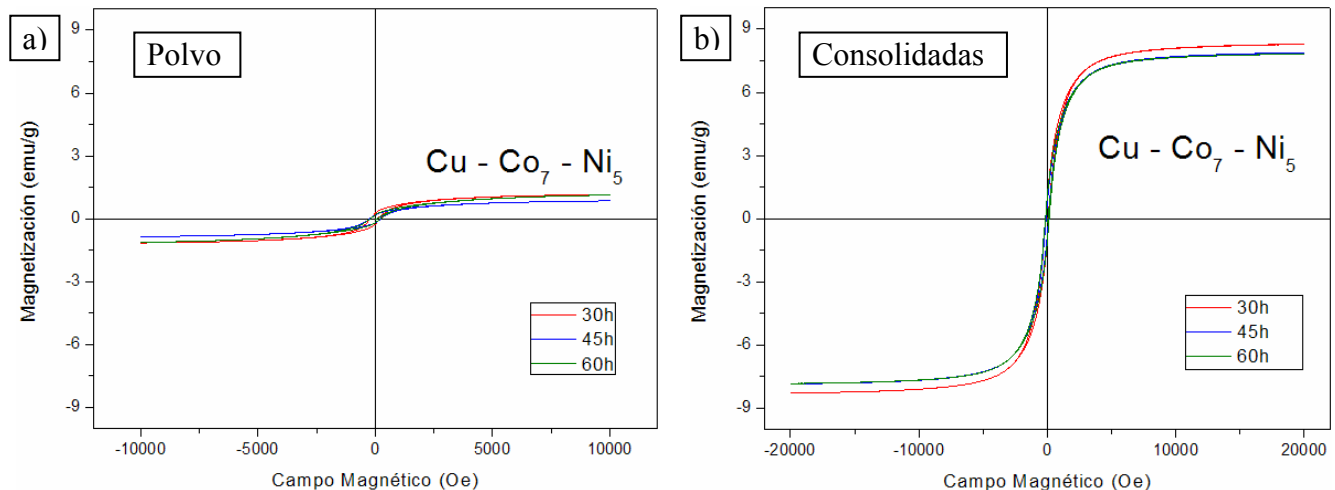


Figura 6. Curvas de histéresis medidas a 300 K en estado de a) polvo y b) consolidadas

Tabla 4. Sumario de las propiedades magnéticas medidas a 300 K

Cu-Co ₇ Ni ₅	Tiempo de molienda (h)	Coercitividad H _c (Oe)	Remanencia M _r (emu/g)	Saturación M _s (emu/g)
Polvo	30 h	214	0,27	1,04
	45 h	248	0,19	0,74
	60 h	212	0,19	0,94
Consolidada	30 h	129	1,1	8,3
	45 h	106	0,8	7,8
	60 h	152	1,1	7,8

4. CONCLUSIONES

Mediante la molienda mecánica se logra extender la solubilidad sólida del Co en el Cu. Al cabo de 60 h de molienda a 155 rpm en un molino planetario, la incorporación del Ni en la red del Cu es parcial, aunque a mayor tiempo de molienda se tiende a conseguir aleaciones menos heterogéneas. La consolidación de este polvo aleado (compactación en frío y sinterización a 923 K por 1 h) fomenta la difusión del Ni y la segregación del Co, permitiendo formar aleaciones granulares Cu-Co-Ni magnéticamente suaves.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICYT el soporte financiero al proyecto 1100875, y la cooperación del Proyecto CONICYT-Chile-CSIC-CENIM-España.

REFERENCIAS

- [1] Aizawa T, Zhou Ch. “Nanogranular process into magneto-resistant Co-Cu alloy on the route of bulk mechanical alloying” *Materials Science and Engineering A* 285 (2000) 1-7
- [2] J.Kihara, T. Aizawa, O. Kobayashi “Repeated bulk mechanical alloying of Cu/Ag/Co systems” *Materials Transactions JIM* 37 (1997) 1497-1504
- [3] Zhou C., Aizawa T., Tokumitsu K., Tatsuzawa K., Kihara J., *Mater. Sci. For.* 271 (1998) 913-918
- [4] Lardé R., Le Breton J.M. “Influence of the milling conditions on the magnetoresistive properties of a $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,7}\text{-Co}_{0,3})_{20}$ granular alloy elaborated by mechanical alloying”. *Journal of magnetism and Magnetic Materials* 290-291(2005) 1120-1122
- [5] B.D. Cullity, “Introduction to magnetic materials”; 2009, Wiley 2nd Edition.
- [6] R. Elkalkouli, R. Morel and J.F. Dinhut, “Microstructure and magnetic hysteresis of $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ mechanically alloyed powders”, *Nanostructured Matererials* 8 (1997), p. 313-320.