

## Fabricación de vidrios metálicos base cobre: evolución de las fases durante el proceso de aleación mecánica

### Production of copper-based metallic glasses: evolution of the phases during mechanical alloying

Paula Rojas<sup>1,2</sup>, Carola Martínez<sup>1,2</sup>, Francisco Viancos<sup>1</sup>,  
Claudio Aguilar<sup>3</sup>, Danny Guzmán<sup>4</sup>, Eugenia Zelaya<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Escuela de Ingeniería Mecánica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Quilpué, Chile

e-mail: paula.rojas.s@ucv.cl

<sup>2</sup> Escuela de Diseño, Universidad Adolfo Ibáñez, Santiago, Chile

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

<sup>5</sup> Centro Atómico Bariloche, Argentina

e-mail: carola.martinez@ucv.cl; francisco@viancos.cl; claudio.aguilar@usm.cl; danny.guzman@uda.cl;

zelaya@cab.cnea.gov.ar

---

#### RESUMEN

En este estudio se fabricaron diferentes materiales (base cobre) bajo las mismas condiciones de molienda: molino empleado fue un SPEX 8000D, atmósfera de argón, ácido esteárico, RBP=10:1, con tiempos variables desde 1 hasta 120 horas, con el objetivo de comparar los cambios microestructurales durante el proceso de: Cobre puro, Aleaciones Cu-Ni, Aleaciones Cu-Zr y aleaciones Cu-Ni-Zr. Las muestras, tras la molienda, fueron analizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y calorimetría diferencial de barrido. De acuerdo a los resultados, el cobre al ser sometido al proceso alcanza un tamaño de cristallita que se hace asintótico a partir de las 5 horas, mientras que en el sistema Cu-Ni, en vez de apreciarse un refinamiento microestructural a ese mismo periodo, se advierte una total solubilización del níquel en cobre (40-60 y 50-50) y de cobre en níquel (60-40). Por su parte, en el sistema binario Cu-Zr, se encontró, también para 5 horas, que el sistema estaba prácticamente amorfizado (60-40 y 50-50) al igual que en el caso de las aleaciones ternarias Cu-Ni-Zr (60-10-30 y 50-10-40).

**Palabras clave:** Aleaciones base cobre, vidrios metálicos, aleado mecánico

---

#### ABSTRACT

In this study, different, copper-based materials were fabricated under equal milling conditions (SPEX 8000D, argon atmosphere, stearic acid, BPR=10:1) and variable amounts of time, from 1 to 120 hours, in order to compare the microstructural changes during the process. The materials were: Pure copper; Cu-Ni alloys; Cu-Zr alloys; and Cu-Ni-Zr alloys. Subsequent to milling, the samples were measured with X-Ray Diffraction, Electron Transmission Microscopy, and Differential Scanning Calorimetry. According to the results, copper, upon being subjected to the process, reaches a crystallite size that tends towards an asymptote starting at 5 hours. In the Cu-Ni system, instead of observing a microstructural refinement during this same period, there was rather a total solubilization of the nickel into the copper (40-60 and 50-50), and of the copper into the nickel (60-40). As for the Cu-Zr binary system, it was found that, for five hours as well, the system was practically amorphous (60-40 and 50-50), a condition also present in the Cu-Ni-Zr ternary alloys (60-10-30 and 50-10-40).

**Keywords:** Copper-based alloys, metallic glass, mechanical alloying.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones del cobre están actualmente basadas en su conductividad eléctrica, sin embargo, este metal posee otras propiedades gracias a las cuales ha sido empleado por el hombre desde la prehistoria. En este trabajo se ha planteado la posibilidad de usar cobre como elemento base para la fabricación de vidrios metálicos, los cuales corresponden a un grupo de nuevos materiales con propiedades muy distintas a los tradicionales. El proceso seleccionado para fabricar este tipo de materiales ha sido el aleado mecánico, el cual proporciona las ventajas de promover el refinamiento microestructural hasta ordenes nanométricos, facilitar la incorporar elementos aleantes en estado sólido y, en algunos casos, producir la amorfización de los elementos originales a través de una combinación de cambios microestructurales como el refinamiento y la sobresaturación. Esta propuesta ha sido idea después de mucho trabajo realizado en el proceso de aleado mecánico con distintos materiales y distintas condiciones de molienda [1-15]. Los resultados obtenidos han permitido a los investigadores evaluar las condiciones del proceso para trabajar con elementos puros (Cu y Ti) [1-3], formación de aleaciones (Cu-Li, Cu-Cr, Cu-Mo) [1, 4-8] y obtención de compuestos intermetálicos ( $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$ ,  $Mg_2Cu$ ,  $Mg_2Co$ ) [9-17]. Basados en estas experiencias el grupo de investigadores ha propuesto fabricar vidrios metálicos base cobre, estudiando el efecto de las mismas condiciones de molienda en Cu, Cu-Ni, Cu-Zr y Cu-Ni-Zr, para observar los diferentes cambios microestructurales que ocurren y promueven o interfieren en la obtención del vidrio.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación se utilizaron polvos de Cu (Merck), con una granulometría menor a  $63 \mu m$  y pureza del 99.7% at, Ni (Merck), de pureza 99+ y granulometría menor a 230 mesh ASTM y Zr (Noah Technologies), pureza del 99.8% at. con granulometría menor a 50 mesh ASTM. Las diferentes mezclas se prepararon dentro de una cámara de guantes con atmósfera controlada (Argón). Posteriormente se molieron en un molino de alta energía Spex 8000D, empleándose contenedores y bolas de acero. Se usó 1% de ácido esteárico como agente de control. La relación bolas-polvos (RBP) fue de 10:1. Los tiempos de molienda se variaron desde 1 hasta 120 horas. La evolución de las fases durante la molienda se estudió por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Shimadzu XDR-6000 usando radiación Cu- $K\alpha$ . Las difracciones fueron realizadas en un rango de barrido de ángulo  $2\theta$  entre  $30^\circ$  a  $100^\circ$ , con un ángulo de paso de  $0.02^\circ$  y 3 segundos por cada paso.

Adicionalmente, las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Philips CM200UT, con el objetivo de comparar el tamaño de cristalita calculado con el observado. La cantidad de Fe presente se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Molienda de Cobre puro

Al someter a molienda de alta energía un material como el cobre, este sufrirá modificaciones en su estructura principalmente en lo que se refiere al incremento de defectos cristalinos y refinamiento microestructural. Ambos efectos se reflejan en los patrones de difracción mostrados en la figura 1.

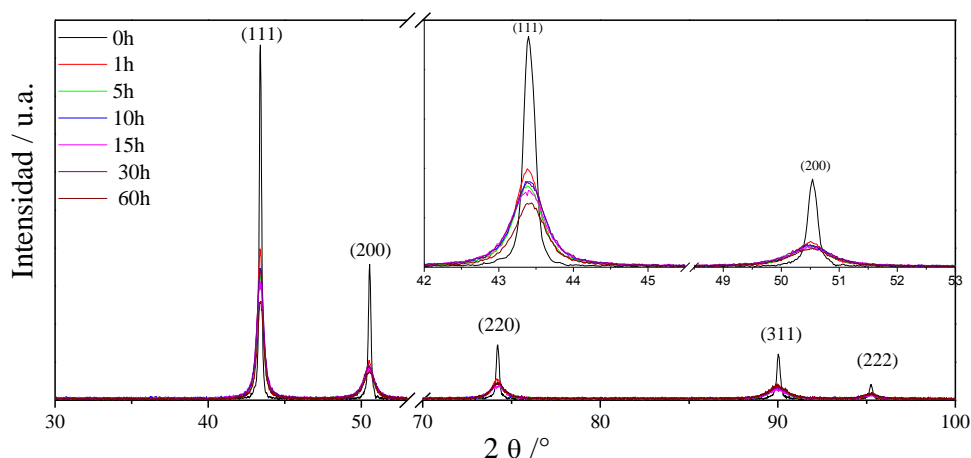
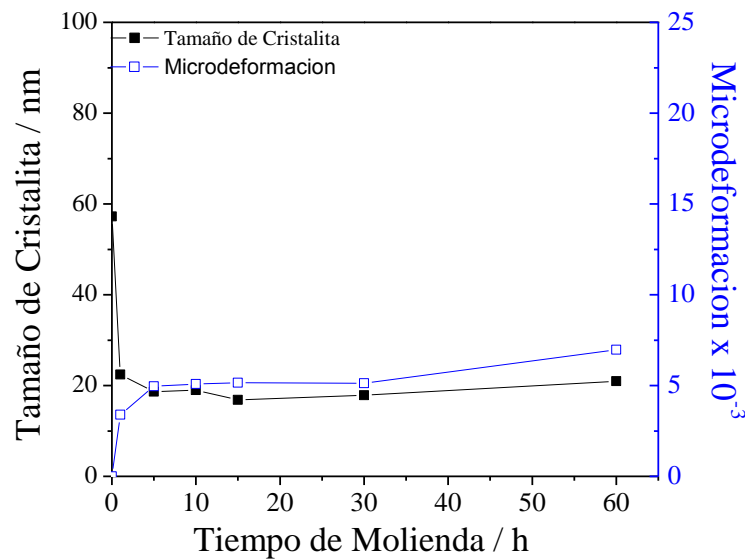


Figura 1: (a) Patrones de difracción de Cu puro sometido a molienda de alta energía, RBP= 10:1.

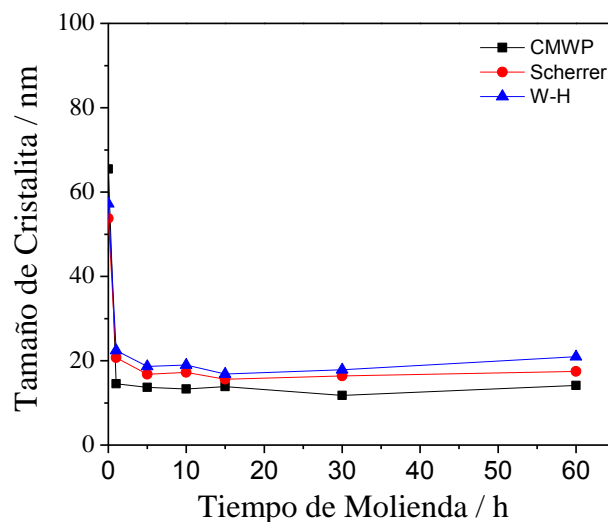
Para cuantificar la refinación de la estructura cristalina ocurrida durante la molienda mecánica, se utilizó el método Williamson-Hall, este permite calcular valores de tamaños de cristalitas y microdeformación presente en las muestras. Los resultados se presentan en la figura 2.



**Figura 2:** Evolución del tamaño de cristalitas y microdeformación en función del tiempo de molienda para muestra de Cobre puro.

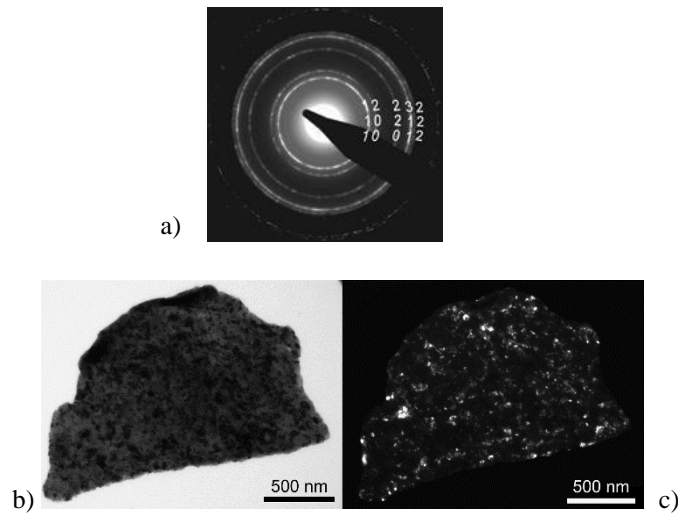
De acuerdo a estos resultados, se advierte un rápido refinamiento, que se hace asintótico prácticamente después de 3 horas de molienda, donde el tamaño es inferior a los 20 nm. Paralelamente en la figura 2 se observa el incremento de la microdeformación, la cual tiene un notable incremento a las 60 horas de molienda.

Con el objetivo de comparar distintos métodos comúnmente empleados para obtener valores de tamaño de cristalitas, en este estudio se realizó una comparación entre: Scherrer, Williamson-Hall y el Método Convolutivo múltiple. Los resultados se presentan en la figura 3. En general, los cálculos muestran una misma tendencia, es decir, un rápido refinamiento en las primeras horas de moliendo que se hace relativamente asintótico a los 18 nm. Dado que los métodos consideran distintos fenómenos, es natural encontrar valores diferentes, siendo normalmente los métodos más complejos los que mejor se acercan al valor experimental pues consideran un mayor número de efectos en los defectos cristalinos. En este estudio, el método más complejo es el convolutivo múltiple y como se aprecia en la figura 3, de acuerdo a este método, el tamaño del cobre se hace asintótico tras 5 horas de molienda a un valor de 14 nm.



**Figura 3:** Comparación de métodos para la obtención del tamaño de cristalita en Cobre puro en función del tiempo de molienda.

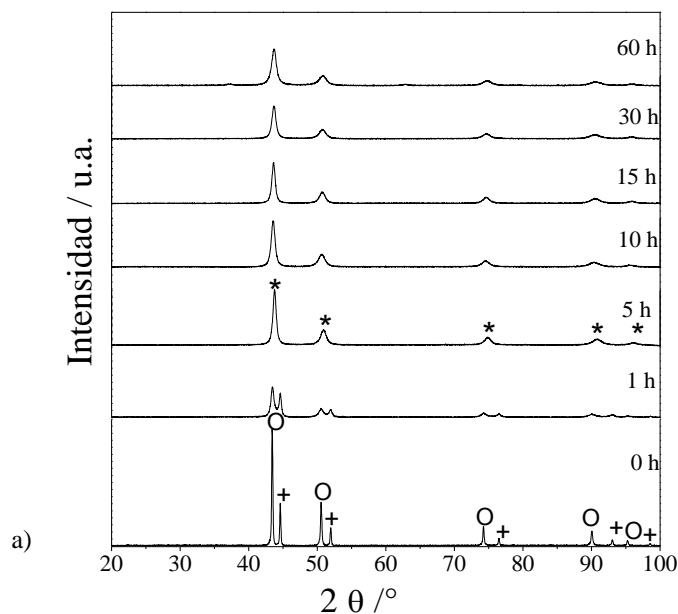
Para comparar los valores calculados con un valor experimental, se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión, MET, la figura 4 muestra el patrón del cobre puro con 60 horas de molienda obtenido mediante esta técnica y dos imágenes una de campo claro y otra de campo oscuro. El análisis del tamaño de cristalita de las partículas de Cu revela un histograma con una distribución no Gaussiana donde el tamaño medio fue de  $(13.7 \pm 6.8)$  nm.

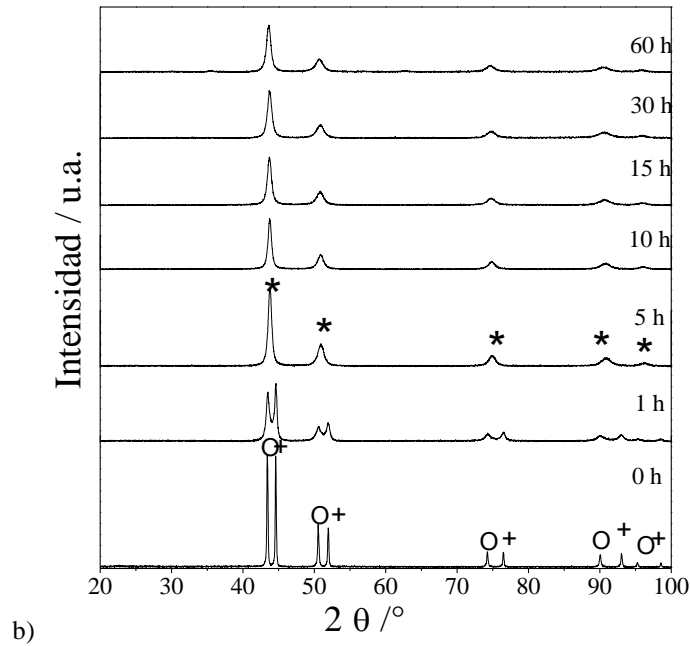


**Figura 4:** (a) Patrón de difracción de anillos de cobre puro molido por 60 horas, (b) Imagen de campo claro de una partícula de Cu y (c) Imagen de campo oscuro de la misma partícula de Cu.

### 3.2 Molienda de Cu-Ni: Solubilidad total

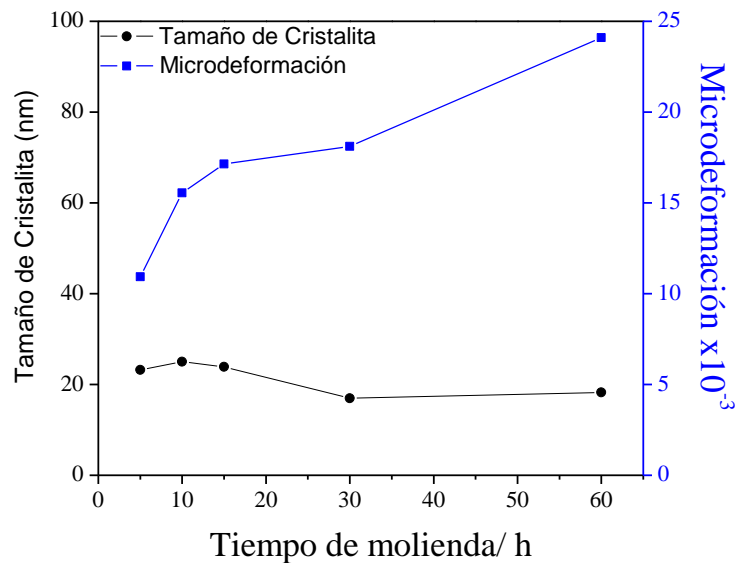
En este estudio se analizó el efecto de dos aleantes en el cobre, bajo las mismas condiciones de molienda, uno con solubilidad total en el equilibrio, Ni, y otro muy restringida, Zr. En la figura 5 se presentan los patrones de difracción de rayos X, para las dos muestras del estudio de cobre y níquel una con 60% de cobre peso y la otra con 40% de cobre en peso (denominación CN64 y CN55, respectivamente).





**Figura 5:** Efecto del tiempo de aleado mecánico en dos aleaciones Cu y Ni, a) Cu60Ni40 y b) Cu50Ni50. (o Cu; +Ni; \* SS (Cu,Ni))

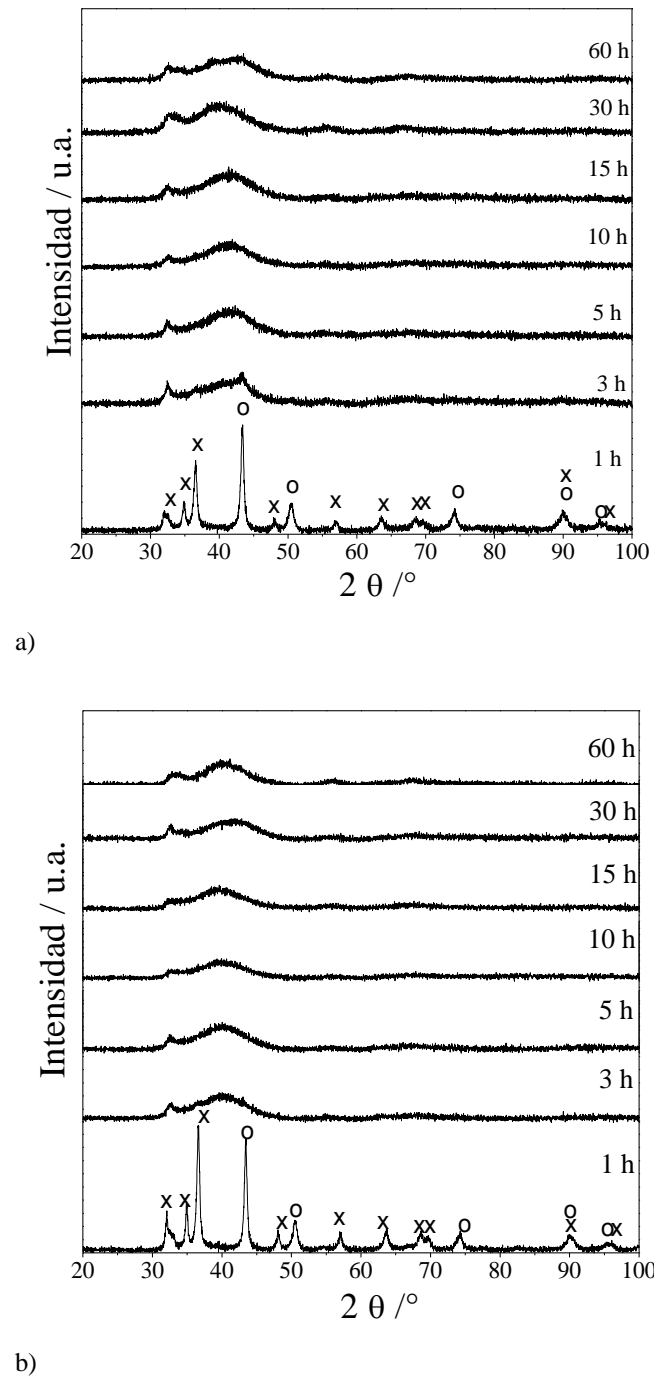
Los difractogramas de la figura 5 demuestran que, al someter cobre puro y níquel puro al proceso de molienda de alta energía, bajo las mismas condiciones que el cobre puro solo, Cu y Ni formarán una solución a las 5 horas de molienda, situación que se manifiesta al dejar de detectarse los picos del níquel, situación que revela que es este último el elemento que entra como soluto en la red del cobre, aun cuando la relación en peso sea 1:1 como en el caso de la figura 5.b. En este caso y para las dos aleaciones se volvió a utilizar el método de método Williamson-Hall, para calcular valores de tamaños de cristalita y microdeformación presente en las muestras, obteniéndose un comportamiento similar al encontrado en cobre puro molido, en el sentido de que el tamaño de cristalita se reduce y la microdeformación aumenta en función del tiempo de molienda. Sin embargo, como se muestra en la figura 6, los valores calculados de microdeformación en las aleaciones Cu-Ni son muy superiores a las del Cu puro, llegando a triplicarlo a las 60 horas de molienda.



**Figura 6:** Evolución del tamaño de cristalita y microdeformación en función del tiempo de molienda para Cu 60% y Ni 40% peso

### 3.3 Molienda de Cu-Zr: Solubilidad restringida

La solubilidad máxima del Zr en Cu es 0.12%, es decir, muy restringida dadas las diferencias entre estos dos elementos. Efectivamente su reactividad, en equilibrio es muy alta, llegando a formar 5 compuestos intermetálicos. En este estudio se emplearon dos aleaciones de Cu-Zr, una con 60% de cobre en peso y la otra con 50% con el objetivo de comparar, la misma cantidad de soluto que en el caso Cu-Ni. En la figura 8 se presentan los patrones de difracción de rayos X donde claramente se observa que, en ambos casos, las condiciones de molienda que, para Cu-Ni promovieron la formación de una solución sólida, en este sistema promueven la formación de una aleación con un ordenamiento de muy corto alcance, o bien, amorfa.



**Figura 7:** Efecto del tiempo de aleado mecánico en dos aleaciones Cu y Zr. a) 60% Cu y (b) 50% Cu en peso (o Cu; x Zr)

### 3.4 Molienda de Cu-Ni-Zr

Finalmente, mezclando Cu, Ni y Zr observamos que el contenido de circonio es muy relevante en cuanto al tiempo de amorfización. Las aleaciones en estudio fueron: Cu 60%, Ni 10%, Zr 30% en peso (CNZ613) y Cu 50%, Ni 10%, Zr 40% en peso (CNZ514) y el efecto anterior se observa claramente en la figura 8, donde se presentan los patrones de difracción de rayos X. Los resultados demuestran que en este caso, con un 40% de Zr la amorfización es tan rápida como en el sistema Cu-Zr, pero con un 30% se tarda un poco más, lográndose en 10 horas.

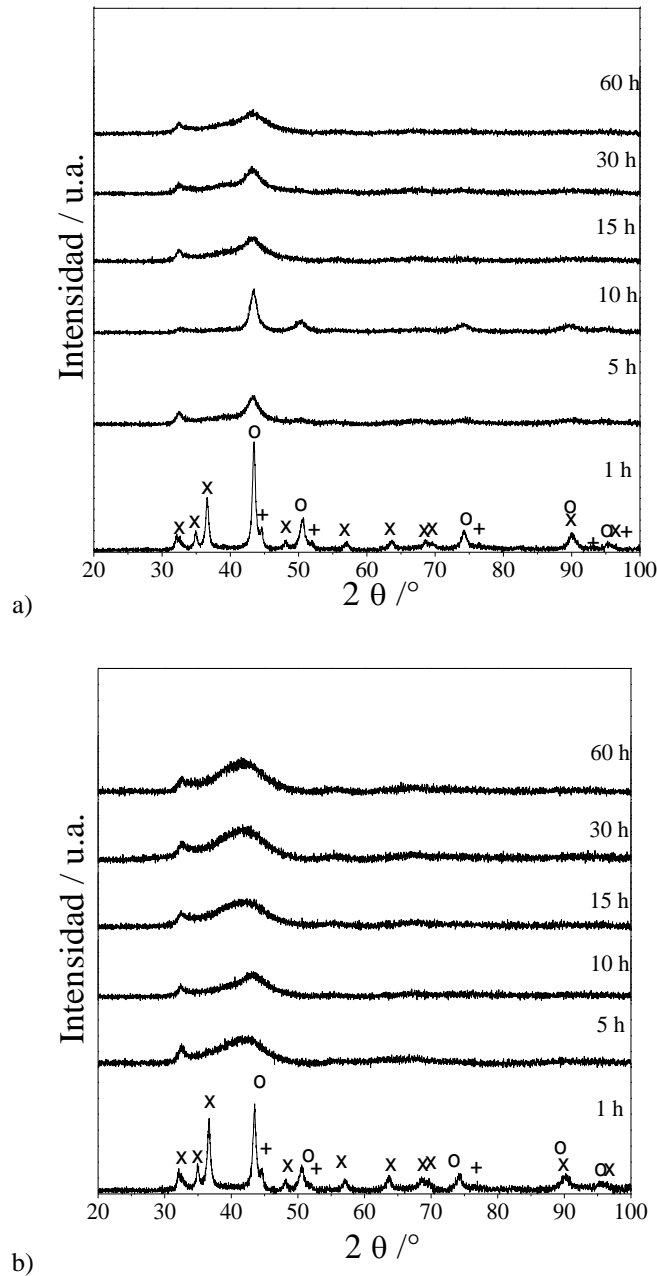


Figura 8: Efecto del tiempo de molienda en muestra a) CNZ613 y (b) CNZ514. (o Cu, + Ni; x Zr)

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1 Molienda de Cobre puro

De acuerdo a estos resultados, podemos suponer que efectivamente el valor del tamaño de cristalita es inferior a los 20 nm y del orden de 15 nm, lo que en general demuestra que, a pesar de que la molienda de alta energía produce un rápido y fuerte refinamiento microestructural en el cobre, el proceso no es capaz de pro-

mover un refinamiento mayor a aproximadamente 15 nm del tamaño de cristalita. Para alterar esta condición, en particular, para promover la amorfización de la estructura, la presencia de un elemento aleante aparentemente es fundamental, pero no cabe duda de que la elección estará condicionada a uno cuyo efecto potencie el refinamiento sobre un rango inferior a las 10 nm, condición bajo la cual, los difractogramas sólo presentan un pico de difracción de baja intensidad y muy ensanchado en la zona  $2\theta$  entre 35 y 45°.

#### 4.2 Molienda de Cu-Ni: Solubilidad total

La presencia de un aleante como el Níquel, que forma efectivamente una solución sólida total con el cobre, promueve significativamente la microdeformación en el solvente. Por lo anterior, si realizamos una comparación con los diferentes métodos comúnmente empleados para obtener valores de tamaño de cristalita empleados en el caso del Cu puro, (Scherrer, Williamson-Hall y el método convolutivo múltiple) es de esperar que en este caso, los resultados no sean tan similares como en el caso de un elemento puro. Los resultados de la comparación de los métodos de cálculo de tamaño de cristalita pueden observarse en la figura 7, donde efectivamente se aprecia que el método de Williamson-Hall para ambas aleaciones arroja un valor de tamaño de cristalita superior al obtenido empleando la ecuación de Scherrer o el método convolutivo múltiple. En este sentido, es relevante considerar que el método convolutivo desarrollado a través del programa CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile Fitting Method), considera deformación anisotrópica, lo que, tratándose de este tipo de metales, lo vuelve un método que brinda resultados probablemente más cercanos a la realidad, lo que además en este caso, demuestra que el refinamiento es relativamente similar en el caso de las aleaciones Cu-Ni que con Cu puro.

#### 4.3 Molienda de Cu-Zr: Solubilidad restringida

En general, otros amorfos fabricados a través de aleado mecánico, en molino SPEX con RBP de 10:1 no fueron obtenidos con menos de 8 horas de molienda, lo que representa un resultado interesante a pesar de que en realidad la microestructura parece no estar totalmente amorfizada sino más bien, constituida por zonas de desorden con pequeñas cristalitas.

#### 4.4 Molienda de Cu-Ni-Zr

Los resultados demuestran que en este caso, con un 40% de Zr la amorfización es tan rápida como en el sistema Cu-Zr, pero con un 30% se tarda un poco más, lográndose en 10 horas.

### 5. CONCLUSIONES

Los elementos que son sometidos al proceso de aleado mecánico sufren efectos distintos aun cuando estos sean sometidos a idénticas condiciones de molienda. En el caso del cobre puro, este sufre un gran refinamiento microestructural durante las primeras horas de molienda y mantiene este tamaño incluso al incrementar el tiempo de molienda sin mayores cambios. En el caso de Cu-Ni (40-60 y 50-50), el níquel entra en solución en la red del cobre, sin embargo, con las mismas condiciones, el sistema Cu-Zr (40-60 y 50-50), presenta amorfización, al igual que el sistema ternario Cu-Ni-Zr, indicando que la presencia de zirconio es fundamental para la amorfización.

### 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento a CONICYT del Gobierno de Chile, por el apoyo brindado a esta investigación a través del Proyecto FONDECYT Regular n°1130475

### 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ROJAS, P. A., ÁLVAREZ, M. P., PEÑALOZA, A., et al., “Influencia de la atmósfera de control y tiempo de molienda sobre la morfología y microestructura de polvos de cobre puro y cobre-2,5% litio producidos por aleado mecánico”, *Revista de Metalurgia*, v. 45, n.3, pp. 165-173, 2009.
- [2] SUN, F., ROJAS, P., ZÚÑIGA, A., et al., “Nanostructure in a Ti Alloy Processed Using a Cryomilling Technique”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 430, n. 1-2, pp. 90-97, 2006.
- [3] SUN, F., ZÚÑIGA, A., ROJAS, P., et al., “Thermal Stability and Recrystallization of Nanocrystalline Ti Produced by Cryogenic Milling”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 37, n. 7, pp. 2069-2078, 2006.



- [4] ROJAS, P.A., PEÑALOZA, A., WÖRNER, C.H., et al., “Supersaturated Cu-Li solid solutions produced by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 425, pp. 334-338, 2006.
- [5] AGUILAR, C., ROJAS, P.A., ORDOÑEZ, S., et al., “Análisis de perfiles de difracción de rayos X de una aleación Cu-8% en peso de Cr obtenida por medio de aleado mecánico”, *Revista Materia*, v. 14, n. 2, pp. 777-786, 2009.
- [6] AGUILAR, C., ORDOÑEZ, S., GUZMÁN, D., et al., “Mechanical alloying of Cu-xCr (x = 3, 5 and 8 wt.%) alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 504, n.1, pp. 102-109, 2010.
- [7] AGUILAR, C., ROJAS, P.A., ORDOÑEZ, S., et al., “Structural study by X-ray profile analysis and thermodynamics properties of Cu-Cr and Cu-Mo alloys processed by mechanical alloying”, *Acta Crystallographica A*, v. 66, s154, 2010.
- [8] AGUILAR, C., GUZMÁN, D., ROJAS, P.A., et al., “Simple thermodynamic model of the extension of solid solution of Cu-Mo alloys processed by mechanical alloying”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 128, n.3, pp. 539-542, 2011.
- [9] ROJAS, P., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Microstructural evolution during Mechanical Alloying of Mg and Ni”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n.1-2, pp. 267-276, 2005.
- [10] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., FERNÁNDEZ, J.F., et al., “Effect of amorphous Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> on hydriding and dehydriding behavior of Mg<sub>2</sub>Ni alloy”, *Materials Characterization*, v.62, n. 4, pp. 442-450, 2011.
- [11] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Effect of the milling energy on the production and thermal stability of amorphous Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 471, n.1-2, pp. 435-441, 2009.
- [12] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., FERNÁNDEZ, J.F., et al., “Indications of the formation of an oversaturated solid solution during hydrogenation of Mg-Ni based nanocomposite produced by mechanical alloying”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 34 n.13, pp. 5429-5438, 2009.
- [13] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Efecto del tiempo de molienda sobre la estabilidad térmica del amorfo Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> producido mediante aleado mecánico” *Revista Metalurgia*, v. 45, n. 5, pp. 375-383, 2009.
- [14] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., FERNÁNDEZ, J.F., et al., “Effect of the milling time on thermal stability of mechanically alloyed Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> amorphous alloy”, *Revista de Metalurgia Madrid*, v. 45, pp. 375-383, 2009.
- [15] GUZMÁN, D., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Thermal stability of amorphous Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> alloy produced by mechanical alloying”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n.2, pp. 120-123, 2010.
- [16] MARTÍNEZ, C., ORDOÑEZ, S., GUZMÁN, D., et al., “Phase evolution and thermal stability of 2Mg-Cu alloys processed by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, pp. 241-245, 2013.
- [17] MARTÍNEZ, C., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Study of the formation and thermal stability of Mg<sub>2</sub>Co obtained by mechanical alloying and heat treatment”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 590, pp. 469-473, 2014.