

RESISTIVIDAD ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA LA ALEACIÓN $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ SINTETIZADA POR ALEADO MECÁNICO.

David Reyes ^{1*}, María E. Gómez ¹, Marta López ², Pedro Prieto ³

1: Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia

2: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

3: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, Cali, Colombia

* E-mail: dreyes@calima.univalle.edu.co

Recibido: Nov-2008; Revisado: 10-Nov-2009; Aceptado: 05-Ene-2010

Publicado On-Line el 30-Jul-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

El desarrollo de aleaciones magnéticas nanocristalinas, es de interés creciente para la industria de dispositivos electrónicos. Uno de estos nuevos materiales es la aleación de Cu-Co-Ni, la cual presenta propiedades magnéticas y al mismo tiempo posee la ductilidad necesaria para diseñar piezas con formas complejas, para potenciales aplicaciones funcionales y estructurales. En este trabajo se reporta el estudio de las propiedades eléctricas de la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ producida por aleado mecánico, las aleaciones fueron preparadas por molienda mecánica, usando un molino planetario de bolas, con tiempos de 30h, 45h y 60h de molienda. Posteriormente, los polvos aleados fueron compactados y sinterizados. La caracterización eléctrica fue llevada a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, por el método de las cuatro puntas en un PPMS de la compañía Quantum Design[®], en el rango de 5-300K. Las curvas de resistividad en función de la temperatura se ajustaron mediante el modelo de Bloch-Grüneisen obteniendo la temperatura de Debye para cada una de las aleaciones que resultó mínima para la muestra de 60h de molienda con 237K y que comparada con la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ también disminuyó debido a la inclusión del Ni, también para esta muestra se observa la mayor tensión residual de 21,5% ligando así esta disminución de la temperatura de Debye a estas tensiones.

Palabras Claves: Aleaciones Cu-Co-Ni, Aleado mecánico, Propiedades de transporte

Abstract

The development of magnetic nanocrystalline alloys has received increasing attention in the electronic devices industry. One of these materials is the Cu-Co-Ni alloy, which shows a coexistence of magnetic and electric properties, it has the necessary ductility to make pieces with complex shapes for functional and structural applications. In this work we report on the electrical properties of the $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ alloy produced by mechanical alloying. Alloys were prepared by the milling method using a planetary-balls mill, with milling times of 30h, 45h and 60h. Alloy powders were cold-compacted and then sintered. The electrical characterization was carried out through resistivity measurements using a standard four-probe technique in a physical properties measurement system (PPMS) by Quantum Design[®]. The resistivity was obtained in the temperature range of 5-300K and was fitted by the Bloch-Grüneisen model. From the fit the Debye temperature (θ) was obtained for each sample. The lower Debye temperature was obtained for the 60h-milling time Cu-Co-Ni sample, $\theta=237\text{K}$. Comparing with the $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ alloy, θ also decreases due to the presence of Ni. The 60h-milling time Cu-Co-Ni sample also shows an increase of the residual tension above 21,5% and could be associated to the decrease of the Debye temperature.

Keywords: Cu-Co-Ni Alloys, mechanical alloy, Transport properties

1. INTRODUCCIÓN

Diferentes técnicas han sido desarrolladas para la obtención de nuevos materiales a escala nanométrica, algunas de estas técnicas se han enfocado en producir materiales, los cuales son obtenidos por fuera del equilibrio termodinámico, en especial cuando no existe solubilidad entre los elementos y se requiere extender para alcanzar una

solución sólida sobresaturada que permita la precipitación de una nueva fase en el equilibrio termodinámico. (Suryanarayana [1]). Una de las técnicas más utilizadas para obtener este tipo de materiales es la aleación mecánica, por medio de la molienda reactiva. El aleado mecánico, donde la deformación y fractura continua y repetitiva permite reducir tamaño de partículas hasta el umbral de la

escala nanométrica, es un método eficiente mediante el cual se pueden sintetizar materiales de distinta naturaleza y obtenerlos en fases metaestables. Este proceso de producción ha sido empleado exitosamente en la síntesis de un rango amplio de aleaciones magnéticas nanocristalinas (Mondal et al.[2]). El atractivo de esta técnica son las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales, las cuales son atribuidas al acoplamiento entre las fases magnéticas blandas y duras y la separación de momentos magnéticos por momentos no magnéticos, que dan lugar a una dispersión dependiente del spin de los electrones de conducción con las intercaras y las partículas magnéticas (Mondal et al. [2]). Una de las aleaciones que presenta gran interés, es la aleación de Cu-Co-Ni debido a que brinda una buena conductividad eléctrica, propiedades magnéticas interesantes, y propiedades mecánicas útiles debido a su ductilidad y endurecimiento por reforzamiento de la matriz de cobre, la cual se puede utilizar para fabricar dispositivos en múltiples formas.(Mondal et al. [3])

El presente estudio está enfocado al estudio de las propiedades eléctricas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ en función de una de las variables del proceso de molienda, es decir, para diferentes tiempos de molienda, en comparación con el cobre puro y otras aleaciones similares sin la presencia de níquel.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las aleaciones de Cu-Co-Ni fueron preparadas mediante el método de aleado mecánico usando un molino planetario de bolas Retsch® PM400 en atmósfera de argón extrapuro y a una velocidad constante de 155rpm. Los polvos de procedencia Alfa&, fueron pesados en las relaciones estequiométricas deseadas para obtener la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, los tiempos de molienda usados en el proceso de obtención de las diferentes aleaciones fueron 30h, 45h y 60h con una razón de carga (peso bolas/peso aleación polvo) de 10:1, empleando bolas de 20mm diámetro. (López et al.[4]) Posteriormente los polvos fueron consolidados a temperatura ambiente usando la técnica de prensado uniaxial bajo 450 MPa, seguido por una sinterización a 650°C durante una hora en atmósfera de argón. Las aleaciones en polvo se caracterizaron en: tamaño de partículas con MEB mediante un JEOL JSM-5300, composición química de Co, Ni y Fe (este último como impureza proveniente de medios de molienda) mediante espectroscopía de absorción atómica

(EAA) con un equipo GBS 905 y las tensiones residuales (%) inducidas por el proceso de molienda con un Difractómetro BRUKER AXS D8 con radiación K α de Cu, 30mA de corriente y 40KV de voltaje.

La caracterización eléctrica de las muestras se llevó a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, en el rango de 300K a 5K, mediante la técnica de las cuatro puntas [5] en un equipo PPMS de la compañía Quantum Design® en el modo *AC Transport*. El método de medida consta principalmente de cuatro contactos, dos de ellos por los cuales se hace circular una corriente AC a través de la muestra y otros dos contactos en los cuales se mide la caída de potencial a través de ella, luego utilizamos la ley de Ohm para calcular la resistividad. La corriente utilizada para la medida de las aleaciones fue de 500mA con una frecuencia de 100Hz. Durante la medida se observa la respuesta de la muestra a la corriente AC con la cual es excitada, se detectan además el segundo y tercer armónico de la señal de respuesta, los cuales están relacionados a las respuestas no lineales de la muestra o también están asociados a la cantidad de ruido que se encuentra durante la medida, en este caso tuvo mucho cuidado ya que se estaba trabajando con señales de respuesta pequeñas, y el ruido debía ser el mínimo posible.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

En la Figura 1, se observan las curvas de resistividad en función de la temperatura para la aleación de Cu₉₀Co₅Ni₅ a diferentes tiempos de molienda. Esta curva presenta un comportamiento típico de un metal en el cual la resistividad decrece linealmente con la disminución de la temperatura hasta un cierto valor en el cual se aprecia una pequeña curva que resulta en una resistividad residual constante. Este carácter metálico está descrito en muy buena forma por el modelo de Bloch-Grüneisen [6] el cual nos dice que la resistividad fonónica ρ_f que prima a altas temperaturas es de la forma:

$$\rho_f = \frac{mv_F}{ne^2} N \sigma_a \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B T}{M k_B^2 \Theta^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (1)$$

Donde m , e , v_F son la masa, carga del electrón en la superficie de Fermi respectivamente; $\hbar$ la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann; q_D es el vector de onda del fonón; N el número total de impurezas; M la masa de los iones; σ_a el área transversal de dispersión por el cambio del

momentum en la dirección del campo, Θ la temperatura de Debye y T la temperatura absoluta.

Ahora bien a bajas temperaturas la resistividad está dada por la resistividad residual ρ_0 , por lo cual usamos la regla de *Matthiessen* y haciendo uso de la ecuación (1) y definiendo A como:

$$A = \frac{mv_F}{ne^2} N \overline{\sigma_a} \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B}{M k_B^2} \quad (2)$$

Tenemos que la resistividad total queda dada por:

$$\rho_T = A \frac{1}{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} + \rho_0 \quad (3)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó un ajuste en el programa *Mathematica*® por medio del modelo de *Bloch-Grüneisen* determinando así parámetros fundamentales de este modelo, como la resistividad residual, la temperatura de Debye y la constante A definida anteriormente, para cada una de las aleaciones.

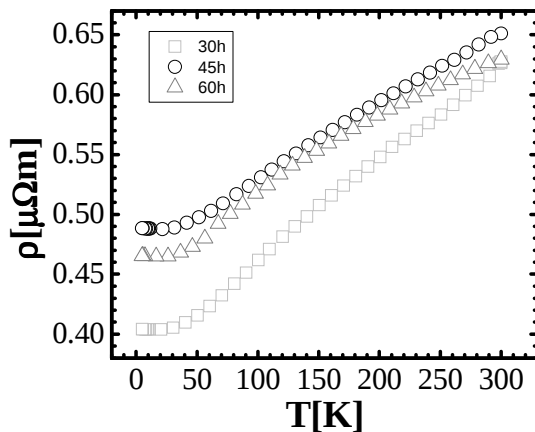


Figura 1. Resistividad en función de la temperatura para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2 podemos observar que los datos experimentales se ajustan de muy buena forma al modelo de Bloch-Grüneisen. La tendencia de las curvas para las otras muestras de 30h y 60h de molienda, son iguales a la muestra de 45h, los valores de los parámetros calculados mediante el ajuste están registrados en la Tabla 1.

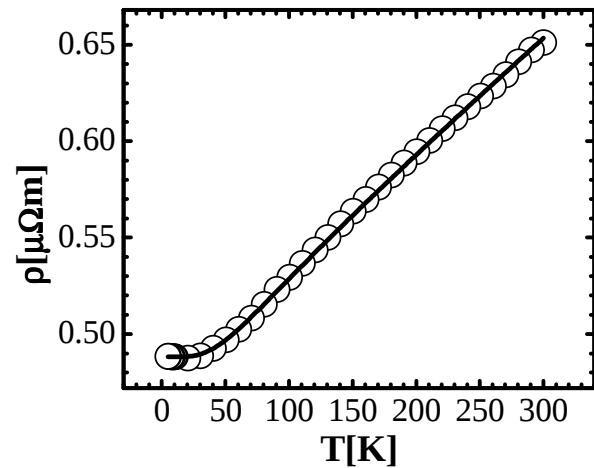


Figura 2. Resistividad en función de la temperatura para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ con polvos molidos 45h y su respectivo ajuste al modelo de Bloch-Grüneisen con línea continua.

Tabla 1. Parámetros resultantes del ajuste de las curvas de resistividad al modelo de Bloch-Grüneisen.

Tiempo[h]	$A[\Omega^*m^*K]$ $\pm 0,001 \times 10^{-4}$	$\rho_0[\Omega^*m]$ $\pm 0,001 \times 10^{-7}$	$\Theta[K]$ ± 1
30	$0,525 \times 10^{-4}$	$4,038 \times 10^{-7}$	260
45	$0,385 \times 10^{-4}$	$4,882 \times 10^{-7}$	259
60	$0,350 \times 10^{-4}$	$4,648 \times 10^{-7}$	237

Observamos entonces que la resistividad residual ρ_0 tiene un valor muy similar para las tres muestras, lo cual indica que los defectos lineales y planares de la red son muy similares para los diferentes tipos de muestras, mientras que la temperatura de Debye que nos indica una medida de la “rigidez” de la red, para las muestras de 30h y 45 son prácticamente iguales, pero toma un valor menor para la muestra de 60h de molienda, además estos valores están por debajo de la temperatura de Debye para el cobre puro en bloque de 310K-350K [7], se ha encontrado en estudios previos que en aleaciones de Cu-Co obtenidos por aleado mecánico la temperatura de Debye disminuye al aumentar el tiempo de molienda [8]. Por otro lado el parámetro A está asociado a los centros dispersores, ya que en este parámetro encontramos la cantidad de impurezas o centros de dispersión, y su respectiva masa así como el área eficaz de dispersión, razón por la cual para cada aleación se presentan diferentes valores de este parámetro, debido a que cada tiempo de molienda nos arroja valores diferentes de tamaño de partícula

aleada, tensiones residuales y se ha encontrado que existe una reducción de óxidos presentes en los polvos aleados así como un cambio de estructura en el cobalto [9].

La tabla 2, muestra los resultados de la caracterización de tamaño de partícula de polvos aleados medidos con MEB, la composición química de los elementos Co, Ni y Fe y el % de tensiones residuales medido por DRX. Observamos una reducción continua del tamaño de partícula con el tiempo de molienda, el cual alcanzo para 60 h el tamaño óptimo. Por otra parte, las tensiones residuales incrementan con el tiempo de molienda, como consecuencia de la deformación plástica acumulada. Respecto de la composición química, se observa que los contenidos de Co y Ni incorporados estequiométricamente en cada una de las aleaciones, se ajustan a los contenidos del 5%. El hierro observado, corresponde a una impureza incorporada en la molienda mecánica debido a la abrasión de bolas con las paredes del contenedor. Los contenidos mostrados en Tabla 2, indican que si bien los % de hierro aumentan con el tiempo de molienda para alcanzar un máximo de 0,10%pp para 60 h, estos valores no son relevantes que pudiesen afectar o modificar en forma considerable la conductividad eléctrica del sistema.

Tabla 2. Variación de tamaño partículas, tensiones residuales y contenidos de Co, Ni y Fe en aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ como función del tiempo de molienda.

Aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	Tamaño partícula (μm)	Tensión residual (%)	Composición química (%pp)		
			Co	Ni	Fe
30h	31	14,0	4,95	4,95	0,05
45h	27	17,5	5,10	4,80	0,06
60h	19	21,5	5,00	4,75	0,10

Retomando el análisis de la temperatura de Debye con resultados del proceso de molienda como tamaño de partícula y % de tensiones acumuladas, se puede establecer que la disminución de la temperatura de Debye observada con el aumento del tiempo de molienda puede estar relacionada mas bien con la tensión residual acumulada por la deformación plástica, que con el tamaño final de las partículas aleadas a diferentes tiempos de molienda. Si bien las aleaciones molidas fueron compactadas y sinterizadas a temperatura de 650°C , temperatura

que permite la recuperación y recrystalización de la estructura cristalina de ellas, es factible predecir que no hay una recrystalización completa, en especial a medida que incrementa el tiempo de molienda quedan tensiones residuales que se manifiestan como maclas/bandas de deformación remanente. (López et al. [10]). La dependencia de la temperatura de Debye con el tamaño de estas partículas aleadas y por ende con el tiempo de molienda, se atribuye a la presencia de dislocaciones remanentes y/o otros defectos de red: límites (junturas) de grano de ángulo pequeño. El endurecimiento de la aleación medida por (López et al. [10]), viene en confirmar la existencia de defectos de red y de estructura, además de la presencia de una solución sólida reforzada por la presencia de níquel en la red cristalina del cobre. (Guy, [11])

Por otra parte, la constante **A** de nuestro ajuste está asociada a la tasa de disminución de la resistividad con respecto a la temperatura, que es levemente mayor para la muestra de 30h, y muy similar en las muestras de 45h y 60h.

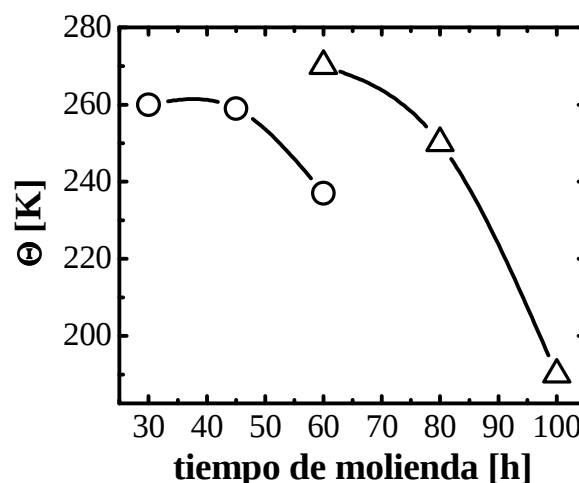


Figura 3. Temperatura de Debye en función del tiempo de molienda para las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$, en triángulos y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ en círculos.

En la Figura 3, se puede observar la dependencia de la temperatura de Debye con el tiempo de molienda para dos aleaciones base cobre levemente diferente en composición donde parte del cobalto (50%) ha sido reemplazado por Ni, y fabricadas por el mismo proceso de molienda, compactación y sinterización. Se puede observar que para las dos aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, la temperatura tiende a disminuir en forma proporcional con el incremento

del tiempo de molienda en los rangos especificados para cada una de ellas. También es posible verificar, que para las muestras de las dos aleaciones con 60h, la aleación de Cu-Co-Ni presenta una temperatura de Debye menor que la aleación Cu-Co, producido por la inclusión del Ni en la estructura de la aleación.

4. CONCLUSIONES

- Se estudió la resistividad en función de la temperatura de las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ para tiempos de molienda de 30h, 45h, y 60h.
- La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ disminuye para la muestra de 60h de molienda se intuye que esto es debido al aumento en las tensiones residuales en la red.
- La temperatura de Debye para la muestra de 60h de molienda de la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ es menor que la de la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ con el mismo tiempo de molienda esto es atribuido a la inclusión del Ni en la red cristalina, el cual permite crear una solución sólida en la red cristalina del Cu.
- La temperatura de Debye de las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ es mucho menor que la del Cu puro en bloque [7], mostrando así que a medida que se incorpora un nuevo elemento a la red del cobre, se produce una disminución significativa de la temperatura de Debye.
- La resistividad residual de las aleaciones de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ se mantiene prácticamente constante para los tres tiempos de molienda.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó al alero de los proyectos de: Cooperación COLCIENCIAS-CONICYT 2007-142; proyecto 1106-05-17612 contrato 239-05 Código Univalle 770; del CENM: Centro de Excelencia de Nuevos Materiales-COLCIENCIAS contrato 043-2005.y el Proyecto FONDECYT CONICYT 1070498

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Suryanarayana C. "Mechanical alloying and milling" *Progress in Materials Science* 2001; **46**: 1-184.
- [2] Mondal B. N, Basumallick A, Chattopadhyay P. P, "Effect of isothermal treatments on the magnetic behaviour nanocrystalline Cu-Ni-Fe alloy prepared by mechanical alloying" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007; **309**: 290-294.
- [3] Mondal B. N, Basumallick A, Chattopadhyay P. P, "Magnetic behavior of nanocrystalline Cu-Ni-Co alloys prepared by mechanical alloying and isothermal annealing" *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **457**: 10-14.
- [4] López M., M.E.Gómez, R. Koduri, J.Jiménez, R. Palma, P. Prieto." Synthesis and characterization of the structural and magnetic properties of Cu-Co alloy mechanically alloyed" *Acta Microscópica* 16 (1-2), 267-268 (2007) *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **457**: 10-14.
- [5] Van der Paw L. J. "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" *Philips Res. Repts* 1958; **13**: 1-9.
- [6] Ziman J. M, Principles of the theory of solids, Cambridge at the University Press, (1972) cap. 7 pp. 211-225
- [7] White G. K, "Experimental techniques in low temperature physics", Third Edition. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials **43**, Oxford University Press, 1978.
- [8] Reyes D, Caicedo J. C, Gómez M. E, López M, Lopera W, Prieto P, "Propiedades Eléctricas de la Aleación Binaria $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ Producida por Aleado Mecánico" *Revista Colombiana de Física* 2008; **40** (2): 314-316.
- [9] Marta López, M. Elena Gómez, David Reyes, K. Ramam, M. V. Mangalaraja, Pedro Prieto "The structure and its dependence on the magnetic properties of $\text{Ni}_5\text{Co}_x\text{Cu}_{95-x}$ alloys produced by mechanical alloying and subsequent annealing" *Materials Science Forum* 2010; **638-642**: 3876-3882.
- [10] López M, Gómez M. E, Reyes D, Ramam K, Mangalaraja R. V, Prieto P, Jiménez J, "Influence of the milling time on the mechanical and magnetic properties of $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ alloy obtained by mechanical alloying" *KEM Trans Tech Publication*, 2008 (In Press).
- [11] Guy A.G. "Metalurgia física para ingenieros", Ed. Fondo Educativo Interamericano S.A. (1970) cap 4 pp.99-101.