

CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES BASE COBRE $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ Y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ OBTENIDAS POR ALEADO MECANICO Y SINTERIZACION

Marta López^{1,*}, Valentina Ortiz¹, María E. Gómez², David Reyes², Ramalinga Mangalaraja¹, Pedro Prieto³, José Jiménez⁴

1: Dpto. Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Universidad de Concepción, Chile

2: Grupo de películas Delgadas, Departamento De Física, Universidad del Valle, Cali-Colombia

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

4: Departamento de Metalurgia Física, CENIM-CSIC. España.

* E-mail: marlope@udec.cl

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

Las aleaciones nanoestructuradas $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ presentan un grado de magnetorresistencia interesante de evaluar para múltiples aplicaciones. Las aleaciones fueron desarrolladas mediante aleado mecánico en un molino planetario bajo atmósfera de argón con tiempos de 30, 45 y 60 horas de molienda a una velocidad de rotación de 155 rpm. Las propiedades magnéticas obtenidas a 300K como función del tiempo de molienda, indican que las aleaciones Cu-Co-Ni muestran un comportamiento cercano al régimen superparamagnético. Con difracción de R-x se corroboró que la disminución de la remanencia M_s , se debe a la reducción de óxidos de cobre y al cambio de fase de Co-fcc a Co-hc. Con la consolidación de las aleaciones molidas, se observa un reforzamiento adicional de la subestructura de grano por la formación de solución sólida CuNi y por precipitación de nanopartículas o monodominios magnéticos de cobalto de tamaño menor a 1nm. Mediante MEB se observó, que las aleaciones Cu-Co-Ni en comparación con aleaciones Cu-Co muestran menor segregación de fases, atribuible a la solubilidad total del Ni en cobre.

Palabras Claves: *nanomateriales granulares, materiales magnéticos base cobre, caracterización*

Abstract

The magneto-resistant properties of nanostructured $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ alloys show their interesting in candidature for multiple applications. The alloys were obtained by mechanical alloying using a planetary mill with rotational speed of 155rpm under argon atmosphere for 30, 45 and 60h as milling time. The magnetic properties obtained at 300K as a function of milling time reveals that the Cu-Co-Ni alloys show super-paramagnetism behaviour. The XRD analysis indicates that the M_s decreasing is due to the reduction copper oxide and Co structural changes from Co-fcc to Co-hc. An additional strengthening on the grain structure by alloys consolidation have the formation of CuNi solid solutions and precipitations of magnetic domains Co nanoparticles under 1nm in grain size. The SEM observation of CuCoNi alloys with the comparison of CuCo alloys shows the less phase segregation and it is attributed to the complete solubility of Ni in copper.

Keywords: *Granular nanomaterials, magnetic copper material, characterization*

1. INTRODUCCION

En la búsqueda de nuevos usos para el cobre en el campo de 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 (Aizawa&Zhou [1], Kihara et

al [2]). Las aleaciones $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ y $\text{Co}_{90}\text{Co}_5\text{-Ni}_5$ presentan gran interés para la industria electrónica, dado que éstas manifiestan un grado de magnetorresistencia interesante de evaluar para múltiples aplicaciones, como en núcleos de contactores electromagnéticos. En los últimos años, el interés se ha centrado en aleaciones base cobre

que presenten conductividad eléctrica adecuada y la propiedad de Magnetorresistencia Gigante (MRG), es decir manifiesten una gran variación de la resistencia al ser sometidas a un campo magnético. Entre los elementos cobalto y cobre existe insolubilidad total a temperaturas inferiores a los 600K, como lo demuestra el diagrama de fases del sistema Cu-Co (ASM Handbook [3]). Sin embargo, mediante la técnica de aleado mecánico en un molino de alta energía, se ha logrado extender la solubilidad de cobalto en la red cristalina de cobre con la formación de fases de no equilibrio denominadas metaestables (Zhou et al [4]).

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. (Xu Fan et al [5], Lardé et al [6]). En el diseño de materiales compuestos, las partículas o inclusiones que interactúan con la matriz, deben estar en una fracción de volumen crítico, que dependen de la morfología y tamaño de estas inclusiones. En materiales nanogranulares, volúmenes de partículas por encima del valor crítico, favorecen el inicio de la coalescencia y crecimiento de inclusiones a una partícula grande, donde diversas propiedades físicas observadas en el estado nanoestructurado podrían desaparecer con el aumento de esta fracción de volumen (Aizawa&Zhou [1]). El reforzamiento de estas aleaciones Cu-Co con otros elementos solubles en cobre ha sido escasamente estudiado (Zhang et al [7]). La idea de incorporar un tercer elemento como níquel en las aleaciones $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, es estudiar como afecta este elemento de solubilidad total en el cobre con la distribución y tamaño de las partículas magnéticas base o de cobalto, y por ende conocer como varían las propiedades magnéticas de las aleaciones con el incremento del tiempo de molienda reactiva.

Por otra parte, las aleaciones granulares Cu-Co obtenidas de fundición por dispersión, muestran que la precipitación microestructural de partículas de cobalto obtenidas es función de la temperatura y del tiempo de sinterización. El cambio importante detectado por (Cerro et al [8]) en relación al incremento de la distancia de separación entre

partículas de Cu para recocidos entre 400 y 500°C se atribuye a la rápida nucleación de partículas de Co seguida de una re-disolución de átomos de Co en la matriz de cobre. Son estas dos variables como fue postulado y demostrado por (Cerro et al [8]), los factores que determinan las propiedades magnéticas y estructurales de un sistema granular.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

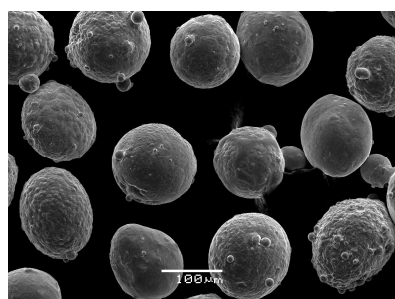
Los polvos precursores de cobre, cobalto y níquel de procedencia Alfa& Aesar, utilizados como materia prima se caracterizaron primeramente en tamaño y morfología mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB), JEOL JSM-5300, provisto de espectrometría de energía dispersada (EDS). El aleado mecánico se realizó en un molino planetario, RETSCH PM400 de alta energía. Los polvos de Cu-Co con y sin Ni, en la estequiometría requerida, se sometieron a molienda mecánica reactiva durante distintos tiempos (20, 30, 45 y 60 h), utilizando jarros y bolas de acero inoxidable, con velocidad de rotación de 155 rpm para minimizar la contaminación por el desgaste de las paredes de los jarros. Se empleó una razón de carga (peso bolas/peso aleación) de 10:1, bajo atmósfera de argón extrapuro, usando bolas de 20mm diámetro y adicionando 2-3%vol., de etilenglicol, como agente controlador del proceso. Las aleaciones molidas fueron caracterizadas en: su estructura y evolución de fases con Difracción de R-x (DRx) en un Difractómetro Bruker AXS D8 en laboratorios del CENIM, España; en su morfología, tamaño e impurezas con MEB-EDS, en su microestructura con microscopía electrónica de transmisión (MET), con Tecnai G2 F20 S-Twin, y en sus propiedades magnéticas mediante un sistema de medición de propiedades Físicas (PPMS) de Quantum Design en modo VSM, perteneciente al CENM de la Universidad del Valle.

La compactación y sinterización de los polvos prealeados molidos, en matriz para fabricar briquetas cilíndricas de 10mm Φ , se realizó en dos ciclos, unidireccionalmente en frío mediante una prensa de marca CARVER, aplicando inicialmente una carga de 12.000lb (450MPa) seguido de sinterización a 773K por 1h en atmósfera de argón. Luego, se re-compactó con carga de 17.000lb (630MPa) para finalmente sinterizar a 923K por 1 h en atmósfera de argón. Posterior a la sinterización, las muestras sólidas fueron caracterizadas mediante MEB-EDS, MET-EDS de alta resolución y en medición de microdureza HV. (Ortiz V. [9]).

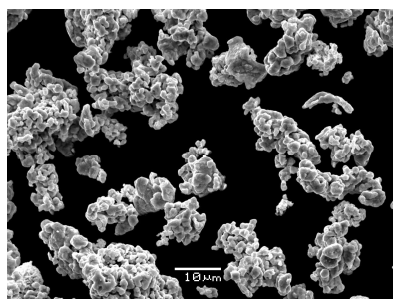
3. RESULTADOS

3.1 Caracterización de Polvos precursores

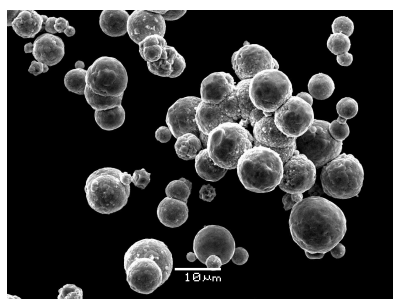
La caracterización de los polvos elementales se muestra en la Figura 1. Se observa la diferencia de tamaño y morfología entre las partículas elementales; cobre, cobalto y níquel.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Imágenes MEB de polvos precursores de procedencia Alfa&. (a) Cobre atomizado; (b) Cobalto atomizado y (c) partículas aglomeradas de Níquel atomizado.

3.1.1 Caracterización de aleaciones molidas

Se observó una mayor eficiencia del proceso de molienda para la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, en comparación con la aleación Cu₉₅Co₅, obteniéndose una reducción continua del tamaño de partícula de 31 μm (30h) a 19 μm (60h), este último tamaño considerado óptimo.

El incremento del tiempo de molienda conlleva la contaminación de impurezas provenientes en su mayor parte por desgaste de los medios de molienda. Para 60h de molienda, la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ alcanza una contaminación considerada “mínima” de 0,10% Fe y 0,016% Cr. Por el contrario, la aleación Cu₉₅Co₅ alcanza una mayor contaminación; 0,50% Fe y 0,12%Cr. Esta diferencia es atribuible al mayor desgaste inicial de bolas y paredes de jarros cuando se usan bolas nuevas. Con el uso, la superficie se recubre con una capa de aleación mayoritariamente constituida por Cu y Ni, lo que explica los resultados del análisis químico de comprobación, en los contenidos de Co y Ni, además de Fe y Cr, mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Variación tamaño partícula (%) Co, Ni, Fe y Cr en aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ como función (h) de molienda.

Aleación	Tamaño partícula (μm)	Comp. química (%pp)			
		Co	Ni	Fe	Cr
Cu ₉₀ Co ₅ Ni ₅					
20h	30-50	5,05	4,98	0,02	0,002
30h	31	4,95	4,95	0,05	0,005
45h	27	5,10	4,80	0,06	0,01
60h	19	5,00	4,75	0,10	0,016

La mayor homogeneidad y reducción de tamaño de partículas aleadas, se obtuvo para 60h de molienda.

La Figura 2, muestra la morfología y tamaño de las partículas obtenidas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅.

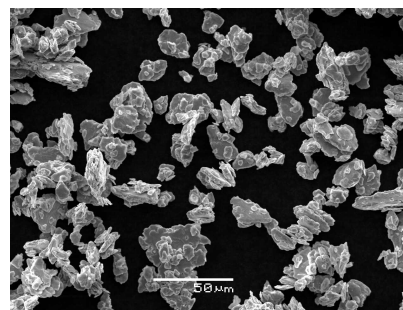


Figura 2. Imagen MEB de partículas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, con tamaño promedio de 19 μm, obtenida para 60h de molienda.

3.1.2 Análisis Difracción de Rayos-X (DRX)

La aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ mezclada manualmente (0h de molienda) presentó fases como óxidos de cobre (CuO y Cu₂O). A partir de 20 h de molienda, se

detectó que el Co experimenta un cambio parcial en su estructura cristalina de Co-fcc a Co-hcp, como consecuencia de la energía generada por deformación plástica que activa el cambio de fase. Este fenómeno observado fue corroborado con difracción de R-x, como se aprecia en los espectros de difracción de la figura 3.

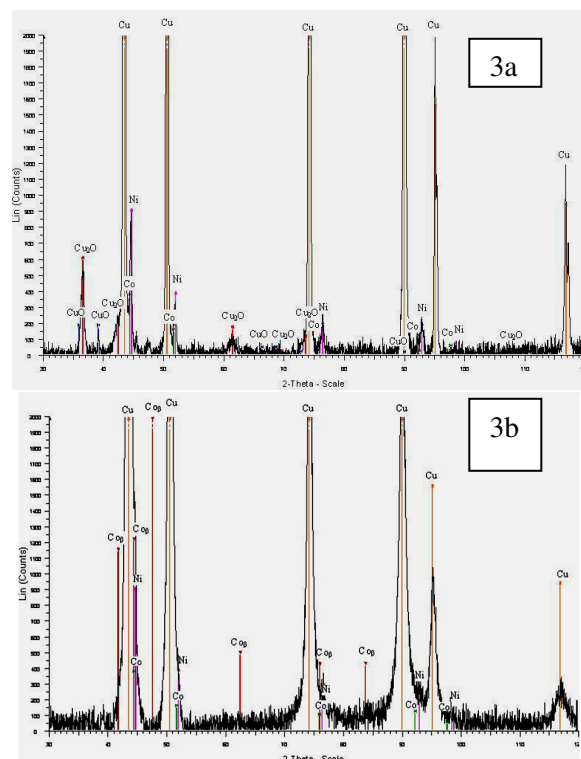


Figura 3. Espectros de Difracción de R-x obtenidos para diferentes tiempos de molienda en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$. Fig. 3a, espectros para 0 h molienda y Fig. 3b, espectros para 60 h de molienda.

Los resultados de Difracción de R-x, revelan que en la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, desaparecen completamente los óxidos de Cu al cabo de 60 h de molienda, debido a la reducción de estos óxidos. Se observa además, el incremento de la transformación estructural de Co-fcc a Co-hcp.

3.1.3 Resultados de propiedades magnéticas

Al aplicar un campo magnético externo H , el material responde magnetizándose y orientando los momentos magnéticos en este caso en la misma dirección del campo magnético. En la figura 4, se muestran las diferentes isothermas de histéresis magnéticas realizadas a 300K para los diferentes

tiempos de molienda. Se observan las variaciones significativas de los parámetros magnéticos que entregan estas curvas. La figura 5, muestra la variación de las propiedades magnéticas para la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ como función del tiempo de molienda. La coercitividad H_C , que es la resistencia a ser desmagnetizada, incrementa gradualmente con el tiempo de molienda alcanzando el máximo para 60 horas de molienda. M_S representa la magnetización de saturación (cuando los momentos magnéticos alcanzan la máxima alineación posible), la cual es máxima al inicio del proceso de molienda y decrece gradualmente con el tiempo a medida que se acumulan tensiones residuales y defectos en las aleaciones al aumentar el tiempo de molienda. El campo máximo aplicado a las aleaciones fue de 10.000 Oe. Durante la molienda ocurren cambios de fases y de estructura, como la reducción de óxidos de Cu y cambio de Co-fcc a Co-hcp, fenómeno corroborado con DRX. Por otra parte, la magnetización remanente M_r , nos indica la cantidad de magnetización que es capaz de almacenar la aleación luego de ser sometido a un campo magnético externo y posteriormente ser retirado. Se observó que M_r no varió significativamente con el tiempo de molienda.

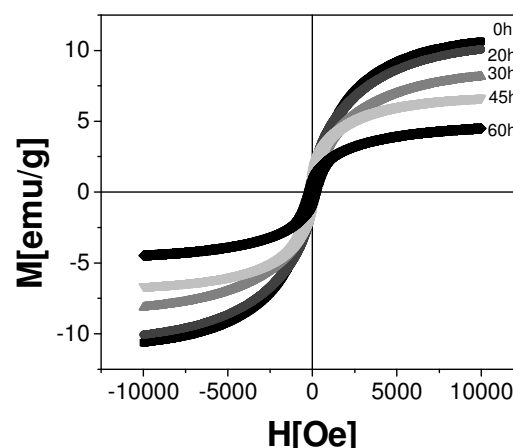


Figura 4. Isothermas de histéresis a 300K para la aleación de $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ a diferentes tiempos de molienda.

El aumento del campo coercitivo y la disminución de la magnetización de saturación nos muestran que existe una pérdida de energía magnética a medida que incrementa el tiempo de molienda, que aunque refina el tamaño de las partículas aleadas, simultáneamente acumula tensiones residuales aún mayores al incrementar el tiempo de molienda.

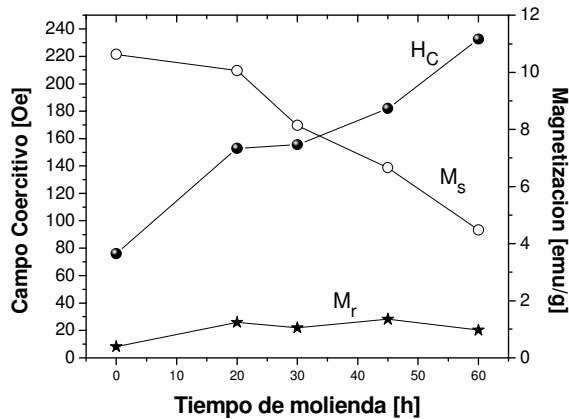
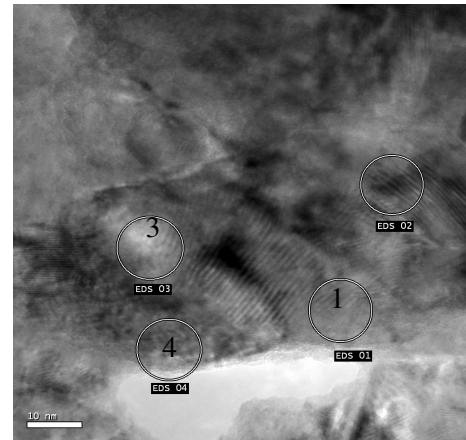


Figura 5. Variación de las propiedades magnéticas de la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ medidas a 300K como función del tiempo de molienda.

3.1.4 Caracterización microestructural MET de las aleaciones molidas.

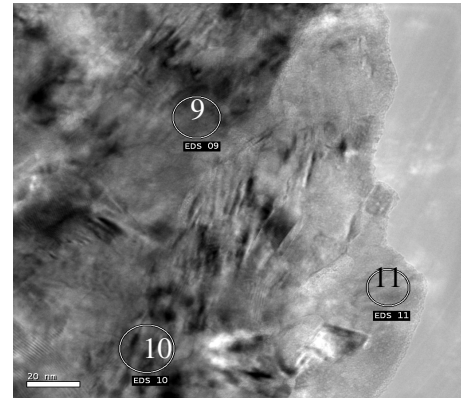
Como las aleaciones molidas para 20h mostraron mucha heterogeneidad respecto de las obtenidas para otros tiempos y por otra parte, las aleaciones con mayor homogeneidad y reducción de tamaño de partículas aleadas se obtuvieron para 45 y 60h de molienda, es que se consideró fundamental complementar la caracterización estructural para estas aleaciones mediante MET. Con la finalidad de observar y en lo posible cuantificar el grado de precipitación microestructural inducida por el aleado mecánico sin el tratamiento de sinterización, es que se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión las dos aleaciones molidas durante 60 h. La figura 6, muestra imágenes MET de ambas aleaciones molidas; Cu₉₅Co₅ (Figura 6a) y de la Cu₉₀Co₅Ni₅ (Figura 6b), además de los análisis químicos realizados por EDS.

Los microanálisis EDS realizados a ambas aleaciones revelan que al estado de molidas, ellas dos exhiben heterogeneidad química en diferentes zonas. El Co en la aleación Cu₉₅Co₅ muestra una variación de 2-18%. El Ni y el Co en la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅, muestran variaciones en Co de 77 a 93% Co, y para el Ni, una variación de 13-0%. En ambas aleaciones se detecta C y O como contaminación asociada a la descomposición del etilenglicol. En relación al Fe como contaminante, los resultados de microanálisis EDS están en concordancia con los valores medidos vía Absorción Atómica; donde sólo en la aleación Cu₉₀Co₅ se detectó presencia de Fe.



% peso	Co	Cu	C	O	Fe
EDS 01	17,70	78,74	1,28	2,27	
EDS 03	17,88	78,33	0,69	2,71	0,36
EDS 04	27,68	62,83	2,54	6,53	0,40

(a)



% peso	Co	Ni	Cu	C	O
EDS 09	6.88	12.70	77.80	1.09	1.50
EDS 10	3.75	4.77	91.46		
EDS 11	3.80	6.95	70.61	17.61	1.01

(b)

Figura 6. (a) Imagen MET de aleación Cu₉₅Co₅ 60h molida. Tabla inferior anexa, muestra resultados EDS medidos en zona círculos marcados con números. (b) Imagen MET de aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ 60h molida. Tabla inferior anexa, muestra microanálisis EDS de elementos en zona círculos marcados con números.

3.2 Caracterización de la aleación Consolidada.

Posterior a la consolidación de las aleaciones;

compactación en frío y sinterización a 925K, éstas fueron caracterizadas en su microdureza Vickers como función del tiempo de molienda y la evolución microestructural mediante MET.

3.2.1 Microdureza de aleaciones consolidadas

Se midió microdureza Vickers en las aleaciones consolidadas $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5$ y $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, aplicando una carga de 245,2 mN durante 5s en 10 puntos diferentes de cada muestra. La tabla 2, muestra comparativamente la variación de la microdureza promedio Vickers como función del tiempo de molienda y su respectiva conversión a MPa, que corresponde a la resistencia a la compresión.

Tabla 2. Variación Microdureza Vickers (HV), en función del tiempo de molienda en aleaciones compactas.

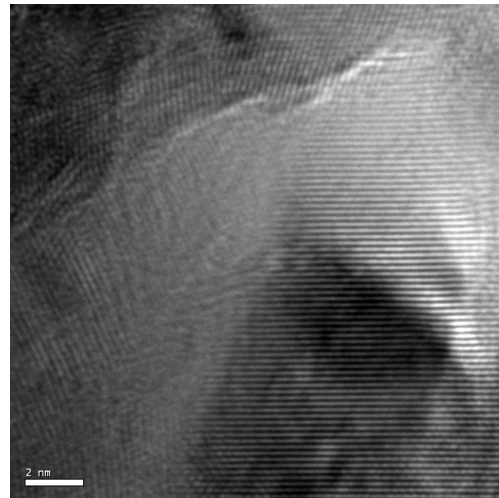
<i>Aleación consolidada</i>		<i>Microdureza (HV)(245,2mN)</i>	<i>Resistencia a la Identación (MPa)</i>
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	30h	16	157
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	45h	15	147
$\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$	60h	15	147
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	30h	16	157
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	45h	18	177
$\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$	60h	21	206

De los resultados de la tabla 2, se deduce que la aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, se refuerza más que la aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, como consecuencia que el Ni entra completamente en solución sólida con el cobre durante la sinterización.

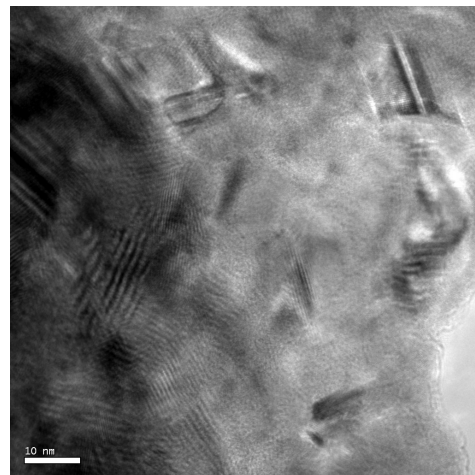
3.2.2 Caracterización Microestructural MET

El incremento de la dureza medida en las aleaciones $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, se atribuye a un reforzamiento adicional de la subestructura de grano por un mecanismo de precipitación de partículas nanométricas ricas en Co y por la formación de solución sólida Cu-Ni. Los perfiles de concentración de Co y Ni para varios subgranos, mostraron mayor heterogeneidad para 45h en comparación con 60h de molienda. La figura 7, muestra dos zonas de análisis de la aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ molida 45h. La distancia interplanar medida en diferentes puntos de la Figura 7 a) y 7 b) varían desde $2,540\text{\AA}$ a $2,017\text{\AA}$, valores que están en concordancia con lo aseverado por

Cerro et al.



(a)



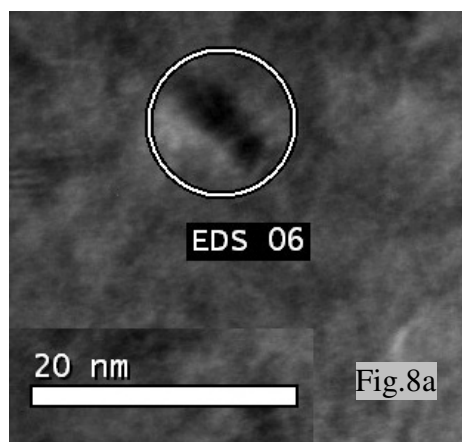
(b)

Figura 7. (a) aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$ molida 45h, interplanos. (b). aleación $\text{Cu}_{95}\text{Co}_5$, presencia de partículas de Co, interplanos y algunas maclas de cobre remanentes.

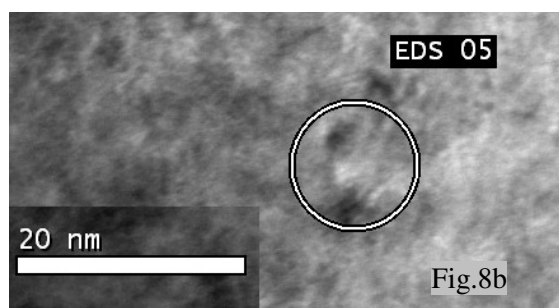
La Figura 8, muestra una estructura homogénea con Ni en matriz de cobre, con Co en proporción al 18%. El análisis microestructural realizado en diferentes zonas de la muestra $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$, muestra superficies lisas muy cerca del borde, con precipitados de tamaño nanométrico inferior a 1nm, y morfología nodular. La zona de análisis EDS 6 mostrada en la imagen MET de la Fig. 8 a, corresponde casi al borde de playa de la muestra, de aspecto superficial muy liso y transparente. La zona muy rica en cobalto sugiere partículas de tamaño inferior a 1nm, imposible de medir con la resolución del equipo para este estudio, Fig.8b.

En los microanálisis químicos realizados en el

estudio mediante MET de alta resolución se detectó además, la presencia de Fe en la muestra Cu₉₅Co₅, donde este elemento se encuentra en mayor % en la zona de mayor contenido en cobalto, lo que indicaría que está asociado al cobalto al ser éste un material magnético.



EDS 06	% peso
O	6.32
Co	18.49
Ni	6.33
Cu	68.84



EDS 05	% peso
O	6.21
Co	17.93
Ni	7.27
Cu	68.57

Figura 8. Dos zonas de análisis en aleación Cu₉₀Co₅Ni₅. Se observan partículas de Co en proceso de coalescencia, de tamaño 2,5 a 5 nm. Los precipitados de morfología nodular se muestran separados una distancia de 1nm.

En relación a la microdureza, los resultados indican que para la aleación Cu₉₅Co₅, no existe dependencia con el tiempo de molienda pues la microdureza se

mantiene constante. Por otro lado, la aleación Cu₉₀Co₅Ni₅ si muestra dependencia con el tiempo de molienda. El endurecimiento aumenta con el tiempo de molienda por cuanto el níquel al entrar en solución sólida refuerza a la matriz de cobre.

Los resultados MET dejan en evidencia que existe un mecanismo de precipitación de partículas de tamaño nanométrico de Co en ambas aleaciones. Sin embargo, no se puede atribuir el aumento de microdureza a esta nanoprecipitación, pues la medición abarca un área de tamaño micrométrico, mucho mayor que el tamaño de las partículas de precipitados o nanopartículas. De ser responsables los precipitados, la tendencia debiera ser similar en ambas aleaciones.

De algunos análisis realizados con STEM a modo de complementar el estudio, se pudo observar que la zona de análisis ricas en cobalto, no muestran picos energéticos que indiquen la presencia de nanopartículas, sino que la presencia de los tres constituyentes (Cu,Co,Ni) y estos picos descienden en forma casi homogénea, lo que indicaría que se está en presencia de una solución sólida. Además, se observó recrystalización de subgranos, atribuible a la energía acumulada por la deformación plástica que permite la recrystalización durante el proceso de sinterización.

Por último, mediante los análisis con MET, queda en evidencia que durante el AM no se alcanzó el estado de equilibrio, ya que se observa por un lado, que el cobalto y el níquel no están tan uniformemente distribuidos en la matriz, sino que también se les encuentra en la forma de algunas partículas de mayor tamaño remanentes y por otra parte, las partículas aleadas no poseen el porcentaje de elementos que se esperaba (de 5% at. en Co y Ni), aun cuando las diferencias de resultados son atribuibles a la incertidumbre normal de medición.

4. CONCLUSIONES

Mediante Aleado mecánico es posible extender la solubilidad del cobalto en cobre. Con la sinterización se logra precipitar nanopartículas de cobalto.

Con la sinterización se produce una estructura granular con precipitados de tamaño entre 2-5nm, en granos de tamaño 10-50 nm.

Algunas partículas de cobalto poseen morfología esférica y alcanzan tamaños tan pequeños del orden de 1nm, que impide su medición.

La aleación $\text{Cu}_{90}\text{Co}_5\text{Ni}_5$ tiene un comportamiento cerca del régimen super-paramagnético, pero conservando un pequeño campo coercitivo, donde este H_c se incrementa con el tiempo de molienda de 156 a 233 [Oe], atribuible a la pérdida de energía magnética por tensiones, defectos y dislocaciones acumuladas durante el aumento del tiempo de molienda.

La magnetización de saturación (M_s) disminuye gradualmente con el tiempo de molienda como resultado del cambio de fases, cambio de estructura, reducción de fases (óxidos Cu por (CoNi), cambio FCC-Co a HCP-Co y a las tensiones residuales presentes las cuales reducen la eficiencia de la energía magnética.

El níquel se detectó mayoritariamente como CuNi en solución sólida y formando parte de escasas partículas de CoNi. El níquel en solución sólida posterior a la sinterización, produce el reforzamiento de la matriz de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICYT el soporte financiero al proyecto FONDECYT 1070498, al proyecto 2007-142 CONICYT-COLCIENCIAS, al CENM (Centro Excelencia Nuevos Materiales) de CALI y al CSIC-CENIM (Laboratorio Difracción R-X)

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [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] ASM International, Handbook Vol 3, 10th edition 1992, pp140.
- [4] Zhou C., Aizawa T., Tokumitsu K., Tatsuzawa K., Kihara J., *Mater. Sci. For.* 271 (1998) 913-918.
- [5] Xu F., Tsutomu M. and Xinsheng H. "Magnetic properties of Co-Cu Metastable solid solution alloys" *Physical Review B* 69, (2004) 094432.
- [6] 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.
- [7] Zhang Y.Q., Zhang Z.D., Xiao Q.F, Geng D.Y., Zhao X.G., Zhang W.S. and You C.Y. "Giant magnetoresistance of Co-Ni-Cu alloys produced by mechanical alloying" *Journal of Physics D: applied Physics* 36 (2003) 1159-1165
- [8] M. Cerro Vergara, J. Cezar, H. Tolentino, M. Knobel "Structural evolution of Co clusters on $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ upon annealing" *Physica B* 320 (2002) 143-145.
- [9] Ortiz V. Tesis Ing. de Materiales, Concepción (Chile) Universidad de Concepción, 2008.