

## **Análisis de perfiles difracción de una aleación Cu-8% en peso de Cr procesada por aleado Mecánico**

**C. Aguilar<sup>1</sup>, V. Martínez<sup>2</sup>**

1 Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

2 Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile

E-mail: ceaguilar@uda.cl (C. Aguilar)

---

### **Resumen**

El presente trabajo estudia la evolución de la estructura de una mezcla de polvos Cu-8% peso de Cr, aleada mecánicamente, por medio del análisis de perfiles de difracción de rayos X. El proceso fue realizado en un molino SPEX8000D con contendores y bolas de acero inoxidable con una razón bola/polvo de 10. Cuando se aumento el tiempo de molienda, el tamaño de cristalitas y la energía de falla de apilamiento disminuyeron. A la vez, los valores de microdeformación y probabilidad de falla de apilamiento aumentaron. La distribución de cristalitas se desplazó hacia valores menores de tamaño de cristalitas al incrementar el tiempo de molienda. Finalmente los datos indican que se ha producido una solución sólida de cromo en cobre.

**Palabras claves:** Aleado mecánico, Cu-Cr, tamaño cristalita, falla apilamiento

---

### **Abstract**

This work study the evolution of microstrucutre of Cu-8 wt. % Cr powder mixture mechanically alloying by X-Ray profiles analysis. The process was carried out using a SPEX8000D mix with stainless steels containers and balls, keeping a constant powder to balls weight ratio of 10. When was increase the milling time, crystallite size and stacking fault energy decrease and microstrain and stacking fault probability increase. The crystallite size distribution shifts to lower crystallite size values when were increase the milling time. Finally the date show that has been produced solid solution of chromium in copper.

**Keyword:** Mechanical alloying, Cu-Cr, Crystallite size, stacking fault.

## 1. Introducción

El desarrollo de la civilización es cada vez más exigente con los materiales, por tanto, es fundamental desarrollar los materiales requeridos con las propiedades necesarias.

En materiales que son empleados en alta tecnología, tales como en usos electrónicos, es conveniente reducir el tamaño de las estructuras a niveles nanométricos y subnanométricos, Song (2000), debido a que en la estructura de los materiales, cuando es reducida a escala nanométrica, aparecen en algunos casos nuevas propiedades físicas, que no son aparente en el estado microscópico.

En la era de la información, el cobre es un metal interesante aplicado en componentes electrónicos requeridos para un alto flujo de información. Es ampliamente sabido que este metal posee dos aspectos a los cuales debe su interés, buena conductividad eléctrica y térmica.

En este contexto, es atractivo la fabricación de piezas de cobre, tales como: contactos eléctricos, filamentos, electrodos para soldadura, Morris et al. (1994) y componentes electrónicos, con estructuras nanométricas. Existen varios métodos para lograr materiales con estructuras nanométricas, como son: solidificación rápida, Anantharaman y Suryanarayana (1971), deposición física y química de vapor y aleado mecánico (AM), Suryanarayana (1999).

En el AM, si las partículas son metálicas, sufren severas deformaciones, repetidas fracturas y soldaduras en frío, debido a las colisiones entre los medios de molienda y/o con el contenedor. Producto de lo señalado, la cantidad de defectos cristalinos (densidad de dislocaciones principalmente) y microdeformación aumentan hasta un valor límite, Aguilar (2006), y el tamaño de grano o cristalita disminuye, produciéndose un refinamiento microestructural hasta obtener estructuras nanométricas.

Otra ventaja de AM es extender los límites de solubilidad en equilibrio al estado sólido. En este sentido, lograr aleaciones cobre-cromo con estructuras nanométricas

usando AM se presenta como una alternativa atractiva debido a que el cromo presenta una baja solubilidad al estado sólido en cobre (0.8% at. de Cr en Cu a temperatura eutéctica, Ma (2005)) y porque se ha reportado en algunas aleaciones preparadas por molienda, que la adición de cromo tiene un efecto positivo sobre el límite elástico y resistencia, García-Barriocanal et al (2005).

Los aspectos estructurales pueden ser estudiados por medio del análisis de los perfiles de difracción, debido a que, posición y forma de ellos, están relacionados con los diferentes defectos cristalinos, Ungár (2004) y Mittemeijer y Scardi (2004). Así, por ejemplo, el ancho de los perfiles de difracción, esta relacionado con el tamaño cristalita, microdeformación, fallas de apilamiento, etc.

## 2. Teoría

Los perfiles de difracción pueden ser representados en el espacio de Fourier, según la expresión 1.

$$f(s) = K \sum_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \begin{array}{l} A(n) \cos \left( 2\pi L \left( \frac{s - s_0}{\lambda} \right) \right) \\ + B(n) \text{sen} \left( 2\pi L \left( \frac{s - s_0}{\lambda} \right) \right) \end{array} \right\} \quad (1)$$

Donde,  $s_0$  y  $s$  son el haz incidente y reflejado de rayos X, respectivamente,  $L = na_3$  (distancia normal a los planos reflectantes hkl),  $a_3 = \lambda / 2(\text{sen}(\theta_2) - \text{sen}(\theta_1))$ ,  $(\theta_2 - \theta_1)$  el rango angular del perfil de difracción medido,  $n$  el número armónico,  $\lambda$  longitud de onda utilizada,  $A(n)$ ,  $B(n)$  los coeficientes de Fourier y  $K$  una constante propia de difracción.

Si el perfil de difracción es simétrico  $B(n) = 0$ , Tolstov (1962).  $A(n)$  es igual al producto de  $A(n)^S A(n)^D$ , donde  $A(n)^S$  esta relacionado con el tamaño de cristalitas y  $A(n)^D$  con el valor de microdeformación. Warren y Averbach (1950), propusieron un método de separación de ambos efectos. Varios trabajos, Groma et al. (1988), Krivoglaž (1969), han mostrado que la microdeformación es producto de la presencia de dislocaciones, según la ecuación 2.

$$\langle \varepsilon_L^2 \rangle = \left( \frac{b}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \langle C \rangle \ln \left( \frac{Re}{L} \right) \quad (2)$$

Donde,  $b$  es el vector de Burger,  $\rho$  la densidad de dislocaciones,  $\langle C \rangle$  promedio de factores de contraste y  $Re$  radio de acción efectivo de dislocaciones. A partir de la ecuaciones 1 y 2, se puede obtener una expresión para el primer coeficiente de Fourier,  $A(n)$ , (el coeficiente puede ser expresado en función de  $L$ ).

$$A(L)^D = e^{-\left( \left( \frac{\pi b^2}{2} \right) L^2 g^2 \langle C \rangle \ln(Re/L) \right)} \quad (3)$$

Donde,  $g$  es la magnitud del vector de difracción.

Se ha encontrado que la distribución de tamaño de cristalitas ( $\phi$ ), con un tamaño nanométrico, sigue una distribución log-normal, Krill (1998), Ungár (2001) y Gubicza (2004), dada por la expresión 4, donde  $m$  y  $\sigma$  son constantes que describen la media y varianza de la distribución, respectivamente.

$$\phi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(x/m)}{\sigma} \right)^2} \quad (4)$$

Por otra parte la probabilidad de falla de apilamiento ( $\alpha$ ), puede ser determinada del desplazamiento que sufren los perfiles de difracción, por medio de la ecuación 5, Warren (1990).

$$\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111})^\circ = \frac{-90\sqrt{3}\alpha \operatorname{tg}(\theta)}{\pi^2} \left( \frac{\operatorname{tg}(\theta_{200})}{2} + \frac{\operatorname{tg}(\theta_{111})}{4} \right) \quad (5)$$

Se utilizan los ángulos correspondientes a los planos  $\{111\}$  y  $\{200\}$  porque presentan desplazamientos contrarios en un difractograma de una estructura fcc.

Una dislocación perfecta puede disociarse en dos dislocaciones parciales con un área intrínseca de falla entre ellas. Esta

región de una estructura compacta cambia su secuencia de apilamiento, en el caso de cobre, desde fcc en el plano  $\{111\}$  a hcp. La energía de falla de apilamiento ( $\gamma$ ), es la energía por unidad de área necesaria para producir la falla. Un equilibrio se alcanza cuando las fuerzas repulsivas entre dislocaciones parciales es balanceada con la fuerza atractiva producto de la energía de  $\gamma$  cuando  $\gamma$  es baja, la falla ocurrirá frecuentemente y el área fallada será extensa. Caso contrario, sucede cuando el valor de  $\gamma$  es alto. El valor de  $\gamma$  puede ser estimado con la expresión propuesta por Reed y Schramm (1974), ecuación 6.

$$\gamma = \frac{K_{111} \omega_0 G_{111} a_0}{\pi \sqrt{3}} A^{-0.37} \frac{\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle_{111}}{\alpha} \quad (6)$$

Donde,  $K_{111} \omega_0$  ha sido determinado como 6,6 +/- 0,1, Reed y Schramm (1974),  $G_{111}$  es el modulo de corte en el plano  $\{111\}$ ,  $\langle \varepsilon_{50}^2 \rangle_{111}$  es la microdeformación promediada sobre una distancia de 50 Å, en la dirección  $\langle 111 \rangle$ ,  $\alpha$  la probabilidad de falla de apilamiento,  $a_0$  de parámetro de red y  $A$  la constante de anisotropía de Zener ( $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ , donde,  $c_{ij}$  son los módulos de elasticidad, (para cobre son  $c_{11}=168.4$  GPa,  $c_{12}=121.4$  GPa y  $c_{44}=75.4$  GPa, Hertzberg (1988))

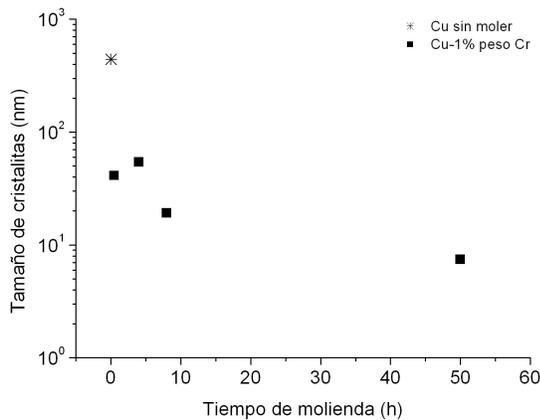
### 3. Desarrollo experimental

Para la preparación de las mezclas de Cu-8% peso Cr se utilizaron polvos de Cu con un tamaño de partícula entre -88 +33  $\mu\text{m}$  con una pureza de 99,9%,  $\text{O}_2 < 1000$  ppm y polvos de Cr con una granulometría de -43  $\mu\text{m}$  con pureza 99,0%. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D, con una velocidad de rotación de 1725 r.p.m. Las mezclas de polvos fueron cargadas en contenedores de acero inoxidable (volumen de 25 ml), al interior de una cámara de guantes, Nitrogen Dry Box 850-NB con atmósfera controlada de argón. Se utilizaron medios de molienda de acero inoxidable de 6.35 mm de diámetro. Se uso 8 ml de alcohol para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10. Los tiempos de molienda a que se sometieron

los polvos estuvieron entre 0,5 y 50 horas. Las difracciones de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Siemens D5000, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0,15406$  nm y con paso de  $0,02^\circ/\text{s}$ . El rango de barrido de  $(2\theta)$  fue entre  $40$  y  $100^\circ$ . Los perfiles de difracción se ajustaron a una curva tipo Lorentz.

#### 4. Resultados y discusión

En la medida que aumenta el tiempo de molienda el tamaño de cristalitas disminuye, como se observa en la figura 1. Se observa a 50 horas de molienda que el tamaño de cristalitas llega a un valor cercano de  $10$  (nm), indicando con ello, que la estructura manométrica esperada, ha sido alcanzada.

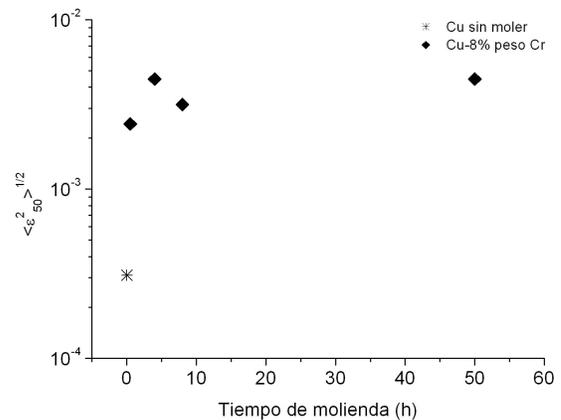


**Figura 1.** Evolución tamaño de cristalitas.

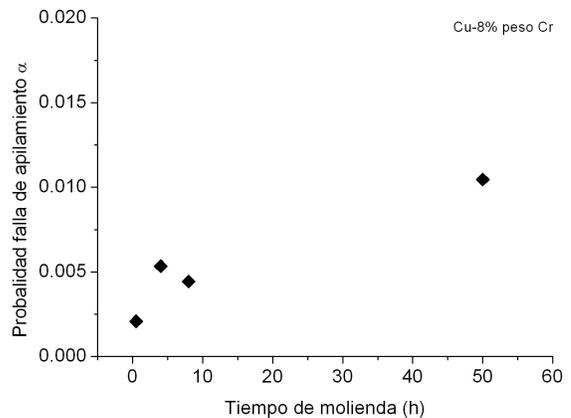
El cambio de microdeformación se entrega en la figura 2. Se observa que los valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  aumentan cuando se incrementa el tiempo de molienda. En algunos casos,  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  presentan una leve disminución, que esta en acuerdo con lo que han reportado otros autores, Lucks et al. (2001). Este comportamiento puede asociarse a que las dislocaciones, en materiales altamente deformados, pueden arreglarse en configuraciones en las que son aniquiladas, disminuyendo con ello los valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$ .

La probabilidad de falla de apilamiento incrementa cuando aumenta el tiempo de molienda. El valor recíproco de probabilidad de falla de apilamiento,  $(1/\alpha = \text{capas})$ , representa una falla de apilamiento sobre  $n$  capas de átomos en el plano  $\{111\}$  en la

dirección  $\langle 111 \rangle$ , Warren (1990), en estructuras cristalinas fcc. Las dislocaciones perfectas se disocian en dislocaciones parciales, debido a que se relajan las tensiones en el sistema. El aumento de los valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  y  $\alpha$  muestran que los polvos han sufrido una fuerte deformación plástica. Con los valores de  $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle^{1/2}$  y  $\alpha$  usando la expresión 6, se puede calcular la energía de falla de apilamiento. La figura 4 muestra los resultados obtenidos. Cuando átomos soluto entran en solución en estructuras fcc, se producen descensos en los valores de  $\gamma$ , Adler et al. (1970), Gallagher (1970).



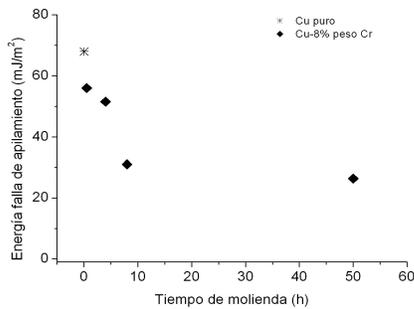
**Figura 2.** Evolución microdeformación.



**Figura 3.** Evolución valores de  $\alpha$ .

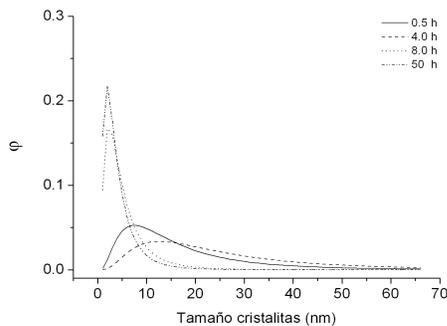
Ha sido demostrado que EFA ejerce una importante influencia en la estructura y propiedades mecánicas de metales y aleaciones con estructuras fcc, Cuitiño (1996). Para materiales con bajos valores de  $\gamma$  la separación entre dislocaciones parciales es

grande y la fuerza requerida para la recombinación es alta. En forma contraria, cuando  $\gamma$  es alta, la fuerza necesaria para recombinar es pequeña. La disminución de  $\gamma$  trae consigo dos aspectos importantes: por una parte, el área fallada entre planos compactos es mayor, debido a que las dislocaciones parciales están más separadas y por otra parte, las dislocaciones tienden a disociarse porque el deslizamiento cruzado se ve restringido, producto de los obstáculos al movimiento de las dislocaciones que permanecen con un alto nivel de tensión, de acuerdo a lo esperado, Hertzberg (1989). Así, por tanto, el coeficiente de endurecimiento se incrementa.



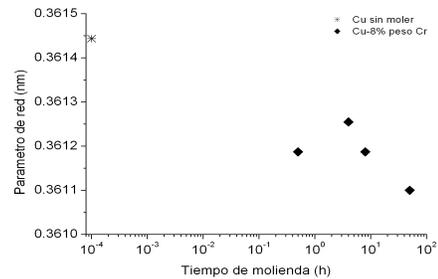
**Figura 4.** Evolución valores de  $\gamma$ .

La tendencia general que se observa en la distribución de tamaño de cristalitas es un desplazamiento de las curvas hacia menores valores de tamaño cuando el tiempo de molienda aumenta, figura 5. Por tanto, se desprende que en la medida que el tiempo de molienda aumenta, la estructura de la mezcla cobre-cromo se refina, alcanzando un carácter nanométrico, como se menciona anteriormente.

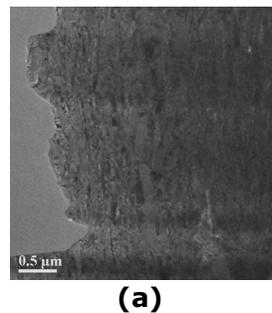


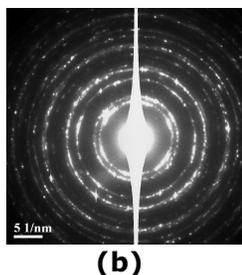
**Figura 5.** Cambio distribución de tamaño de cristalitas.

El parámetro de red fue calculado con el método propuesto por Cohen, Cullity (1978). Los valores obtenidos se muestran en la figura 6. El radio del átomo de cromo es menor que el radio del átomo de cobre. Por tanto, se puede decir, que átomos de cromo han entrado en la red cristalina de cobre, debido a que el parámetro de red del cobre ha disminuido. Finalmente la figura 7 muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión, para un tiempo de molienda de 0.5 horas. En la imagen de la figura 7a se observa el tamaño de cristalitas y la estructura laminar típica de metales dúctiles procesados por AM, Suryanarayana (2004). Las zonas oscuras corresponden a zonas con alta densidad de dislocaciones. La figura 7b muestra el patrón de difracción de electrones, realizado a esta muestra. El patrón corresponde a una estructura tipo fcc. Cuando el espesor de la estructura laminar disminuye y aumenta la densidad de defectos cristalinos, se incrementa la difusión entre sí de los componentes (en este caso cobre-cromo), formando de esa manera la solución sólida.



**Figura 6.** Variación parámetro de red del cobre.





**Figura 7.** (a) Micrografía obtenida por MET y (b) difracción de electrones.

## 5. Conclusiones

De los datos obtenidos en el presente trabajo se puede concluir:

Al aumentar el tiempo de molienda en el sistema cobre-8% peso cromo, aumenta la densidad de defectos cristalinos, tales como, dislocaciones y fallas de apilamiento. De igual manera, se incrementa la microdeformación.

El parámetro de red de cobre y la energía de falla de apilamiento disminuyen cuando se incrementa el tiempo de molienda. Estos hechos pueden ser tomados como una prueba que átomos de cromo han entrado en solución sólida en cobre.

Se verifica un refinamiento de la estructura hasta alcanzar niveles manométricos.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 1-03-0653, al Programa para el Mejoramiento de la Calidad en la Educación Superior, MECESUP, proyecto UCH 0205 y al profesor C. Suryanarayana de University of Central Florida, USA, por la ayuda en la observación de probetas a través de MET.

## 6. Referencias

Adler R., Otte H., Wagner C.. *Met Trans.*, Vol.1, (1970) 2375-2382.  
Aguilar, C., Ordóñez S., Marín J., Castro F., Martínez V. Artículo en revisión *MSE A.* Anantharaman T. R., Suryanarayana C. J. *Mater Sci.* 6 (1971) 1111-35.  
Cuitiño A. M. *Mat. Sci. and Eng. A216.* (1996) 194-116.

Cullity B.D. *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley Publishing Company, INC. USA (1978).

Gallagher P.C. J.; *Metall. Trans.*, Vol. 1. (1970) 2429-2461.

García-Barriocanal, G. Garcés, P. Pérez y P. Adeva. *Rev. Metal. Madrid* 41. (2005) 281-290.

Groma I., Ungar T., Wilkens M. J. *Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 47.

Gubicza J., Hazme M., Ribárik G., Ungár T. *Mater. Sci. And Eng. A* 372 (2004) 115-122.

Hertzberg R. W. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials.* Jhon Wiley & Sons. Tercera Edición, Canada, 1989.

Krill C.E., Birringer R.. *Phil. Mag. A* 77:3 (1998) 621-640.

Krivoglaz M.A. *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals.* New York. Plenum Press. (1969).

Lucks I., Lamaparter P., Mittemeijer E. J.. *Acta Mater.* 49. (2001)2419-2428.

Ma E. *Prog. Mat. Sci.* 50. (2005) 413-509.

Mittemeijer E. J., Scardi P. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004, Berlin, Germany.

Morris D.G., Morris M.A., Benghalem, C. Biselli, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*, editado por F.H. Froes. American Society Metals. ASM international. (1994) 353-360.

Reed R. P., Schramm R. E.. *J. Appl. Phys.* 45:1 (1974) 4705-4711.

Suryanarayana C. *Non-equilibrium processing of materials.* Oxford: Pergamon Press. 1999.

Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Mill.* Marcell Dekker. Primera Edición. USA, 2004.

Tolstov G. P. *Fourier Series.* Prentice-Hall, INC. USA (1962).

Tsong T. T. *Mat. Sci. and Eng A286.* (2000) 87-90.

Ungár T. *Scrip. Mater.* 51 (2004) 777-781.

Ungár T., Gubicza J., Hanák P., Alexandrov I. *Mater. Sci. And Eng. A319-321* (2001) 274-278.

Warren B.E., Averbach B.L. *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 595-599.

Warren B.E. *X-Ray Diffraction.* Dover Publications, Inc., New York, USA, 1990.