

Estabilidad de la aleación Cu - 2,5 % Li en el rango 298 a 673 K^(*)

M. Ortiz*, C. Carrasco**, P. Díaz***, A. Peñaloza*** y C. Wörner***

Resumen

Contribuyendo a la escasa información que se encuentra actualmente en la literatura científica acerca de las aleaciones Cu-Li, este trabajo informa la evolución de la aleación Cu-2,5 % Li en peso, en función de la temperatura. La aleación se obtiene en forma de polvo, en un proceso de electrodeposición desde sales fundidas. Se analizan muestras en polvo, pastillas compactadas a temperatura ambiente y los cátodos de cobre utilizados en el proceso. Las muestras son sometidas a tratamientos térmicos en el rango de 293 a 673 K, por diferentes periodos de tiempo y caracterizadas mediante difracción de rayos X y determinación del contenido de litio por absorción atómica. El análisis de los resultados muestra una descomposición de la aleación conforme aumenta la temperatura, con una pérdida de litio hacia la superficie de las muestras, donde este elemento reacciona fácilmente con el ambiente, formando compuestos solubles en agua.

Palabras clave

Aleaciones Cu-Li. Difracción de rayos X. Estabilidad térmica.

Stability of Cu-Li alloy in the rank of 298 to 673 K

Abstract

Contributing to the slight information about the Cu-Li alloys that is nowadays in scientific literature, this work reports the evolution with the temperature of the Cu - 2,5 wt % Li alloy. This alloy is obtained as powder by an electrodeposition process from salts. Powder samples, room temperature compacted tablets and the copper cathodes used in the process are analyzed. The samples were annealed in the rank from 293 to 673 K by different times and then characterized by means of x-rays diffraction. The lithium content was determined by atomic absorption. The analysis of the results shows a decomposition of the alloy as the temperature increases, with a loss of lithium towards the surface of the samples, where this element easily reacts with the atmosphere forming soluble water compounds.

Keywords

Cu-Li alloys. X-Ray diffraction. Thermal equilibrium.

1. INTRODUCCION

La información que actualmente se encuentra en la literatura acerca de las aleaciones cobre-litio es escasa e incierta, reduciéndose sólo a: el diagrama de fases mostrado en la figura 1^[1], la producción de polvos mediante electrodeposición en sales fundidas^[2] y algunas investigaciones realizadas en los cátodos utilizados en la electrodeposición^[3-5]. La forma tradicional de obtener aleaciones, es decir, fusión y colada, es, en este caso, un proceso altamente complejo, debido tanto a la gran diferencia entre los puntos de fusión del cobre y el litio como a la alta reactividad del litio puro. Tanto es así, que

muchos autores están de acuerdo en que el diagrama de fases es solo una aproximación del comportamiento real de este sistema^[6] y, por lo tanto, no ofrece valores exactos. Por esta razón, parte de este trabajo intenta probar la validación de este diagrama de fases en una pequeña región.

Como fue informado por Peñaloza *et al.*^[2], el patrón de difracción de rayos X de una aleación Cu-Li con un contenido en litio de 2,34 % en peso es similar al del cobre puro, pero desplazado hacia ángulos menores. Este corrimiento indicaría que la estructura de la aleación es fcc, como la del cobre, pero con distancias interplanares mayores, mostrando que se estaría en presencia de una

(*) Trabajo recibido el día 2 de agosto de 2004 y aceptado en su forma final el día 25 de septiembre de 2005.

(*) Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Playa Ancha. Gran Bretaña, 40, Valparaíso, Chile. mortiz@upa.cl

(**) Dpto. de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

(***) Instituto de Física, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

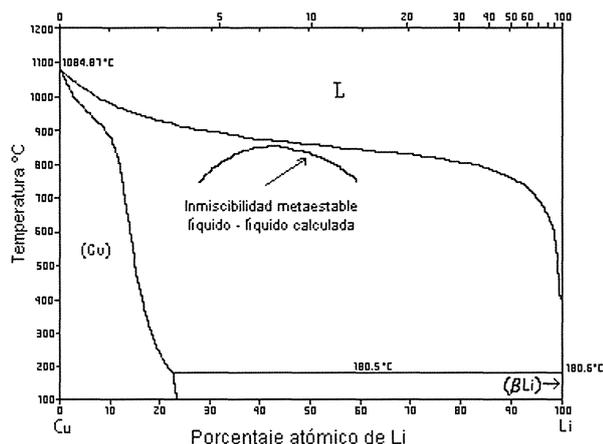


Figura 1. Diagrama de fases sistema Cu-Li.

Figure 1. Cu-Li Phase Diagram.

solución sólida sustitutiva de litio en la red del cobre, resultado que fue propuesto, pero tampoco confirmado, muchos años antes por Klem *et al.*^[7].

Continuando con la investigación de estos autores, este trabajo muestra el seguimiento realizado al comportamiento de la aleación Cu-2,53 % Li en peso, obtenida por electrodeposición, con respecto a la temperatura de tratamiento. Las muestras estudiadas corresponden a polvos, que es la forma en que se obtiene la aleación desde el proceso de electrodeposición, compactados a temperatura ambiente, y a los cátodos usados en el proceso de producción. Para el estudio, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X y absorción atómica. Los resultados de estos análisis mostraron una descomposición de la aleación conforme aumenta la temperatura, con una pérdida de litio hacia la superficie de las muestras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aleación Cu-2,53 % Li en peso se obtuvo por electrodeposición de sales fundidas de litio a una temperatura constante de 753 K, utilizando un cátodo de cobre de 99,99 % de pureza, de $15 \times 30 \times 0,15 \text{ mm}^3$ y un ánodo de grafito de $15 \times 30 \times 0,2 \text{ mm}^3$. Detalles de este proceso se publicaron con anterioridad^[2].

Los polvos obtenidos se vertieron en etanol y, posteriormente, se lavaron cuidadosamente en agua y propanol a temperatura ambiente hasta que no se produjeran variaciones en el pH del líquido. Este parámetro se utilizó como indicador de la presencia de componentes solubles en la aleación. Finalmente, las muestras se secaron con aire a tem-

peratura ambiente y se almacenaron en contacto con la atmósfera. Mediante difracción de rayos X no se detectó oxidación del litio en ellas.

Una vez que se obtuvo la suficiente cantidad de la aleación, ésta fue dividida en dos: una parte fue estudiada en forma de polvos mientras que la otra se analizó como compactos macizos. Para la compactación de estos polvos se utilizó una prensa uniaxial a temperatura ambiente, con una presión aplicada de 700 MPa durante 36 s. Las probetas obtenidas tienen forma de discos de 10 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Finalmente, los cátodos usados para la electrodeposición también fueron analizados como un tercer grupo.

Las muestras en polvo se recocieron a 673 K durante 4 y 6 h en un horno eléctrico bajo atmósfera protectora de argón. Concluido el tiempo de calentamiento, el polvo fue rápidamente enfriado en etanol, cuidadosamente lavado en el mismo líquido y secado con aire frío, lográndose así eliminar el litio que pudiera haber salido de la aleación formando compuestos solubles. Las muestras compactadas también fueron recocidas bajo una atmósfera protectora de argón, esta vez en el rango de temperaturas de 473 a 673 K, durante diferentes periodos de tiempo, y enfriadas y lavadas con el mismo método utilizado para las muestras en polvo. Finalmente, los cátodos usados para la electrodeposición fueron tratados a 673 K durante 6 h, para estudiar el comportamiento de la concentración de litio en la matriz de cobre. De cada uno de estos tres grupos se analizaron muestras que no fueron sometidas a ningún tratamiento térmico para ser utilizadas como patrones de comparación. Los detalles de los distintos procesos se muestran en la tabla I.

Con posterioridad a los tratamientos térmicos, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X y absorción atómica, métodos ampliamente utilizados en este tipo de estudios^[8].

Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Siemens 5000, con radiación de Cu Ka, operando a 40 KV y 30 mA. El paso entre medidas fue de $0,02^\circ$, con 1 s en cada medida.

Las medidas del contenido en litio mediante absorción atómica se efectuaron en un equipo Shimadzu AA-6800 con auto-sampler ASC-6100. Se utilizó una lámpara de litio con una longitud de onda de 670,8 nm. Para la ionización de las muestras se empleó una llama de aire-acetileno con un flujo total de gases de 1,8 l/min. Las curvas de calibración se efectuaron utilizando Titrisol de litio de 1.000 ppm como estándar.

Tabla I. Tratamiento térmico de las muestras

Table I. Heat treatment of the samples

Muestra	Descripción	Temperatura de calentamiento (K)	Tiempo (min)
Patrón	Polvo		
P-1	Polvo	673	240
P-2	Polvo	673	360
C1	Compacto		
C2	Compacto	473	120
C3	Compacto	473	300
C4	Compacto	573	300
C5	Compacto	673	120
C6	Compacto	673	300
E1	Cátodo		
E2	Cátodo	673	360

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Al comenzar el análisis de los resultados de esta investigación, es importante destacar que durante el proceso de electrodeposición mediante el cual se obtiene la aleación en estudio, coexisten, solo al momento de formarse la aleación, una mezcla de Cu-Li al estado líquido con Cu-Li sólido formado en la superficie del cátodo. Debido a la temperatura del proceso, la aleación precipitada en el cátodo se funde rápidamente y, por efecto de su tensión superficial, cohesiona formando una burbuja que flota en las sales fundidas. Para recuperarla se utiliza una espátula de cobre y, posteriormente, todo el conjunto se lava primeramente con agua y luego con etanol, eliminándose de esta forma tanto los restos de las sales de litio que pudieran quedar adheridas en la burbuja de aleación, como los compuestos solubles que pudieron formarse durante el enfriamiento. Así, en todos los procesos de electrodeposición, se obtienen polvos de Cu-Li con una concentración medida mediante absorción atómica de 2,53 % de litio en peso (19 % atómico), cantidad de litio cercana a la de equilibrio según se puede estimar del diagrama de fases de la figura 1. Este resultado comprobaría la validez del diagrama de equilibrio de fases en este punto en particular.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras en polvo pueden verse en la figura 2a). En ella se aprecia un desplazamiento completo del espectro de difracción hacia ángulos menores que los correspondientes a cobre puro. El mayor desplazamiento se presenta en la aleación sin

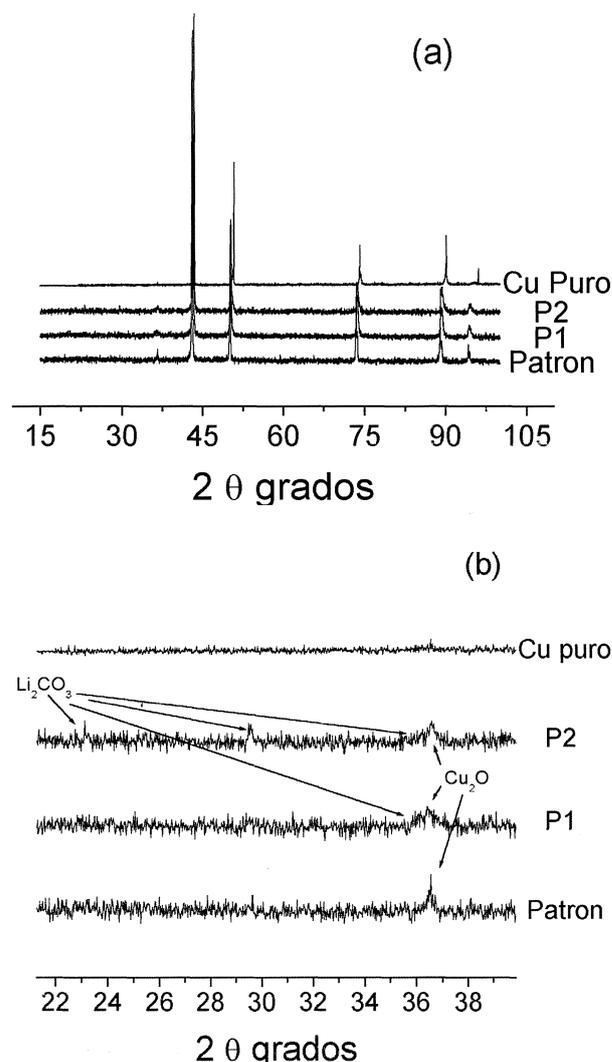


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo. a) todo el rango analizado; b) detalle donde aparece el Li_2CO_3 .

Figure 2. X-Ray diffraction patterns for powders samples. a) all spectrum, b) details of Li_2CO_3 zone.

tratar térmicamente (muestra patrón), mientras que las posiciones de los picos de difracción se acercan a las correspondientes para el cobre puro conforme aumenta el tiempo de tratamiento de las muestras a alta temperatura. Como es lógico, los desplazamientos mayores ocurren para los planos de mayor índice, alcanzando un máximo de 1° (1 %) en los polvos que no fueron sometidos a calentamiento, para el pico de difracción del plano 222 ($2\theta \approx 94,13^\circ$). De igual forma, en la figura 3, correspondiente a los diagramas de difracción de rayos X de las muestras compactadas, se observa un desplazamiento máximo en la muestra utilizada como patrón (sin calentamiento) llegando al 1,1 % en el plano 222 ($2\theta \approx 94,06^\circ$), disminuyendo en el

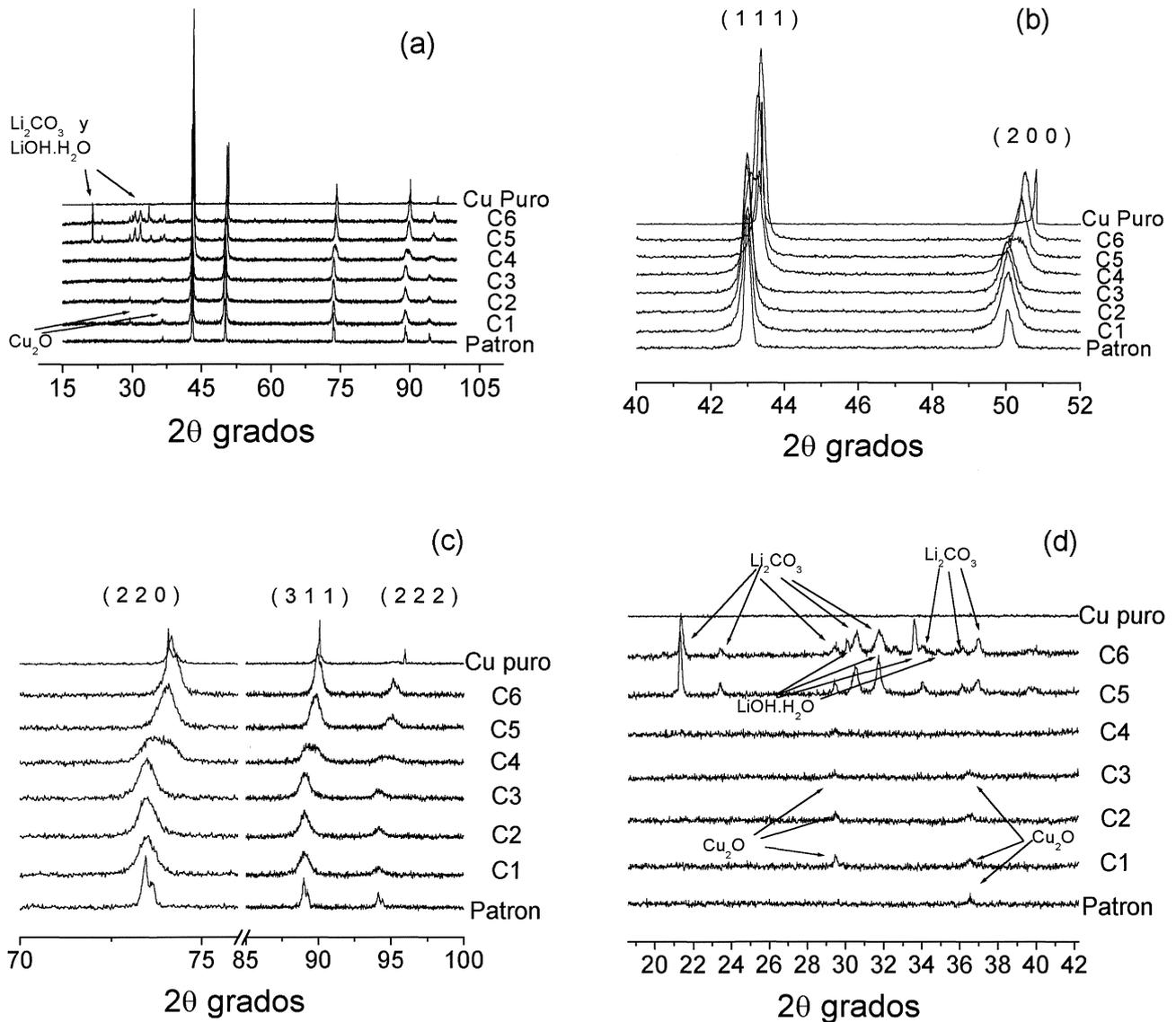


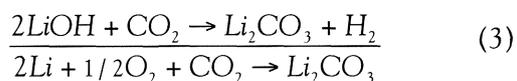
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de muestras compactadas sometidas a tratamientos térmicos por diferentes tiempos y/o temperaturas: a) todo el rango analizado; b) y c) detalle de las zonas donde el corrimiento es más significativo; d) detalle donde aparece el Li_2CO_3 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Figure 3. X-Ray diffraction pattern for compacted samples heating to different times and/or temperatures: (a) all spectrum; (b) and (c) details of the most significant shifting; d) details of Li_2CO_3 and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zone.

mismo plano a 0,006 % para la muestra tratada a 673 K por 5 h.

En la figura 2b) se muestra un detalle del espectro de las muestras en polvo para ángulos 2θ entre 22° y 40° , donde puede verse la presencia de pequeños picos de Li_2CO_3 y Cu_2O . La existencia de estos compuestos es más evidente en las muestras compactadas, como puede observarse en la figura 3d), donde además aparecen picos indicando la presencia de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estos compuestos, insolubles en etanol, deben formarse durante el rápido enfriamiento realizado con grandes cantidades de

etanol (grado técnico), donde al combinarse el agua presente en el etanol, con la alta temperatura de la superficie de las muestras, fácilmente se forma hidróxido de litio, que posteriormente absorbe CO_2 desde la atmósfera formándose el carbonato correspondiente, es decir, Li_2CO_3 . De esta forma, se propone que el Li_2O y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, son compuestos intermedios en la reacción del Li metálico a Li_2CO_3 , lo cual no impide que parte del hidróxido de litio permanezca en las muestras y, por ende, sea detectado posteriormente en el análisis de difracción de rayos X. La secuencia propuesta es la siguiente:



También en los patrones de difracción de las figuras 2 b) y 3 d) aparecen pequeños picos correspondientes al Cu_2O , compuesto que se formaría durante el proceso de almacenamiento de los polvos ya que, tal como se indicó anteriormente, este óxido no se encuentra inicialmente en la aleación Cu-Li cuando esta es producida.

Por otra parte, los picos de difracción de los diagramas obtenidos en las muestras compactadas (figura 3a)) son más anchos que los picos de las muestras en polvo (figura 2a)). Este efecto se debería a la difusión de litio hacia la superficie de la muestra conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Como el proceso difusivo es gradual, con el tratamiento térmico se produce un gradiente de concentración de litio en la solución sólida, desde la superficie hasta el interior de la muestra, que alcanza su valor máximo en la muestra C4 (recocida a 573 K durante 300 min). Al estar las zonas más externas empobrecidas en litio respecto a las zonas internas, el pico de difracción se ensancha como producto de la contribución de redes cristalinas con distinta cantidad de litio en solución. De las figuras 3b) y 3c) se observa que

para las muestras C5 y C6 (recocidas a 673 K durante 120 y 300 min, respectivamente) el ancho del pico disminuye, comportamiento esperable al considerar que estas muestras fueron tratadas a mayor temperatura, con lo que el proceso difusivo se hace más rápido. El grupo autor del presente trabajo se encuentra actualmente estudiando en detalle este fenómeno.

Para analizar los desplazamientos de posición de los picos de difracción, se calcularon los parámetros de red, a_0 , para las muestras en polvo y los compactos. El cálculo se hizo con la función Pearson 7 del programa PROFILE V1.10 y utilizando la ley de Bragg, y considerando que la red es cúbica centrada en las caras, puesto que se trata de una solución sólida de litio en cobre. El valor de a_0 obtenido para cada una de las muestras corresponde al promedio de los parámetros de red calculados a partir de la posición de los picos de difracción más intensos. El detalle puede verse en la tabla II, donde solo aparecen los picos correspondientes a los planos 111, 200, 220 y 311, que fueron los considerados para este análisis, ya que el error en la determinación exacta de la posición del pico correspondiente al plano 222 es demasiado alto debido a su menor intensidad. El parámetro de red del cobre puro, utilizado como referencia, se calculó a partir de datos tabulados en la literatura^[9].

Tal como fuera propuesto por Klemm *et al.*^[7], la aleación Cu-Li consiste, efectivamente, en una red de cobre con átomos de litio sustitutivos. Dada la diferencia entre los radios atómicos del litio y del

Tabla II. Parámetros de red calculados a partir de los patrones de difracción de rayos X

Table II. Calculated lattice parameter, obtained from X-Ray diffraction patterns

Muestra	Parámetro de red (a_0) calculado a partir del pico que se indica					Desviación estándar
	111	200	220	311	Promedio	
Patron	3,6431	3,6431	3,6438	3,6448	3,6437	0,0007
P-1	3,6373	3,6374	3,6389	3,6395	3,6383	0,0009
P-2	3,6335	3,6339	3,6370	3,6377	3,6355	0,0018
C1	3,6443	3,6448	3,6447	3,6461	3,6450	0,0007
C2	3,6437	3,6442	3,6418	3,6434	3,6433	0,0009
C3	3,6448	3,6454	3,6447	3,6450	3,6450	0,0003
C4	3,6305	3,6321	3,6314	3,6311	3,6313	0,0006
C5	3,6206	3,6209	3,6210	3,6215	3,6210	0,0003
C6	3,6125	3,6132	3,6144	3,6151	3,6141	0,0010
E1	3,6394	3,6392	3,6405	3,6410	3,6400	0,0007
E2	3,6337	3,6357	3,6354	3,6354	3,6351	0,0008

cobre (1,55 Å y 1,28 Å, respectivamente), la presencia del litio indudablemente produce una distorsión en la red del solvente, con el consecuente aumento en el parámetro de red. De esta forma, a partir de los valores de la figura 4, se concluiría que la aleación en estudio pierde litio durante su permanencia a alta temperatura, ya que el parámetro de red de las muestras se acerca al del cobre puro mientras mayor sea la temperatura y/o el tiempo a la cual fueron sometidas. Nótese, además, en esta figura, que como era de esperarse, por tratarse de una solución sólida substitutiva metálica, no se cumple la ley de Vegard^[10].

Para confirmar la pérdida de litio y desechar la posibilidad de una transformación de fases, las muestras se analizaron químicamente mediante espectroscopia de absorción atómica, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 5. En ella, se aprecia claramente que la mayor pérdida de litio se produjo en las muestras en polvo, mientras que en las muestras compactadas la pérdida fue bastante menor. Este resultado confirmaría que el litio, durante el tratamiento térmico, difunde a la superficie de la muestra, donde reaccionaría con el oxígeno remanente que pudiera contener la atmósfera donde se realiza el tratamiento, formándose los compuestos solubles en etanol que ya han sido mencionados. De esta forma, es obvio que las muestras en polvo pierdan una mayor cantidad de litio pues poseen una mayor área por donde este elemento puede salir de la aleación. Por otra parte, las muestras compactadas, con menor área superficial para el contacto con el solvente y con cierto grado de porosidad (aproximadamente 11,6 %),

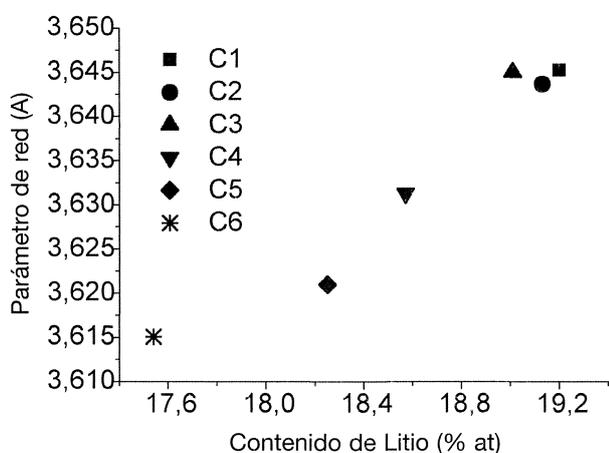


Figura 4. Parámetro de red en función del contenido de litio para muestras compactadas.

Figure 4. Lattice parameter versus lithium content for compact samples.

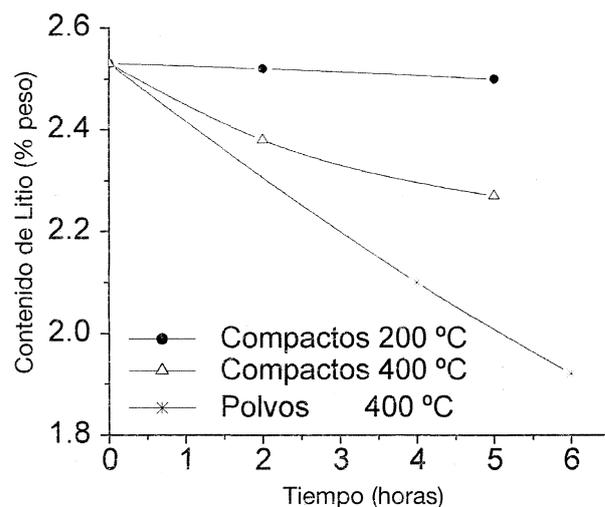


Figura 5. Contenido de litio en función del tiempo de tratamiento de las muestras analizadas.

Figure 5. Lithium content as a function of the heating time for analysed samples.

acumulan parte de este litio en su interior, el cual se detecta por el análisis de absorción atómica. Nótese que parte del litio encontrado en las muestras tratadas a 673 K corresponde a litio en la forma de Li_2CO_3 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, compuestos insolubles en etanol; es decir, el contenido de litio en la aleación Cu-Li en las muestras sólidas es levemente menor que el valor referido en este trabajo.

Así, se confirma que el litio difunde hacia la superficie de las muestras, donde quedaría en condiciones de reaccionar con cualquier elemento del ambiente, y desde donde parte de él es removido durante el lavado con etanol.

Finalmente, el análisis de difracción de rayos X efectuado en los cátodos utilizados en el proceso de electroobtención de la aleación se muestra en la figura 6. En estos difractogramas pueden verse claramente los picos dobles en las posiciones de las reflexiones del cobre, las cuales corresponden al cobre puro a la derecha y a la aleación de cobre-litio a la izquierda. Después del tratamiento térmico (muestra E2), la intensidad correspondiente a la aleación disminuye, y se produce un incremento en la intensidad del pico de difracción del cobre puro. Si a este hecho se agrega la disminución de la cantidad de litio medida en el cátodo tratado térmicamente y que se muestra en la tabla III (32 % menos litio respecto del que no fue sometido a calentamiento), se puede concluir que este elemento realmente difunde hacia la superficie de la muestra y no hacia el interior de la matriz del cobre como fuera propuesto por Lambri *et al.*^[4], quien

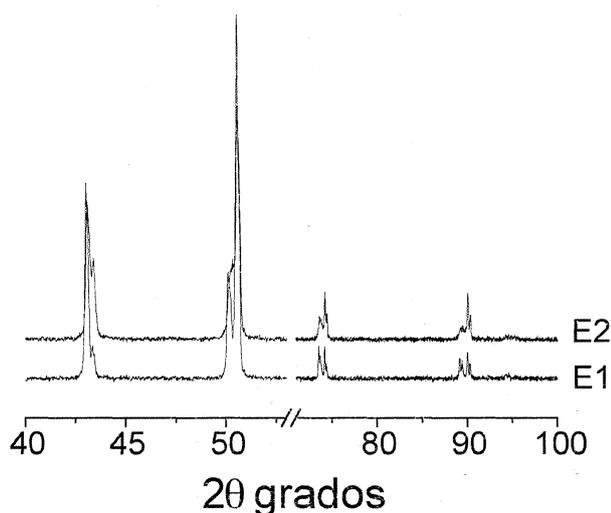


Figura 6. Patrones de difracción de Rayos X de los cátodos usados en el proceso de electrodeposición.

Figure 6. X-Ray diffraction pattern used in cathodes of electrodeposition process.

Tabla III. Contenido de Litio de los cátodos de electrodeposición sin tratamiento térmico E1, y tratado térmicamente E2

Table III. Lithium content (wt%) for electrodeposition cathodes without heat treatment E1, and thermally treated E2

Muestra	% litio en peso
E1	0.44
E2	0.30

explicó este fenómeno como una precipitación de componentes de litio dentro de la matriz del cobre.

4. CONCLUSIONES

La aleación Cu-2,53 % Li en peso no es estable a temperaturas superiores a 473 K. Cuando esta aleación es mantenida a alta temperatura, tiende a descomponerse por difusión del litio hacia la superficie, siendo esta tendencia tanto más rápida cuanto mayor sea la temperatura, puesto que es un

proceso controlado por la difusión. El litio difunde hacia la superficie de las muestras donde durante el enfriamiento forma compuestos solubles en etanol, dejando una muestra sólida empobrecida en litio, con una estructura que se acerca a la del cobre puro.

Este resultado es especialmente importante ya que dado que la aleación se obtiene a la forma de polvo, su compactación u otra acción que permita obtener piezas macizas, es prácticamente imposible por esta vía.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al financiamiento del proyecto CNEI 0203 04 de la Universidad de Playa Ancha, y el proyecto MECESUP USA 0108 del Ministerio de Educación de Chile. Los autores agradecen dichas colaboraciones.

REFERENCIAS

- [1] *Metal handbook*, American Society for Metals, Vol. 8 (1980) p. 294.
- [2] A. PEÑALOZA, M. ORTIZ Y C. WÖRNER, *J Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 511-513.
- [3] O.A. LAMBRI, A.V. MORÓN ALCAIN, G.I. LAMBRI, A. PEÑALOZA, M. ORTIZ, C.H. WÖRNER Y E. BOCANEGRA, *Mater. Trans. JIM* 40 (1999) 72-77.
- [4] O.A. LAMBRI, J.I. PÉREZ-LANDAZÁBAL, A. PEÑALOZA, O. HERRERO, V. RECARTE, M. ORTIZ Y C. WÖRNER, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1.023-1.033.
- [5] J.I. PÉREZ-LANDAZÁBAL, O.A. LAMBRI, A. PEÑALOZA, V. RECARTE, J. CAMPO, L.M. SALVATIERRA, O. HERRERO, M. ORTIZ, L.M. MILANI Y C.H. WÖRNER. *Mater Lett* 56 (2002) 709-715.
- [6] M.H. MENDELSON, D.M. GRUEN Y A.R. KRAUSS, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 184-187.
- [7] W. KLEMM, B. VOLAVSEK Y Z. ANORG, *Allgem. Chem.* 296 (1958) 184-187.
- [8] I.R. HERRERA, O. SORIANO, H.J. DORANTES Y V.M. LÓPEZ, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 118-121
- [9] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa 19081 (1993) PDF N° 4-836.
- [10] B.D. CULLITY, *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1959. pp. 352.