

ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL SISTEMA TERNARIO $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$ (CON $X=0,5-2,0$ % at) OBTENIDO POR ALEACIÓN MECÁNICA

ANGÉLICA JARA ^{1,2*}, JOSÉ ARJONA ^{1,2}, GEMA GONZÁLEZ ^{1,2}, RAFAEL VILLALBA ², PEDRO BAUTISTA ^{1,2},
LISBETH LOZADA ²

¹ Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Muestras Nanocristalinas

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología.

Laboratorio de Materiales

e-mail: angelicajara13@gmail.com

Recibido: noviembre 2014

Aprobado para publicación: diciembre 2016

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la adición de Tungsteno (W) en las propiedades estructurales y magnéticas del sistema ternario $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$, el cual se obtuvo por aleación mecánica, para dos tiempos de molienda diferentes, cinco (5) y veinte (20) horas, tomando distintos valores de porcentaje atómico de Tungsteno ($X=0,5$ %, $1,0$ %, $1,5$ %, $2,0$ %). Para una concentración de W de $X=0,5$ % at, se alcanza un estado amorfo después de 20 h de molienda. Las medidas por MEB y EDX para los sistemas sintetizados indican que, a medida que aumenta el tiempo de molienda hasta 20 h, se obtiene una estructura más homogénea, en especial para bajas cantidades de Tungsteno. La adición de W crea un efecto de apantallamiento en el momento magnético del Ni, lo cual se refleja en las propiedades magnéticas medidas.

Palabras clave: aleación mecánica, aleaciones con memoria de forma, sistema ternario Ti-Ni-W, amorfización, nanopartículas

STRUCTURAL STUDY OF THE TERNARY SYSTEM $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$ (CON $X=0,5-2,0$ % at.) OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

In the present work the effect of adding tungsten (W) in the structural and magnetic properties of ternary system $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$, was studied which was obtained by mechanical alloying, for two different milling times, five (5) and twenty (20) hours, taking different values of atomic percentage of tungsten ($X=0,5\%-1,0\%-1,5\%-2,0\%$). For a W concentration of $X=0,5$ % at, an amorphous state is reached after 20 hours of milling. The measurements by SEM and EDX for the synthesized systems indicate that as milling time increases up to 20 h a homogenous structure is obtained, particularly for small amounts of tungsten. The addition of W creates a screening effect on the magnetic moment of Ni, which is observed in the measured magnetic properties.

Keywords: mechanical Alloying, shape memory alloys, ternary system Ti-Ni-W, amorphization, nanoparticles

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés: Shape Memory Alloys) son aleaciones metálicas que después de una deformación aparentemente plástica vuelven a su forma original tras ser calentadas de nuevo. El efecto de memoria de forma se basa en la transición que se produce entre dos fases sólidas, una de baja temperatura o martensítica y otra de alta temperatura o austenítica. El

material se deforma en la fase martensítica y recupera, de forma reversible, sus dimensiones originales mediante el calentamiento por encima de una temperatura crítica de transición; en resumen, es un cambio de sólido a sólido en el que se produce una modificación de forma.

Dentro de este tipo de aleaciones tenemos las de titanio y níquel (TiNi), las cuales son conocidas como las aleaciones con memoria de forma más importantes, debido a que

poseen propiedades superiores en efecto de memoria de forma y pseudoelasticidad. Esto viene del hecho de que poseen muy buenas propiedades de ductilidad, esfuerzo y resistencia a la fatiga y corrosión, entre otras (Hsieh, Wu, Lin, Yang, 2005). Dichas propiedades se pueden modificar con la adición de un tercer elemento en reemplazo del Ni y/o Ti, lo cual cambia substancialmente las propiedades estructurales de la aleación de TiNi (Hsieh y otros, 2005). Tales elementos pueden ser el Cu (Murty, Ranganathan, Mohan, 1992) o el W (Hsieh y otros, 2005), entre otros. En el caso del Cu, el sistema ternario Ti-Ni-Cu se obtiene por aleación mecánica (Murty y otros, 1992), observándose que la amorfización se favorece para bajas proporciones de Cu en el sistema. Para el sistema NiTiW obtenido por aleación mecánica no se encontraron referencias en la literatura, hasta donde se realizó la búsqueda, solo hay reportes de su obtención por medio de fundición en horno de arco (Hsieh y otros, 2005) o en la síntesis de películas delgadas. En algunas referencias se reporta el estudio de sistemas binarios como el NiW, obtenidos por aleación mecánica (Maweja, Montongb, Moyo, Phasha, 2012; González, Sagarzazu, Villalba, Ochoa, 2006), en los cuales se estudia el progreso del proceso de amorfización en función del tiempo de molienda y su influencia en las propiedades estructurales (González y otros, 2006).

El propósito del presente trabajo es estudiar el efecto de la adición de tungsteno (W) en las propiedades estructurales y magnéticas en el sistema ternario $Ni_{50}Ti_{50-x}W_x$, con $X=0,5-2,0$ % at, obtenido por aleación mecánica para diferentes tiempos de molienda 5 y 20 h.

METODOLOGÍA

Los polvos de Ni, Ti y W, de grado analítico y alta pureza con un tamaño de partícula promedio de 2,2, 3,0 y <0,5 μm , respectivamente, fueron mezclados en una proporción de $Ni_{50}Ti_{50-x}W_x$ ($x=0,5, 1,0, 1,5$ y $2,0$ at %), para formar las cuatro composiciones del sistema ternario ($Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ y $Ni_{50}Ti_{48}W_2$). Estos sistemas se sellaron en atmósfera de nitrógeno usando viales y esferas de acero inoxidable y una proporción de masa esferas-polvos de 8:1. Los sistemas se mezclaron previamente en una túbula WAV durante 1 h, para posteriormente realizar la aleación mecánica en un molino SPEX 8000, para

diferentes tiempos de molienda: cinco horas (5 h) y veinte horas (20 h).

Las muestras obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), por microanálisis químico de energía dispersiva de rayos X (EDX) y por difracción de rayos X (DRX). Las imágenes obtenidas por MEB de electrones retrodispersados se obtuvieron en un microscopio Phillips XL30 serie XL, con analizador EDX sistema EDX4. El difractómetro de rayos X utilizado fue un Siemens 5005 con radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$). Los difractogramas se analizaron empleando el software de interpretación X'pert Highscore Plus (version 2.1) de Phanalitychal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes de MEB por electrones retrodispersados de los diferentes sistemas ($Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ y $Ni_{50}Ti_{48}W_2$) se muestran en la Figura 1 para un tiempo de molienda de 5 h y en la Figura 2 para 20 h de molienda.

Después de 5 h de molienda se observa en la Figura 1(a-d) la estructura lamelar característica de la aleación en un sistema con componentes dúctiles (Suriyanarayana, 2001). Para 5 h se distinguen tres zonas de contraste bien definidas, en las cuales las imágenes por electrones retrodispersados permiten diferenciar cualitativamente las zonas de acuerdo a su composición. Las zonas más oscuras corresponden a zonas ricas en titanio y níquel, mientras que las zonas más brillantes corresponden a pequeñas partículas alargadas ricas en tungsteno.

A medida que el tiempo de molienda aumenta a 20 h, se observa cómo el proceso de homogenización en la muestra aumenta, lo cual se debe a la interdifusión de los elementos con el tiempo de molienda (Figura 2).

Particularmente para el sistema $Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, el cual contiene la cantidad más baja de tungsteno (Figura 2a), se observa una homogenización muy buena de la muestra. A medida que aumenta la cantidad de W ($X>0,5$ %), para 20 h de molienda, resulta difícil la difusión total en estado sólido del tungsteno, lo cual se manifiesta en las imágenes de retrodispersados (Figura 2b, 2c y 2d).

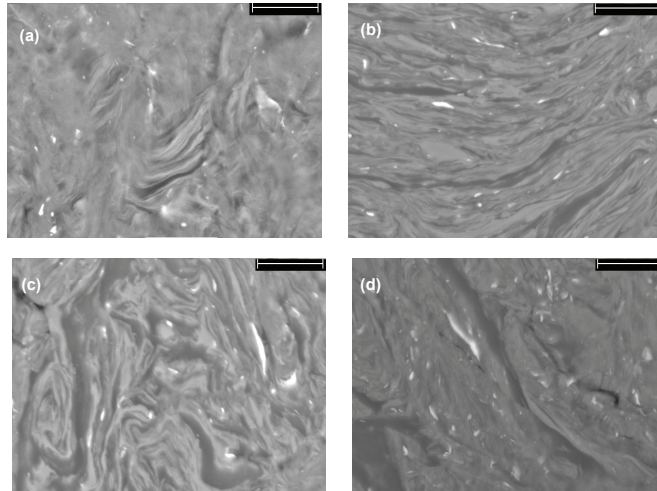


Figura 1. Imágenes de electrones retrodispersados en MEB de los sistemas (a) $Ni_{50}Ti_{49.5}W_{0.5}$, (b) $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, (c) $Ni_{50}Ti_{48.5}W_{1.5}$ y (d) $Ni_{50}Ti_{48}W_2$, para 5 horas de molienda. La micromarca corresponde a 5 μm

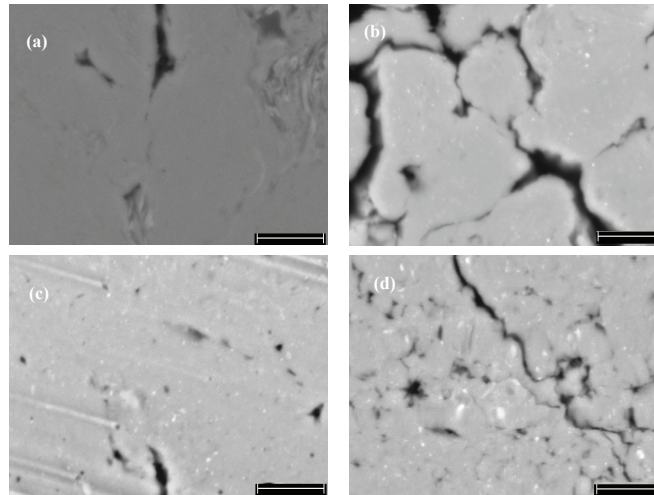


Figura 2. Imágenes de electrones retrodispersados en MEB de los sistemas (a) $Ni_{50}Ti_{49.5}W_{0.5}$, (b) $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, (c) $Ni_{50}Ti_{48.5}W_{1.5}$ y (d) $Ni_{50}Ti_{48}W_2$, para 20 horas de molienda. La micromarca corresponde a 5 μm

Un mapeo elemental por EDX fue realizado en los polvos molidos 20 h, los cuales se muestran en la Figura 3. Se observa que para 20 h de molienda las distribuciones elementales de Ni, Ti, W y Fe están estrechamente correlacionadas, pero el Fe en el caso de las composiciones $Ni_{50}Ti_{48.5}W_{1.5}$ y $Ni_{50}Ti_{48}W_2$ con los más altos contenidos de W no se distribuyó de manera uniforme. Se observaron zonas donde se aglomera este elemento, lo cual se debe a que el carácter abrasivo del W favorece la contaminación de Fe proveniente de los viales y esferas usados en la síntesis, siendo particularmente notable en los dos sistemas con mayor porcentaje atómico de W, $Ni_{50}Ti_{48.5}W_{1.5}$ y $Ni_{50}Ti_{48}W_2$.

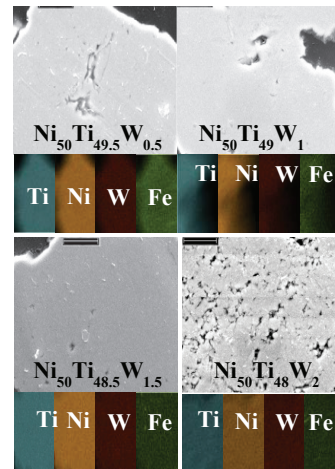


Figura 3. Mapeo de análisis composicional por EDX para 20 h de molienda. La micromarca corresponde a 5 μm

La composición química promedio de los sistemas se determinó por EDX a partir de los mapeos realizados y los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis composicional por EDX correspondientes a los mapeos del sistema $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$ para 20 h de molienda

Sistemas	20 h			
	% at			
	Ni	Ti	W	Fe
$Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$	50,35	49,16	0,32	0,17
$Ni_{50}Ti_{49}W_1$	50,54	48,09	0,67	0,70
$Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$	51,39	46,18	0,96	1,47
$Ni_{50}Ti_{48}W_2$	50,77	45,60	1,67	1,96

También se realizó el análisis elemental en diferentes zonas de las muestras. Los resultados se muestran en la Tabla 2. El porcentaje atómico se calculó como el promedio a partir de al menos cinco áreas de análisis de diferentes regiones de la muestra. A las 5 h de molienda los porcentajes atómicos encontrados difieren de los valores teóricos, dado que es una etapa temprana del proceso de homogenización de la aleación y la difusión en estado sólido no es completa. Al aumentar el tiempo de molienda a 20 h, la muestra alcanza un alto grado de homogenización; se obtiene que los porcentajes de composición química medidos para el sistema se acercan mucho más a los valores teóricos de la aleación. A medida que aumenta la cantidad de W en el sistema, se dificulta la difusión de W, observándose zonas brillantes en la imagen que indican persistencia de partículas de W, comprobado en el análisis químico elemental (Figura 2c y 2d). Cabe destacar la presencia de contaminación por Fe debido a la naturaleza de los viales usados durante la molienda. La cantidad de Fe aumenta con el tiempo de molienda, desde 0,59 % at para 5 h hasta un máximo de 4,33 % at para 20 h de molienda.

Tabla 2. Análisis composicional por EDX del sistema $Ni_{50}Ti_{50-X}W_X$ para 5 h y 20 h de molienda

Sistemas	5 h				20 h			
	% at				% at			
	Ni	Ti	W	Fe	Ni	Ti	W	Fe
$Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$	89,53	9,96	0,31	0,20	50,91	47,47	0,29	1,33
$Ni_{50}Ti_{49}W_1$	80,99	18,00	0,79	0,22	49,98	47,66	0,70	1,66
$Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$	70,93	27,67	1,04	0,36	50,39	46,53	1,37	1,71
$Ni_{50}Ti_{48}W_2$	68,00	30,17	1,24	0,59	49,56	46,70	1,65	2,09

Los difractogramas obtenidos por DRX para los polvos puros de Ni, Ti y W, utilizados como elementos de partida, y de los sistemas molidos durante 5h se muestran en la Figura 4. En estos patrones, los picos principales concuerdan con los establecidos en las fichas cristalográficas JCPDS 04-0850, JCPDS 05-0682 y JCPDS 04-0806 asociadas al níquel (Ni), titanio (Ti) y tungsteno (W), respectivamente. En los patrones de DRX de los sistemas molidos 5 h (Figuras 4a, 4b, 4c y 4d) se observa que aún están presentes las reflexiones correspondientes a los elementos puros (Ni, Ti y W), con una disminución de la intensidad y ligeros corrimientos en las posiciones de los picos, al compararlos con las distancias interplanares reportadas en los elementos de partida. Además, se observa el ensanchamiento de los picos debido a la disminución en el tamaño de grano con el proceso de molienda.

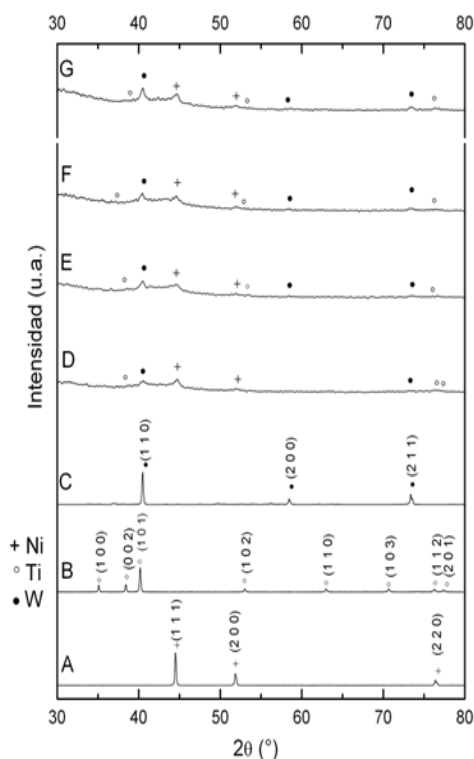


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de los elementos puros sin moler: A) Ni, B) Ti, C) W; y de los sistemas con 5 h de molienda: D) $Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, E) $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, F) $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ y G) $Ni_{50}Ti_{48}W_2$

La Figura 5 muestra los difractogramas por DRX correspondientes a los sistemas estudiados molidos a 20 h. Se evidencia un cambio dramático en los sistemas, las reflexiones asociadas al níquel y al titanio desaparecen, además la intensidad de los picos continuó disminuyendo

así como hay un ensanchamiento más pronunciado de los mismos. En el difractograma de la muestra $Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$ (Figura 5a molido 20 h) se nota que la muestra ha amorfizado parcialmente con la formación de un pico ancho en la región de 2θ de 35° a 45° . En la Figura 5b del sistema molido 20 h que corresponde a la muestra de $Ni_{50}Ti_{49}W_1$ se puede ver que en el pico ancho en la región de 2θ de 35° a 45° empieza a aparecer un pico muy pequeño correspondiente al intermetálico NiTi, ficha cristalográfica JCPDS 19-0850, y se aprecian pequeñas reflexiones del W, lo que indica que el proceso de difusión de este elemento no se alcanza completamente para este tiempo de molienda. A partir de esta concentración se inicia la formación del óxido NiTi. Para el sistema $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ (Figura 5c sistema molido 20 h), la reflexión del NiTi se aprecia con mayor intensidad y mejor definida al igual que las reflexiones correspondientes al W. En el sistema $Ni_{50}Ti_{48}W_2$ (Figura 5d) no se alcanza amorfización, están bien definidas las reflexiones del intermetálico NiTi, además de las reflexiones de W. Para 20 h de molienda aún se aprecian las reflexiones de W, lo que indica que el proceso de difusión de este elemento no se alcanza completamente para este tiempo de molienda, pareciera que el sistema acepta 0,5 % at y luego para las otras composiciones la red NiTi no acepta dentro de su estructura el resto de W, lo que se aprecia claramente en los difractogramas. También para 20 h de molienda el sistema cambia con la formación del intermetálico NiTi.

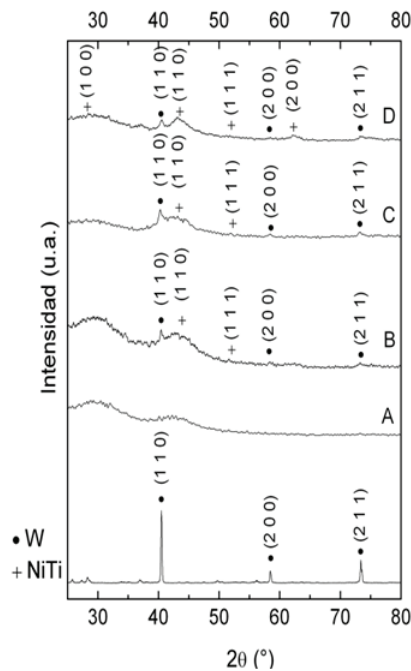


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X del •W sin moler y de los sistemas con 20 h de molienda: A) $Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, B) $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, C) $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ y D) $Ni_{50}Ti_{48}W_2$

Los datos obtenidos del análisis por MMV permiten evaluar la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_r) y el valor del campo coercitivo (H_c), a fin de estimar el efecto de la inclusión de W sobre las propiedades magnéticas del sistema $Ni_{50}Ti_{50-x}W_x$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades magnéticas de los elementos puros Ti y Ni sin moler, y de los elementos puros Ti, Ni y de los sistemas $Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$, $Ni_{50}Ti_{49}W_1$, $Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ y $Ni_{50}Ti_{48}W_2$ para 20 h de molienda

Sistema	M_s [emu/g]	H_c [kG]	M_r [emu/g]
Ti (pure – 0h)	42,00	43,66	0,01
Ti (20 h)	14,53	138,25	0,87
Ni (pure – 0h)	510,70	-----	-----
Ni (20 h)	535,00	-----	-----
$Ni_{51}Ti_{49}$ (20 h)	9,02	192,15	1,53
$Ti_{51}Ni_{49}$ (20 h)	16,14	223,25	3,30
$Ni_{50}Ti_{49,5}W_{0,5}$ (20 h)	15,26	212,50	2,82
$Ni_{50}Ti_{49}W_1$ (20 h)	12,94	113,75	1,14
$Ni_{50}Ti_{48,5}W_{1,5}$ (20 h)	7,09	146,35	0,82
$Ni_{50}Ti_{48}W_2$ (20 h)	16,66	168,25	2,17
$Ti_{50}Ni_{49,5}W_{0,5}$ (20 h)	13,15	48,95	3,16
$Ti_{50}Ni_{49}W_1$ (20 h)	15,85	137,10	1,68
$Ti_{50}Ni_{48,5}W_{1,5}$ (20 h)	7,39	218,90	1,64
$Ti_{50}Ni_{48}W_2$ (20 h)	15,68	177,35	2,03

El efecto de la contaminación del Fe en las propiedades magnéticas del Ni y el Ti es evidente ya que M_s en ambos casos aumenta luego de 20 h de molienda debido a la adición de Fe durante la molienda. Para los sistemas ternarios se observa que M_s y M_r decrecen hasta alcanzar un mínimo cuando el porcentaje atómico de W es de 1,5 % at, lo cual se puede atribuir al W que se difunde en la red Ni-Ti, produciendo un apantallamiento en las propiedades magnéticas del Ni. Para 2,0 % at de W este valor aumenta, lo que se atribuye al contenido de Fe (ver Tabla 3), ya que el efecto del Fe difundiéndose en la red Ni-Ti aumenta M_s y M_r debido a que el momento magnético del Ni(Fe), luego de 20 h de molienda, es mucho mayor que el momento magnético del Ni(Ti), luego de 20 h de molienda (ver Tabla 3).

El campo coercitivo es otra característica importante que proporciona información fundamental acerca de la naturaleza magnética de nuestros sistemas. En este caso particular, H_c no tiene una tendencia clara. En general, para sistemas sintetizados por molienda hay que tomar en consideración diferentes factores que afectan esta cantidad, tales como tamaño de partícula, la anisotropía, la rugosidad superficial, etc. (Wang, Ong, Li, 2004; Varga, Jiang, Kelmmer, Doyle, Payzant, 1998; Zhong, Sun, Li, Bai, Jiang, 2005; Liu, Ding, 2006). En los sistemas estudiados en el presente trabajo, el tamaño promedio de grano después

de 20 h de molienda corresponde a un valor entre 7 y 14 nm, además se debe considerar que el proceso de molienda induce una cantidad muy grande de defectos estructurales. Todos estos factores tendrán un efecto sobre Hc, lo cual podría explicar que los valores de Hc no sigan una clara tendencia para los diferentes sistemas.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se determina que conforme disminuye la cantidad de W presente en el sistema $Ni_{50}Ti_{50-x}W_x$ y aumenta el tiempo de molienda, de 5 h a 20 h, ocurre una transición gradual desde un estado cristalino a un estado amorfo, para la concentración 0,5 % at de W. Para valores mayores a dicha concentración está presente la fase cristalina del intermetálico NiTi y del W. La adición de W crea un efecto de apantallamiento en el momento magnético del Ni, lo que se ve reflejado en la disminución de Ms y Mr hasta un 1,5 % at; luego el porcentaje de contaminación de Fe, debido a la síntesis, incrementa estos valores para 2,0 % at.

REFERENCIAS

- GONZÁLEZ G., SAGARZAZU A., VILLALBA R., OCHOA J. (2006). Comparative Study of Niw, Nimo and Mow Prepared by Mechanical Alloying. *J. Alloys Compd*, 434-435, 525-529.
- HSIEH S.F., WU S.K., LIN H.C., YANG C.H. (2005). Transformation Sequence and Second Phases in Ternary Ti-Ni-W Shape Memory Alloys with Less than 2 at % W. *J. Alloys Compd*, 387, 121-127.
- LIU B. H., DING J. (2006). Strain-induced High Coercivity in $CoFe_2O_4$ Powders. *Appl. Phys. Lett.* 88, 042506.
- MAWEJA K., MONTONGB T., MOYO L., PHASHA M.J. (2012). Mechanical Alloying and Magnetic Saturation of Tungsten-Nickel Powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 31, 247-252.
- MURTY B.S., RANGANATHAN S., MOHAN RAO M. (1992). Solid State Amorphization in Binary Tini, Ticu and Ternary Tinicu System by Mechanical Alloying. *Mater. Sci. Eng.*, A149, 231-240.
- SURIYANARAYANA C. (2001). Mechanical Alloying and Milling. *Prog. Mater Sci*, 46, 1-42.
- VARGA L., JIANG H., KELMMER T.J., DOYLE W.D., PAYZANT E.A. (1998). Magnetic and Structural Properties of Epitaxially Grown Fetan Thin Films. *J. Appl. Phys*, 83, 5955-5966.
- WANG S.G., ONG C.K., LI Z.W. (2004). Thickness and Angle Dependence of the Coercivity on Highly Uniaxial Anisotropy Fetan Thin Films. *Phys. B.*, 349, 129-135.
- ZHONG W.H., SUN C.Q., LI S., BAI H.L., JIANG, E.Y. (2005). Impact of Bond-Order Loss on Surface and Nanosolid Magnetism. *Acta Mater*, 53, 3207-3214.