

Estudio de los cambios microestructurales del Ni al ser sometido a molienda de alta energía

Study of Ni microstructural changes when subjected to high energy milling

Carola Martínez^{1,2}, Paula Rojas², Claudio Aguilar³,
Danny Guzmán⁴, Eugenia Zelaya⁵

¹ Escuela de Ingeniería Mecánica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Quilpué, Chile

e-mail: carola.martinez@ucv.cl

² Escuela de Diseño, Universidad Adolfo Ibáñez, Santiago, Chile

³ Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile

⁴ Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

⁵ Centro Atómico Bariloche, Argentina

e-mail: paula.rojas.s@ucv.cl; claudio.aguilar@usm.cl; danny.guzman@uda.cl; zelaya@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

La investigación realizada por este grupo de trabajo tiene como objetivo principal el estudio y fabricación de vidrios metálicos base cobre (Cu-Ni-Zr) mediante aleado mecánico. Se planteó la caracterización de los elementos puros (Cu y Ni), aleaciones binarias Cu-Ni y Cu-Zr y aleaciones ternarias Cu-Ni-Zr en las mismas condiciones de molienda de alta energía. En este trabajo se presenta el cambio microestructural del Níquel al ser sometido a molienda de alta energía. Para este fin se utilizó un molino SPEX 8000D con las siguientes condiciones de molienda: atmósfera de argón, ácido esteárico, RBP=10:1, con tiempos desde 1 hasta 60 horas, 1 h de molienda efectiva y seguida de 0,5 h de descanso. Las muestras posteriores a la molienda fueron analizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia de absorción atómica, obteniendo el tamaño de cristallita, parámetro de red y contaminación de Fe. Los resultados obtenidos muestran que el níquel al ser sometido a molienda mecánica alcanza un tamaño de cristallita de aproximadamente 10 nm que se hace asintótico a partir de las 5 horas; el parámetro de red incrementa al aumentar el tiempo de molienda, posiblemente debido al incremento del componente interfacial conjuntamente a la incorporación de Fe dentro de la red, producto del alto porcentaje de contaminación a las 60 h.

Palabras clave: Níquel, Molienda Mecánica, Contaminación por Fe

ABSTRACT

Research by this working group's takes as a principal aim the study and manufacture of bulk metal glass based copper (Cu-Ni-Zr) by mechanical alloying. First, the characterization of the milled pure copper, Cu-Ni and Cu-Zr binary alloys and Cu-Ni-Zr ternary alloys in the same conditions of high energy millings. In this work, the microstructural change of Nickel to be subjected to high energy milling is presented. For this purpose a SPEX 8000D mill with the following conditions of milling: argon, stearic acid, BPR = 10:1, with milling time from 1 to 60 hours, 1 h of effective milling followed by a rest period of 0,5 h. Subsequent to the milling samples were analyzed by ray-X diffraction, transmission electron microscopy and atomic absorption spectroscopy, obtaining the crystallite size, lattice parameters and Fe contamination. The results show that nickel when subjected to mechanical milling reaches a crystallite size of about 10 nm which is asymptotic from 5 h; the lattice parameter increases with increasing milling time, possibly due to increased interfacial component together with the incorporation of Fe, due to the high percentage contamination at 60 h.

Keywords: Nickel, Mechanical Milling, Fe Contamination.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de molienda mecánica produce notables cambios microestructurales y morfológicos, debido a la

gran deformación introducida en los polvos que conduce al incremento de defectos cristalinos tales como, dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento, formación de maclas, una gran cantidad de bordes de grano, refinamiento microestructural a escala nanométrica [1].

El níquel es ampliamente utilizado desde baterías (Ni-MH) [2], compósitos magnéticos [3], recubrimientos por electrodeposición ultrasónica [4] y vidrios metálicos [5], entre otras. Existen distintos métodos de fabricación de Níquel nanoestructurado que consisten en electrodeposición [6], métodos químicos [7], molienda de alta energía [8], etc. Mediante el proceso de molienda de alta energía se pueden obtener metales, intermetálicos [9, 10], compósitos y cerámicos con un tamaño de grano del orden de los nanómetros [11].

En este grupo se han investigado diversas aleaciones base Cu obtenidas mediante aleado mecánico [12-17] y actualmente se ha centrado en el estudio de vidrios metálicos en base Cu, (Cu-Ni-Zr), y el efecto de cada uno de sus componentes (Cu, Ni, Cu-Ni, Cu-Zr) y su relevancia en la capacidad de amorfizarse que presenten estas últimas. En este contexto, que en este trabajo se estudian los cambios microestructurales del Ni bajo molienda mecánica de alta energía, considerando las múltiples aplicaciones del Ni a escala nanométrica, y que, el conocer las transformaciones de no-equilibrio que le ocurren a los polvos elementales cuando son sometidos a molienda mecánica es una valiosa herramienta para comprender los mecanismos de formación de aleaciones binarias (Cu-Ni) y aleaciones ternarias de Cu-Ni-Zr.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los polvos de Ni (99,9 % de pureza) se molieron mecánicamente en un molino de alta energía Spex 8000D equipado con viales y bolas de acero endurecido bajo atmósfera de argón. La carga de los viales consistió en una relación bolas-polvos (RBP) de 10:1 y 1% de ácido esteárico como agente de control. Los ciclos de trabajo de los polvos constaron de 1 h de molienda efectiva por 0,5 h de descanso con un tiempo total de 60 h.

La evolución de las fases durante la molienda se estudió por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Shimadzu XDR-6000 usando radiación Cu-K α . Las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) en un equipo Philips CM200UT, operado a 200 keV con el objetivo de comparar el tamaño de cristalita calculado con el observado. La cantidad de Fe presente se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica.

3. RESULTADOS

En la figura 1 se presenta la evolución del Ni en función del tiempo de molienda, donde se aprecia que a la primera hora de molienda se produce un ensanchamiento y la intensidad de los picos de difracción disminuyen considerablemente. Ambos efectos están asociados al incremento de defectos cristalinos en la estructura y la reducción de tamaño de cristalita, generados por el alto grado de deformación impuesto por el proceso de molienda. Al incrementar el tiempo de molienda, conjuntamente con el ensanchamiento de los picos de difracción, se observa un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores, lo cual se atribuye a una expansión en la red cristalina, posiblemente se deba a que exista contaminación de los medios de molienda conjuntamente con la formación de un componente interfacial [8, 18-20].

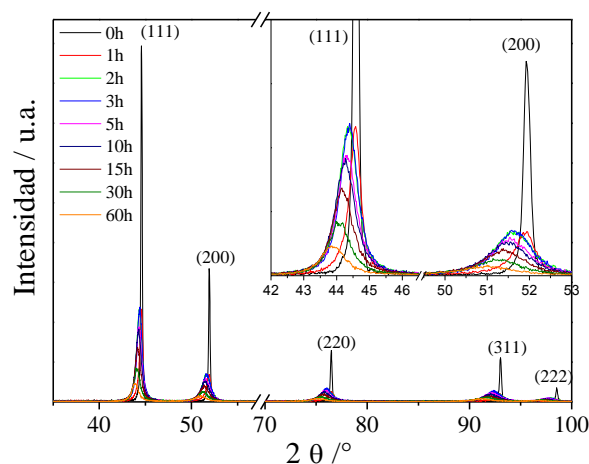


Figura 1: Evolución de níquel sometido a molienda mecánica.

La determinación del tamaño de cristalita (TC) se realizó utilizando el método Scherrer [21]:

$$TC = (0,9 \lambda) / (\beta \cos \theta) \tag{1}$$

Donde: λ es la longitud de onda de rayos-X, β es el ancho medido a la mitad de la intensidad en radianes y θ es el semi-ángulo de Bragg.

Mediante la ecuación (1) se estableció que al incrementar el tiempo de molienda el tamaño de cristalita del Ni disminuye, lo cual se predecía en función del ensanchamiento de los picos de difracción observado en la figura 1, desde las 5 h de molienda la variación del tamaño de cristalita es casi insignificante, alcanzando un tamaño de cristalita de ≥ 10 nm, como se aprecia en la figura 2.

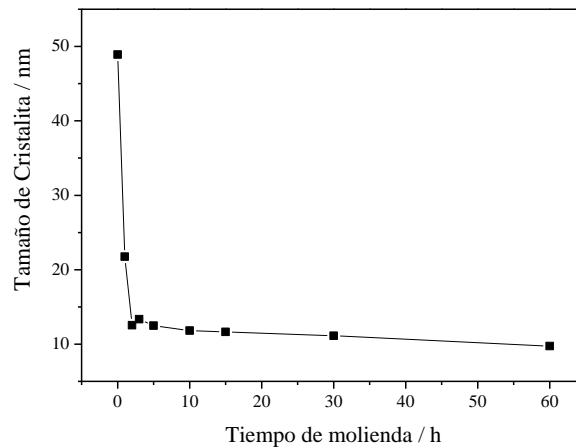


Figura 2: Tamaño de Cristalita del Níquel en función del tiempo de molienda.

El parámetro de red se calculó por medio del método de Cohen [21], los valores obtenidos son mostrados en la Tabla 1, claramente se observa que a medida que el tiempo de molienda incrementa, el parámetro de red también incrementa desde 3,5234 Å hasta 3,5608 Å con 0 y 60 h de molienda, respectivamente.

Tabla 1: Parámetro de red del Ni en función del tiempo de molienda

TIEMPO DE MOLIENDA (H)	PARÁMETRO DE RED (Å)
1	3,5234
2	3,5251
3	3,5391
5	3,5422
10	3,5499
15	3,5491
30	3,5511
60	3,5608

Mediante espectroscopia de absorción atómica realizadas a las muestras posteriores a los distintos tiempos de molienda, se encontró que efectivamente existe contaminación por Fe. Lo sorprendente fue la cantidad de Fe presente en las muestras, que alcanza hasta un 21 % de Fe a las 60 h de molienda y que no se observa en los patrones de difracción (figura 1) como Fe elemental.

El estudio de microscopia electrónica de transmisión se realizó para corroborar los resultados obtenidos en DRX, determinando que el análisis de tamaño de cristalita de las partículas revela un histograma con una distribución no Gaussiana, comportamiento también reportado por J.C Lima et al. [22], siendo el tamaño medio de cristalita de $10,5 \pm 4,9$ nm que concuerda con los valores obtenidos por DRX.

Con respecto a la composición o contaminación de las partículas de Ni, las mitades de los patrones de

difracción de anillo presentados en la figura 3, demuestran que efectivamente existe la presencia de más de un elemento. Con mayor precisión, la composición de las partículas es muy heterogénea, existen partículas que tienen más de un 97 % at. Ni y existen otras que solo tienen un 57 % at. Ni siendo el segundo elemento mayoritariamente Fe.

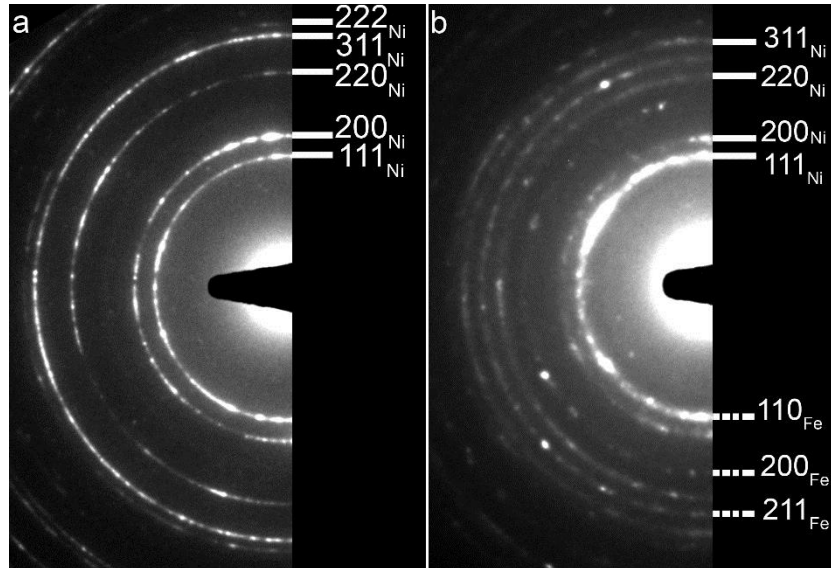


Figura 3: a) Mitad derecha del patrón de difracción de área selecta de una partícula de composición 97,7 % at. Ni -2,3 % at. Fe y b) Mitad derecha del patrón de difracción de área selecta de una partícula de composición 57 % at. Ni-43 % at. Fe.

Debido a este comportamiento, existen partículas que muestran un patrón de anillos consistente con la presencia de Níquel (mitad de patrón de difracción de área selecta en figura 3a) y otras partículas que detectan conjuntamente con los anillos de Ni, anillos atribuibles a la presencia de Fe (mitad de patrón de difracción de área selecta figura 3b). La indexación mostrada en la parte superior de la figura 3b corresponde a la indexación de los anillos de Ni y la indexación en la parte inferior de la figura 3b corresponde a los anillos de Fe. Como puede notarse, el primer anillo de la figura 3b presenta una intensidad y un ancho superior al resto de los anillos en el mismo patrón de difracción de área selecta. Este efecto no se observa en la figura 3 a. Este comportamiento se asocia al solapamiento del primer anillo 1 1 1 de una estructura f.c.c. atribuible al Ni con el anillo 1 1 0 de una estructura b.c.c. atribuible a la presencia de Fe. Estos dos anillos se encuentran desplazados entre sí una distancia menor a la de resolución en el patrón de difracción de área selecta. Además, los puntos interiores al primer anillo pueden deberse a la presencia de óxido minoritario se que no alcanza a ser detectado por DRX.

4. DISCUSIÓN

Los cambios en el valor de parámetro de red pueden no solo atribuirse al estado de extenso trabajo en frío y deformación plástica, que incorpora defectos cristalinos, como vacancias en la estructura, siendo el componente interfacial [8, 18-20, 23], si no que a también a una posible contaminación de algún elemento proveniente de los medios de molienda, como se determinó en los resultados. Considerando tal cantidad de Fe presente en las muestras y que en los patrones de difracción (figura 1), no se observa la aparición de nuevos picos asociados a FeNi [24] ni la presencia del Fe elemental, esto hace pensar que el Fe comienza a introducirse en la estructura f.c.c. del Ni, formando una solución sólida con el Ni y que debido a esto se producen los desplazamientos de los picos de difracción asociado directamente con el notorio incremento en el parámetro de red.

Mediante microscopía electrónica se pudo ratificar lo encontrado en los patrones de difracción, que el Fe que proviene de los medios de molienda ingresa en la estructura cristalina del Ni formando una solución sólida.

5. CONCLUSIONES

La molienda mecánica del Ni permite la disminución del tamaño de cristalina a un valor de aproximadamente 10 nm. La dureza del Ni incrementa notablemente tras el proceso de molienda, reflejado en la alta contaminación de Fe presente en las muestras. La contaminación de Fe incrementa el parámetro de red de Ni por la formación de una solución sólida

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento a CONICYT del Gobierno de Chile, por el apoyo brindado a esta investigación a través del Proyecto FONDECYT Postdoctoral n° 3140207

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SURYANARAYANA, C., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, v. 46, pp. 1–184, 2001.
- [2] RONGEAT, C., GROSJEAN, M.H., RUGGERI, S., et al., “Evaluation of different approaches for improving the cycle life of MgNi-based electrodes for Ni-MH batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 158, pp. 747–753, 2006.
- [3] SHI, Y., DING, J., TAN, S.L.H., HU, Z., “Ni/Fe₂O₃ magnetic composite synthesized by mechanical alloying”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, pp. 13-19, 2003.
- [4] XIA, F.F., LIU, C., WANG, F., “Preparation and characterization of Nano Ni–TiN coatings deposited by ultrasonic electrodeposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 490, pp. 431–435, 2010.
- [5] HARUYAMA, O. ASAHI, N., “Amorphization of mixed Ni and Zr powders by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 194, pp. 361-371, 1993.
- [6] KLEMENT, U., ERB, U., “Thermal stability of nanocrystalline Ni”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 203, pp.177-186, 1995.
- [7] BOUSNINA, M.A., DAKHLAOU, A., Spark plasma sintering and hot isostatic pressing of nickel nanopowders elaborated by a modified polyol process and their microstructure, magnetic, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 504S, pp. S323–S32, 2010.
- [8] GRANDI, T.A., SANTOS, V.H.F., LIMA, J.C.,” Kinetics of formation of the γ -Ni₂₀Zn₈₀ alloy using nanocrystalline nickel”, *Solid State Communications*, v. 112, pp. 359–364, 1999.
- [9] MARTÍNEZ, C., ORDOÑEZ, S., GUZMÁN, D., et al., “Phase evolution and thermal stability of 2Mg–Cu alloys processed by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, pp 241–245, 2013.
- [10] MARTÍNEZ, C., ORDOÑEZ, S., SERAFINI, D., et al., “Study of the formation and thermal stability of Mg₂Co obtained by mechanical alloying and heat treatment”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 590, pp. 469–473, 2014.
- [11] ZHANG, D.L., “Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling”. *Progress in Materials Science*, v. 49, pp. 537–560, 2004.
- [12] ROJAS, P.A., PEÑALOZA, A., WÖRNER, C.H., et al., “Supersaturated Cu-Li solid solutions produced by mechanical alloying” *Journal of Alloys and Compounds* v. 425, pp. 334-338, 2006.
- [13] ROJAS, P. A., ÁLVAREZ, M. P., PEÑALOZA, A., et al., “Influencia de la atmósfera de control y tiempo de molienda sobre la morfología y microestructura de polvos de cobre puro y cobre-2,5% litio producidos por aleado mecánico”. *Revista de Metalurgia*, v. 45, n.3, pp. 165-173, 2009.
- [14] AGUILAR, C., ROJAS, P.A., ORDOÑEZ, S., et al., “Análisis de perfiles de difracción de rayos X de una aleación Cu-8% en peso de Cr obtenida por medio de aleado mecánico” *Revista Materia*, v. 14, n. 2, pp. 777-786, 2009.
- [15] AGUILAR, C., ORDOÑEZ, S., GUZMÁN, D., et al., “Mechanical alloying of Cu–xCr (x = 3, 5 and 8 wt.%) alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 504, n.1, pp. 102-109, 2010.
- [16] AGUILAR, C., ROJAS, P.A., ORDOÑEZ, S., et al., “Structural study by X-ray profile analysis and thermodynamics properties of Cu-Cr and Cu-Mo alloys processed by mechanical alloying”, *Acta Crystallographica A*, v. 66 , p.154, 2010.

- [17] AGUILAR, C., GUZMÁN, D., ROJAS, P.A., et al., “Simple thermodynamic model of the extension of solid solution of Cu–Mo alloys processed by mechanical alloying”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 128, n.3, pp. 539-542, 2011.
- [18] FECHT, H. J., “Thermodynamic properties and stability of grain boundaries in metals based on the universal equation of state at negative pressure”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 38, n. 10, pp. 1927-1932, 1990.
- [19] GLEITER, H., “Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives” *Nanostructured Materials*, v. 1, pp. 1-19, 1992.
- [20] LIMA, J. C., SANTOS, V. H. F., GRANDI, T. A., et al., “Thermodynamic considerations about the of alloys by mechanical alloying”, *Physical Review B* v. 62, n. 13, pp. 8871-8877, 2000.
- [21] CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Ed., Addison-Wesley, USA, 1978
- [22] FERREIRA, A. S., ROVANI, P. R., LIMA, J. C., et al., “High-pressure study of Ti₅₀Ni₂₅Fe₂₅ powder produced by mechanical alloying”, *Journal of Applied Physics*, v. 117, 075901, 2015.
- [23] ZHAO, X., DING, Y., MA, L., SHEN, X., et al., “Structure, morphology and electrocatalytic characteristics of nickel powders treated by mechanical Milling”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 6351–6356, 2008.
- [24] MOUSAVI, T., KARIMZADEH, F., ABBASI, M.H., et al., “Investigation of Ni nanocrystallization and the effect of Al₂O₃ addition by high-energy ball Milling”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 204, pp. 125–129, 2008.