

Síntesis y caracterización del nitruro ternario de titanio y vanadio ($Ti_xV_{1-x}N$)

M.A.ROLDÁN, M.D.ALCALÁ, A.ORTEGA, C.REAL¹

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto US-CSIC, Av. Américo Vespucio nº49, 41092-Sevilla

¹ creal@icmse.csic.es

En el presente trabajo se aborda la síntesis del nitruro ternario de titanio y vanadio por reducción carbotérmica de una mezcla de óxidos o bien por nitruración directa de la mezcla de metales, en todo el rango de composiciones empleando el método de análisis térmico a velocidad controlada (ATVC). La caracterización de los productos obtenidos se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica. El empleo de la técnica EELS ha mostrado su capacidad para la cuantificación de este tipo de materiales, así como la utilización de la técnica espectroscópica XAS nos ha servido para corroborar los datos obtenidos a partir de los diagramas de difracción de rayos-X sobre distancias de enlace, número de coordinación y grado de desorden, esto último no detectado por las otras técnicas usadas en la caracterización de los productos. Los valores de microdureza registrados para las muestras sintetizadas se encuentran dentro del rango de valores reportados para este tipo de materiales.

Palabras clave: nitruro ternario, reducción carbotérmica, EELS, XAS, microdureza, síntesis.

Synthesis and characterization of titanium-vanadium ternary nitride ($Ti_xV_{1-x}N$).

Titanium-Vanadium nitride ($TiVN$) has been prepared from carbothermal reduction of corresponding oxides and also by direct nitridation of a mix of two metals employing the ATVC method. The characterization of the final product by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron energy loss (EELS), and X-ray absorption spectroscopy (XAS) is presented. The synthesis of the ternary nitride has been possible in all range of composition and the final product is obtained with nanometric particle size and a high microhardness after sintering.

Key words: ternary nitride, carbothermal reduction, EELS, XAS, microhardness, synthesis

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los nitruros ternarios de los metales de transición empezó a cobrar relevancia a partir de 1993, cuando se publicó la obtención del $FeWN_2$ (1), ya que estos compuestos poseen propiedades comparables o incluso superiores a las de los nitruros binarios. No obstante, si el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y de las estructuras de los nitruros binarios dista mucho de ser completo, con respecto a los nitruros ternarios apenas si existen algunos estudios. A pesar del gran potencial tecnológico, sólo un pequeño número de compuestos están identificados hoy en día, en parte motivado por las dificultades encontradas en la preparación de dichos compuestos. Por tanto, en la actualidad la llave de la investigación se encuentra en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis o en la mejora de los existentes, de esta manera se consigue preparar este tipo de compuestos con una mayor superficie específica (de utilidad para su empleo como catalizador (2-3)), con tamaño de partículas en la escala nanométrica (de utilidad para obtener materiales con propiedades plásticas o superplásticas entre otras (4-5)), etc.

Las rutas de síntesis más utilizadas para este tipo de compuestos son: amonólisis de una mezcla de óxidos o de las aleaciones de los metales (6-12), reacción en estado sólido

entre el nitruro de un metal y el otro metal (13-15), amonólisis de sales precursoras tales como cloruros, nitratos, así como óxidos pre-estructurados (7,16-22), y por otra parte están los diferentes métodos de preparación de recubrimientos y películas delgadas (23-28). Entre los nitruros ternarios más estudiados están los de base Ti y existen datos en la bibliografía que demuestran, que ciertas cantidades de vanadio adicionadas al nitruro de titanio produce una mejora de las características de este último, siendo hasta el momento sus aplicaciones más usuales como recubrimientos, debido a su buen comportamiento tribológico y a su dureza (29-41). Tradicionalmente se ha sintetizado en forma de capas delgadas, en particular se han preparado principalmente por las técnicas de recubrimientos de arco catódico (29-34) y pulverización catódica (35-43). También existen algunos estudios de síntesis mediante nitruración directa de aleaciones (44-47), sin embargo sólo conocemos un estudio (48) en que a partir de un método cerámico por infiltración en una estructura mesoporosa se obtienen nanopartículas del nitruro ternario de forma masiva. En el presente trabajo se aborda la síntesis del nitruro ternario de titanio y vanadio mediante el método de análisis térmico a velocidad controlada (ATVC)

(49-50) a partir de la reducción carbotérmica de una mezcla de óxidos o bien por nitruración directa de la mezcla de metales, este procedimiento de reducción carbotérmica es ampliamente utilizado a nivel industrial para la obtención de nitruros binarios.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1 Materiales.

En la síntesis y caracterización del nitruro ternario de Ti y V se han empleado los siguientes materiales: Vanadio [262935, pureza de 99,5 %, < 325 mesh, Aldrich]. Titanio [93-2267, pureza de 99%, <325 mesh, Strem Chemicals]. Carbón activo [7440-44-0, <100 mesh, 1500 m²/g, H₂O<30%, Fe≤0.1%, Aldrich]. Pentóxido de vanadio (V₂O₅) [pureza de 99%, Panreac]. Óxido de titanio (TiO₂) [14021, pureza 100% anatasa, Riedel]. Etanol absoluto [141086, purísimo PRS 99.5%, Panreac]. Nitrógeno [purísimo, H₂O ≤ 3ppm, O₂ ≤ 2ppm y C_nH_m ≤ 0,5ppm, Air Liquide]. Helio [purísimo, H₂O ≤ 3ppm, O₂ ≤ 2ppm y C_nH_m ≤ 0,5ppm, Air Liquide].

2.2 Método de síntesis: Reducción carbotérmica a velocidad controlada (ATVC)

Esta técnica de síntesis se basa en llevar a cabo un tratamiento térmico donde el parámetro a controlar no es la temperatura, sino una propiedad física directamente relacionada con la velocidad de reacción. El ATVC es una técnica relativamente sencilla y que tiene control efectivo sobre los gradientes de materia, energía, y sobre la atmósfera en el entorno de la reacción, ya que se controla la velocidad de reacción para minimizar estos fenómenos de transporte. En las condiciones de trabajo (velocidad constante), la reacción ocurre simultáneamente en toda la muestra y, por tanto, el grado de sincronismo está limitado por el tamaño de los poros y no por la cantidad de muestra o la forma del pocillo. Así, los productos obtenidos poseen una microestructura homogénea y controlada. Según la propiedad de control se puede hablar de diferentes tipos de ATVC, en el presente trabajo serán utilizados dos de ellos:

2.2.1 DETECCIÓN DEL GAS DESPRENDIDO A VELOCIDAD CONSTANTE (CR-EGD).

El procedimiento a seguir para este tipo de experiencias, consiste en colocar la muestra en una navicilla de material refractario dentro de un horno tubular [Carbolite], T_{max}=1600°C. El gas CO que se produce en la reacción:

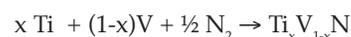


es transportado por el gas reactivo N₂, hasta el medidor de IR de CO [modelo SB-300, ADC], la escala de medida del detector es de 0 a 2% de CO en volumen (2E-02 atmósfera para una presión total de trabajo de 1 atmósfera), la señal eléctrica enviada por el medidor de presión se utiliza para controlar el programa de calentamiento, de modo que se mantenga la presión de CO en un valor predeterminado y constante a lo largo de todo el proceso. Tomando como consigna valores de presiones de CO bajas, aseguramos que la velocidad

de reacción permanezca baja y cuasi constante. De esta manera, se consiguen minimizar los gradientes de presión y temperatura.

2.2.2 TERMOGRAVIMETRIA A VELOCIDAD CONSTANTE (CR-TG).

Aquí es la señal de DTG la que es enviada al programador de temperatura del horno. Este diseño es más difícil de conseguir que el EGD ya que requiere una gran estabilidad y una gran sensibilidad de la señal DTG para poder mantener la velocidad de reacción baja. El dispositivo que se monta para realizar el ATVC del tipo CR-TG consiste en un horno tubular de alta temperatura [SEVERN FURNACES], T_{max}=1500°C, colocado verticalmente, en el cual se inserta un pocillo de material refractario lleno de muestra, pocillo que se encuentra unido a una balanza [CI Electronics Ltd] a través un hilo metálico (Wolframio ó Platino), conectada ésta a su vez a un sistema de adquisición y control de datos encargado de mantener la señal de DTG entre los límites fijados para cada experimento. Con este dispositivo se consiguió, al igual que en el caso anterior, minimizar los gradientes de presión y temperatura y se obtuvo el nitruro ternario a partir de la nitruración directa de la mezcla de los metales según la siguiente reacción:



2.3 Caracterización de los productos.

Para realizar la caracterización de los productos se utilizan las siguientes técnicas y métodos de análisis:

- Difracción de rayos-X. Los diagramas de difracción de rayos-X (DRX) de los productos obtenidos se realizaron con un difractómetro [Siemens D501] usando radiación CuK_α (λ=1,540530 Å) (40kV, 40mA) y monocromador de grafito. Se barrió el rango de 10° a 90° (2θ) a una velocidad de 0,05°/s y para el cálculo de los parámetros reticulares se barrió el mismo rango pero a una velocidad de 0,007°/s. La anchura instrumental y la posición de los picos de difracción se corrigieron usando Si (NIST). A partir de los diagramas de difracción de rayos-X, el dominio coherente de difracción se calculó empleando el método de Sherrer (51) y el parámetro de red correspondiente a cada fase de la muestra usando el software LAPODS (52).
- El estudio microestructural del producto final obtenido se realizó con dos microscopios electrónicos de barrido (SEM) [Jeol, modelo JSM-5400 e Hitachi, modelo S5200, alta resolución]. Las imágenes fueron tomadas a 30 kV. Las muestras en polvo se dispersaron en etanol y se depositaron sobre un soporte metálico; posteriormente se recubrieron con una capa delgada de oro; para su observación en alta resolución en el microscopio Hitachi, se utilizaron las muestras sin recubrir. El análisis de energía dispersiva (EDX) se usó para calcular la relación real entre vanadio y titanio.
- El estudio de los espectros EELS se realizó en un microscopio de transmisión [Philips CM 200] que lleva acoplado un espectrómetro de pérdida de energía de electrones de detección paralela [Gatan modelo 766-2K]. Las muestras en polvo se embutieron en una resina

polimérica, de esta manera evitamos que la muestra se aglomere; una vez seca la resina, se corta una capa delgada (<100nm) y ésta se coloca sobre una rejilla de cobre. El tratamiento de los espectros se realizó con el programa de Gatan (EL/P 3.1), con esta técnica fueron identificados los diferentes productos obtenidos y se calculó su composición.

- Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS). Esta técnica espectroscópica aporta información sobre todas las regiones alrededor del átomo seleccionado, distancias de enlace, número de coordinación y grado de desorden, tanto si se trata de un entorno cristalino, como si el entorno es amorfo. Los espectros XAS del borde de absorción K del Vanadio (E=5465eV) y del Titanio (E=4965eV) de las muestras fueron registrados en la fuente de radiación sincrotrón ESRF, de Grenoble (Francia) en la estación BM29. La energía del anillo es de 6 GeV, con una corriente máxima almacenada de 200mA. El monocromador usado es un cristal de Si (311). Los armónicos superiores fueron eliminados mediante un detuning del 50% en ambos cristales del monocromador. Las medidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente en modo transmisión usando como detectores, cámaras de ionización de 45 cm, rellenas con la apropiada mezcla de gases. La cantidad de muestra empleada fue calculada para conseguir una absorción óptima de 2,5. Debido a que la cantidad requerida era muy pequeña, se procede a añadir una cierta cantidad de BN. El espectro EXAFS se intenta ajustar haciendo uso de un ajuste de mínimos cuadrados no lineal propuesto por el programa (53-54) FEFFIT 2.984.
- Sinterización. Los nitruros obtenidos en forma de polvo se introducen en moldes para su compactación. Para ello se utilizó una prensa uniaxial empleando 1 bar durante 30 segundos, para darle preforma a la muestra en polvo, y posteriormente una prensa isostática [Astur Sinter] equipada con un sistema Enerpac A400IC (0-2750 bar),

empleando una presión de 2000 bares durante 5 minutos. Las muestras compactadas se extraen de los moldes y se sinterizan. Las sinterizaciones se llevaron a cabo en un Horno [ICM 1360 modelo RHT-180-50-1H (AGNI GmbH)], T^a max = 1800°C conectado a un sistema de flujo de gases. El programa de calentamiento seguido para todas las muestras fue de 2°C/min hasta 1750°C y manteniendo 1 hora esta temperatura en flujo de gas inerte (He).

- La densificación de las muestras sinterizadas se midió empleando el método de Arquímedes.
- La microdureza se determinó con un microdurómetro [Microhardness FM-700]. Se aplicaron a las muestras estudiadas cargas desde 0,01 a 1 kgf durante 15 segundos, dependiendo de su dureza y de su resistencia a la carga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis por nitración directa de la mezcla de los metales

Se parte de la mezcla molida en un mortero de ágata de los dos metales, y se nitrura en flujo de nitrógeno de 100 cc/min en una termobalanza utilizando un programa lineal de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura final de 1500°C. La figura 1(a) muestra el diagrama de difracción de los rayos-X del producto obtenido, como puede verse se produce la nitruración de los metales pero no se forma el nitruro ternario sino la mezcla de los dos nitruros binarios (TiN+VN).

Se optó entonces por partir de una mezcla más homogénea de los metales mediante molienda en un molino planetario en atmósfera inerte, para así evitar una posible oxidación. La figura 2 muestra los diagramas de difracción de rayos-X de los reactivos molidos a distintos tiempos en atmósfera inerte (He). Se puede apreciar como se va produciendo una disminución y un ensanchamiento de los picos de difracción

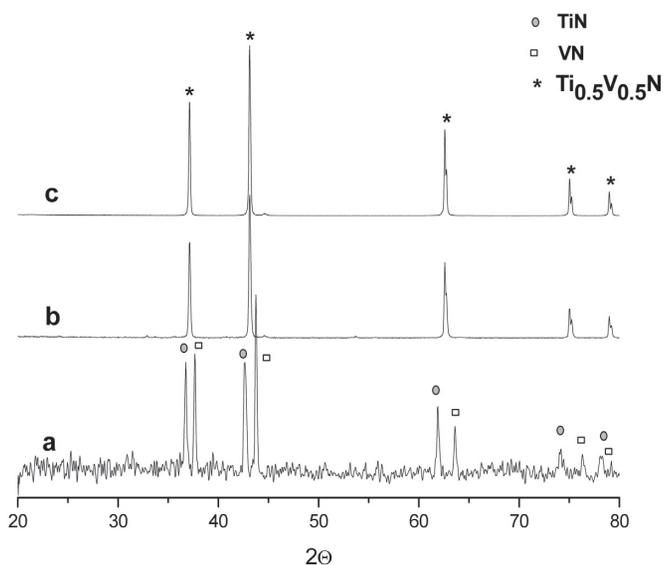


Fig.1. Diagrama de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas por nitruración directa de la mezcla de metales en atmósfera de nitrógeno en una termobalanza hasta 1500°C. a) PLC a partir de la mezcla de metales en mortero de ágata; b) PLC a partir de la mezcla de metales en molino planetario durante 6h y c) ATVC a partir de la mezcla de metales en molino planetario durante 6h.

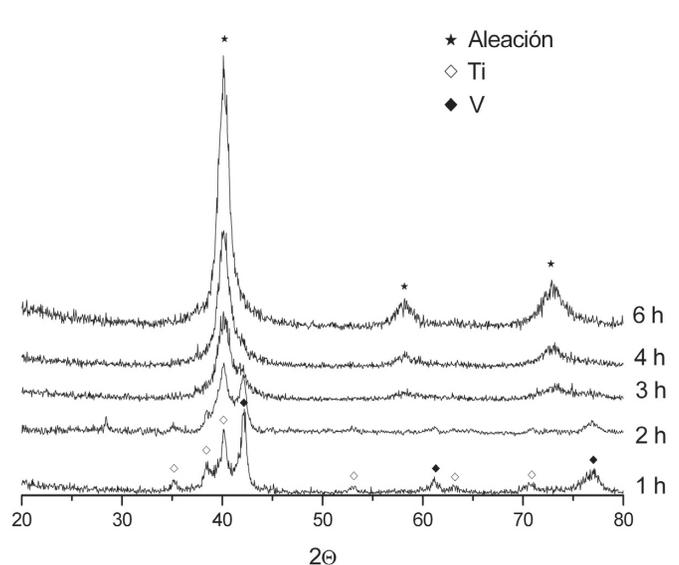


Fig. 2. Diagramas de difracción de rayos-X registrados a distintos tiempos de molienda, correspondientes a la mezcla de titanio-vanadio a diferentes tiempos de molienda en atmósfera inerte (He).

TABLA I. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y CARACTERIZACIÓN OBTENIDA PARA LOS NITRUROS TERNARIOS DE TITANIO Y VANADIO SINTETIZADOS MEDIANTE ATVC.

Muestra	Precursores	Velocidad (mg/min)	Parametro Reticular(Å)	DDC (nm)	Microtensiones ($\times 10^{-3}$)	Ti/V EDX
1	(Ti+V) molido 6h	0,100	4,19	170	0,115	1,01
2	(Ti+V) molido 6h	0,048	4,19	185	0,102	1,00
3	(Ti+V) molido 6h	0,024	4,19	196	0,097	0,98
4	(Ti+V) molido 6h	0,012	4,19	206	0,090	1,01
5	(Ti+V) molido 1h	0,200	4,19	134	0,123	0,98
6	(Ti+V) molido 1h	0,048	4,19	168	0,106	0,99
7	(Ti+V) molido 1h	0,024	4,19	189	0,098	1,00
8	(Ti+V) molido 1h	0,012	4,19	207	0,091	1,00
9	(Ti+V) molido 1h	0,006	4,19	223	0,085	1,00

de ambos metales, a partir de las 3 horas de molienda se observa la aparición de nuevos picos de difracción de rayos-X, correspondientes a una aleación de ambos metales de estructura bcc. La molienda se detiene a las 6 horas al no verse restos de los picos de los metales independientes y para evitar una mayor contaminación de hierro procedente del medio de molienda.

A continuación y partiendo de las mezclas molidas 1 y 6 h se realizaron dos experiencias en la termobalanza, utilizando las mismas condiciones experimentales de la primera experiencia. La figura 1(b) muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de difracción de rayos-X del producto final obtenido cuando se parte de la mezcla de metales molida 6h, hay que indicar que cuando se parte de la mezcla molida 1h se obtiene el mismo resultado a pesar de que en este caso la aleación no estaba formada, parece por tanto, que la simple mezcla homogénea de ambos metales es suficiente para que la nitruración se produzca, obteniéndose en este caso el nitruro ternario.

Para tener un mayor conocimiento de este proceso de conversión desde la mezcla de ambos metales hasta el nitruro ternario, se realizó un estudio de los intermedios de la reacción de nitruración, para ello se interrumpió la reacción a diferentes temperaturas intermedias registrándose los correspondientes diagramas de difracción de rayos-X. La figura 3 muestra la

evolución de la reacción de nitruración.

Se puede observar como la aleación se mantiene hasta los 450 °C, a los 500 °C se observan los picos de los dos metales independientemente. A los 650 °C coexisten los picos de los metales con otros que se ajustan más a los nitruros binarios (TiN y VN), sin embargo a partir de los 750 °C se empiezan a detectar los picos del nitruro ternario coexistiendo con los de los nitruros binarios, siendo esos picos los únicos existentes a partir de los 1000 °C.

A continuación se abordó el estudio por ATVC, para ello, se utilizó la misma relación Ti/V, se partió de las mezclas molidas 1h y 6h y se controló la reacción de nitruración mediante el método CRTG. En la figura 4 se muestra una curva típica del proceso, en todos los casos se utilizó un peso inicial de la mezcla de metales de 150 mg y se llegó a una temperatura final de 1500 °C.

Los diagramas de rayos-X de las muestras obtenidas, al igual que ocurría con las preparadas mediante el programa lineal de calentamiento, presentan los picos de difracción correspondientes a una única estructura fcc. La figura 1(c) muestra a modo de ejemplo, el producto final obtenido a partir de la nitruración a una velocidad constante de 0,048 mg/min de la mezcla de metales molida 6h, muestra 2 (Tabla I).

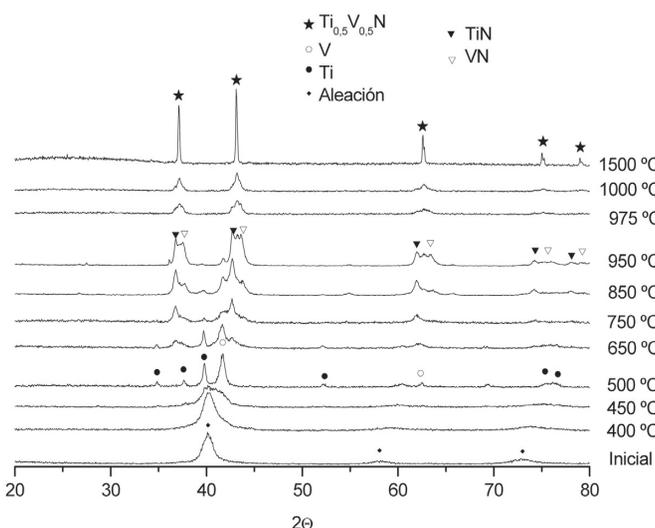


Fig. 3. Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a la evolución con la temperatura en atmósfera de N_2 de la mezcla (Ti+V) molida 6h.

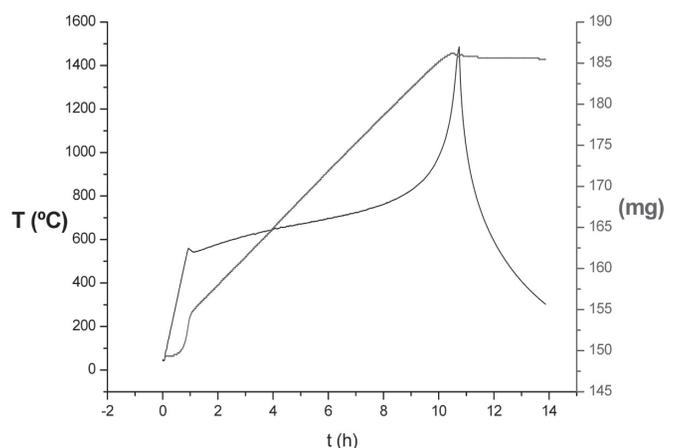


Fig. 4. Representación de la ganancia de peso (TG) y la temperatura (T) en función del tiempo, para una muestra nitrurada en modo ATVC, a partir de una mezcla (Ti+V) molida 6 horas, a una velocidad de nitruración constante de 0,048 g/min.

A partir de los diagramas de difracción de rayos-X y haciendo uso del programa informático LAPODS se calcularon los parámetros reticulares, asimismo y por aplicación de la ecuación de Scherrer se obtuvieron el dominio coherente de difracción y las microtensiones. El contenido real de los metales en el compuesto se cuantificó mediante el análisis de dispersión de energía (EDX) en el microscopio electrónico de barrido, todos los resultados obtenidos, así como las condiciones experimentales de las diferentes muestras preparadas se muestran en la Tabla I.

La caracterización de la muestra 2, tomada como ejemplo, se completó mediante la espectrometría de pérdida de energía y la técnica XAS. Para el estudio por EELS, se registraron 12 espectros de los bordes k del Nitrógeno y de los L_{2,3} del Ti y V, respectivamente. Empleando el programa de Gatan (EL/P 3.1), 1° se subtrae de la intensidad del fondo, que es debida a las colas de los eventos de pérdidas que ocurren a menores energías que la del salto de interés, 2° se deconvoluciona, eliminando la contribución de las dispersiones múltiples y 3° el programa extrae el número de átomos del elemento correspondiente en función del área bajo el pico. Con estos valores se obtiene directamente el cociente de concentraciones atómicas entre dos elementos cualesquiera de la muestra y comparándolo con la relación obtenida para los patrones (nitruros binarios), se cuantifica tanto la relación de metales como el porcentaje de nitruración alcanzado, los resultados obtenidos se encuentran representados en la figura 5, como puede observarse los resultados están en buen acuerdo con los obtenidos por EDX (Tabla I).

Ti/V	Ti/N
0,95	1,23

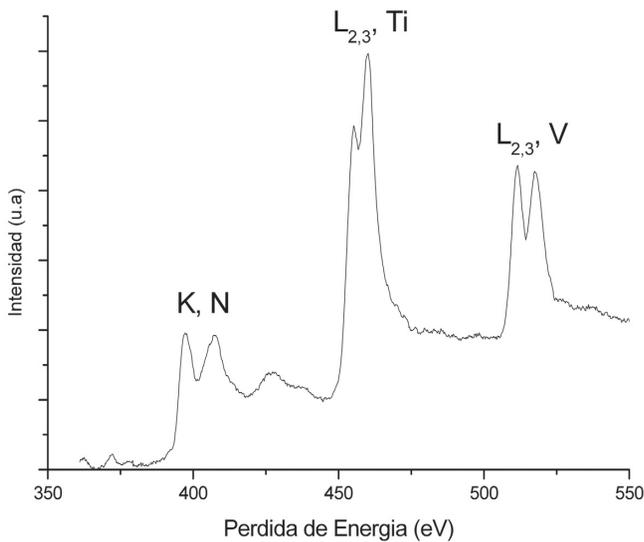


Fig. 5. Espectro EELS de los bordes de absorción K-N, L_{2,3}Ti y L_{2,3}V del producto de la experiencia 2, así como los valores del análisis cuantitativo obtenidos.

La figura 6 muestra el espectro XAS completo del borde de absorción del titanio y del vanadio, así como una ampliación de la zona XANES correspondiente a la muestra 2.

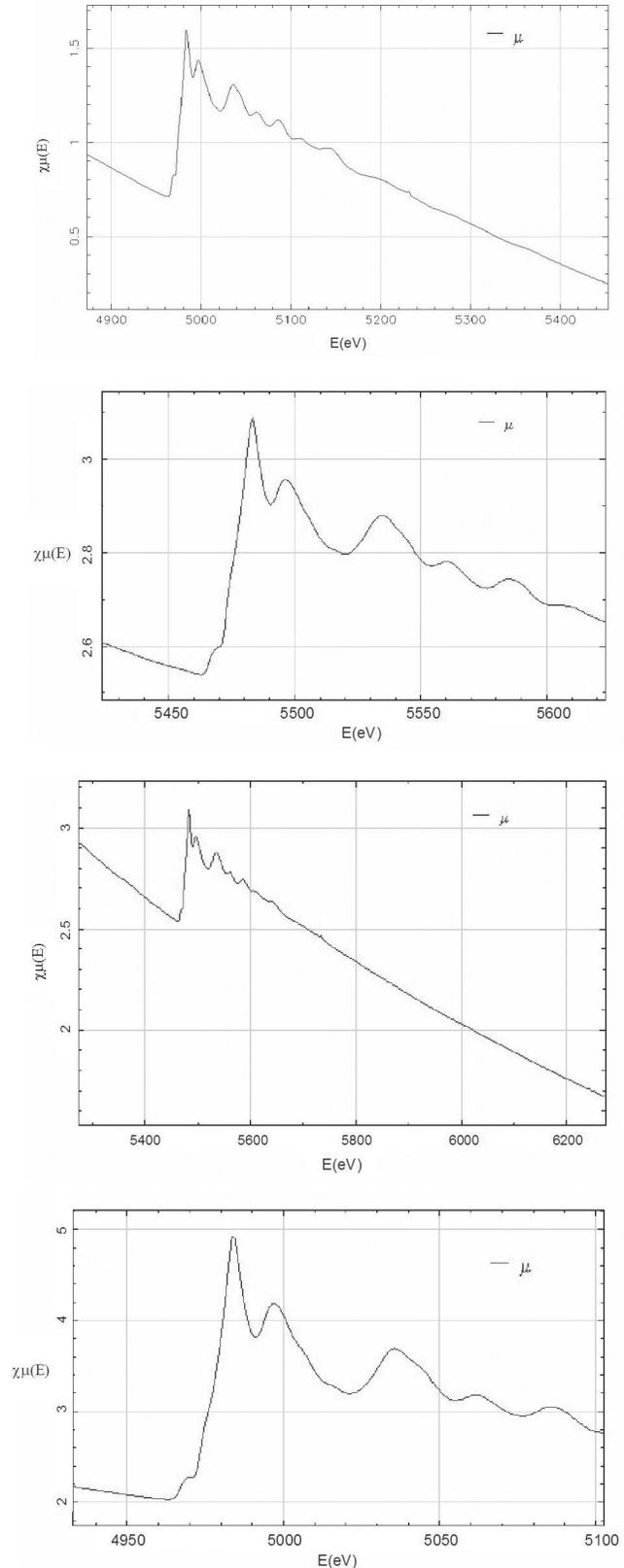


Fig. 6. Espectros normalizados de rayos-X cerca de los bordes K de absorción del titanio y vanadio y una ampliación de la zona (XANES) de la muestra 2.

De este modo obtenemos información adicional sobre distancias de enlace, número de coordinación y grado de desorden, observándose que los espectros presentan la forma típica de los nitruros.

El espectro EXAFS correspondiente al borde de absorción k del Ti se ajustó suponiendo que la muestra estuviera formada sólo por TiN y asignándole al parámetro S_0^2 (factor de reducción de amplitud debido a los efectos de volumen) el valor 0,82 [47]. Los parámetros de ajuste empleados han sido: D (grado de orden de la muestra), a (parámetro reticular) y los factores de Debye -Waller. El número de variables que se utilizaron fue de 10, inferior al fijado por el Teorema de Nyquist para espectros XAFS. La tabla II muestra los resultados del ajuste y en la figura 7 se representa el mejor ajuste en el espacio k y R. El parámetro reticular que se obtiene para el nitruro es de 4,21 Å, muy cercano al obtenido por difracción de rayos-X.

TABLA II. PARÁMETROS DE AJUSTE DEL ANÁLISIS EXAFS DEL BORDE K-Ti.

D	TiN-fcc			
	0,98			
Parametro Reticular	4,21			
Esfera de Coordinación	1ª (N)	2ª (V)	3ª (N)	4ª (V)
N	6	12	8	6
R (Å)	2,11	2,97	3,65	4,21
σ (Å ²)	0,003	0,005	0,006	0,010

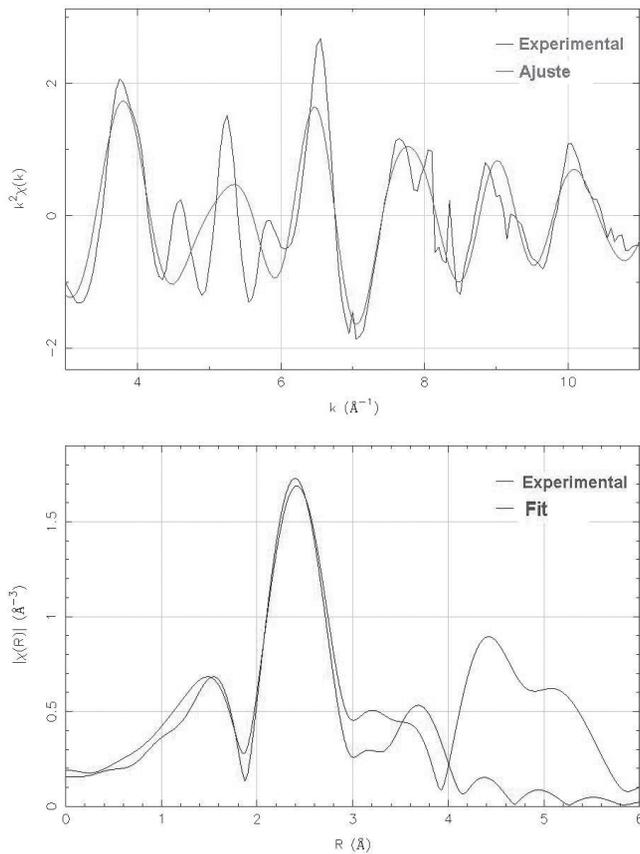


Fig. 7. EXAFS experimental y mejor ajuste en el espacio R y en el espacio k del borde K-Ti.

El espectro EXAFS correspondiente al borde de absorción k del V, se ajustó suponiendo que la muestra estuviera formada sólo por VN y ajustando el parámetro S_0^2 a 0,82, como en el estudio del borde de absorción de titanio, los parámetros de ajuste empleados fueron nuevamente: D, a y los factores de Debye -Waller. El número de variables que se utilizó fue de 10, inferior al fijado por el Teorema de Nyquist para espectros XAFS. La tabla III muestra los resultados del ajuste y en la figura 8 se representa el mejor ajuste en el espacio k y R. En este caso el ajuste proporciona un valor para el parámetro reticular de 4,18 Å, aún más próximo al calculado por difracción de rayos-X, y un grado de cristalinidad muy alto. Como en el caso anterior tampoco queda metal remanente.

TABLA III. PARÁMETROS DE AJUSTE DEL ANÁLISIS EXAFS DEL BORDE K-V

D	VN-fcc			
	0,97			
Parametro Reticular	4,18			
Esfera de Coordinación	1ª (N)	2ª (V)	3ª (N)	4ª (V)
N	6	12	8	6
R (Å)	2,09	2,95	3,62	4,18
σ (Å ²)	0,004	0,010	0,011	0,012

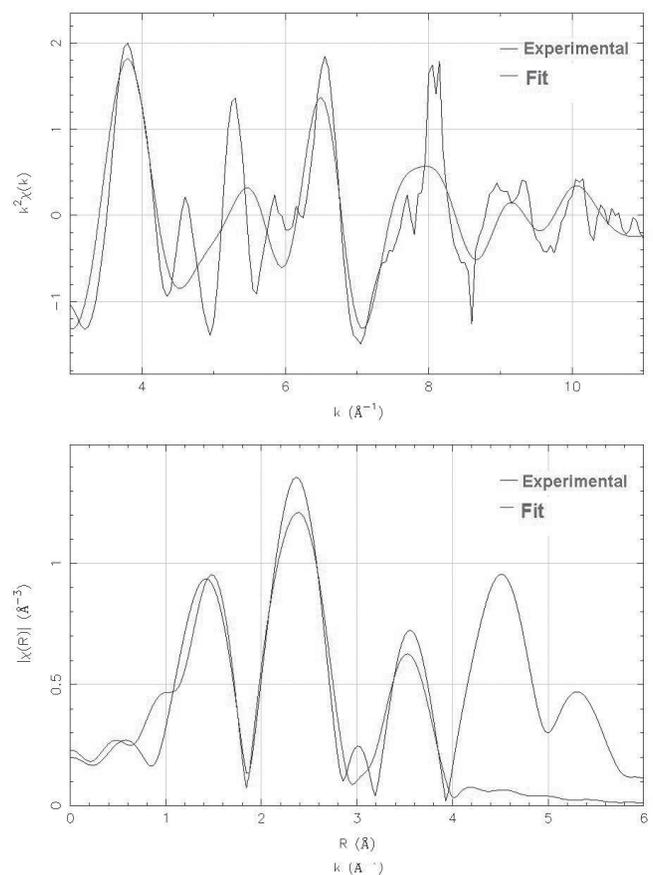


Fig. 8. EXAFS experimental y mejor ajuste en el espacio R y en el espacio k del borde K-V.

Una vez visto los resultados obtenidos para ambos ajustes, considerando que mediante difracción de rayos-X el parámetro reticular es de 4,19 Å, y teniendo en cuenta el error propio de la técnica EXAFS, podríamos concluir que en la muestra sintetizada vía ATVC a partir de los metales existe una única fase de nitruro ternario de titanio y vanadio con un parámetro reticular de $4,19 \pm 0,02$ Å.

La caracterización morfológica de la muestra se hizo por microscopía de barrido. La figura 9 muestra dos microfotografías de la muestra tomada a modo de ejemplo, muestra 2, a dos aumentos diferentes, la microfotografía muestra unos resultados en buena concordancia con los obtenidos por difracción de rayos-X, el grado de homogeneidad es grande, esta homogeneidad aumenta a medida que disminuye la velocidad de reacción, y los cristales tienen aspecto de haber sinterizado.

En resumen, la nitruración directa de la mezcla de los dos metales obtenida por molienda conduce a un nitruro ternario, con unos parámetros de red como cabría esperar por la ley de Vegard, tamaño de partículas homogéneos y controlados. La reacción de nitruración es un proceso complejo, como se ha visto en el estudio realizado de los intermedios de reacción, donde parece que primero se forman núcleos de los nitruros binarios y a una mayor temperatura, éstos reaccionan dando

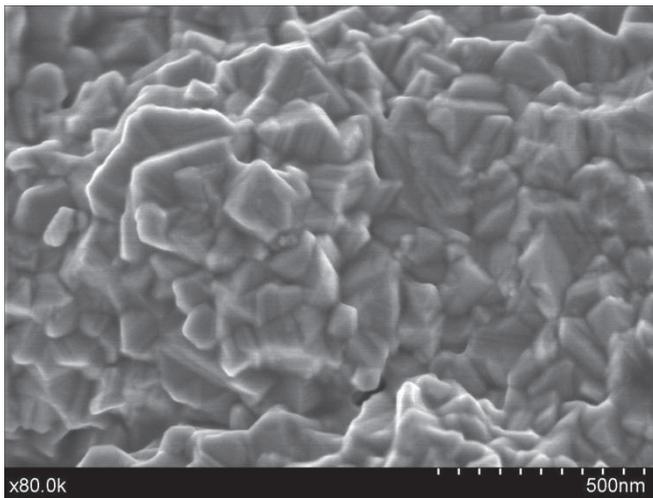
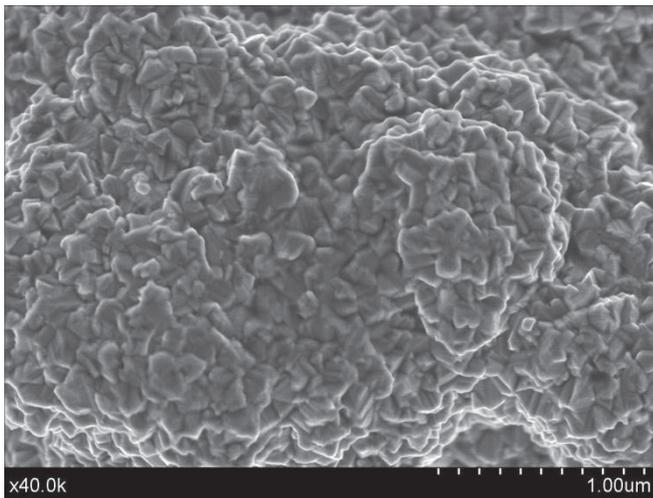


Fig. 9. Microfotografías SEM de la muestra 2, con una composición de Ti_{0,5}V_{0,5}N, obtenida vía ATVC a partir de la mezcla de metales molida 6h por nitruración directa, a distintos aumentos.

el nitruro ternario. A partir de estas experiencias obtenidas por CRTG se está procediendo en la actualidad a realizar un estudio cinético y del mecanismo de dicha reacción.

3.2 Síntesis carbotérmica del nitruro ternario a partir de la mezcla estequiométrica de TiO₂+V₂O₅+C en atmósfera de nitrógeno por ATVC.

En este caso se usa el método CR-EGA, la síntesis del nitruro ternario se hace controlando la presión parcial de CO desprendido en la reacción de nitruración por reducción carbotérmica, se realizaron las experiencias manteniendo esta presión parcial de CO constante en un valor de 0,01 atmósferas a cuatro velocidades diferentes. Para este estudio hemos partido de la mezcla de los óxidos correspondientes con el carbón activo, molidos 1 hora en un molino centrífugo para garantizar la homogeneidad de la mezcla de precursores, el peso inicial de la mezcla reaccionante ha sido de 1 gramo y la velocidad del flujo de nitrógeno ha variado desde 50 a 300 cc/min para modificar de este modo la velocidad de reacción, la temperatura de corte ha sido de 1500 °C para todas las experiencias. La figura 10 muestra, a modo de ejemplo, una de las experiencias registradas con una relación de Ti/V=1.

Los productos finales fueron, como en los casos anteriores, caracterizados por difracción de rayos-X, la figura 11 muestra los diagramas obtenidos. Puede observarse que se consigue para todo el rango de composiciones el nitruro ternario, mostrando picos muy bien definidos y con un alto grado de cristalinidad. Si estudiamos la zona de los diagramas de rayos-X correspondientes al pico de mayor intensidad, se puede observar que a medida que aumenta el contenido de vanadio en el nitruro, el diagrama de difracción de rayos-X se desplaza hacia la derecha, comportamiento lógico, si tenemos en cuenta que el pico de difracción correspondiente al nitruro de vanadio se encuentra a la derecha del correspondiente para el nitruro de titanio.

A partir de los diagramas de difracción de rayos-X representados en la figura 11 se calcularon los parámetros reticulares, empleando como en los casos anteriores el programa informático LAPODS, también se calculó por medio

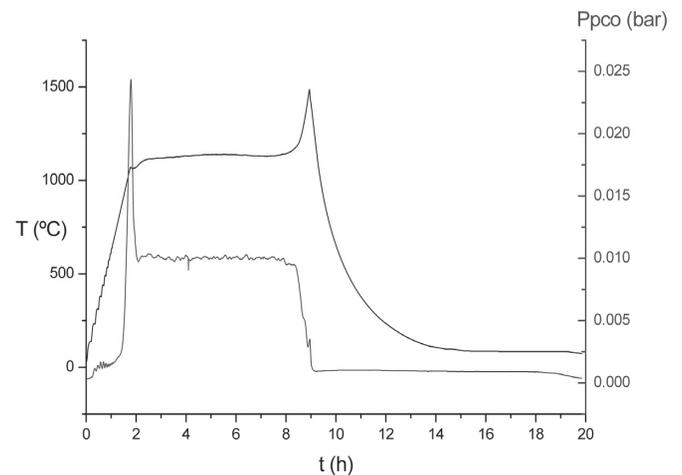


Fig. 10. Representación de la señal de la presión parcial de CO y la temperatura (T) en función del tiempo, para una muestra nitrurada por el método de ATVC, a partir de una muestra de V₂O₅, TiO₂ y C premolidos 1 hora.

de la ecuación de Scherrer los microdominios coherentes de difracción y las microtensiones. Estos valores se encuentran en la tabla IV, junto con las relaciones Ti/V, obtenidas mediante análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) en el microscopio electrónico de barrido.

La figura 12 muestra la representación de los parámetros calculados por difracción de rayos-X para estas muestras en función de la composición real de las mismas. Los puntos están dibujados sobre la recta que seguiría la ley de Vegard para la solución sólida de los nitruros binarios. Como podemos observar todos los puntos coinciden con la recta teórica. Por tanto, hemos podido obtener por este método el nitruro ternario en el rango completo de composición. Asimismo, las muestras presentan unos tamaños equivalentes a los obtenidos a partir de la mezcla de los metales y un alto grado de cristalinidad.

Como en el caso anterior y para conocer más sobre el proceso de reducción carbotérmica se estudió la evolución que sigue la reacción desde la mezcla de óxidos inicial, hasta la formación del nitruro ternario, realizando diagramas de difracción de rayos-X a las muestras obtenidas a distintas temperaturas, figura 13. Puede observarse como se va produciendo una reducción paulatina de los óxidos de los metales, pareciendo que a partir de 1000°C y hasta los 1120°C coexisten un óxido ternario, óxidos reducidos de ambos metales y el nitruro ternario, a los 1500°C sólo se detecta el nitruro ternario.

El porcentaje de nitruración de los productos obtenidos para las distintas composiciones, fue calculado de manera indirecta por análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno. Las curvas registradas para todos los productos finales no mostraron ganancia alguna de peso, por lo que todos los productos habían alcanzado una nitruración del 100% durante la síntesis.

La caracterización morfológica de las muestras se realizó por microscopía electrónica de barrido. La figura 14 muestra las microfotografías de los productos finales, se puede observar como todas las muestras tienen un alto grado de homogeneidad y que las muestras con mayor contenido de vanadio poseen tamaños mayores y muestran un aspecto sinterizado, tal y como se observó para el nitruro binario preparado por ATVC a partir de la reducción carbotérmica del V_2O_5 . (55).

En resumen, utilizando la reducción carbotérmica de la mezcla de óxidos somos capaces de obtener el nitruro ternario en todo el rango de composición, y como en el caso anterior el tamaño es homogéneo y controlado. El proceso se ha visto, a partir del estudio de los intermedios, que es muy complejo.

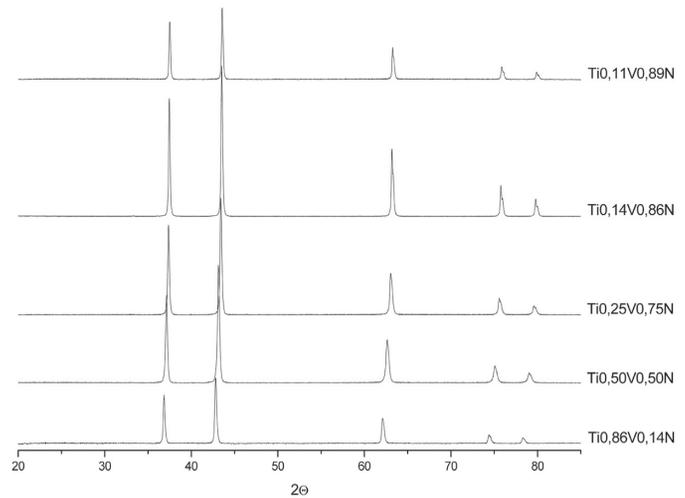


Fig. 11. Diagramas de difracción de rayos-X de las muestras de composición $Ti_xV_{1-x}N$ obtenidas mediante reducción carbotérmica por el método de ATVC controlando la presión parcial de CO, a partir de óxidos y carbón activo.

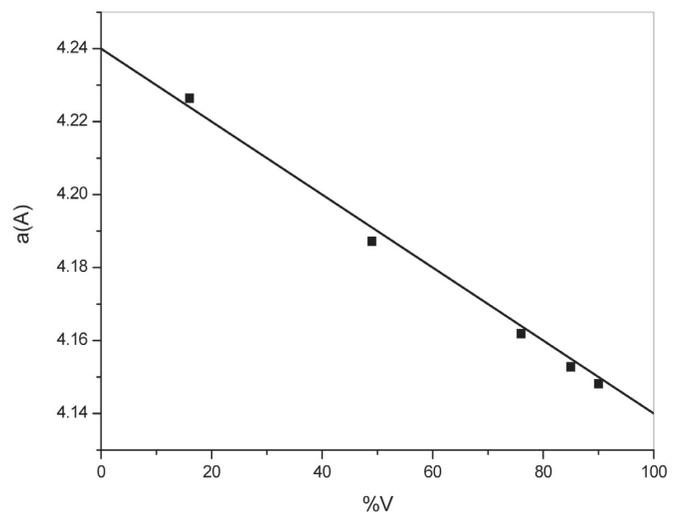


Fig. 12. Representación gráfica de los parámetros reticulares calculados a partir de los DRX, de las muestras sintetizadas vía ATVC por reducción carbotérmica a partir de una mezcla de óxidos y carbón grafito, controlando la presión parcial de CO.

TABLA IV. PARÁMETRO RETICULAR, DOMINIO COHERENTE DE DIFRACCIÓN Y MICROTENSIONES CALCULADOS A PARTIR DE LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LA FIGURA 12.

Composición Nominal	a (Å)	DDC (nm)	Microtensiones ($\times 10^{-3}$)	EDX		Composición real
				V	Ti	
$Ti_{0.86}V_{0.14}N$	4.2264	85.05	0.206	0,84	0,16	$Ti_{0.84}V_{0.16}N_{1,00}$
$Ti_{0.50}V_{0.50}N$	4.1872	68.10	0.239	0,51	0,49	$Ti_{0.51}V_{0.49}N_{1,00}$
$Ti_{0.25}V_{0.75}N$	4.1619	97.55	0.185	0,24	0,76	$Ti_{0.24}V_{0.76}N_{1,00}$
$Ti_{0.14}V_{0.86}N$	4.1528	178.50	0.127	0,15	0,85	$Ti_{0.15}V_{0.85}N_{1,00}$
$Ti_{0.11}V_{0.89}N$	4.14805	178.55	0.127	0,10	0,90	$Ti_{0.10}V_{0.90}N_{1,00}$

En este caso, y como es posible obtener mayor cantidad de muestra, se procede a hacer un estudio de sinterización y medida de la microdureza.

3.3 Sinterización y medida de Microdureza.

Tras la caracterización de las muestras del nitruro ternario de titanio y vanadio en forma de polvo, se procede a densificarlas y sinterizarlas. Para preparar el verde primero se utiliza una prensa uniaxial, con lo cual se da una preforma a los polvos, a continuación se compacta la muestra en una prensa isostática en frío, empleando una presión de 2000 bares durante 5 minutos. Una vez compactada la muestra se procede a sinterizarla, para ello se calienta el verde en atmósfera inerte (He) a 7°C/min hasta 700°C, seguido de un calentamiento a 2°C/min hasta alcanzar los 1750°C y manteniendo esa temperatura durante 1 hora. Una vez sinterizadas las muestras se procede a medir su densidad por el procedimiento de Arquímedes para determinar el grado de densificación y se mide la microdureza del material. La Tabla V muestra los resultados de densificación y microdurezas obtenidos para las muestras de diferente composición obtenidas por reducción carbotérmica.

De los resultados de la tabla V, se deduce que la densificación es aceptable en todos los casos, observamos que salvo las composiciones más extremas que tienden a mostrar las microdurezas de los nitruros binarios, las otras composiciones muestran valores más bajos. Datos reportados en la bibliografía (31-35,38-39) dan valores máximos de dureza para la composición Ti_{0,75}V_{0,25}N_{0,96}, que oscilan entre 2400 y 4200 Hv, pero hay que destacar que se trata de muestras en capas, obtenidas por diferentes métodos, utilizando distintos sustratos y con estequiometría diferente. En cualquier caso, nuestros datos muestran valores en principio del mismo orden o algo inferiores, según el método de preparación, que los nitruros binarios. Este comportamiento también ha sido puesto de manifiesto en la literatura para nitruros ternarios de Mo y Cr, en los que Hones y col (28) obtienen valores más bajos para el compuesto ternario y lo atribuyen al decrecimiento del carácter covalente de estos compuestos, y por otra parte Kim y col (56) observan el comportamiento contrario y lo atribuyen a la acumulación de tensiones residuales en el film. De esta manera, a la hora de comparar nuestros resultados con los existentes en la bibliografía, nos encontramos con varios problemas: en primer lugar, hasta donde sabemos es la primera vez que este compuesto se ha obtenido de manera masiva, los pocos estudios existentes son de capas y se ha puesto de relieve en la literatura (57-58) que usualmente las capas densas con un alto grado de concentración de defectos pueden tener durezas muy por encima a la de los compuestos masivos correspondientes, pudiendo ser la variación hasta de un 58%; en segundo lugar, los datos de microdurezas de las capas referenciados dependen de la manera que hayan sido medidos, ya que se producen muchos artefactos en los datos por interferencias de los sustratos utilizados y el equipo de medida en relación al espesor de la capa medida.

Por otra parte el estudio morfológico de las muestras sinterizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido, a través de una vista transversal de pastillas rotas, para así evitar fenómenos superficiales indeseables. La figura 15 muestra las microfotografías de las muestras preparadas por ATVC, en ellas se observa una buena concordancia con los valores de microdureza.

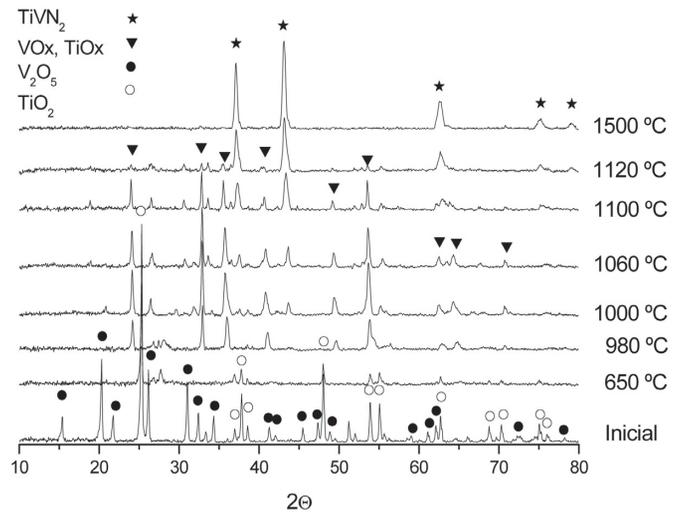


Fig. 13. Diagramas de difracción de rayos-X de la evolución con la temperatura del nitruro ternario de vanadio y titanio sintetizado por el método de ATVC a partir de la mezcla de los óxidos binarios.

TABLA V. VALORES DE DENSIFICACIÓN Y MICRODUREZA PARA LAS MUESTRAS DE NITRUROS SINTERIZADAS

Composición Actual	Densificación (%)	Microdureza (Hv)
Ti _{0,84} V _{0,16} N	96	1355
Ti _{0,51} V _{0,49} N	95	1102
Ti _{0,24} V _{0,76} N	96	1141
Ti _{0,15} V _{0,85} N	94	1286
Ti _{0,10} V _{0,90} N	95	1262

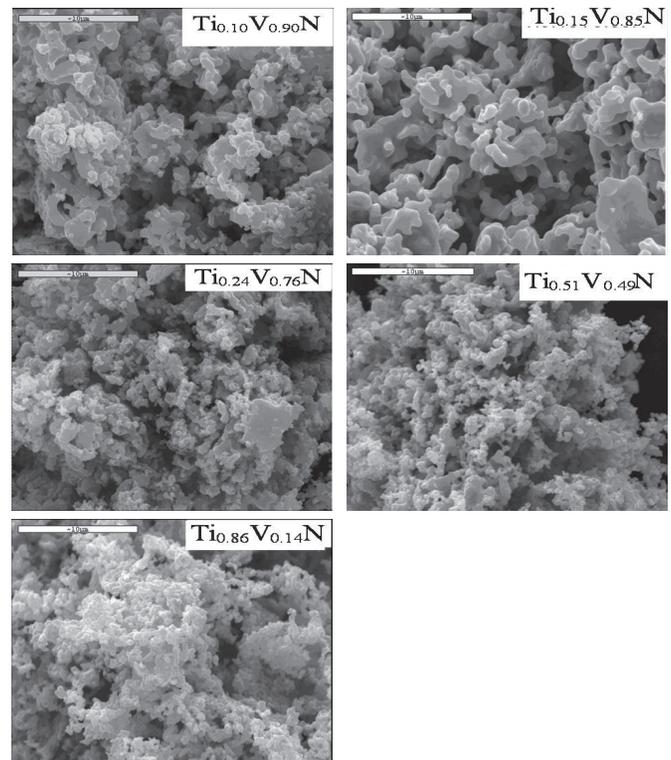


Fig. 14. Microfotografías SEM de los productos finales de las muestras sintetizadas por el método de ATVC por reducción carbotérmica a partir de una mezcla de óxidos y carbón activo, controlando la presión parcial de CO.

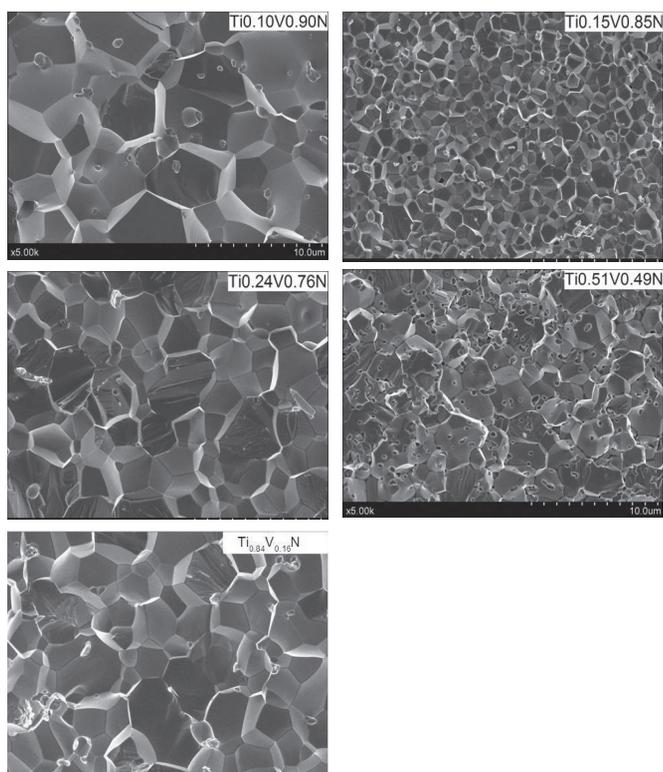


Fig. 15. Microfotografías SEM de los productos finales de las muestras sintetizadas por el método de ATVC por reducción carbotérmica a partir de una mezcla de óxidos y carbón activo, controlando la presión parcial de CO.

4. CONCLUSIÓN

- La utilización del método de ATVC nos ha permitido obtener el nitrato ternario de titanio y vanadio por reducción carbotérmica de la mezcla de sus óxidos y por nitruración directa de la mezcla de metales en todo el rango de composiciones.
- Debido a que los compuestos sintetizados poseen una elevada estabilidad térmica y química, no han podido emplearse los métodos tradicionales de análisis elemental, y ha sido necesario utilizar un método indirecto, el análisis termogravimétrico (TG) en atmósfera de N_2 para la cuantificación del nitrógeno presente. Asimismo, el uso de la técnica espectroscópica EELS ha mostrado su capacidad para la cuantificación de este tipo de materiales.
- La utilización de la técnica espectroscópica XAS nos ha servido para corroborar los datos obtenidos a partir de los diagramas de difracción de rayos-X sobre distancias de enlace, así como número de coordinación y grado de desorden, esto último no detectado por las otras técnicas usadas en la caracterización de los productos.
- Los valores de microdureza registrados para las muestras sintetizadas se encuentran dentro del rango de valores reportados previamente en la bibliografía.

BIBLIOGRAFÍA

1. D.S.Ben, C.P.Gibson, H.Z.Loye, Chem.Mater. 5, 397-399 (1993).
2. R.B.Levy, M.Boudart, Science 181, 547-549 (1973).
3. L.Volpe, S.T.Oyama, M.Boudart, Stu.Surf.Sci.Catal. 16, 147-158 (1983).
4. J.R.Groza, Nanostruct. Mater. 12, 987-992 (1999).
5. M.Mítomo, Y.W.Kim, H.Hirotsuru, J.Mater.Res. 11, 1601-1604 (1996).

6. C.Charles, S.T.Oyama, J.Mater.State Chem. 116, 205-207 (1995).
7. P.Krawiec, R.N.Panda, E.Kockrick, D.Geiger, S.Kastel, J.Solid State Chem. 181, 935-942 (2008).
8. C.J.H. Jacobsen, Chem. Commun. 12, 1057-1058 (2000).
9. D.S. Bem; C.P. Gibson; H. zur Loye, Chem. Mater. 5, 397-399 (1993).
10. S. Alconchel; F. Sapiña; R. Ibanez; A. Beltran, J. Mater. Chem., 11, 2311-2314 (2001).
11. S. Korlann; B. Diaz; M. E. Bussell, Chem. Mater., 14, 4049-4058 (2002).
12. T.J. Prior; P. D. Battle, J. Solid State Chem. 172, 138-147 (2003).
13. C.J. H. Jacobsen; J.J. Zhu; H. Lindelov; J.Z. Jiang, J. Mater. Chem. 12, 3113-3116 (2002).
14. J.D.Houmes, H.Z.Loye, J.Solid State Chem. 130, 266-271 (1997).
15. P.Duweiss, F.Odell, J.Electrochem.Soc. 97, 299-304 (1950).
16. K.S.Weil, P.N.Kumta, J.Grins, J.Solid State Chem. 146, 22-35 (1999).
17. A.El-Himri, P.Núñez, F.Sapiña, R.Ibáñez, A.Beltrán, J.M.Martinez-Agudo, J.Solid State Chem. 177, 2423-2431 (2004).
18. Z.A.Gál, L.Cario, F.J.DiSalvo, Solid State Sciences 5, 1033-1036 (2003).
19. R.Niewa, D.Zherebtov, Z.Hu, Inorg.Chem. 42, 2538-2544 (2003).
20. M.G.Barker, M.G.Francesconi, P.M.O'Meara, C.F.Baker, J.Alloys Comp. 317-318, 186-189 (2001).
21. S.Alconchel, F.Sapiña, D.Beltrán, A.Beltrán, J.Mater.Chem. 9, 749-755 (1999).
22. A.El-Himri, P.Núñez, F.Sapiña, A.Beltrán, J.Alloys Comp. 398, 289-295 (2005).
23. H.Hasegawa, T.Suzuki, Surf.Coat.Technol. 188-189, 234-240 (2004).
24. J.V.Ramana, S.Kumar, C.David, V.S.Raju, Mater.Lett. 58, 2553-2558 (2004).
25. M.B.Takeyama, T.Itoi, E.Aoyagi, A.Noya, Appl.Surf.Sci. 216, 181-186 (2003).
26. S.M.Aouadi, J.A.Chladek, N.Finnegan, S.L.Rohde, J.Vac.Sci.Technol.B 20(5), 1967-1973 (2002).
27. R.L.Boxman, V.N.Zhitomirsky, I.Grimberg, L.Rapoport, S.Goldsmith, B.Z.Weiss, Surf.Coat.Technol. 125, 257-262 (2000).
28. P.Hones, R.Sanjinés, F.Lévy, O.Shojaei, J.Vac.Sci.Technol. A 17(3), 1024-1030 (1999).
29. J.H. Ouyang and S. Sasaki, Wear 257, 708-720 (2004).
30. J.H. Ouyang and S. Sasaki, Surf. Coat. Tech. 187, 343-357 (2004).
31. N. Ichimiya, Y. Onishi, Y. Tanaka, Surf. Coat. Tech., 200, 1377-1382 (2005).
32. K.E. Davies, B.K. Gan, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, M.B. Taylor, D.G. McCulloch and B.A. Latella, J.Phys. Cond. Matt., 16, 7947-7654 (2004).
33. H. Hasegawa, A. Kimura and T. Suzuki, J. Vac. Sci. Tech. A, 18(3), 1038-1040 (2000).
34. O. Knotek, W. Burgmer, C. Stoessel, Surf. Coat. Tech, 54/55, 249-254 (1992).
35. B.A. Latella, B.K. Gan, K.E. Davies, D.R. McKenzie and D.G. McCulloch, Surf. Coat. Tech. 200, 3605-3611 (2006).
36. Q. Luo, Z. Zhou, W.M. Rainforth and P.Eh. Hovsepian, Trib. Lett. 24-2, 171-178 (2006).
37. U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, J. App. Phys. 62-2, 481-484 (1987).
38. O. Knotek, A. Barimani, B. Bosserhoff and F. Löffler, Thin Solid Films 193/194, 557-564 (1990).
39. R. Sanjinés, C. Wiemer, P. Hones and F. Lévy, J. App. Phys. 83-3, 1396-1402 (1998).
40. I.L. Singer, S Fayeulle, P.D. Ehmi, Wear 149, 375-394 (1991).
41. K.N. Jallad, D. Ben-Amotz, Wear 252, 956-969 (2002).
42. M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer, Surf. Coat. Tech. 163/164, 451-456 (2003).
43. K.H. Habig, J. Vac. Sci. Tech., A, Vac. Surf. Films 4 (6), 2832-2843 (1986).
44. S. Malinov, A. Zhecheva, and W. Sha, Met. Sci. and Heat Treat. 46 (7-8), 286-293 (2004).
45. J.A. García, G.G. Fuentes, R. Martínez, R.J. Rodríguez, G. Abrasonis, J.P. Riviere, and J Rius 188-189, 459-465 (2004).
46. J.A. García, R. Sanchez, R. Martínez, A Medrano, M. Rico, R. Rodríguez, M. Varela, I. Colera, D. Caceres, I. Vergara, C. Ballesteros, E. Román, J.L. de Segovia., Surf. Coat. Tech. 158-159, 669-673 (2002).
47. T.Yokoyama, K.Kobayashi, T.Ohta, A.Ugawa, Phys.Rev.B, 53, 6111-6122 (1996).
48. L.Manna, P.P.Chattopadhyay, P.Nandi, F.Banhart, H.J.Fecht, J.App.Phys, 93(3), 1520-1535 (2003).
49. J.Rouquerol, J. Thermal Anal. 5, 203-216 (1973).
50. J.M.Criado, F.J.Gotor, C.Real, F.Jimenez, J.Ramos, J.del Cerro, Ferroelectrics 115, 43-48 (1991).
51. L.E. Alexander, H.P. Klung, X-Ray Diffraction Procedures: for polycrystalline and amorphous materials. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 618.
52. C. Dong Y J. I. Langford, J. Appl. Cryst. 33, 1.177-1.179 (2000).
53. M.Newville, J.Synchrotron Radiat 8, 322-326 (2001).
54. E.A.Stern, M.Newville, B.Ravel, Y.Yacoby, D.Haskel, Physica B Amsterdam 117, 208-209 (1995).
55. M.A.Roldán, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla 2009.
56. K.H.Kim, E.Y.Choi, S.G.Hong, B.G.Park, J.H.Yoon, J.H.Yong, Surface & Coating Technology 201, 4068-4072 (2006).
57. J.E.Sundgren, H.T.G.Hentzell, J.Vac.Sci.Technol.A 4(5), 2259-2279 (1986).
58. P.Hones, R.Sanjinés, F.Lévy, O.Shojaei, J.Vac.Sci.Technol.A 17(3), 1024-1030 (1999).

Recibido: 27/01/2010

Aceptado: 25/01/2011