



CSIC-US



Tesis Doctoral

Reacciones de Auto-Propagación Inducidas

Mediante Energía Mecánica (MSR):

Sistemas Metal_T– Carbono - Nitrógeno.

José Manuel Córdoba Gallego

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Abril, 2007

***Reacciones de Auto-Propagación Inducidas Mediante
Energía Mecánica (MSR): Sistemas M_T -C-N.***

**Trabajo presentado para aspirar al
Grado de Doctor en Ciencias Químicas**

**José Manuel Córdoba Gallego
Licenciado en Ciencias Químicas**

Los Directores

**Francisco José Gotor Martínez
Científico Titular del CSIC**

**María Dolores Alcalá González
Profesora de la Universidad de Sevilla**

Si supiera que el mundo se acaba mañana, yo, hoy todavía, plantaría un árbol.

Agradecimientos y Honras

Vamos a ver por donde empiezo el último folio en blanco.

Hay tanto y tantos por agradecer que si lo hago en prosa y científica (¡uf!) puedo haceros pesado (soporífero, tedioso e incluso desesperante, personalmente yo ni lo ojearía) el leeros estas líneas, así que habrá que hacerlo con una hechura más sugestiva a los ojos, e inspiradora de sonrisas. Y creo que, aún temiendo quedarme sin inspiración, voy a hacerlo en verso, pero no en cualquiera, ya que, si nos vamos a tirar a la piscina, hagámoslo con estilo, pongámonos el bañador moderno, así que vamos a hacerlo en, “verso experimental”. Por lo pronto, como ya habéis leído, no solo quiero agradecer sino también honrar, que como ya nos dice la RAE si...

Agradecer es, sentir o mostrar gratitud por algo recibido,

Honrar es, demostrar el aprecio que se tiene a una persona reconociendo su virtud y su mérito.

Así que, no solamente debo agradecer muchísimo, y a muchos, por lo que me han dado, incluso también honrar a alguno más que otro por sus bondades, valías y logros que sin ellos, yo ahora no estaría aquí.

Empecemos, agradeciendo.

Agradecer ahora quiero, con mimo y sin tiento a mis amigos,
Que de mi vida han sido ayuda, acompañantes y testigos.
Y la primera reacción llevarla a la infancia quiero,
Acercando mi exotérmica entalpía a los que dejé en el Colegio,
Que pasando los años, y llegando al Instituto,
No hicieron más que incrementar su valor absoluto.
Y llegó la Universidad, sin ninguna incertidumbre,
Y crúzame con Einstein, Arrhenius, Lavoisier, Dalton... ¡qué muchedumbre!
Y ahí vamos a evocar al grupo IVA, Paco, Fernando y Tomás,
Al grupo VB, Manuel, Jose, Carlos y Adrián,

Y a la Serie 3, Leticia, Carmen, Maika, Angelina, Lara y Pilar.
Y aquí en medio, a muchos más mentar,
A los 7, a Luís, José Manuel, y Jenni (;) no puedo extraviar,
a Curro, Manuel y Daniel, un futuro de continuidad,
Y a Silva, Rocío, Ángela Arturo, Miriam y Manolo ya más no puedo postergar.
Y mire usted, el destino lo que quiso trenzar,
Que 10 años después, a la “EXPO” me trajo otra vez.
Esta vez sin bermudas (aunque no por mucho), que aquí aterricé.
Y en esta, que era, limpia blanca mesa esperándome,
Un hermoso cuento de 4 años empezó a acontecer,
Plagado de egregios personajes, todos dignos de mencionados ser.
Y como buenos créditos por orden de aparición (más o menos) se darán.
Y apareciese Pilar, Ana Cordón y José Luís, sin olvidar,
A Mercedes, M^a Jesús (una de las personas de las que más he aprendido),
M^a Jesús D., Criado, Loli, Concha y Luís sin dudar,
A Cristina F., R. y G., Belinda y,
a Migue (que bueno está el arroz con pato, niño) sin titubear,
Y el pulso no me tiembla, al querer estos nombres proclamar,
Ángel, José Luís P., Marcela, Patricia, Carmen, Tiziana,
Marga, Jorge, Enrique, Paqui, Pepe y la Seguridad,
Ana (la de Cádiz) y Ana B., Amelie, Julie, Estefanía, Sylvia, SEMM^a Carmen,
Elisenda, Vanda, Curro, Juan “Ra”, Pablo, Alberto, Víctor F y R. y aún quedan más.
Rafa, el mayor “friki” del “reino material”
Ani, una sevillista con arte colosal,
Victor “el papá” y Rosa “la mamá” que en la chatarrería de enfrente están,
Silvia, que desde Baena, regaló su sonrisa de zarzahán
Agustín, valenciano fotónico, toma ya,
Camen (le), nos torea como ninguna, ¡de verdad!,
Katina, jienense, con las fuertes raíces del olivar
Verónica pegadita al manubrio de la “prensa infernal”,

Marina, la ¡SevItaliana!, que vino de ultramar,
A Tiago y Clara, ¡qué nectarinas nos van a dar!
Y acercándonos ya al final
Me quedan los tres mosqueperros por citar,
Manu, “Raiokkonen Spirit”, Pedro, “er Penne” y Javi, el “Cráck”,
El **grupo RS**, Menuda Panda, la mejor Ganadería, SIN IGUAL.

Y tras agradecer, me toca honrar (tranquilos ahora van a ser menos). Lo primero, es a mi padre y mi madre y a mis hermanas, que me han tenido, y tendrán que aguantarme. Ellos que son los que siempre me han dado su apoyo incondicional, y sé, que los seguirán haciendo para que yo llegue al final, ¡muchas honras! Por cierto, hay que decir que se van a ganar el cielo gracias a mi (¡jeje!).

Y ahora, a mi “jefe”, otro que también le van a reservar un sitio especial, sin duda alguna, allá en el cielo. Él, es la otra persona de la que más he aprendido y de la que aún espero aprender mucho más. Ojala hubiera más como él, como científicos y como personas, que bien falta nos hacen.

En fin, gracias a todos, a los nombrados y a los que no. Nos veremos dentro de poco.

JM

Índice

Capítulo I. Introducción	17
I.1.- Aspectos Generales	18
I.2.- Materiales Cerámicos Avanzados	21
I.2.1.- Materiales Cerámicos Estructurales	24
I.2.2.- Fiabilidad de las Cerámicas Estructurales	26
I.3.- Carbonitruros de Metales de Transición	29
I.3.1.- Cermets	33
I.4.- Mecanoquímica	35
I.4.1- Reacciones de Auto-Propagación Inducidas Mecánicamente	40
I.5.- Objetivos	42
I.6.- Bibliografía	44
Capítulo II. Material y Métodos	51
II.1.- Materiales	52
II.2.- Métodos Experimentales	54
II.2.1.- Síntesis: Mecanosíntesis	54
II.2.2.- Caracterización Estructural, Microestructural y Química	58
II.2.2.1.- Difracción de Rayos-X	58
II.2.2.2.- Técnicas Microscópicas	59
II.2.2.3.- Superficie Específica	59
II.2.2.4.- Análisis Elemental	60
II.2.2.5.- Permanganimetría	60
II.2.3.- Sinterización	61
II.2.4.- Procesado Metalográfico	61
II.2.5.- Propiedades	62
II.2.5.1.- Microdureza	62
II.2.5.2.- Oxidación	63
II.3.- Bibliografía	65

Capítulo III. Carbonitruros de Metales de Transición	67
III.1.- Introducción	68
III.2.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Titanio	69
III.2.1.- Determinación de la Estequiometría de la Solución Sólida TiC_xN_{1-x} .	75
III.3.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Niobio	79
III.4.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Tántalo	85
III.5.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Hafnio	89
III.6.- Caracterización Microestructural de los Carbonitruros de Titanio, Niobio, Tántalo y Hafnio	91
III.6.1.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido	91
III.6.2.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión	97
III.7.- Conclusiones	104
III.8.- Bibliografía	106
Capítulo IV. Carbonitruros Mixtos de Metales de Transición	109
IV.1.- Introducción	110
IV.2.- Síntesis y Caracterización de Carbonitruros Mixtos de Titanio y Niobio	111
IV.2.1.- Extensión de la Ley de Vegard a Sistemas Cuaternarios	115
IV.2.2.- Caracterización Microestructural	118
IV.3.- Síntesis y Caracterización de Carbonitruros Mixtos de Metales de Transición Titanio/Zirconio, Vanadio, Tántalo o Hafnio	121
IV.4.- Conclusiones	124
IV.5.- Bibliografía	125
Capítulo V. Estudio de los Procesos MSR Sólido-Gas	127
V.1.- Introducción	128
V.2.- Influencia de la Mezcla Reactiva	132
V.2.1.- Influencia de la Relación Atómica Ti/Grafito	132

V.2.2.- Influencia de la Presión de Nitrógeno	135
V.3.- Influencia de los Parámetros de Molienda	137
V.3.1.- Influencia de la Velocidad de Giro del Molino	137
V.3.2.- Influencia de la Relación Peso de Muestra-Peso de Bolas (PBR)	140
V.3.2.1.- Mediante el Peso de Muestra	140
V.3.2.2.- Mediante el Número de Bolas	142
V.3.3.- Influencia del Tiempo de Molienda	144
V.4.- Influencia de los Aditivos	147
V.4.1.- Nitruro de Titanio (TiN)	147
V.4.2.- Carburo de Titanio (TiC)	150
V.4.3.- Nitruro de Silicio (Si ₃ N ₄)	153
V.4.4.- Carburo de Silicio (SiC)	155
V.5.- Conclusiones	158
V.6.- Bibliografía	160
Capítulo VI. Composites Cerámica-Metal	163
VI.1.- Introducción	164
VI.2.- Síntesis del Material Compuesto	165
VI.3.- Sinterización de los Cermets	176
VI.4.- Caracterización Microestructural de los Cermets	181
VI.5.- Propiedades Mecánicas	186
VI.6.- Resistencia a la Oxidación	190
VI.7.- Conclusiones	194
VI.8.- Bibliografía	196
Capítulo VII. Conclusiones Generales y Perspectivas de Futuro	199
Apéndice I.	203
Modelo Cinemático de la Energía Suministrada por un Molino Planetario	204

Apéndice II.	209
Publicaciones Derivadas de los Resultados de la Presente Memoria	210
Publicaciones en Temáticas Relacionadas con la Presente Memoria	210

Introducción

Capítulo I

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado. Un esfuerzo total es una victoria completa.
M. Gandhi.*

I.1.- Aspectos Generales

Piedra, bronce, hierro...desde el principio las civilizaciones se han definido por la relación entre el hombre y el material. La utilización de los materiales para la caza, la protección, la vestimenta, etc., no sólo nos ha distinguido del resto de las especies sino que también ha asegurado nuestra supervivencia y primacía¹.

Los materiales han tenido una profunda influencia cultural, socioeconómica y demográfica en la sociedad. La definición de **material** como una sustancia (elemento o compuesto químico) con alguna propiedad beneficiosa, ya sea mecánica, eléctrica, óptica, térmica o magnética, lo conecta directamente con una función, y a través de ella, con su *utilidad*.

La ciencia de los materiales, nacida durante la Guerra Fría bajo el contexto del desarrollo de la tecnología espacial y militar como una mezcla de metalurgia y física del estado sólido, se ha ido extendiendo como una ciencia interdisciplinaria propia que abarca el estudio de la síntesis, la estructura, el procesado, las propiedades y el rendimiento (figura I.1) de los nuevos materiales². La ciencia de los materiales conjuga varias áreas básicas:

- La química, como ciencia que estudia la estructura, las propiedades y la transformación de la materia en función de su composición atómica.
- La física, como ciencia que estudia las propiedades de la materia principalmente desde un punto de vista macroscópico.
- La tecnología, como conjunto de teorías y técnicas que permiten el aprovechamiento práctico del conocimiento científico.
- La ingeniería, que permite el estudio y la aplicación de la tecnología para generar un producto, un artículo o un bien de consumo.

El avance inicial de la ciencia de los materiales se produjo cuando el desarrollo tecnológico permitió conectar las propiedades macroscópicas con el nivel microscópico, permitiendo comprender y controlar las relaciones fundamentales de la estructura y la

composición con las propiedades y, por tanto, con las aplicaciones. Esto posibilitó la mejora de los métodos de síntesis y el desarrollo de nuevos tipos de materiales, denominados **materiales avanzados**, con mejores propiedades y rendimientos.

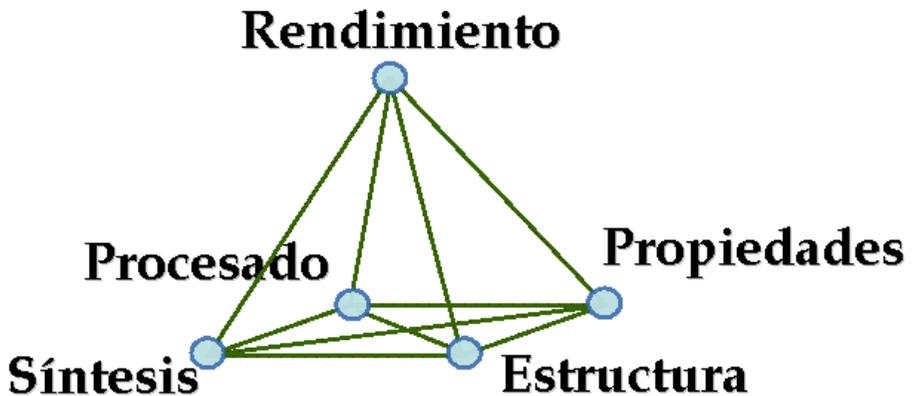


Figura I.1. Interrelación entre los distintos aspectos que conforman la ciencia de los materiales.

Existen muchas formas de definir un material avanzado, siendo la definición más amplia aquella que hace referencia a un material que presenta avances sobre su predecesor. Desde esta perspectiva, un material avanzado es todo aquel material nuevo o material existente modificado que presenta un mejor comportamiento en al menos una característica crítica para una aplicación tecnológica.

Desde un punto de vista industrial, el desarrollo de los materiales avanzados requiere de unas necesidades de mercado reales e identificables, así como de unas perspectivas de desarrollo económico y de una aceptación social mayoritaria³. La materia (materiales), la energía (fabricación) y la aplicación (diseño), conjuntamente con el mercado, controlan el progreso en el desarrollo industrial de los materiales avanzados. La interrelación entre estos cuatro elementos y los aspectos que determinan queda esquematizada en la [figura I.2](#).

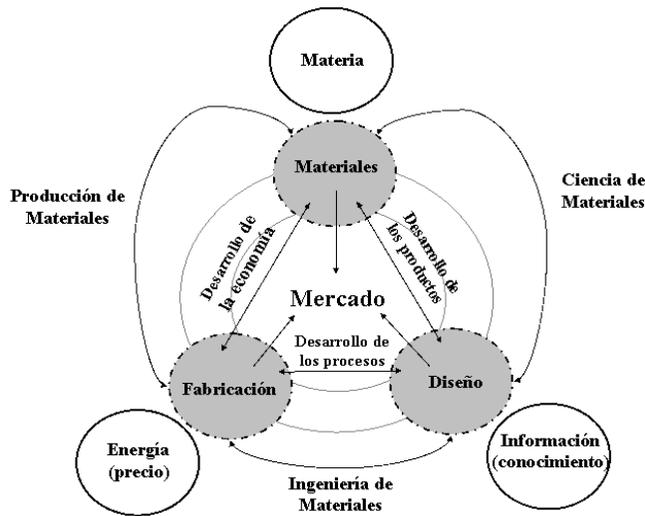


Figura I.2. Elementos principales que intervienen en el desarrollo industrial de los materiales avanzados.

Las principales inversiones en I+D han ido encaminadas a obtener mejores propiedades útiles comparadas con las de los materiales convencionales, introduciendo cambios en la composición, controlando la microestructura o combinando ambos aspectos. Generalmente, los materiales avanzados se usan en la fabricación de componentes de sistemas y dispositivos complejos y, a menudo, se diseñan y desarrollan para sustituir a otro material en esta función. En algunos casos más excepcionales, el desarrollo de los materiales avanzados conduce a un nuevo producto o a la creación de una nueva tecnología. Se pueden citar, por ejemplo, los filamentos de wolframio en las lámparas incandescentes o el papel jugado por el silicio en el desarrollo de la electrónica, la óptica y la comunicación.

Una alta proporción de los materiales avanzados que se desarrollan para la industria se dedican a aplicaciones estructurales. Dos ejemplos de máxima actualidad son la construcción del renovado Airbus A350 y la construcción del reactor de fusión ITER. En el caso del Airbus A350, más del 60 % de los materiales utilizados pueden ser considerados como avanzados. Por ejemplo, se emplearon composites de matriz plástica reforzados con fibra de carbono (CFRP) y aleaciones de tercera generación de aluminio-litio. Estos materiales se emplearon en la proporción adecuada para conseguir la máxima resistencia a la fatiga y a la corrosión, obteniéndose un material ligero y fácil de reparar⁴. Por su parte, el diseño del ITER ha impuesto el desarrollo de materiales avanzados tales como las

aleaciones de Be, los bronce de Cu-Ni, los aceros impregnados y/o rellenos de nanotubos de carbono..., que cumplen las especificaciones necesarias para soportar altísimas temperaturas, enormes dosis de radiación y/o enormes campos magnéticos⁵.

La ciencia de los materiales tuvo un nuevo auge con el desarrollo de los **nanomateriales**, que actualmente se engloban dentro de las nuevas disciplinas de la nanociencia y la nanotecnología^{6,7}. Como nanociencia se entiende el estudio de los fenómenos y de los materiales a escalas inferiores a los 100 nm, donde las propiedades pueden diferir significativamente si se comparan con las obtenidas en los mismos materiales pero con dimensiones superiores. La nanotecnología, por su lado, abarca el diseño, la caracterización, la producción y la aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas, controlando el tamaño y la forma a escala nanométrica⁸.

La gran demanda tecnológica hacia una reducción del tamaño hasta escala nanométrica con el fin de obtener propiedades cada vez más peculiares e interesantes (aumento de la dureza y de la capacidad de difusión, aumento del calor específico y de la resistividad eléctrica...) requiere un carácter multidisciplinar aún superior al existente en la ciencia de los materiales, donde incluso la biología y la medicina se encuentren incluidas. Los nanomateriales y la mayoría de las aplicaciones que se derivan de ellos se encuentran aún en un estadio temprano de su desarrollo tecnológico. Todavía existen numerosos aspectos que deben ser mejorados antes de su potencial aplicación en diversos sectores industriales^{9,10}. El desarrollo de métodos de síntesis de materiales muy puros, con un alto valor añadido (reducción de costes) y respetuosos con el medioambiente; la mejora de las técnicas de caracterización adaptadas a estas nuevas estructuras y propiedades; y la consolidación o la obtención de recubrimientos preservando la escala nanométrica, son algunos de los retos a los que se enfrenta hoy en día la nanotecnología.

I.2.- Materiales Cerámicos Avanzados

La palabra cerámica deriva del griego *keramos* que significa alfarería, a su vez, ésta deriva de una palabra sánscrita que significaba “quemar”. Los griegos usaban este término para referirse a los productos obtenidos por la acción del fuego sobre los materiales

naturales. Aunque los primeros restos de cerámicas (figuras, abalorios, etc) datan del año 24000 a.C., los primeros con usos funcionales como contenedores (vasijas) no aparecen hasta el año 9000 a.C. Tradicionalmente, se considera cerámico todo compuesto inorgánico no metálico que es producido usando arcilla y otros minerales naturales.

La palabra cerámica se ha asociado de forma general con objetos de arte, vajillas, etc., es decir, con cerámicas basadas en silicatos. Aunque todos estos productos tradicionales han tenido y siguen teniendo una gran importancia en la sociedad, una emergente familia de cerámicas, denominadas cerámicas técnicas o ingenieriles, aún desconocida por gran parte de la población, se emplean en un gran número de dispositivos utilizados en la vida cotidiana. Son, normalmente, compuestos cristalinos y están formados por elementos metálicos y no metálicos (metal-O, metal-N, metal-C...). Algunos ejemplos del papel jugado por las cerámicas (tecnología y aplicaciones) en el progreso de la humanidad se indican a continuación:

- El gran desarrollo de la industria de la construcción depende aún de numerosos materiales cerámicos, como cemento, azulejos y ladrillos.
- La producción actual de hierro, acero y metales no ferrosos no hubiera sido posible sin el desarrollo de los materiales refractarios usados en el recubrimiento de los hornos de alta temperatura. Automóviles, maquinaria, edificios, aviones, etc. se benefician de ellos, así como las industrias químicas, petrolíferas, de conversión de energía y del vidrio.
- El desarrollo actual de la industria electrónica se ha debido en gran parte a la aparición de las cerámicas aislantes, semiconductoras y superconductoras. Sin ellas, teléfonos móviles, ordenadores y televisores, entre otros, no existirían.
- Desde el punto de vista medioambiental, los materiales cerámicos han ayudado a disminuir y controlar la contaminación, mejorando la eficiencia de los motores y capturando agentes tóxicos.

Como cerámicas técnicas o ingenieriles, también denominadas avanzadas, se conocen a aquellos materiales cerámicos que presentan propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, magnéticas o una resistencia a la corrosión/oxidación mayores que las cerámicas tradicionales. Las cerámicas avanzadas aparecieron en los años 1950 junto con la ciencia de los materiales. Los primeros productos eran de baja calidad teniendo en cuenta los estándares actuales, pero presentaban mejores propiedades tecnológicas que las cerámicas obtenidas a partir de productos naturales, gracias al mejor control de la composición y de la microestructura. Atendiendo a la funcionalidad, se puede establecer la siguiente clasificación:

- Cerámicas estructurales (biocerámicas, recubrimientos, herramientas de corte, componentes de motores, partes estructurales de aviones, automóviles, maquinaria...).
- Cerámicas electrónicas y eléctricas (condensadores, aislantes, piezoeléctricos, sustratos, superconductores...).
- Cerámicas para procesamiento químico y medioambiental (filtros, membranas, catalizadores, soportes para catalizadores...).

Los requerimientos ingenieriles exigidos a la mayor parte de los materiales, incluidos los cerámicos, han llevado al desarrollo de los materiales compuestos o composites, y es precisamente en este campo donde se está dedicando actualmente el mayor esfuerzo en inversión tanto pública como privada. Como composite se considera todo material sólido constituido por dos o más fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase. El material compuesto está formado por una matriz que posee un carácter continuo, a la que se le añade un segundo o varios componentes denominados “fases de refuerzo” y que poseen generalmente un carácter discontinuo. El interés en este tipo de materiales radica en que los composites poseen un conjunto de propiedades superiores a las de cada uno de los componentes y necesarias para una aplicación específica.

Considerando la microestructura de la fase de refuerzo, los composites se clasifican en tres grandes grupos: fibra-reforzados, partícula-reforzados y fibra/partícula reforzados. A su vez, para cada uno de ellos se establecen subgrupos dependiendo si las fibras y/o las partículas están orientadas o distribuidas al azar. Otra clasificación empleada se basa en el tipo de matriz. De esta forma, se habla de los composites de matriz metálica (MMCs), de matriz cerámica (CMCs) y de matriz polimérica (PMCs)¹¹.

La fabricación y las propiedades de los composites vienen determinadas por la proporción y las características de la matriz y del refuerzo. La mayoría de sus propiedades son una función compleja de un gran número de parámetros que interactúan de forma sinérgica mejorando las características finales según la clásica *Ley de las Mezclas*. Algunos de estos parámetros son las características químicas y resistivas de las interfases refuerzo-matriz, el tamaño, forma, orientación y distribución del refuerzo, la microestructura de la matriz y la homogeneidad del refuerzo. En los últimos 40 años se ha producido un rápido crecimiento de la producción de composites y las predicciones coinciden en que la demanda de nuevos composites se incrementará, aumentando la contribución neta de los mismos basados en metales y en cerámicas.

I.2.1.- Materiales Cerámicos Estructurales

Todo material que posea una alta resistencia mecánica puede ser empleado con fines estructurales. Entre los materiales cerámicos estructurales, se pueden citar los óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2), los nitruros (Si_3N_4 , sialones, AlN , BN , TiN), los carburos (B_4C , SiC , TiC) y los boruros (BN , TiB_2). En general, se utilizan combinaciones de éstos o mezclas con metales para dar lugar a los composites tipo CMC (ceramic matrix composite) y MMC (metal matrix composite) con el fin de optimizar las propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas.

Los campos de aplicación de este tipo de materiales son extensos y un gran número de sectores industriales, como la automoción, la sanidad, las telecomunicaciones, la manufactura y el procesado... los emplea actualmente. Entre los numerosos usos, se pueden indicar los siguientes: componentes en automóviles (cámaras de combustión, frenos,

balancines, bujías incandescentes, rotores...), aviones (alas, frenos...), naves espaciales (toberas, alas, escudos térmicos...) y trenes (rotores, ejes...), herramientas para la metalurgia, recubrimientos, componentes en bombas y válvulas, guías textiles, componentes de defensa, aislantes de alto rendimiento, núcleos y moldes para coladas, filtros de líquidos y polvos, soportes de catalizadores, prótesis, etc.

En las últimas tres décadas, el desarrollo de nuevas cerámicas avanzadas ha permitido avances tecnológicos capaces de generar un gran impacto en la economía y en la sociedad. Sin embargo, aún se emplean en un porcentaje pequeño si se considera el conjunto de aplicaciones que podrían beneficiarse de sus enormes capacidades. El aprovechamiento de este vasto potencial requiere la mejora de algunos aspectos críticos que demandan las aplicaciones, tales como un aumento del tiempo de vida útil, la disminución de contaminantes, una mejora de la reproducibilidad y de la eficiencia de la producción y, especialmente, un incremento en la resistencia a la fractura (K_{Ic})¹².

La elección o el adecuado diseño del método de síntesis, el empleo de apropiados ensayos de normalización y la existencia de adecuadas bases de datos, son requisitos necesarios para que el sector industrial pueda seleccionar a la cerámica estructural que cumpla con las especificaciones y proporcione mejores beneficios que los materiales actualmente en uso (polímeros y metales). Por otra parte, para que las cerámicas sean competitivas deberán ser fabricadas con formas complejas y diferentes y con el mínimo número de defectos que deben ser detectados por técnicas no destructivas.

Todo desarrollo industrial de un nuevo material cerámico implica seguir unas pautas que quedan recogidas a continuación¹³:

1. Describir los requerimientos para la aplicación deseada (temperatura, presión, atmósfera local...).
2. Evaluar la adecuación de las cerámicas y composites existentes e identificar las mejoras necesarias.
3. Seleccionar posibles cerámicas candidatas.

4. Escoger, adecuar o diseñar un método de síntesis que permita controlar la composición, la estructura y la microestructura de la cerámica, y con ello, las propiedades del producto final de manera reproducible y con el mínimo coste.
5. Sintetizar, conformar y sinterizar un prototipo.
6. Evaluar la calidad del prototipo a escala de laboratorio.
7. Evaluar la calidad del prototipo en ambientes simulados y reales.
8. Desarrollar y optimizar los procesos de fabricación para su producción.

Gran parte del éxito en el desarrollo del nuevo material radica en la correcta elección del método de síntesis, ya que condiciona en gran medida la composición, la microestructura y, por tanto, las propiedades finales del producto. Otro proceso de crucial importancia es la sinterización de la cerámica, ya que durante esta etapa pueden producirse cambios de composición y microestructura que alteren las propiedades finales.

Por último, indicar que la utilización de materiales cerámicos nanoestructurados está alcanzando un enorme interés gracias a la posibilidad de crear una nueva generación de materiales muy duros y ultra-resistentes. Los nanocomposites Co/WC o Fe/TiC, las matrices poliméricas reforzadas con nanopartículas cerámicas o las nanopartículas incorporadas en recubrimientos son algunos ejemplos de la enorme vitalidad de este extenso campo.

I.2.2.- Fiabilidad de las Cerámicas Estructurales

Una importante limitación de las cerámicas estructurales radica en su escasa fiabilidad debida a su fragilidad, es decir, por su tendencia a producir fallos catastróficos por la propagación de grietas a partir de defectos. En las cerámicas, dichos defectos poseen un tamaño menor a 100 μm y algunas veces inferior a 1 μm , en contraste con los típicos materiales ingenieriles (metales), donde el tamaño crítico del defecto suele ser de varios milímetros.

La resistencia, σ , de un material está relacionada, según la teoría de Griffith, con el índice de fractura, K_{ic} , y el tamaño de la grieta mayor, C ,¹⁴:

$$\sigma \propto K_{ic} / C^{1/2}$$

En general, las cerámicas poseen un índice de fractura bajo por lo que para mejorar su resistencia es necesario disminuir el tamaño crítico del defecto.

Se han realizado tres aproximaciones para intentar mejorar la fiabilidad de las cerámicas:

1. Aceptar su fragilidad (bajo K_{ic}) e intentar conocer los fundamentos del mecanismo del fallo (propagación de la grieta), de tal forma que se puedan desarrollar los análisis estadísticos y los métodos de evaluación no destructivos que permitan predecir la resistencia y el tiempo de uso del material.
2. Identificar y eliminar los defectos que generan las grietas y reducir su tamaño medio desarrollando nuevas vías de síntesis y procesado que permitan obtener productos más uniformes y homogéneos.
3. Diseñar nuevas microestructuras con mejores resistencias a la fractura y con una alta tolerancia a los defectos.

Esta última aproximación, que obviamente es la que produce los mejores resultados, es especialmente importante para aquellas aplicaciones que impliquen ambientes hostiles, ya que pueden introducir nuevos defectos que degraden la resistencia e invaliden todos los esfuerzos realizados para asegurar la fiabilidad a través de la identificación y la eliminación de las grietas preexistentes. El deterioro ocasionado por el uso se puede limitar si se comprende la naturaleza de los defectos introducidos, siendo posible diseñar nuevos materiales adaptados a las condiciones de trabajo¹⁵.

La resistencia total de un material policristalino fue descrita en los años 1950 por los científicos Hall¹⁶ y Petch¹⁷ como una función del tamaño de grano a través de la siguiente ecuación:

$$\sigma \propto \sigma_0 + K_{ic} / d^{1/2}$$

donde, σ_0 es la resistencia de un monocristal y d es el tamaño de los granos. Para explicar este comportamiento se han propuesto varios modelos que implican tanto el apilamiento de las dislocaciones en las fronteras de grano como a las fuentes de las dislocaciones. Sin embargo, el movimiento de las dislocaciones, que determina la dureza y la resistencia a la fractura, tiene poco efecto cuando el tamaño de los granos es inferior a 10 nm. Este hecho hace que se produzca una disminución de la resistencia y/o la dureza cuanto se reduce el tamaño por debajo de este límite.

Esta desviación de la ley anterior es conocida como el efecto Hall-Petch inverso¹⁸. En estos casos, la dureza disminuye por un efecto de deslizamiento de los límites de grano. Este reblandecimiento se atribuye principalmente a la enorme cantidad de defectos que existen en los límites de grano que permiten la rápida difusión de los átomos y las vacantes al aplicar una tensión. Para aumentar la dureza es necesario, por tanto, impedir los deslizamientos a través de un diseño apropiado de la microestructura.

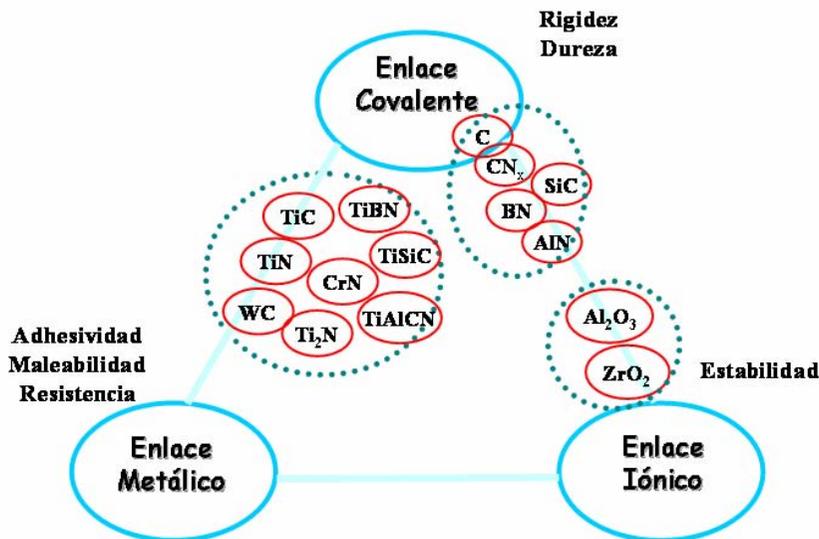


Figura I.3. Relación enlace químico-propiedades de los principales materiales duros empleados para sintetizar nanocomposites.

El empleo de diferentes fases cristalinas ofrece distintos sistemas de deslizamientos y genera complejos límites de grano donde se pueden acomodar las tensiones. Se previene así la formación de poros y grietas al tiempo que se aumenta la fuerza de cohesión de las interfases^{19,20}. Los diseños que se están aplicando para la obtención de nanocomposites superduros, muy resistentes y con gran estabilidad térmica se centran en la combinación de dos o más fases cristalinas o en la combinación de fases cristalinas con fases amorfas. El uso de sistemas ternarios, cuaternarios, quíntarios o aún más complejos donde se mezclan matrices amorfas, metal, SiN_x, BN, C..., con fases cristalinas, carburos, nitruros o boruros de metales de transición, es el que está dando los mejores resultados, al aprovecharse las propiedades de cada componente de modo sinérgico (figura I.3)²¹.

I.3- Carbonitruros de Metales de Transición

Los carburos y nitruros de los metales de transición (M_T) se conocen desde hace más de 100 años. Ya a mediados del siglo XIX el carburo de titanio y el carburo de wolframio se extrajeron y se identificaron desde muestras de acero. En 1890, E.G. Acheson produjo el primer SiC, denominándolo *Carborundum*, y en el año 1900 el químico francés Moissan ya había sintetizado la mayoría de los carburos de los metales de transición mediante tratamientos térmicos.

Estos carburos y nitruros, cuyo uso con fines estructurales está muy extendido, son materiales refractarios con una combinación muy buena de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Estos compuestos juegan, por ejemplo, un papel primordial en el desarrollo de los denominados materiales duros. Así, los carburos de tántalo y hafnio poseen los mayores puntos de fusión conocidos de todos los materiales y el sistema WC/Co es tan importante industrialmente que comúnmente se le denomina “*metal duro*”. Algunos carburos como el de vanadio también presentan interés desde el punto de vista de la catálisis y otros, como el carburo y el nitruro de niobio, son materiales superconductores. En la tabla I.1 se recogen algunas propiedades representativas de algunos carburos y nitruros de los metales de transición.

Tabla I.1. Propiedades de carburos y nitruros de metales de transición. Pruebas realizadas a 20°C²².

	T _{fus} ^a (°C)	Densidad (g/cm ³)	Dureza Vickers (GPa)	Módulo de Elasticidad (GPa)	Cond. Térmica (W/m°C)	Exp. Térmica (10 ⁻⁶ /°C)
TiC	3067	4.91	28-35	410-510	21	7.4
TiN	2950	5.40	18-21	251	19.2	9.4
NbC	3600	7.85	19.6	338-580	14.2	6.6
NbN	2400	7.3	13.3	493	3.8	10.0
α-WC	2870	15.8	22	620-720	63	5.2
TaC	3950	14.5	16.7	285-560	22.1	6.3
TaN	3093	14.3	11	-	8.9	8.0
HfC	3928	12.67	26.1	350-510	20	6.6
HfN	3387	13.8	16.3	-	21.7	6.9
β-Mo₂C	2520	9.06	15.5-25.4	535	21.5	7.9

La estructura de los carburos y nitruros de los metales de transición varía a lo largo de la Tabla Periódica. Así, los carburos y nitruros del grupo IVB sólo cristalizan en la estructura cúbica tipo B1 (TiC, TiN, ZrC, ZrN, HfC y HfN). Esta estructura es posible para los del grupo VB (VC, VN, NbC, TaC, TaN), pero éstos también pueden cristalizar para bajos contenidos en carbono o nitrógeno con estructura hexagonal (Ta₂C, Nb₂N). Por su parte, los pertenecientes al grupo VIB (Cr, Mo, W) pueden cristalizar en diferentes estructuras (Mo₂C-hexagonal, Mo₂N-cúbico, WC y WN-hexagonales, W₂C-hexagonal, W₂N-cúbico, Cr₂N-hexagonal, Cr₃C₂-ortorrómbico).

La mayoría de los carburos y nitruros con estructura cúbica pueden presentar composiciones sub-estequiométricas, variando el grado de ocupación de los huecos octaédricos por parte del carbono o del nitrógeno. En general, la extensión de este rango de no-estequiometría disminuye desde el grupo IVB hacia el grupo VIB. En este sentido, mientras el TiC puede variar su estequiometría desde TiC_{0.45} hasta TiC_{0.97}, el δ-MoC lo hace en un rango mucho más estrecho desde δ-MoC_{0.66} hasta δ-MoC_{0.75}. Algunos nitruros como el TiN también pueden presentar supra-estequiometrías (hasta TiN_{1.15}) que son atribuidas a la presencia de vacantes metálicas²².

Estos carburos y nitruros cúbicos de los grupos IVB y VB pueden formar soluciones sólidas completas dando lugar a los denominados carbonitruros. El primer carbonitruro descrito fue el de titanio en el año 1822 e identificado mediante análisis químico en el año

1850²². Asimismo, es posible formar carburos y nitruros mixtos y, por supuesto, carbonitruros mixtos de dichos metales de transición. En la [tabla I.2](#) se presentan las solubilidades de estos carburos y nitruros.

Tabla I.2. Solubilidad de los carburos y nitruros de los grupos IVB y VB.
X, completamente soluble, O, insoluble o parcialmente soluble.

	TiC	ZrC	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	X	X	X	X	X	X
ZrN	X	X	X	O	X	X
HfN	X	X	X	O	X	X
VN	X	O	O	X	X	X
NbN	X	X	X	X	X	X
TaN	X	X	X	X	X	X

Los carbonitruros de los metales de transición son materiales con potenciales aplicaciones industriales y con un futuro prometedor gracias a que en ellos se combinan las propiedades de los carburos y de los nitruros. Por ejemplo, los carbonitruros de titanio poseen una mayor resistencia a la oxidación, una mayor conductividad térmica, una mayor dureza a altas temperaturas y una superior resistencia a la ruptura que el TiC y el TiN por separado²³. Estos carbonitruros de titanio, que han sido los más estudiados y descritos, presentan un excelente conjunto de propiedades: un alto punto de fusión, un buen compromiso dureza-resistencia, una buena conductividad térmica, una baja resistividad eléctrica, una buena resistencia química, una buena resistencia a la oxidación y una buena capacidad como recubrimiento protector. Por otra parte, tal y como han demostrado Bellosi y col.²⁴ con la conductividad térmica y la resistencia a la oxidación en los carbonitruros de titanio, la relación C/N en estos materiales (extensible al resto de los carbonitruros de metales de transición) afecta a las propiedades del producto final. La estequiometría de estas soluciones sólidas es, por tanto, otro parámetro a tener en cuenta a la hora de procesar este tipo de materiales y de controlar sus propiedades.

Las propiedades de los demás carbonitruros de los metales de transición apenas han sido descritas y sus posibles aplicaciones están todavía en estadios muy tempranos de su desarrollo tecnológico debido a que aún no se han establecido los métodos de síntesis apropiados. La mayor parte de la bibliografía versa sobre la síntesis, propiedades y usos de los carburos y nitruros de estos metales²⁵⁻⁴⁵, pero no de sus soluciones sólidas. Estos carburos y nitruros están siendo utilizados principalmente como fases de refuerzo, aportando sus excelentes propiedades (dureza en caliente, resistencia al choque térmico, conductividad...) al producto final. El alto coste de estos compuestos hace que, a día de hoy, los productos basados en matrices cerámicas de estos materiales tengan poco valor añadido.

En la literatura se pueden encontrar muchos métodos de síntesis para los carbonitruros de titanio y en menor medida para los de niobio. Estos pueden resumirse en los siguientes:

- Reacciones en estado sólido de mezclas TiN-TiC, TiN-C o TiC-Ti en atmósfera de nitrógeno⁴⁶.
- Reducción carbotérmica y posterior carbonitruración de TiO₂⁴⁶⁻⁴⁸ o de precursores sol-gel⁴⁹.
- Síntesis de auto-propagación a alta temperatura (SHS)⁵⁰⁻⁵².
- Síntesis a partir de precursores organo-metálicos^{46,53-56}.

Todos estos métodos, que requieren en muchos casos un alto grado de manipulación, se caracterizan por necesitar altas temperaturas y además no permiten sintetizar el rango completo de las composiciones de estas soluciones sólidas ($M_T C_x N_{1-x}$, $0 < x < 1$).

La importancia industrial de los carbonitruros de los metales de transición está aumentando considerablemente no sólo en las aplicaciones tradicionales basadas en la resistencia y la dureza del material (herramientas de corte y recubrimientos), sino también en nuevos y prometedores campos como son la electrónica, la opto-electrónica y la superconductividad. Entre las aplicaciones actuales más importantes se pueden citar:

- Aplicaciones aeroespaciales y de automoción: en rotores de motores de aviones y automóviles, como cubiertas protectoras en turbinas de gases, en cojinetes...
- Aplicaciones industriales generales, maquinaria y equipamiento: como protección contra la corrosión y el ataque químico, en válvulas y bombas de líquidos corrosivos, en contenedores de termopares, como componentes de engranajes, en moldes para extrusión, para el soldado manual de circuitos impresos, para insertos graduables, en herramientas para molienda, perforación y torneado, para herramientas de corte y como aditivos en aceros para aumentar la resistencia a la deformación a altas temperaturas.
- Aplicaciones militares: en sistemas de protección como armaduras.
- Aplicaciones nucleares: como recubrimientos del grafito actuando como moderadores y reflectores.
- Aplicaciones eléctricas y ópticas: como barrera de difusión en semiconductores, como aislante, como capa protectora ante el agua o el sodio y como semiconductor.

I.3.1.- Cermets

El empleo de los carbonitruros de los metales de transición con fines estructurales requiere cumplir una serie de especificaciones técnicas que son difíciles de conseguir utilizando un material constituido por una sola fase. Estos materiales suelen emplearse combinados con otras cerámicas (WC , Mo_2C ...) y metales (Co , Ni , Mo ...), dando lugar a los composites cerámica-metal denominados cermets. El empleo conjunto de materiales cerámicos y metálicos permite conseguir una combinación óptima de propiedades. La fase cerámica aporta la dureza, la resistencia a la oxidación y la resistencia al calor; y la metálica, la tenacidad y la resistencia al choque. La evolución seguida por los cermets basados en el carbonitruro de titanio, que queda reflejada en la [tabla I.3](#), es una respuesta a la necesidad de conseguir cada vez mejores prestaciones, una mayor vida media o una mayor tolerancia bajo condiciones experimentales severas.

Para ello, ha sido necesario desarrollar materiales en los cuales la fase cerámica esté constituida por sistemas multicomponentes con al menos dos metales de transición. La

mayor parte de los materiales desarrollados hasta el momento presentan un carácter multifásico. Existen datos en la bibliografía que muestran que el mejor conjunto de propiedades se obtiene cuando se emplean soluciones sólidas de los carburos y nitruros. En 1976, Rudy ya recomendaba para la mejora de las propiedades estructurales, emplear soluciones sólidas de carbonitruros complejos como productos base con la incorporación tanto del carbono como del nitrógeno en una única fase⁵⁷. Sin embargo, hasta el momento sólo el carbonitruro de titanio se incorpora a veces al cermet, siendo los restantes metales de transición aportados como fases binarias, generalmente carburos.

Tabla I.3. Desarrollo de los cermets basados en el Ti(C, N).

Año	Fase Cerámica	Cimentador
1931	Ti (C, N)	Ni(Co, Fe)
1970	Ti (C, N)	Ni-Mo
1974	(Ti, Mo) (C, N)	Ni-Mo
1980-1983	(Ti, Mo, W) (C, N)	Ni-Mo-Al
1988	(Ti, Ta, Nb, V, Mo, W) (C, N)	(Ni, Mo)-Ti ₂ AlN
1988	(Ti, Ta, Nb, V, W) (C, N)	Ni-Co
1991	(Ti, Ta, Nb, V, W, Mo, etc) (C, N)	Ni-Cr

Actualmente se comercializan dos tipos de cermets, los basados en el carburo de titanio y los basados en el carbonitruro de titanio. Los primeros llegaron al mercado a mediados de los años 1960⁵⁸. Aunque los cermets basados en Ti(C, N) se desarrollaron en 1931⁵⁹, el interés sobre ellos no empezó realmente hasta el trabajo sistemático realizado por Kieffer y col.⁶⁰ en los años 1970, en el que realizaron un extenso estudio de las propiedades de este tipo de cermets.

Comparados con los cermets basados en TiC, los basados en Ti(C, N) poseen una mayor dureza a alta temperatura, mayores resistencias a la ruptura y a la oxidación y mayor conductividad térmica^{46,61-63}. Además, la fase cerámica de los cermets basados en Ti(C, N) está formada por granos más pequeños que los de TiC, lo que aumenta su resistencia a la fluencia. Hoy en día, estos cermets son muy utilizados en la industria sustituyendo, a pesar de presentar una inferior tenacidad, a los materiales basados en el WC (“metales duros”),

en aplicaciones donde se busca resistencia y durabilidad: en la fabricación de piezas con una superficie de mejor calidad, con mayor resistencia al desgaste y mejor reproducibilidad, de piezas de corte con bordes muy resistentes y precisos, de gran importancia a la hora de cortar elementos muy finos y en la nueva tecnología “net-shape” (Metal Injection Molding).

Los cermets que se comercializan actualmente presentan un buen rendimiento, pero son el resultado de una optimización industrial más que de una investigación sistemática de los procesos físico-químicos involucrados en su fabricación. La metodología para producir estos cermets consiste generalmente en mezclar las fases cerámicas, en su mayoría binarias, (TiC-TiN ó Ti(C, N), Mo₂C, WC, TaC, NbC) con la fase metálica (Ni o Co) y realizar la posterior sinterización. La complejidad de las reacciones que ocurren durante el proceso de sinterización en fase líquida y la cantidad de parámetros experimentales que entran en juego durante su fabricación (reactivos de partida, composición química inicial, contenido en carbono y nitrógeno, distribución y tamaño de las partículas, atmósfera del procesado, etc.) dificultan enormemente la correlación entre las propiedades finales y los parámetros del proceso. Esto imposibilita en gran medida la mejora y el diseño de nuevos materiales con características bien definidas, así como la predicción de sus propiedades.

I.4.- Mecanoquímica

El tratamiento mecánico es una técnica de procesado de materiales en forma de polvo que se lleva a cabo en recipientes cilíndricos (jarros) rellenos de bolas y de la carga (material). El conjunto se somete a un movimiento, generalmente giratorio o vibratorio, de forma que se produzca la cesión de energía mecánica al material por los impactos de las bolas o por el efecto del rozamiento (cizalla). El tratamiento puede realizarse en seco o en húmedo y permite inducir cambios tanto químicos como físicos en el material de partida. Cuando se producen cambios químicos se habla de mecanoquímica.

Algunos efectos muy simples del tratamiento mecánico, como hacer fuego por rozamiento o acelerar la disolución de la sal en agua por trituración en un mortero, se han aprovechado por el hombre desde tiempos prehistóricos. En algunos textos de la antigua Grecia se pueden encontrar referencias de eventos mecanoquímicos⁶⁴. Así, Theophrastus de

Presea escribió sobre el año 350 a.C. que el mercurio "...se consigue cuando en una copa de cobre trituramos el cinabrio mezclado con vinagre"⁶⁵. La historia moderna de la mecanoquímica comienza con los trabajos de Carey-Lee a finales del siglo XIX, donde mostró que el nivel de descomposición y sublimación del mercurio y de los haluros de plata era distinto tras el calentamiento o la trituración en un mortero⁶⁶. Este estudio pionero mostró que los tratamientos térmicos no son el único medio posible para iniciar las reacciones químicas, sino que también pueden ser inducidas mediante energía mecánica.

La molienda, que se ha empleado tradicionalmente para realizar mezclas de reactivos y para reducir el tamaño de las partículas, tuvo su impulso definitivo a mediados de los años 1960 con los experimentos de Benjamín⁶⁷ en la empresa Inco Paul D. Merica Research Laboratory. Estos trabajos formaron parte del programa para sintetizar superaleaciones, basadas en Ni y reforzadas con dispersiones de óxidos (ODS), que se utilizaban en la fabricación de turbinas de gases. Los primeros experimentos de molienda de alta energía realizados por este grupo iban dirigidos a la obtención de partículas de óxidos recubiertas de Ni. Este proceso ya se había probado 40 años antes por Hoyt y col. que recubrieron partículas de WC con Co usando un molino de bolas de baja energía⁶⁸. Posteriormente, realizaron la dispersión de Ni y de aleaciones de Ni/Cr/Al/Ti en óxido de torio. El éxito de todos estos procesos llevó a la publicación de la primera patente sobre esta técnica a mediados de los 1970.

La gran mayoría de los trabajos realizados sobre molienda anteriores a los años 1980 se llevaron a cabo sobre la producción de superaleaciones ODS (basadas en Ni y Fe) y de aleaciones de aluminio. En el año 1983, un artículo publicado por Koch y col. del Oak Ridge National Laboratory⁶⁹ hizo que la molienda se convirtiera en un campo de investigación estudiado en numerosos laboratorios del mundo. En él, Koch y col. mostraron la formación de una fase amorfa de composición $Ni_{60}Nb_{40}$ por molienda de alta energía de los elementos Ni y Nb. Un par de años antes, el grupo de investigación ruso liderado por Yermakov⁷⁰ consiguió la amorfización de mezclas de Y-Co y Gd-Co usando un molino planetario. Así, mientras que a Benjamín se le considera el pionero en el uso de la mecanoquímica, a Koch se le honra como el padre de la mecanoquímica actual.

Estos primeros estudios evidenciaban que la molienda era potencialmente una técnica de procesado en condiciones de no equilibrio. Así, la mayor parte de las estructuras estables y metastables producidas por solidificación rápida de fundidos (RSP, Rapid Solidification Processing) también pueden obtenerse por molienda. La formación de fases amorfas y de soluciones sólidas en sistemas inmiscibles difíciles de obtener mediante RSP también se ha conseguido por tratamiento mecánico.

Una nueva área dentro de la mecanoquímica comenzó a desarrollarse a finales de los años 1980, al ponerse de manifiesto la capacidad del tratamiento mecánico de inducir reacciones de desplazamiento a temperatura ambiente. Tomando como partida el primer artículo publicado por Schaffer y McCormick sobre la reducción de CuO por Ca durante la molienda⁷¹, una ingente cantidad de trabajos se han publicado no sólo para este tipo de reacciones, sino también centrados en la obtención de compuestos intermetálicos y nanocomposites⁷²⁻⁷⁴. En la [tabla I.4](#) se recogen los hitos más importantes en el desarrollo de la mecanoquímica.

Tabla I.4. Hitos en el desarrollo de la mecanoquímica.

Año	Fase Cerámica
1966	Aleaciones ODS de Ni
1981	Amorfización de intermetálicos
1982	Introducción de desorden en compuestos ordenados
1983	Amorfización de mezclas en polvo de elementos
1987/88	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Reacciones de desplazamiento
1989	Síntesis de fases cuasi-cristalinas

El interés hacia la mecanoquímica ha ido creciendo a lo largo del tiempo, ya que se muestra como una técnica muy adecuada para la síntesis de materiales avanzados, al proporcionar productos finales con una estructura y una microestructura peculiares y, por lo tanto, con propiedades distintas a la de los materiales ya existentes. Cuando la finalidad de la molienda consiste en obtener un material se habla de mecanosíntesis. Gracias a este procedimiento, se pueden sintetizar materiales iónicos, metálicos y covalentes con muy

diversas estructuras (cristalinos, amorfos y cuasi-cristalinos)⁷⁵⁻⁸⁵. Al ser un método de síntesis simple pero efectivo, su uso se ha extendido a la obtención de metales, cerámicas, polímeros y composites. En la [tabla I.5](#) se recogen las principales características de la mecano-síntesis que la convierte en una técnica de procesado con un enorme atractivo.

Tabla I.5. Atributos de la mecano-síntesis.

*Extensión de los límites de solubilidad en aleaciones metálicas.
*Refinamiento del tamaño del dominio coherente de difracción hasta el rango nanométrico
*Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasi-cristalinas
*Síntesis de fases amorfas
*Generación de desorden en los intermetálicos
*Posibilidad de alear elementos difícilmente aleables
*Inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas
*Producción de dispersiones de partículas de fases secundarias en una matriz cerámica o metálica.
*Procesos escalables.

Actualmente, los procesos mecanoquímicos se realizan, con carácter general, en molinos denominados de alta energía, es decir, con equipamientos que proporcionan un gran número de impactos con elevadas fuerzas compresivas. Existen distintos tipos de molinos que se diferencian en las características del movimiento que estos inducen:

- Planetario: Doble movimiento de giro semejante al movimiento de los planetas alrededor del sol ([figura I.4](#)).
- Vibratorio: Oscilación alternativa del jarro en torno a su posición de equilibrio.
- Centrífugo: Movimiento de rotación del plato del molino manteniéndose el jarro sin rotación sobre si mismo.
- Atrición: Movimiento rotacional de palas dentro de un jarro lleno de bolas ([figura I.4](#)).

La naturaleza de la transformación química inducida durante el tratamiento mecánico depende de la energía transferida a la muestra por las bolas durante el proceso. Esta cantidad de energía viene determinada por numerosos parámetros experimentales tales como el tipo de molino, la velocidad o frecuencia del movimiento, el tipo de jarro, el llenado del jarro, la naturaleza y el tamaño de las bolas, la relación peso de muestra/peso de bolas, el medio de molienda (húmeda o seca), la atmósfera empleada, el uso de agentes de control del proceso (PCA) y el tiempo. La molienda se caracteriza por ser un proceso continuo de fractura y soldado en frío de las partículas en polvo atrapadas en las colisiones. La extensión de estos microprocesos individuales (fractura y soldado) que determinan el avance de las transformaciones depende asimismo de las propiedades mecánicas de los reactivos, por lo que se deben tener también en cuenta a la hora de racionalizar estos procesos. De esta forma, el tratamiento mecánico puede clasificarse en función de la naturaleza de los materiales en sistemas dúctil/dúctil, dúctil/frágil y frágil/frágil.

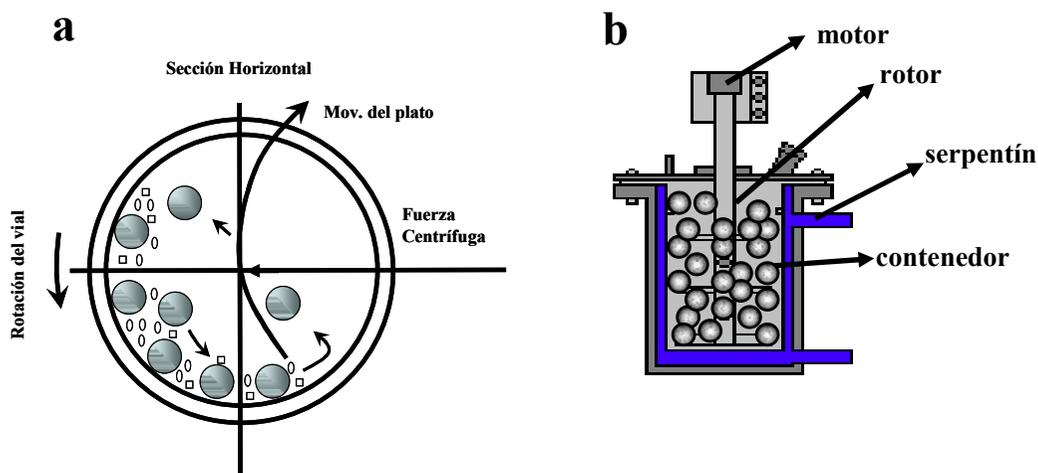


Figura I.4. (a) Movimiento de las bolas en un molino planetario, (b) esquema de un molino de atrición.

Durante los procesos mecanoquímicos, la repetida fractura y soldadura de las partículas aumenta el área de contacto de los reactivos debido, por una parte, a la reducción del tamaño de las partículas y, por otra, a la generación continuada de superficies frescas. Esto permite el avance de la reacción sin necesidad de una difusión a larga distancia a través de la capa del producto formado y, como consecuencia, las reacciones que necesitarían de altas temperaturas pueden realizarse a temperatura ambiente durante la

molienda. Esta es una de las características más interesantes de este tipo de procesos. Además, el gran número de defectos que se inducen durante el tratamiento mecánico (importantes deformaciones de la red cristalina) acelera los procesos de difusión. En muchos casos, aunque la reacción no se lleve a cabo a temperatura ambiente, la reducción del tamaño de las partículas y la generación de estos defectos permiten que las temperaturas de reacción de un posterior tratamiento térmico se reduzcan considerablemente.

I.4.1- Reacciones de Auto-Propagación Inducidas Mecánicamente

Las reacciones mecanoquímicas generalmente progresan de manera continua con el tiempo de la molienda por procesos de difusión, pero en determinados casos, si la reacción inducida es suficientemente exotérmica se producen las denominadas reacciones auto-sostenidas. Una vez iniciada, la reacción se propaga instantáneamente a través de la carga por un proceso denominado de combustión o de auto-propagación⁸⁶. Este tipo de proceso, similar a las reacciones de auto-propagación a alta temperatura (SHS), se denomina por el nombre propuesto por Yen⁸⁷ como reacciones de auto-propagación inducidas mecánicamente (MSR). Se ha sugerido empíricamente que las reacciones SHS ocurren cuando la temperatura adiabática (T_{ad} , es la temperatura máxima que alcanzaría el producto de la reacción si no hubiera ninguna disipación de calor) de los productos es superior a 1800 K. Esta temperatura, directamente relacionada con el carácter exotérmico de la reacción, puede ser calculada a partir de las capacidades caloríficas y el calor latente de fusión de las especies implicadas en la reacción. En una primera aproximación, este valor mínimo requerido también puede ser considerado válido en el caso de las reacciones MSR.

Las MSR son reacciones que transcurren en tres etapas bien diferenciadas:

1. Periodo de activación: Durante este tiempo, el tamaño de las partículas disminuye, se generan defectos, sitios activos y superficies frescas, pero se obtiene muy poca cantidad de producto formado por difusión.
2. Ignición: Esta se produce transcurrido un tiempo denominado tiempo de ignición o combustión, t_{ig} , propagándose el frente casi instantáneamente por toda la muestra.

Para comprender el mecanismo de la ignición es necesario relacionar el tiempo de ignición con las propiedades de la muestra y con las condiciones de la molienda.

3. Periodo de post-combustión: Tras el paso del frente de reacción, la transformación es normalmente incompleta y la molienda debe continuar para que reaccione la totalidad de la mezcla. De esta forma se obtiene un producto final homogéneo en composición, microestructura y estructura.

Las MSR pueden utilizarse para producir una gran variedad de materiales, entre ellos, compuestos refractarios y composites. La activación mecánica de los reactantes, la formación de los productos y su homogeneización se lleva a cabo en un único proceso de molienda, lo que resulta de gran importancia a la hora de producir materiales compuestos. Por otra parte, las MSR ofrecen rutas de síntesis directas, rápidas, libres de disolventes (lo que les confiere un gran atractivo medioambiental) y de baja temperatura (con su correspondiente ahorro energético). Por las características de la reacción, el tiempo de molienda se reduce y los productos presentan una mayor pureza en comparación con los obtenidos por difusión. Además, como todo proceso basado en el tratamiento mecánico, el refinamiento estructural y el número de defectos inducidos, como las dislocaciones, mejoran las propiedades mecánicas del producto. También aumenta la temperatura hasta la cual se retienen las propiedades mecánicas y mejora la resistencia a la corrosión. En determinadas ocasiones, la molienda se ha empleado en conjunción con el proceso tradicional de SHS con el fin de mejorar la uniformidad de los productos y disminuir la temperatura de ignición⁸⁸.

Los procesos MSR ya se han aplicado a una gran variedad de sistemas, principalmente sólido-sólido. Por ejemplo, se pueden citar la obtención de calcogenuros de metales a partir de la mezcla de sus elementos⁸⁹⁻⁹⁵, la reducción de óxidos metálicos con metales reductores⁹⁶⁻⁹⁹, la síntesis de compuestos intermetálicos^{87,100-107} y la obtención de composites¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Sin embargo, este método se ha empleado escasamente en sistemas sólido-gas, debido a la dificultad que supone realizar un control efectivo de una atmósfera reactiva en este tipo de reacciones.

Los procesos mecanoquímicos, en general, y de auto-propagación, en particular, (especialmente en sistemas sólido-gas) son muy complejos debido al gran número de parámetros experimentales que intervienen, incluidos los distintos tipos de molinos que pueden emplearse. Esto hace que resulte muy difícil desarrollar modelos de los procesos que permitan la comparación de los distintos resultados encontrados en la bibliografía. Sólo algunas tentativas se han descrito en la literatura¹¹¹. Cualquier proceso mecanoquímico comienza con un periodo de inducción y la formación del primer producto ocurre tras un tiempo de molienda más o menos largo dependiendo de las características del sistema estudiado. Que la reacción progrese gradualmente (por difusión) o por un proceso auto-sostenido dependerá de la composición de la mezcla inicial y de las condiciones de la molienda. El estudio de la activación mecánica necesaria para producir la ignición puede ser un vehículo para obtener información acerca del mecanismo de los procesos mecanoquímicos. Como Schaffer y McCormick escribieron¹¹²: “Estas reacciones tan exotérmicas son sistemas ideales con los cuales es posible estudiar la cinética del aleado mecánico debido a que la combustión representa un estado crítico del proceso y es un punto de referencia fácilmente determinable”.

I.5.- Objetivos

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral consiste en demostrar que el tratamiento mecánico es una vía alternativa en la obtención y desarrollo de materiales cerámicos y composites cerámica-metal de interés tecnológico en aplicaciones estructurales. En concreto, dicha técnica se empleará para sintetizar compuestos en los sistemas metal-carbono-nitrógeno, siendo el componente metálico un metal de transición de los grupos IVB y VB.

Los carburos y nitruros de estos metales de transición son isoestructurales con una estructura cúbica $Fm-3m$ y, por tanto, pueden formar soluciones sólidas. Se ha demostrado que cuando se usan estas soluciones sólidas, las propiedades mecánicas del material sinterizado mejoran ostensiblemente. Sin embargo, la dificultad para obtener dichas soluciones sólidas por los métodos térmicos convencionales ha limitado su uso comercial.

El presente estudio pretende demostrar que la molienda reactiva permite obtener, a partir de mezclas de elementos, soluciones sólidas homogéneas (carbonitruros de metales de transición) con un elevado control de la estequiometría y abarcando un amplio rango de composiciones. Esto será posible gracias a que la formación de estas fases ocurre a través de una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente.

Se emplearán estos sistemas metal-carbono-nitrógeno como modelos para profundizar en el estudio de este tipo de reacciones sólido-gas. Asimismo, se realizará un estudio sistemático de la influencia de los distintos parámetros experimentales de la molienda en la generación de las reacciones de auto-propagación.

Por último, la posibilidad de obtener de una manera rápida y sencilla los carbonitruros de los metales de transición abre nuevas perspectivas en el desarrollo de composites basados en este tipo de compuestos. Se pretende abordar la síntesis de cermets por molienda en una sola etapa a partir de las mezclas estequiométricas de los elementos.

Teniendo en cuenta la interrelación entre composición, microestructura, propiedades y aplicaciones, la presente memoria pretende abrir gracias al empleo de la mecanoquímica un nuevo camino que permita el desarrollo de materiales multicomponentes monofásicos metal-carbono-nitrógeno y cermets en los que la composición esté adaptada a los requerimientos de distintas aplicaciones tecnológicas.

Los resultados de la presente memoria se han estructurado de la siguiente forma:

- En el Capítulo III se presentan los resultados correspondientes a la síntesis de los carbonitruros de titanio, niobio, tántalo y hafnio.
- En el Capítulo IV se aborda la síntesis de carbonitruros mixtos, es decir, de soluciones sólidas que incluyan dos metales de transición.
- En el Capítulo V, tomando como base el sistema titanio-carbono-nitrógeno, se intenta profundizar en la comprensión del mecanismo de las reacciones MSR.
- En el Capítulo VI se presentan los primeros resultados correspondientes al desarrollo de cermets dentro del sistema $TiC_xN_{1-x}-(Ni,Co)$.

I.6.- Bibliografía

1. L.V. Interrante and M.J. Hampden-Smith, "Chemistry of advanced materials. An overview", Wiley-VCH, USA, 1998.
2. B. Bensaude-Vincent and A Hessenbruch, "Material science: a field about to explode?", *Nature*, **3**, 345 (2004).
3. A.J. van Griethuysen, "New applications of materials", Scientific & Technical Press Limited, The Netherlands, 1987.
4. <http://www.airbus.com/en/aircraftfamilies/a350/>
5. <http://www.iter.org/index.htm>
6. F. Stellacci, "A new season", *Nature*, **4**, 113 (2005).
7. M.L. Cohen, "Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology", *Mat. Sci. Eng. C*, **15**, 1 (2001).
8. Nanoscience and nanotechnology: Opportunities and uncertainties, Document 19/04 ,The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, London, 2004; <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>.
9. J. Jortner and C.N.R. Rao, "Nanostructured advanced materials. Perspective and directions", *Pure Appl. Chem.*, **74**, 1491 (2002).
10. R.P. Feynman, "Miniaturization", Reinhold, New York, 1961.
11. F.L. Matthews and R.D. Rawlings, "Composite materials: Engineering and science", Woodhead Publishing Limited, England, 2002.
12. "Engineering our future through ceramics", Report of the advanced ceramic task force, The Foresight Programme, <http://www.foresight.gov.uk/>.
13. "Advanced Ceramics Technology Roadmap - Charting our course", Energetics, Incorporated & Richardson and Associates, 2000, <http://www.advancedceramics.org/>
14. B.R. Lawn and T.R. Wilshaw, "Fracture of brittle solids", 2nd edition, Cambridge University Press, London, 1993.
15. D.B. Marshall and J.E. Ritter, "Reliability of advanced structural ceramics and ceramic matrix composite- A review", *Ceram. Bull.*, **66**, 309 (1987).
16. E.O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results", *Proc. Phys. Soc., Ser. B*, **64**, 747 (1951).
17. N.J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", *J. Iron and Steel Institute*, **174**, 25 (1953).
18. A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, "On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials", *Scripta Met.*, **23**, 1679 (1989).
19. S.C. Tjong and Z.Y. Ma, "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites", *Mat. Sci. Eng. R*, **29**, 49 (2000).
20. M.A. Meyers, A. Mishra and D.J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 427 (2006).

21. R. Hauert and J. Patscheider, "From alloying to nanocomposites. Improved performance of hard coatings", *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 247 (2000).
22. Hugh O. Pierson, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides", Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1996.
23. M. Tobioka, Y. Shimizu, K. Isobe, N. Kitagawa, T. Nomura and K. Takahashi, "High toughness cermet and process for the production of the same", US Patent 4769070, Sept 6, 1988.
24. A. Bellosi, F. Monteverde, R. Calzavarini and C. Zancolo, "Factor influencing the milling performance of Ti(C,N)-based tools against carbon steel", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **19**, 191 (2001).
25. L. Shi, Y.L. Gu, L.Y. Chen, Z.H. Yang, J.H. Ma and Y.T. Qian, "Synthesis and characterization of superconducting nanocrystalline niobium nitride", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 296 (2005).
26. J.L. O'Loughlin, C.H. Wallace, M.S. Knox and R.B. Kaner, "Rapid solid-state synthesis of tantalum, chromium and molybdenum nitrides", *Inorg. Chem.*, **40**, 2240 (2001).
27. E.G. Gillan and R.B. Kaner, "Rapid solid-state synthesis of refractory nitrides", *Inorg. Chem.*, **33**, 5693 (1994).
28. M. Jianhua, D. Yihong and Q. Yitai, "Low-temperature synthesis of nanocrystalline niobium nitride via a benzene-thermal route", *J. Alloys Comp.* **389**, 296 (2005).
29. C.P. Souza, C. Favotto, P. Satre, A.L. Honore and M. Roubin, "Preparation of tantalum carbide from an organometallic precursor", *Braz. J. Chem. Eng.*, **16**, 1 (1999).
30. F.F.P. Medeiros, A.G.P. da Silva and C. P. de Souza, "Synthesis niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal", *Powder Tech.*, **126**, 155 (2002).
31. Y.G. Li and L. Gao, "Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1205 (2003).
32. T. Tsuchida and Y. Azuma, "Synthesis of niobium carbide and nitride in air from mechanically activated Nb-C powder mixtures", *J. Mater. Chem.*, **7**, 2265 (1997).
33. V. Buscaglia, F. Caracciolo, M. Ferretti, M. Minguzzo and R. Musenich, "Effect of pressure on the composition and superconducting T_c value of NbN prepared by combustion synthesis", *J Alloys Comp.*, **266**, 201 (1998).
34. S. Zhang and Z.A. Munir, "The combustion synthesis of refractory nitrides. 2. The synthesis of niobium nitride", *J. Mater. Sci.*, **26**, 3380 (1991).
35. C. L. Yeh and H. C. Chuang, "Experimental studies on self-propagating combustion synthesis of niobium nitride", *Ceram. Int.*, **30**, 733 (2004).
36. T. Kim and M.S. Wooldridge, "Catalytically assisted self-propagating high-temperature synthesis of tantalum carbide powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 976 (2001).
37. F.A.O. Fontes, K.K.P. Gomes, S.A. Oliveira, C.P. Souza and J.F. Sousa, "Niobium carbide synthesis by solid-gas reaction using a rotating cylinder reactor", *Braz. J. Chem. Eng.*, **21**, 393 (2004).

38. I. P. Parkin and A. T. Rowley, "Solid-state routes to tantalum nitrides (TaN , Ta_3N_5)", *Adv. Mater.* **6**, 780 (1994).
39. S. Liang, G. Yunle, C. Luyang, Y. Zeheng, M. Jianhua and Q. Yitai, "Synthesis and oxidation behaviour of nanocrystalline niobium carbide", *Solid State Ionics*, **176**, 841 (2005).
40. M. D. Sacks, C. Wang, Z. Yang and A. Jain, "Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors", *J. Mater. Sci.*, **39** 6057 (2004).
41. V.L.S.T. da Silva, E. I. Ko, M. Schmal and S. Oyama, "Synthesis of niobium carbide from niobium oxide aerogels", *Chem. Mater.*, **7**, 179 (1995).
42. V.N. Troitskiy, I.A. Domashnev, E.N. Kurkin, O.M. Grebtsiva, V.I. Berestenko, I.L. Balikhin and S.V. Gurov, "Synthesis and characteristics of ultra-fine superconducting powders in the Nb-N, Nb-N-C, Nb-Ti-N-C system", *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 521 (2003).
43. M.S. Eleskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki and T. Masumoto, "Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium nitride alloy powders by reactive ball-milling", *J. Mater Res.*, **9**, 2891 (1994).
44. P. Matteazzi, G. le Caër and A. Mocellin, "Synthesis of nanostructured materials by mechanical alloying", *Ceram. Int.*, **23**, 39 (1997).
45. T. Wade, R.M. Crooks, E.G. Garza, D.M. Smith, J.O. Willis and J.Y. Coulter, "Electrochemical synthesis of ceramic materials. 3. Synthesis and characterization of a niobium nitride precursor and niobium nitride powder", *Chem. Mater.* **6**, 87 (1994).
46. H. Pastor, "Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools", *Mat. Sci. Eng. A*, **106**, 401 (1988).
47. A. Jha and S.J. Yoon, "Formation of titanium carbonitride phases via the reduction of TiO_2 with carbon in the presence of nitrogen", *J. Mat. Sci.*, **34**, 307 (1999).
48. N. Ahlén, M. Johnsson and M. Nygren, "Synthesis of TiN_xC_{1-x} whiskers", *J. Mat. Sci. Lett.*, **18**, 1071 (1999).
49. J.H. Xiang, Z.P. Xie, Y. Huang and H.J. Xiao, "Synthesis of $Ti(C,N)$ ultrafine powder by carbothermal reduction of TiO_2 derived from sol-gel process", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 933 (2000).
50. Y.N. Wang, K.X. Chen and H.P. Zhou, "Combustion synthesis of $Ti(C,N)$ powder", *Key Eng. Mater.*, **280-283**, 1421 (2005).
51. H.S. Kim, G. Bugly and G.D. Djéga-Mariadassou, "Preparation and characterization of niobium carbide and carbonitride", *J. Solid State Chem.*, **142**, 100 (1999).
52. C.L. Yeh and Y.D. Chen, "Synthesis of niobium carbonitride by self-propagating combustion of Nb-C system in nitrogen", *Ceram. Int.*, **31**, 1031 (2005).
53. X. Feng, L.Y. Shi, "Novel chemical metathesis route to prepare $TiCN$ nanocrystallites at low temperature", *Mat. Chem. Phys.*, **94**, 58 (2005).

54. G. Shen, K. Tang, C. An, Q. Yang, C. Wang and Y. Quian, "A Simple route to prepare nanocrystalline titanium carbonitride", *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1207 (2002).
55. S.V. Aleksandrivskii, V.M. Sizyakov, A.K. Ratner and D.W. Lee, "Production of carbide, nitride and carbonitride by metallothermic reduction of halogenides", *J. Mater. Proc.*, **9**, 303 (2001).
56. O. Lichtenberger, E. Pippel, J. Woltersdorf and R. Riedel, "Formation of nanocrystalline titanium carbobitride by pyrolysis of poly(titanylcarbodiimide)", *Mater. Chem. Phys.*, **81**, 195 (2003).
57. E. Rudy, "Spinodal carbonitride alloys for tool and wear applications", US Patent 3971656, Jul 27, 1976.
58. D. Moskowitz and M. Humenik, "Cemented titanium carbide cutting tool", *Modern Development in Powder Metallurgy*, **3**, 83 (1966).
59. Fried Krupp AG, French Patent 715146, 1931.
60. R. Kieffer, P. Etmayer and M. Freudhofmeier, "Novel types of nitride and carbonitride hard metals", *Metall.*, **25**, 1335 (1971).
61. Y. Shimizu, M. Tobioka, N. Kitagawa and T. Nomura, "Development of new T110A and T130A tough cermet", *Met. Powder Rep.*, **44**, 827 (1989).
62. H. Matsubara and T. Sakuma, "Microstructure and mechanical properties of titanium carbonitride based cermets", in *Sintering '87*, Elsevier, Vol. 2, p. 1269, 1987.
63. J.L. Ellis and C.G. Goetzel, "Cermets", *ASM Metals Handbook*, 10th Edition, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, **vol. 2**, p. 978, USA, 1990.
64. L. Takacs, "Quicksilver from cinnabar: The first documented mechanochemical reaction?", *JOM*, **52**, 12 (2000).
65. E.R. Caley and J.F.C. Richards, "Theophrastus on stones", Columbus: The Ohio State University, 58, 1956.
66. L. Takacs, "M. Carey Lea, the first mechanochemist", *J. Mat. Sci.*, **39**, 4987 (2004).
67. J.S. Benjamín, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," *Metall. Trans.*, **1**, 2943 (1970).
68. B.S. Murty and S. R Ranganathan, "Novel material synthesis by mechanical alloying/milling," *Int. Mater. Review*, **43**, 101 (1998)
69. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1017 (1983).
70. A.Y. Yermakov, Y.Y. Yurchikov and V.A. Barinov, "Magnetic properties of amorphous powders prepared by the mechanical grinding of Y-Co alloys", *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **52**, 1184 (1981).
71. G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Reduction of metal-oxides by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 45 (1989).
72. A.P. Radlinski and A.Calka, "Mechanical alloying of high melting-point intermetallics", *Mat. Sci. Eng. A*, **134**, 1376 (1991).

73. L. Takacs and M. Pardavivhorvath, "Nanocomposite formation in the Fe_3O_4 -Zn system by reaction milling", *J. Appl Phys.*, **75**, 5864 (1994).
74. P. Matteazzi and G. Lecaer, "Synthesis of nanocrystalline alumina metal composites by room-temperature ball-milling of metal-oxides and aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2749 (1992).
75. P. Barua, V. Srinivas and B.S. Murty, "Synthesis of quasicrystalline phase by mechanical alloying of $\text{Al}_{170}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ ", *Philos. Mag. A*, **80**, 1207 (2000).
76. E.Y. Ivanov, C. Suryanarayana and B.D. Bryskin, "Synthesis of a nanocrystalline W-25 wt % Re alloy by mechanical alloying", *Mat. Sci. Eng. A*, **251**, 255 (1998).
77. P.P. Chin, J. Ding, J.B. Yi and B.H. Liu, "Synthesis of FeS_2 and FeS by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing", *J. Alloys Comp.*, **390**, 255 (2005).
78. M.S. El-Eskandarany, "Structure and properties of nanocrystalline TiC full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders", *J. Alloys Comp.*, **305**, 225 (2000).
79. N. Q. Wu, G. W. Wang, J. M. Wu, Z. Z. Li and M. Y. Yuan, "Investigation of TiC formation during Ball-milling of elemental titanium and carbon", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **15**, 289 (1997).
80. Z. Xinkun, Z. Kunyu, C. Baochang, L. Qiushi, Z. Xiuqin., C. Tieli and S. Yunsheng, "Synthesis of nanocrystalline TiC powder by mechanical alloying", *Mat. Sci. Eng. C*, **16**, 103 (2001).
81. R.A. Dunlap, Z.H. Cheng, G.R. MacKay, J.W. O'Brien and D.A. Small, "Preparation of nanocrystalline metal hydrides by ball milling", *Hyperfine Interact.*, **130**, 109 (2000).
82. Y. Chen, "Ball milling assisted low temperature formation of iron-TiC composite", *Scripta Mater.*, **36**, 989 (1997).
83. N.J. Welham, T Kerr and P.E. Willis, "Ambient-temperature mechanochemical formation of titanium nitride-alumina composites TiO_2 and FeTiO_3 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2843 (2002)
84. S. Hwang, C. Nishimura and P.G. McCormick, "Compressive mechanical properties of Mg-Ti-C nanocomposites synthesised by mechanical milling", *Scripta Mater.*, **44**, 2457 (2001).
85. J. Li, F. Li and K Hu, "Formation of titanium carbide/aluminium oxide nanocomposites powder by high-energy ball milling and subsequent treatment", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2843 (2002).
86. L. Takacs, "Self-sustaining reactions induced by ball milling", *Prog. Mater. Sci.*, **47**, 355 (2002).
87. B.K. Yen, T. Aizawa and J. Kihara, "Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng. A*, **220**, 8 (1996).
88. Z.H. Ding, B. Yao, L.X. Qiu, S.Z. Bai, X.Y. Guo, Y.F. Xue, W.R. Wang, X.D. Zhou and W.H. Su, "Formation of titanium nitride by mechanical milling and isothermal annealing of titanium and boron nitride", *J. Alloys Comp.*, **391**, 77 (2005).
89. N.H. Goo and M. Hirscher, "Synthesis of the nanocrystalline MgS and its interaction with hydrogen", *J. Alloys Comp.*, **404**, 503 (2005).
90. E. Godociková, P. Balaz, E. Gock, W.S. Choi and B.S. Kim, "Mechanochemical synthesis of the nanocrystalline semiconductors in an industrial mill", *Powder Tech.*, **164**, 147 (2006).

91. A. Bakhshai, V. Soika, M.A. Susol and L. Takacs, “Mechanochemical reactions in the Sn-Zn-S system: further studies”, *J. Solid State Chem.*, **153**, 371 (2000).
92. L. Takacs, “Self-sustaining metal-sulfur reactions induced by ball milling”, *J. Mater. Synthesis Proc.*, **8**, 181 (2000).
93. V.K. Garg and L. Takacs, “Studies of combustion mechanochemical reactions on off-stoichiometry powder of $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_{1+x}$ ”, *Mater. Sci.*, **38**, 846 (2002).
94. L. Takacs and S.K. Mandal, “Preparation of some phosphides by ball milling”, *Mat. Sci. Eng. A*, **304**, 429 (2001).
95. T. Kosmac, D. Maurice and T.H. Courtney, “Synthesis of nickel sulfides by mechanical alloying”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2345 (1993).
96. G.B. Schafer and P.G. McCormick, “Combustion synthesis by mechanical alloying”, *Scripta Mater.*, **23**, 835 (1989).
97. J.M. Wu, “Nano-sized amorphous alumina particles obtained by ball-milling ZnO and Al powder mixture”, *Mater. Letters*, **48**, 324 (2001).
98. G. Mulas, M. Monagheddu, S. Doppiu, G. Cocco, F. Maglia and U.A. Tamburini, “Metal-metal oxides prepared by MSR and SHS techniques”, *Solid State Ionics*, **141-142**, 649 (2001).
99. T.D. Shen, K.Y. Wang, J.T. Wang and M.X. Quan, “Solid state displacement reaction of Fe and CuO induced by mechanical alloying”, *Mater. Sci. Eng. A*, **151**, 189 (1992).
100. U.A. Tamburini, “Ignition mechanism of mechanically activated Me-Si (Me=Ti, Nb, Mo) mixture”, *J. Mater. Res.*, **19**, 1558 (2004).
101. V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, D. Vrel, M. Gailhanou and J.P. Larpin, “Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl_3 via MASHS reaction”, *Intermetallics*, **10**, 377 (2002).
102. C. Gras, N. Bernsten, F. Bernard and E. Gaffet, “The mechanically activated combustion reaction in the Fe-Si system: in situ time –resolved synchrotron investigations”, *Intermetallics*, **10**, 271 (2002).
103. B.K. Yen, “X-ray diffraction study of Mechanochemical synthesis and formation mechanism of zirconium carbide and zirconium silicides”, *J. Alloys Comp.*, **268**, 266 (1998).
104. F. Cardellini, G. Mazzone and M.V. Antisari, “Solid state reactions and microstructural evolution of Al-Ni powders during high-energy ball milling”, *Acta Mater.*, **44**, 1511 (1996).
105. K.Y. Wang, T.D. Shen, H.G. Jiang, M.X. Quan and W.D. Wei, “Structural evolutions of Ni-Ti systems caused by mechanical alloying in different atmospheres”, *Mat. Sci. Eng. A*, **179-180**, 215 (1994).
106. S.N. Patankar, S.Q. Xiao, J.J. Lewandowski and A.H. Heuer, “The mechanism of mechanical alloying of MoSi_2 ”, *J. Mater. Res.*, **8**, 1311 (1993).
107. M. Atzmon, “Characterization of AlNi formed by a self-sustaining reaction during mechanical alloying”, *Mat. Sci. Eng. A*, **134**, 1326 (1991).
108. E.M.J.A. Pallone, V. Trombini, W.J. Botta and R. Tomasi, “Synthesis of Al_2O_3 -NbC by reactive milling and production of nanocomposites”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **143-144**, 185 (2003).

- 109.G.J. Fan, M.X. Quan, Z.Q. Hu, J. Eckert and L. Schultz, "In-situ explosive formation of NbSi₂-based nanocomposites by mechanical alloying", *Scripta Mater.*, **41**, 1147 (1999).
- 110.L.Z. Zhou, J.T. Guo and G.J. Fan, "Synthesis of NiAl-TiC nanocomposites by mechanical alloying elemental powders", *Mat. Sci. Eng. A*, **249**, 103 (1998).
- 111.M.S. Eleskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki and T. Masumoto, "Mechanism of Solid-Gas Reaction for Formation of Metastable Niobium Nitride Alloy Powders by Reactive Ball-Milling", *J. Mater Res.*, **9**, 2891 (1994).
- 112.G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "On the kinetics of mechanical alloying", *Metall. Trans. A*, **23**, 1285 (1992).

Materiales y Métodos

Capítulo II

Planear: preocuparse por encontrar el mejor método para lograr un resultado accidental.

II.1.- Materiales

En la realización de la Tesis Doctoral se han empleado los siguientes materiales:

❖ Sólidos

Titanio (Ti) [93-2267, pureza de 99%, <325 mesh, Strem Chemicals]

Carbón activo (C_{ac}) [7440-44-0, <100 mesh, 1500 m²/g, H₂O<30%, Fe≤0.1%, Aldrich]

Grafito (C_{graf}) [4206, 11 m²/g, Fe ≤ 0.4%, Merck]

Niobio (Nb) [93-4132, pureza de 99.8 %, < 325 mesh, Strem Chemicals]

Tántalo (Ta) [262846, pureza de 99.9 %, < 325 mesh, Aldrich]

Hafnio (Hf) [266752, pureza de 99.5 %, < 325 mesh, Aldrich]

Zirconio (Zr) [93-4047, pureza de 99.5 %, < 50mesh, Strem Chemicals]

Vanadio (V) [262935, pureza de 99.5 %, < 325 mesh, Aldrich]

Silicio (Si) [93-1496, pureza de 99%, Strem Chemicals]

Carburo de Titanio (TiC) [307807, pureza de 98 %, < 325mesh, Aldrich]

Nitruro de Titanio (TiN) [595063, pureza de 98 %, < 325mesh, Aldrich]

Nitruro de Silicio (Si₃N₄) [24862-2, β-phase, < 325 mesh, Aldrich]

Carburo de Silicio (SiC) [85355, puro, < 400 mesh, Fluka]

Niquel (Ni) [72220, purísimo, Fluka]

Cobalto (Co) [266647, pureza de + 99.9%, < 100 mesh, Sigma]

Volframio (W) [93-7456, pureza de 99.9%, < 12 μm, Strem Chemicals]

Carburo de Volframio (WC) [93-7431, pureza de 99.5%, < 1 μm, Strem Chemicals]

Carburo de Molibdeno (Mo₂C) [93-4243, pureza de 99.5%, Strem Chemicals]

Permanganato Potásico (KMnO₄) [399124, pureza de +99%, Aldrich]

Oxalato Cálcico Dihidrato ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [pureza de 99%, D'Hemio Laboratorios]

❖ Líquidos

Ácido Clorhídrico (HCl) [201020, QP, 37%, Panreac]

Etanol Absoluto (EtOH) [141086, purísimo PRS 99.5%, Panreac]

Ácido Ortofosfórico (H_3PO_4) [20621.295, 84%, Prolabo]

❖ Gases

Helio (He) [purísimo, $\text{H}_2\text{O} \leq 3\text{ppm}$, $\text{O}_2 \leq 2\text{ppm}$ y $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0.5\text{ppm}$, Air Liquide]

Nitrógeno (N_2) [purísimo, $\text{H}_2\text{O} \leq 3\text{ppm}$, $\text{O}_2 \leq 2\text{ppm}$ y $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0.5\text{ppm}$, Air Liquide]

Oxígeno (O_2) [purísimo, $\text{H}_2\text{O} \leq 3\text{ppm}$, $\text{O}_2 \leq 2\text{ppm}$ y $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0.5\text{ppm}$, Air Liquide]

II.2.- Métodos Experimentales

II.2.1.- Síntesis: Mecanosíntesis

La síntesis de las distintas muestras se realizó por molienda o tratamiento mecánico, que es una técnica de procesado, generalmente en seco, de materiales en forma de polvo que permite generar productos homogéneos a partir de mezclas de elementos y/o compuestos. El proceso consiste en cargar la muestra y el medio de molienda (bolas) en un contenedor (jarro) con o sin control de la atmósfera de trabajo. Al poner el sistema en movimiento, la energía mecánica se transmite a la muestra por el efecto del choque y rozamiento de las bolas entre si y con el jarro. Los distintos sistemas de molienda (molinos de atrición, planetario, vibratorio, centrífugo, ...) se diferencian en el tipo de movimiento y, por tanto, en la cantidad y tipos de energía que transmiten. Los distintos efectos inducidos por el tratamiento mecánico han sido previamente descritos en el Capítulo I. Existe una nomenclatura específica que permite diferenciar los procesos de la molienda dependiendo del tipo de efecto que se desee conseguir. Dicha nomenclatura se recoge a continuación:

- MM (*Mechanical milling*). Molienda. Su principal finalidad es homogeneizar el producto final y reducir el tamaño de las partículas. La composición química de la muestra no varía tras el tratamiento.
- MA (*Mechanical Alloying*). Aleado Mecánico. Su objetivo es la obtención de aleaciones homogéneas a partir de mezclas de los elementos metálicos.
- dMA (*Double Mechanical Alloying*). Doble Aleado Mecánico. Consiste en la aplicación de tratamientos mecánicos consecutivos produciéndose en cada uno de ellos los reactivos para el siguiente proceso.
- MD (*Mechanical Disordering*). Desorden Mecánico. El tratamiento mecánico se realiza para obtener productos en los que se ha destruido el orden a largo alcance.
- M2A (*Mechanically Activated Annealing*). Calcinación activada mecánicamente. Consiste en un tratamiento térmico tras la activación del material por molienda.

Permite disminuir la temperatura necesaria para inducir reacciones químicas tras un periodo de molienda de los reactivos.

- MASHS (*Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis*). Consiste en la molienda previa de los reactivos empleados en los procesos SHS con el fin de mejorar la uniformidad de los productos y disminuir la temperatura de ignición.
- MSR (*Mechanically Induced Self-Sustaining Reaction*). Reacciones de Auto-propagación Inducidas Mecánicamente. Consiste en realizar a temperatura ambiente reacciones de auto-propagación por la cesión de energía mecánica.
- RM (*Reaction Milling or Mechanochemistry*). Engloba todos los procesos en los que la molienda induce transformaciones químicas.
- Mecanosíntesis. Engloba todos los procesos en los que la finalidad es la obtención de un material.

La mecano-síntesis es un proceso complejo que requiere la optimización de un conjunto importante de variables (parámetros o condiciones de molienda) para conseguir el producto y la microestructura deseada. Un interesante artículo de revisión donde se analiza la influencia de los distintos parámetros involucrados en la molienda es el escrito por C. Suryanarayana¹. Algunos de los parámetros que tienen un efecto importante en la constitución final del producto y las condiciones empleadas en la presente Memoria se detallan a continuación:

- Tipo de molino: Se han utilizado dos molinos planetarios que son especialmente energéticos gracias a la suma de dos campos centrífugos debidos a dos movimientos giratorios, uno alrededor del plato del molino y otro planetario alrededor del eje de los jarros.
 - Micro Molino planetario **Pulverisette 7** (Fritsch)² modificado para el control de gases en las experiencias del Capítulo III, IV y V.
 - Molino planetario **Pulverisette 4** (Fritsch)³ modificado para el control de gases en las experiencias del Capítulo VI.

- Tipo de jarro.
 - Jarros de acero templado (67Rc) de 45 ml para las experiencias del Capítulo III, IV y V (Pulverisette 7).
 - Jarros de acero templado (67Rc) de 300 ml para las experiencias del Capítulo VI (Pulverisette 4).
- Velocidad de giro del molino: Se han empleado idénticas velocidades de giro para ambos movimientos circulares, es decir, se ha impuesto una relación planetaria de -1. Los valores utilizados en cada caso son especificados en el capítulo correspondiente.
 - El molino planetario Pulverisette 7 permite unas velocidades hasta 800 rpm.
 - El molino planetario Pulverisette 4 permite unas velocidades hasta 400 rpm.
- Tipo y tamaño de las bolas.
 - De 2 a 7 bolas de acero templado (67Rc) de 15 mm de diámetro y 13.7 gramos para las experiencias del Capítulo III, IV y V (Pulverisette 7).
 - 15 bolas de acero templado (67Rc) de 20 mm de diámetro y 32.6 gramos para las experiencias del Capítulo VI (Pulverisette 4).
- Relación peso de muestra / peso de bolas (PBR).
 - PBR de 1/8 ó 1/16 en las experiencias del Capítulo III y IV (Pulverisette 7).
 - Dada la naturaleza del Capítulo V se ha empleado un PBR variable, que es especificado en cada caso (Pulverisette 7).
 - PBR de 1/10.5 en las experiencias del Capítulo VI (Pulverisette 4)
- Llenado del jarro.
 - En las experiencias del Capítulo III, IV y V, el llenado ha variado dependiendo del número de bolas y PBR empleados. Para una experiencia estándar con siete bolas y un PBR de 1/16, el volumen de muestra y de bolas corresponde a 1.51 ml y 12.37 ml, respectivamente (Pulverisette 7, jarro de 45 ml).
 - Aproximadamente 10.13 ml de muestra más 62.84 ml de bolas para las experiencias del Capítulo VI (Pulverisette 4, jarro de 300 ml).

- Naturaleza y presión de la atmósfera de molienda: Generalmente se ha trabajado en una atmósfera de nitrógeno a una presión de 6 bares. Los valores se especifican en cada capítulo.
- Agentes de control del proceso: No se han empleado. Son generalmente utilizados para reducir el grado de aglomeración de los productos finales.

En los distintos capítulos se presentan tablas recapitulativas en las que se recogen las condiciones precisas de cada experimento realizado.

Estas variables no son completamente independientes, por ejemplo, la optimización del tiempo de molienda depende del tipo de molino, la naturaleza y el tamaño del medio de molienda, el PBR, etc. Por lo tanto, el desarrollo de métodos de síntesis basados en el tratamiento mecánico requiere un control preciso de las condiciones experimentales y el conocimiento de las interrelaciones de los distintos parámetros de proceso.

La modificación introducida para poder controlar la atmósfera de trabajo (reactiva o inerte) consistió en la perforación de la tapa de protección del molino para la introducción de un tubo de poliamida que era conectado al jarro a través de un racor de 3x5 mm y a la bala de gas a través de una válvula industrial giratoria. La presión era monitorizada de manera continua usando una válvula SMS Solenoid (modelo EVT307-5DO-01F-Q, SMC) conectada a un sistema de adquisición de datos ADAM-4000 Series (Esis Pty Ltd.). Cualquier cambio en la presión de trabajo durante el proceso podía así observarse. Si durante la molienda se producía una reacción de auto-propagación, el calor desprendido por ésta incrementaba la temperatura en el interior del jarro y, por tanto, la presión. El momento de la ignición se detectaba a partir de los gráficos presión-tiempo que eran registrados durante los procesos de molienda.

II.2.2.- Caracterización Estructural, Microestructural y Química

II.2.2.1- Difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de las muestras en forma de polvo y de los cermets sinterizados se realizaron en los aparatos siguientes:

- ❖ Difractómetro **Siemens D501** usando radiación CuK_α ($\lambda=1.540530$ nm) (40kV, 40mA) y monocromador de grafito. Se barrió el rango de 30° a 80° (2Θ) a una velocidad de $0.09^\circ/\text{min}$
- ❖ Difractómetro **Philips X'Pert Pro** equipado con un goniómetro Θ/Θ usando radiación CuK_α ($\lambda=1.540530$ nm) (40kV, 40mA) y un filtro K_β secundario con un adquisición de datos X'Celerator. Se barrió el rango de 30° a 130° a una velocidad de $0.42^\circ/\text{min}$.

Las muestras en forma de polvo se montaron en un soporte de vidrio y se dispersaron con etanol absoluto para su adhesión. Los cermets sinterizados se embutieron en cilindros de resina transparente (TPT002, Remet) y se pulieron a espejo. Posteriormente, se colocaron en un soporte de metacrilato adaptado, y se ajustó la altura de la muestra mediante tornillos. La anchura instrumental y la posición de los picos de difracción se corrigieron usando LaB_6 (NIST) y Si (NIST).

A partir de los diagramas de difracción de rayos X y usando el software FullProf⁴, se calculó el parámetro de red correspondiente a cada muestra asumiendo un perfil pseudo-Voight-Thomson-Cox-Hasting para los picos de DRX. Los datos de posición y de anchura integral se emplearon para el cálculo del dominio coherente de difracción y las tensiones microestructurales a partir de la siguiente relación⁵:

$$B^2 / \tan^2\Theta_0 = K \lambda / \mathbf{D} * [B / \tan\Theta_0 \text{sen}\Theta_0] + 16e^2$$

donde Θ_0 es la posición del máximo del pico, K es un factor morfológico ($K = 0.9$), \mathbf{D} es el tamaño del dominio coherente de difracción, e es el valor máximo de las microtensiones y B es la anchura integral. Al representar esta ecuación para los distintos planos de una

misma familia, se obtiene el microdominio ($K\lambda/D$) de la pendiente de la recta obtenida y las microtensiones ($16e^2$) de la ordenada en el origen.

II.2.2.2- Técnicas Microscópicas

La caracterización microestructural se llevó a cabo empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones (ED). Para ello se usaron los siguientes equipos:

- ❖ Microscopios electrónicos de barrido **Philips XL-30** (30kV) y **Jeol JSM 5400** (30kV) equipados con sistemas de análisis de energía dispersiva (EDX)
- ❖ Microscopio electrónico de transmisión **Philips CM200** (200kV) con una lente objetivo supertwin y filamento de LaB₆ (resolución de ~0.25 nm) y equipado con EDX y PEELS-GATAN.
- ❖ Microscopio electrónico de transmisión **Jeol 3010** (300kV) con filamento de LaB₆ (resolución de ~0.17 nm) y equipado con cámara CCD (Charge-Coupled Device).

Las muestras en forma de polvo para la microscopía de barrido se colocaron sobre un portamuestras de cobre y fueron metalizadas con oro. Los cermets sinterizados no precisaron metalización.

Las muestras en forma de polvo para la microscopía de transmisión se prepararon por dispersión en etanol mediante ultrasonidos, depositándose varias gotas de esta dispersión en una rejilla de cobre con carbón soportado. La constante de cámara se corrigió con Si de alta pureza.

II.2.2.3- Superficie Específica

Las medidas de superficie específica se llevaron a cabo usando un analizador rápido de superficie **FlowSorb III 2310** (Micromeritics Instruments) usando N₂ como adsorbato a

la temperatura del nitrógeno líquido (77K). EL tiempo total de medida estuvo comprendido entre 10 y 20 minutos. El empleo de materiales estándar mostró que la exactitud del método era del 99% y su reproducibilidad del 99.5%.

II.2.2.4- Análisis Elemental

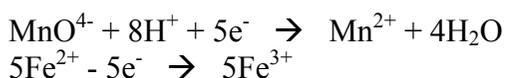
Los análisis elementales de carbono y nitrógeno se llevaron a cabo en los analizadores elementales modelos **TC-436DR Nitrogen/Oxygen Analyzer** (LECO Corporation) y **CS-200 Carbon/Sulfur Analyzer** (LECO Corporation). A partir de los datos de porcentaje en peso totales de C y N, se calculó la composición de los carbonitruros de metales de transición ($M_T C_x N_{1-x}$) asumiendo una relación atómica $M_T/(C+N) = 1$ a partir de la ecuación:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{\%N}{\%C} \frac{P_C}{P_N}}$$

donde %N y %C son los tantos por ciento en peso de nitrógeno y de carbono obtenido del análisis elemental, y P_C y P_N son los pesos atómicos. Al realizarse la medida de ambas especies en equipos independientes, se chequeó la precisión del método a partir de distintas mezclas estequiométricas de TiC y TiN comerciales. La máxima desviación observada con respecto a la composición de las mezclas patrón fue siempre inferior a un 10 %. Se comprobó que se cometían menos errores en la determinación de las composiciones si se empleaba el valor de la relación atómica C/N, x , en vez de los valores absolutos de C ó N.

II.2.2.5.- Permanganimetría

La determinación de la contaminación en Fe de las muestras debido al medio de molienda (acero templado) se realizó por valoración con una disolución estandarizada de permanganato potásico. Las especies implicadas en la reacción redox son:



Para realizar esta determinación, las muestras se lavaron con ácido clorhídrico (35%) durante 5 minutos, tiempo suficiente para disolver todo el hierro presente. El líquido de lavado se valoró empleando como indicador el propio permanganato potásico. Para eliminar el color amarillo, producido por el Fe^{3+} en disolución, que dificultaba la observación del punto final, se empleó H_3PO_4 (PO_4^{3-} forma un complejo incoloro con el Fe^{3+}).

II.2.3.- Sinterización

Los cermets obtenidos por mecanoquímica en forma de polvo se introducían en moldes cilíndricos de látex de 12x45 mm para su compactación. Para ello se utilizó 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 extraían de los moldes y se sometían para su sinterización a un tratamiento isotérmico de 1400°C durante 1 hora en una atmósfera inerte de He. Las sinterizaciones se llevaron a cabo en los hornos siguientes:

- ❖ Horno **ICM 1360** modelo **RHT-180-50-1H** (AGNI GmbH), $T^a \text{ max} = 1800^\circ\text{C}$ conectado a un sistema de flujo de gases ($P_{\text{máx}}=2 \text{ bar}$).
- ❖ Horno **Thermolyne Type 59300** modelo **F-59340-CM** (Thermolyne), $T^a \text{ máx} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ conectado a un sistema de flujo de gases ($P_{\text{máx}}=2 \text{ bar}$).

La densidad de los cermets sinterizados se determinó mediante el método de Arquímedes usando agua como medio líquido.

II.2.4.- Procesado Metalográfico

El procesado metalográfico consiste en obtener una superficie perfectamente especular en una porción de la muestra sinterizada sin introducir ningún tipo de defectos para poder realizar la observación microscópica.

Los materiales con forma cilíndrica obtenidos tras la sinterización se seccionaron empleando una Cortadora Remet **Micromet Automática** (0-3000 rpm) con una muela diamantada sinterizada con ligante resinoide (MD125, Remet). Las muestras cortadas se embutieron en caliente empleando una Encapsuladora Remet **Evolution IPA 30 E** ($\varnothing = 30\text{mm}$, $T \leq 200^\circ\text{C}$) usando una resina termoplástica transparente sensible al alcohol (TPT002, Remet). El tratamiento consistía en la aplicación de 4 atmósferas de presión a una temperatura de 165°C durante 10 minutos.

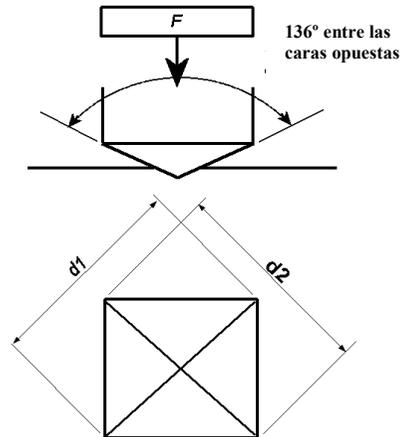
Las muestras se pulieron a espejo usando una Pulidora Automática **Remet LS2** (300 rpm, $P \leq 4$ bar). El proceso consistía en un lijado en tres pasos sucesivos, usando discos diamantados de Grano 200 (I200200, Remet), Grano 400 (I400200, Remet) y Grano 600 (I600200, Remet) aplicando 1.5 bares de presión durante 2 horas; y un posterior pulido a 2 bares de presión realizado en tres pasos de 20 minutos usando paños diamantados con su correspondiente suspensión diamantada: Paño R (R200, Triefus) con spray de $10\ \mu\text{m}$ (96417870, Triefus), Paño RR (RR200, Triefus) con spray de $8\ \mu\text{m}$ (86417670, Triefus) y Paño M (M200, Triefus) con spray de $2\ \mu\text{m}$ (86417470, Triefus).

II.2.5.- Propiedades

II.2.5.1.- Microdureza

La microdureza se determinó con un Microdurómetro **Microhardness FM-700** (Future-Tech) usando un microindentador tipo Vickers, que consiste en una punta de diamante con forma de pirámide regular invertida con un ángulo de 136° , sobre el cual se aplica una carga **F** (kgf). A partir de la huella generada se calcula la dureza Vickers del material empleando la siguiente ecuación:

$$H_v = 2F \text{ sen}(136^\circ/2) / d^2$$



donde **d** es la media aritmética de las distancias **d1** y **d2** de la huella.

Se aplicaron a las muestras estudiadas cargas de 1 kgf durante 15 segundos de tal forma que se generaban grietas partiendo desde las esquinas de la huella de indentación, lo que permitió calcular el valor del índice de fractura (K_{ic}) a partir de la fórmula de Warren-Matzke⁶:

$$K_{ic} = \beta (H_v * L / \bar{l})^{1/2}$$

donde H_v es la dureza Vickers [kg/mm_2], **L** es la carga en kg, \bar{l} es la longitud media de las grietas partiendo desde las esquinas de la indentación [mm] y β es un factor teórico calculado por Shetty⁷ de valor **0.4445**.

II.2.2.2.- Oxidación

Las pruebas de resistencia a la oxidación de los cermets se llevaron a cabo en una **Microbalanza C.I. Electronic Ltd.** conectada a un horno vertical modelo **SC448A**, (Severn Furnaces Limited, T^a máx = 1500°C) y provisto de un sistema de elevación. El hilo (Pt/Rh(10%), $\varnothing = 0.45mm$) que soportaba el pocillo de alúmina sinterizada estaba centrado en un tubo interno, también de alúmina, de 8 mm de diámetro. De esta forma se minimizaban los efectos de flotabilidad y se reducía el ruido en las medidas termogravimétricas. El tratamiento térmico en aire estático consistía en una rampa lineal de

temperatura de 10°C/min hasta 1000°C, seguida de una isoterma a esta misma temperatura durante 18 horas. Las pruebas se realizaron sobre piezas sinterizadas de 5x3x2 mm de tamaño.

II.3.-Bibliografía

1. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Prog. Mat. Sci.*, **46**, 1 (2001).
2. http://www.fritsch.de/data/prospekte/e_pulverisette7.pdf
3. http://www.fritsch.de/data/manuals/BA_041030_0139_e.pdf
4. J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF, versión Febrero 2006, ILL.
5. H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials", 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
6. "Indentation testing of a broad range of cemented carbide," In: R.K. Viswanadham, D.J. Rowcliffe and J. Gurland, editors, Proc. 1st Int. Conference on Science of Hard Materials, Jackson, USA. New York: Plenum Press; p. 563 (1981).
7. D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, "Indentation fracture of WC-Co cermets", *J. Mat. Sci.*, **20**, 1873 (1957).

Carbonitruros de Metales de Transición

Capítulo III

Los hombres y pueblos en decadencia viven acordándose de dónde vienen; los hombres geniales y pueblos fuertes sólo necesitan saber a dónde van. J.I.

III.1.- Introducción

Los estudios realizados sobre las reacciones de auto-propagación inducidas térmicamente (SHS) han mostrado que la condición para que un producto pueda obtenerse de este modo a partir de la mezcla de sus elementos es que su temperatura adiabática (T_{ad}) sea superior a 1800 K. Los valores correspondientes a los carburos y nitruros de los metales de transición estudiados en esta Memoria, y recogidas en la [tabla III.1](#), superan esta temperatura umbral. Un gran número de carburos y nitruros se han sintetizado por SHS¹ y los carburos de titanio, vanadio, zirconio y hafnio también se han obtenido mediante reacciones de auto-propagación pero inducidas mecánicamente (MSR)²⁻⁷. Sin embargo, entre los nitruros, sólo el de titanio se ha sintetizado empleando reacciones MSR^{8,9}, probablemente debido a la dificultad de controlar una atmósfera reactiva en este tipo de procesos.

Tabla III.1. Valores de las temperaturas adiabáticas de los carburos y nitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB.

Compuesto	T_{ad} (K)	Compuesto	T_{ad} (K)
TiC	3210	TiN	4900
ZrC	3900	ZrN	4900
HfC	3900	HfN	5100
VC	3180	VN	3500
NbC	2810	NbN	3500
TaC	2700	TaN	3360

Es lógico suponer que los carbonitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB pueden obtenerse por estos métodos de auto-propagación, ya que para dichas soluciones sólidas las temperaturas adiabáticas deben encontrarse entre los valores extremos de sus correspondientes carburos y nitruros y, por lo tanto, deben ser muy superiores al valor umbral de 1800 K. Sólo Yeh y col.¹⁰⁻¹² han mostrado recientemente que los carbonitruros de titanio, niobio y tántalo pueden obtenerse por SHS. Sin embargo, estos estudios revelaban ciertas dificultades para controlar la composición final de la solución sólida cuando se querían obtener carbonitruros con bajo contenido en nitrógeno.

III.2.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Titanio

Se realizaron pruebas preliminares con el fin de comprobar si era posible inducir reacciones de auto-propagación por molienda de mezclas de titanio y carbón en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados de DRX presentados en la [figura III.1](#) reflejaron que era posible obtener los carbonitruros de titanio por este tipo de proceso MSR.

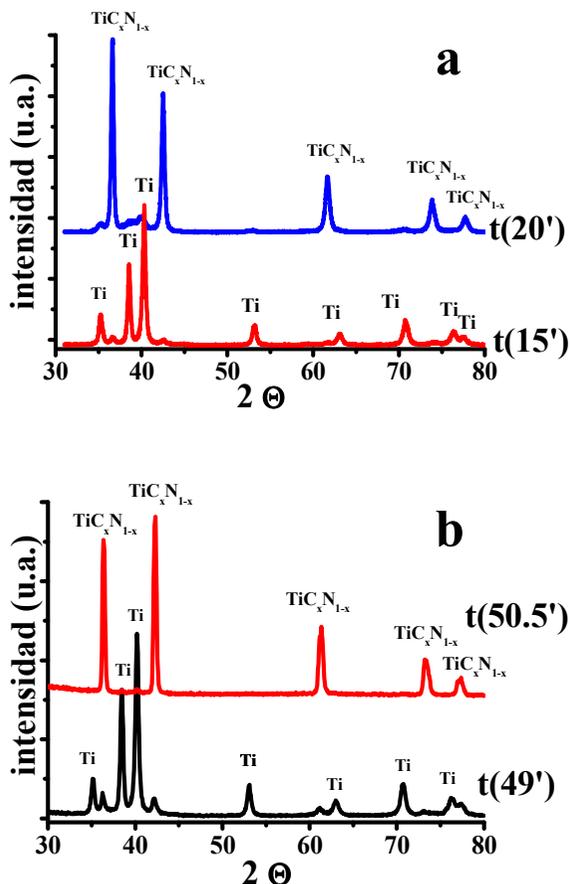


Figura III.1. Diagramas de DRX correspondientes a dos mezclas de a) titanio y carbón activo y b) titanio y grafito molidas en nitrógeno a 800 y 600 rpm, respectivamente, mostrando el efecto de auto-propagación.

En la [figura III.1a](#) se muestran los diagramas de DRX de los productos obtenidos por molienda de mezclas de titanio y carbón activo con una relación atómica 1:0.35 en una atmósfera de 6 bares de nitrógeno a 800 rpm durante 15 y 20 minutos. Tras 15 minutos de

molienda, se apreció la aparición de nuevos picos de DRX asociados con la formación de una pequeña cantidad de una nueva fase que, por la posición de los picos de difracción, podía considerarse como un carbonitruro de titanio. Sólo 5 minutos después, se observó que los picos de Ti fueron reemplazados prácticamente en su totalidad por los de una fase TiC_xN_{1-x} , indicando que un proceso de auto-propagación inducido por la molienda se produjo durante este corto periodo de tiempo.

Este mismo hecho se aprecia en la [figura III.1b](#) que corresponde a la molienda a 600 rpm de una mezcla de titanio y grafito con una relación atómica 1:0.5 en nitrógeno (5 bares). En esta figura se observa de nuevo la formación instantánea del carbonitruro de titanio debido a una reacción de auto-propagación, pero en este caso tras 50 minutos de molienda aproximadamente. Las diferencias observadas en los tiempos de ignición eran una consecuencia directa de las distintas condiciones de molienda empleadas, en particular, de las distintas velocidades de rotación del molino.

Tanto en un caso como en otro, la posición de los picos de DRX de la nueva fase formada antes de la combustión y la de los productos finales coinciden, indicando la formación de un carbonitruro de titanio previa a la reacción MSR con una composición similar a la del producto final. La presencia de nitrógeno en los productos finales fue corroborada en todos los casos por las medidas de análisis elemental. Por otra parte, tanto la anchura de los picos de difracción como su perfil, totalmente simétrico, sugieren que el producto formado es homogéneo en composición y que puede ser considerado como monofásico.

Una vez demostrado que es posible sintetizar el carbonitruro de titanio por MSR, se planteó obtener todo el rango de composiciones correspondiente a la solución sólida dentro de la serie isomórfica TiC-TiN. En la [tabla III.2](#) se presentan las condiciones experimentales usadas en las distintas moliendas realizadas con este fin y que dieron lugar a la formación de una fase carbonitruro. Para cada experiencia se añadieron en los jarros de molienda distintas relaciones atómicas de Ti y carbón activo o grafito, con un peso total de 6 gramos, con la idea de variar la estequiometría final del producto. En aquellos casos en los que se partió de carbón activo como fuente de carbono, fue necesario aplicar una mayor velocidad de giro al molino para observar el proceso MSR. El momento de la ignición se

detectó a partir de los gráficos presión-tiempo que se registraron tal como se indicó en el Capítulo II. Los valores de tiempo del ignición, t_{ig} , también se incluyen en la [tabla III.2](#).

Tabla III.2. Cuadro resumen de las condiciones experimentales de molienda, del tiempo de ignición y de la contaminación en Fe de las mezclas Ti/C molidas en N₂.

Muestra	Tipo Carbón	Relación Atómica Ti/C	v (rpm)	Nº Bolas (PBR)	Presión N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Fe (%peso)
Ti 1	Activo	1:0.25	800	7(1/16)	6	60	22	7.7
Ti 2	Activo	1:0.25	800	7(1/16)	6	120	22	6.3
Ti 3	Activo	1:0.35	800	7(1/16)	6	60	22	6.8
Ti 4	Activo	1:0.5	800	7(1/16)	6	60	30	7.8
Ti 5	Activo	1:0.5	800	7(1/16)	6	120	30	7.9
Ti 6	Activo	1:0.6	800	7(1/16)	6	60	33	6.4
Ti 7	Activo	1:0.75	800	7(1/16)	6	60	44	7.3
Ti 8	Activo	1:0.75	800	7(1/16)	6	120	44	7.2
Ti 9	Grafito	1:0.25	600	7(1/16)	6	60	52	1.4
Ti 10	Grafito	1:0.5	600	7(1/16)	6	60	50	1.7
Ti 11	Grafito	1:0.75	600	7(1/16)	6	60	51	0.9
Ti 12	Grafito	1:1	600	7(1/16)	6	70	65	1.3

En la [figura III.2](#) se presentan los diagramas de DRX de las muestras recogidas en la [tabla III.2](#). Cuando se comparan dichos diagramas, en especial la posición del pico (220) a un ángulo 2θ aproximado de 62° , se observa un desplazamiento de los picos que se puede atribuir a una relación variable de C/N en los carbonitruros obtenidos. La presencia de una pequeña cantidad de Ti sin reaccionar también puede observarse en estos diagramas. Sólo se observa contaminación de hierro procedente de los elementos de molienda (jarro y bolas) en los diagramas de DRX de las muestras obtenidas a partir de carbón activo.

Es destacable para aquellas muestras molidas durante 120 minutos que los picos de difracción se ensanchan frente a sus homólogas molidas 60 minutos, pero manteniendo prácticamente invariable su posición, lo que sugiere que no se produce ningún cambio significativo en la composición aunque se prolongue la molienda. Por otro lado, es interesante indicar que para las muestras molidas durante 120 minutos no se observa la presencia de Ti en los diagramas de difracción de rayos X, lo que indica que aunque la

conversión no es completa tras la combustión, ésta continúa su progreso por difusión durante el tiempo de molienda posterior.

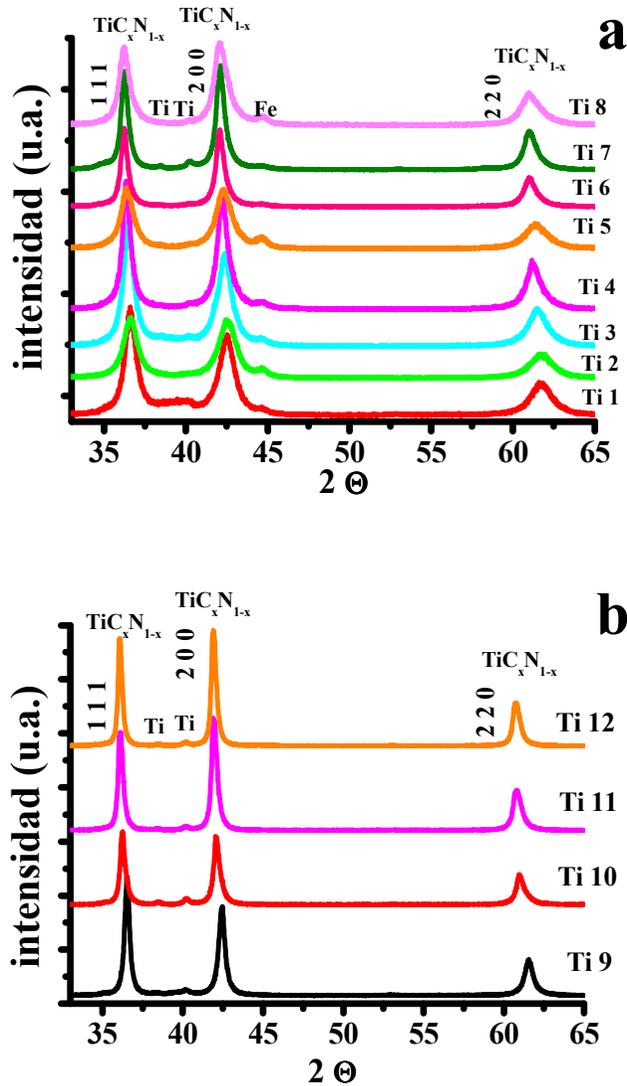


Figura III.2. Diagramas de DRX de las muestras de la tabla III.2: a) mezclas Ti/carbón activo y b) mezclas Ti/grafito.

La contaminación de hierro se eliminó completamente cuando las muestras se lavaron con una disolución de HCl (35%) durante 5 minutos. El contenido en Fe de cada una de ellas se cuantificó mediante valoración con permanganato potásico del líquido de

lavado. Dicho contenido se muestra en la [tabla III.2](#). Como puede observarse, las muestras molidas con grafito presentan menos contaminación en hierro (~ 1-2 % en peso) que aquellas molidas con carbón activo (~ 6-8 % en peso). Esta diferencia se debe, en parte, a la menor velocidad de giro empleada en la molienda y, fundamentalmente, a la gran capacidad que tiene el grafito para revestir el medio de molienda previniendo la contaminación. Así, cuando se muele una mezcla de Ti y grafito durante una hora a 800 rpm, la contaminación en hierro observada es sólo del 3%, un valor bastante inferior a los mostrados en la [tabla III.2](#) para el carbón activo. El carbón activo empleado posee hasta un 30% de agua (ver Sección II.1), por lo que la molienda, en cierta medida, se realiza en condiciones húmedas. Esto disminuye la capacidad de recubrimiento del carbón y, por tanto, la protección frente a la contaminación. Por otro lado, las diferencias encontradas entre las muestras molidas durante distinto tiempo no son muy significativas y confirman los resultados obtenidos previamente⁸, donde ya se mostraba que la contaminación en hierro se debe más a la velocidad de la molienda, es decir, a la energía de los choques que a la duración de la misma.

A partir de estos primeros resultados, se puede concluir que el uso de grafito en vez de carbón activo permite reducir la velocidad de giro y, por tanto, disminuir las condiciones energéticas de la molienda mejorando económicamente el proceso y aumentando la durabilidad del equipo experimental. Por otro lado, también se reduce la contaminación en hierro hasta valores mínimos aceptables para el posible uso tecnológico del material ([tabla III.2](#)) con lo que se evita la etapa del lavado con ácido clorhídrico.

Los datos de los tiempos de ignición indicados en la [tabla III.2](#) para las mezclas de titanio con carbón activo muestran que los valores dependen de la cantidad de carbón en la mezcla inicial, variando desde 20 hasta 45 minutos aproximadamente para las mezclas más ricas. Como se indicó en el Capítulo I, durante el periodo previo a la ignición se produce la disminución del tamaño de las partículas y la acumulación de defectos en la red cristalina del titanio, lo cual favorece la reacción de combustión. En este sentido, el carbón activo actúa en cierto modo como diluyente dificultando la activación del titanio e incrementándose el tiempo de ignición. Para las mezclas con grafito, el t_{ig} fue aproximadamente de 50 minutos independientemente de la relación atómica Ti/C

([tabla III.2](#)). Este tiempo mayor se explica por el uso de una velocidad de giro menor y su valor prácticamente constante es un reflejo de la mayor capacidad del grafito para recubrir las partículas de titanio, incluso en las mezclas iniciales con un bajo contenido en grafito.

Tal como se indica en la bibliografía¹³, un requerimiento esencial para que las reacciones de auto-propagación se produzcan es un contacto íntimo entre las partículas de reactivos. Este tipo de reacción se produce más fácilmente en sistemas frágil-dúctil que en sistemas frágil-frágil. En un sistema frágil-dúctil, las partículas frágiles se dispersan en la matriz dúctil produciéndose un contacto óptimo que favorece la reacción. En un sistema frágil-frágil, las superficies de contacto entre los reactantes es menor siendo más difícil el inicio de la combustión. Un comportamiento similar puede suponerse en el caso de utilizar carbón activo (sistema frágil-frágil) o grafito (sistema frágil-dúctil), lo que explicaría las diferencias de comportamiento observadas. El mejor contacto entre las partículas de titanio y grafito debe favorecer la reacción entre ambos y, por tanto, se requerirá una menor velocidad de giro para que ésta ocurra.

En la [tabla III.3](#) se presenta un resumen de los resultados correspondientes a distintas moliendas de 60 minutos de duración realizadas en mezclas Ti/C_{act} y Ti/grafito. Cabe destacar que cuando se muele titanio y carbón activo en una atmósfera de helio a 800 rpm, en vez de obtener TiC el producto de la molienda es Ti y carbón extremadamente reactivos que se oxidan espontáneamente en contacto con el aire. Por otra parte, cuando el titanio y el grafito en relación atómica 1:1 se muelen en helio, es necesario emplear una velocidad de 800 rpm para obtener TiC. Estos resultados parecen indicar que la formación de la fase carbonitruro mediante una reacción MSR requiere un menor grado de activación del titanio y, por tanto, una molienda menos energética.

Como se ha indicado en el Capítulo I, la obtención de TiN por molienda también se produce a través de un proceso MSR⁸. Cabe subrayar que nunca se ha observado la presencia de TiN (tampoco como fase minoritaria) cuando se muelen mezclas de Ti y carbón en nitrógeno. Es lógico suponer que como el carbón está en íntimo contacto con el titanio, se produce siempre durante el proceso de combustión su incorporación a la nueva fase obteniéndose TiC_xN_{1-x}. Por otra parte, se ha comprobado que la obtención de TiN por molienda de Ti en una atmósfera de nitrógeno con un equipamiento similar al empleado en

la presente Memoria, pero en condiciones más energéticas (920 rpm), ocurre a través de una reacción de auto-propagación con un tiempo de ignición que supera los 90 minutos⁸. Es evidente, por tanto, que la obtención de TiC y TiC_xN_{1-x} por una reacción MSR requiere una menor activación de las partículas de titanio que la formación de TiN.

Tabla III.3. Principales fases obtenidas tras 60 minutos de molienda de mezclas de titanio con carbón activo o grafito.

Mezcla	Atmósfera (6 bar)	v (rpm)	Fase Principal
Ti/grafito	He	800	TiC
Ti/ grafito	He	600	Ti
Ti/ grafito	N ₂	600	TiC _x N _{1-x}
Ti/Cact	He	800	Ti
Ti/Cact	N ₂	600	Ti
Ti/Cact	N ₂	800	TiC _x N _{1-x}

III.2.1.- Determinación de la Estequiometría de la Solución Sólida TiC_xN_{1-x}.

Como se indicó en el Capítulo I, los carburos y nitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB de estequiometría M_TC y M_TN poseen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) tipo NaCl. Pueden formar soluciones sólidas M_TC_xN_{1-x} en todo el rango de composiciones 0 < x < 1, donde los átomos de C y de N ocupan los sitios octaédricos¹⁴. El parámetro de red de las soluciones sólidas, como ya se ha demostrado en diversos trabajos¹⁵⁻¹⁷, es una función lineal de la composición y obedece la ley de Vegard^{18,19}. De esta forma, el valor de x puede ser estimado usando dicha ley obtenida a partir de las fichas cristalográficas JCPDS correspondientes. En la [tabla III.4](#) se presentan las fichas JCPDS de las series isomórficas estudiadas junto con el grupo espacial y el parámetro de red.

En la [tabla III.5](#) se presentan los valores del parámetro de red obtenidos mediante el programa informático FullProf a partir de los diagramas completos de DRX de las muestras de carbonitruro de titanio de la [tabla III.2](#) y la composición calculada aplicando la ley de Vegard. El tamaño del dominio coherente de difracción y las microtensiones calculados

según la ecuación descrita en el Capítulo II y el valor de la superficie específica de los productos también se presentan en esta tabla. En la misma se incluyen, además, los resultados de composición obtenidos a partir del análisis elemental del carbono y del nitrógeno de acuerdo con el procedimiento descrito en el Capítulo II.

Tabla III.4. Fichas JCPDS de las series isomórficas estudiadas.

Compuesto	Código JCPDS	Grupo Espacial	a (Å)
TiC	32-1383	Fm3m (225)	4.3274
TiC _{0.7} N _{0.3}	42-1489	Fm3m (225)	4.2971
TiC _{0.3} N _{0.7}	42-1488	Fm3m (225)	4.2644
TiN	38-1420	Fm3m (225)	4.2417
NbC	38-1364	Fm3m (225)	4.4698
NbN	38-1155	Fm3m (225)	4.3927
TaC	35-0801	Fm3m (225)	4.4547
TaN	49-1283	Fm3m (225)	4.3399
HfC	39-1491	Fm3m (225)	4.6377
HfN	33-0592	Fm3m (225)	4.5253

Al comparar en la [tabla III.5](#) las composiciones de los carbonitruros obtenidos con carbón activo y grafito para una misma relación atómica inicial ([muestras Ti1-Ti9, Ti4-Ti10 y Ti7-Ti11](#)), se observa siempre una fase más rica en carbono cuando se emplea grafito. En los diagramas de DRX de estas muestras (a partir de grafito) siempre aparece Ti sin reaccionar y la fase carbonitruro sintetizada presenta un mayor contenido en carbono que el que le correspondería atendiendo a la composición de la mezcla inicial. Esto parece indicar que aunque queda Ti sin reaccionar, todo el grafito ha reaccionado incorporándose a la fase TiC_xN_{1-x} y ha generado un producto rico en carbono. Este comportamiento puede deberse al recubrimiento del titanio por parte del grafito que favorece su incorporación a la fase carbonitruro.

En cambio, cuando se emplea carbón activo, las composiciones son incluso menos ricas en carbono que lo esperado de la estequiometría de la mezcla de partida. Este efecto es una consecuencia del alto contenido en agua del carbón activo, lo que provoca una disminución de la cantidad real de carbono en la mezcla. Por otro lado, la [tabla III.5](#) muestra como la composición del producto final varía sólo ligeramente al aumentar el tiempo de molienda tras la combustión ([muestras Ti1-Ti2, Ti4-Ti5 y Ti7-Ti8](#)), tal como se había indicado anteriormente. Al ser la conversión casi completa tras el proceso MSR, esta

pequeña variación en la composición final es el efecto de la incorporación de los reactivos que quedan sin reaccionar a la fase carbonitruro.

Tabla III.5. Parámetro de red (*a*), composición obtenida a partir de la ley de Vegard y por análisis elemental, tamaño del dominio coherente de difracción (*D*), microtensiones (*e*) y superficie específica (*S_{BET}*) de las muestras de la Tabla III.2.

Muestra	Relación Atómica Inicial Ti/C	<i>a</i> (Å)	Composición Ley de Vegard	Composición Análisis Elemental	<i>D</i> (nm)	<i>e</i> (x 10 ⁻³)	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)
Ti 1	1:0.25	4.2556	TiC _{0.18} N _{0.82}	TiC _{0.25} N _{0.75}	40	9.97	5.7
Ti 2	1:0.25	4.2536	TiC _{0.16} N _{0.84}	TiC _{0.24} N _{0.76}	9	4.67	8.1
Ti 3	1:0.35	4.2682	TiC _{0.33} N _{0.67}	TiC _{0.42} N _{0.58}	15	3.55	7.0
Ti 4	1:0.5	4.2877	TiC _{0.57} N _{0.43}	TiC _{0.53} N _{0.47}	51	7.05	6.4
Ti 5	1:0.5	4.2767	TiC _{0.43} N _{0.57}	TiC _{0.44} N _{0.56}	12	6.93	10.7
Ti 6	1:0.6	4.3006	TiC _{0.71} N _{0.29}	TiC _{0.66} N _{0.34}	29	4.29	7.4
Ti 7	1:0.75	4.2978	TiC _{0.67} N _{0.33}	TiC _{0.74} N _{0.26}	51	5.79	7.9
Ti 8	1:0.75	4.3037	TiC _{0.74} N _{0.26}	TiC _{0.61} N _{0.39}	12	4.58	9.6
Ti 9	1:0.25	4.2636	TiC _{0.28} N _{0.72}	TiC _{0.38} N _{0.62}	38	2.79	3.7
Ti 10	1:0.5	4.3003	TiC _{0.71} N _{0.29}	TiC _{0.62} N _{0.38}	29	2.67	6.4
Ti 11	1:0.75	4.3146	TiC _{0.87} N _{0.13}	TiC _{0.79} N _{0.21}	33	1.77	6.0
Ti 12	1:1	4.3163	TiC _{0.89} N _{0.11}	TiC _{0.78} N _{0.22}	33	1.14	5.1

En la [figura III.3](#) se representa una posible ley de Vegard experimental obtenida a partir de la relación entre la composición estimada por análisis elemental y el parámetro de red calculado a partir de los diagramas de DRX. En la misma figura también se incluye la ley de Vegard calculada a partir de las fichas JCPDS de la [tabla III.4](#). Existe una buena correlación entre las composiciones calculadas a partir de los diagramas de DRX y las obtenidas a partir del análisis elemental. La máxima desviación fue aproximadamente de un 10%, valor acorde con el error experimental observado en las medidas de análisis elemental de mezclas estequiométricas de TiC y TiN comerciales.

Sin embargo, la [figura III.3](#) muestra que esta desviación no es aleatoria sino que presenta una tendencia de un valor de *x* (relación C/N) superior para aquellas composiciones pobres en carbono y de un valor inferior para las composiciones ricas en carbono. Las diferencias observadas entre las leyes de Vegard experimental y teórica no

pueden explicarse exclusivamente atendiendo a la existencia de titanio o de carbón sin reaccionar en el producto final. El desacuerdo entre ambas determinaciones puede deberse, por una parte, al carácter no estequiométrico de este tipo de compuestos y, por otra parte, al posible desplazamiento de los picos de DRX producido por los defectos introducidos durante el proceso de molienda.

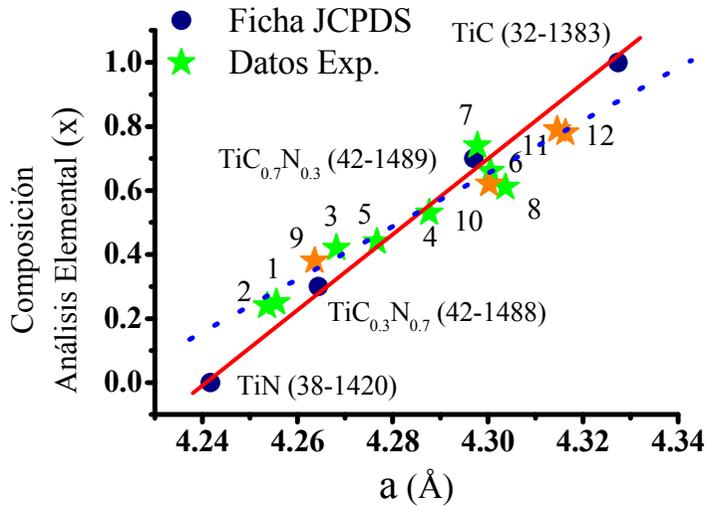


Figura III.3. Relación entre la composición obtenida mediante análisis elemental y el parámetro de red, a , calculado a partir de los diagramas de DRX. La línea continua representa la ley de Vegard calculada a partir de las fichas JCPDS. La línea discontinua corresponde al ajuste de los datos experimentales.

En cualquier caso, existe un buen acuerdo entre ambas determinaciones y puede considerarse aceptable, para la determinación de las composiciones de los carbonitruros de los metales de transición obtenidos por molienda, el empleo de la ley de Vegard utilizando las fichas JCPDS de la [tabla III.4](#). No hay que olvidar, además, que el cálculo de la estequiometría de los carbonitruros por análisis elemental puede inducir a errores en aquellos casos en los que algunos de los reactivos empleados no se consuma completamente durante el proceso de molienda. Por lo tanto, la composición de estas fases se determinará a partir de los datos de DRX para el resto de sistemas considerados en la presente Memoria.

La anchura de los picos de DRX de las muestras de la [figura III.2](#) sugiere que los carbonitruros de titanio se obtuvieron con tamaños de partículas pequeños. Los valores de los dominios coherentes de difracción y de las microtensiones de la [tabla III.5](#) indican que las fases carbonitruros poseen un carácter nanométrico a pesar de haberse obtenido por una reacción de combustión. Está claro que este carácter nanométrico se debe a la alta energía de la molienda empleada para producir el efecto MSR. Los resultados muestran que los tamaños más pequeños de dominio coherente de difracción se dan en aquellas muestras en donde el tiempo de molienda post-combustión fue superior. Para las demás muestras, los resultados son muy similares y no es posible establecer ninguna correlación entre el tamaño del dominio coherente de difracción y el carácter exotérmico de la reacción para las distintas mezclas. Tampoco hay que olvidar que las condiciones de molienda no son exactamente las mismas en todos los casos (diferentes tiempo de molienda e ignición o velocidad de giro). Un comportamiento general observado es que las muestras con el menor tamaño de cristalito poseen el nivel más alto de microtensiones. Este hecho ha sido observado en otros muchos materiales cerámicos y se entiende al asumir que las partículas del polvo están soldadas formando una estructura mosaico, siendo los correspondientes límites de grano la principal contribución a las microtensiones²⁰.

III.3.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Niobio

Los carbonitruros de niobio también poseen T_{ad} superiores al límite experimental de 1800 K ([tabla III.1](#)), por lo que su formación debe ser suficientemente exotérmica como para transcurrir mediante una síntesis auto-propagada. Sin embargo, aunque el valor de la T_{ad} es un requisito determinante para que este tipo de reacciones MSR ocurran, otros parámetros de molienda deben ser ajustados para que el proceso tenga lugar. La relación peso de muestra-peso de bolas (PBR) y la velocidad de giro son los dos parámetros más importantes que determinan la energía de la molienda.

En la [tabla III.6](#) se presentan las condiciones experimentales empleadas para la obtención de las soluciones sólidas dentro de la serie isomórfica NbC-NbN, así como los tiempos de ignición observados. Sólo se empleó grafito como fuente de carbono, al permitir

realizar la reacción de combustión a una menor velocidad de giro y así preservar el sistema experimental. Se realizó el estudio no sólo en función de la relación atómica Nb/C, sino también modificando la presión de nitrógeno con objeto de observar sus posibles efectos en la composición final del producto.

Table III.6. Cuadro resumen de las condiciones experimentales de molienda y del tiempo de ignición para las mezclas Nb/grafito molidas en N₂.

Muestra	Relación Atómica Nb/C	v (rpm)	Nº Bolas (PBR)	Presión N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)
Nb 1	1:1	600	7 (1/16)	11	60	56
Nb 2	1:0.75	600	7 (1/16)	11	60	56
Nb 3	1:0.65	600	7 (1/16)	11	60	57
Nb 4	1:0.5	600	7 (1/16)	11	60	56
Nb 5	1:0.35	600	7 (1/16)	11	60	54
Nb 6	1:0.25	800	7 (1/16)	11	180	No MSR
Nb 7	1:1	600	7 (1/16)	6	69	68
Nb 8	1:0.75	600	7 (1/16)	6	60	52
Nb 9	1:0.65	600	7 (1/16)	6	60	54
Nb 10	1:0.5	600	7 (1/16)	6	60	56
Nb 11	1:0.35	800	7 (1/16)	6	180	No MSR

Los valores de los tiempos de ignición rondan en todos los casos los 55 minutos, independientemente de la relación niobio/grafito inicial. Estos tiempos son ligeramente superiores a los observados para los carbonitruros de titanio obtenidos bajo condiciones de molienda similares. Es interesante apuntar que no se produjo la ignición de las mezclas con bajo contenido en grafito ([muestras Nb6 y Nb11](#)) y que un incremento de la presión de nitrógeno de 6 a 11 bares permitió extender las reacciones MSR hasta una relación atómica de 1:0.35 ([muestra Nb5](#)). El aumento de la presión de nitrógeno permitió la ignición de esta mezcla, lo que pone de manifiesto la importancia de la presencia de nitrógeno a la hora de generar este tipo de reacciones. Sin embargo, este aumento de presión no tuvo una influencia significativa sobre los tiempos de ignición, ya que éstos dependen principalmente del nivel de activación alcanzado por el metal que viene a su vez determinado por la energía de la molienda.

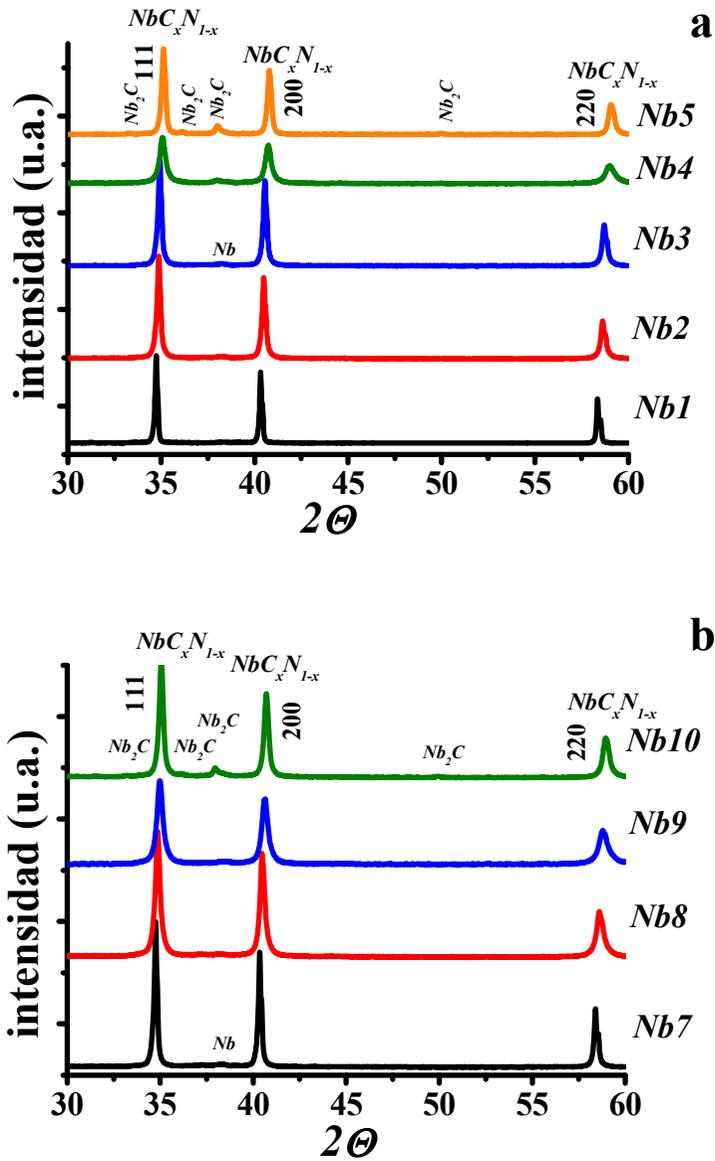


Figura III.4. Diagramas de DRX de las muestras descritas en la tabla III.6 que dieron lugar a un proceso de combustión: a) 11 atm de N₂; b) 6 atm de N₂

En la figura III.4 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras descritas en la tabla III.6 en las que se observó un proceso de combustión. En estos diagramas se aprecia perfectamente el desplazamiento de los picos de difracción debido a la distinta relación C/N, así como la ausencia de contaminación de Fe. En algunos casos, se observó la aparición de Nb₂C como fase secundaria minoritaria. La

cantidad de Nb_2C es mayor en aquellas mezclas que presentan composiciones iniciales pobres en carbono. También se aprecia la presencia de una pequeña cantidad de Nb sin reaccionar en aquellas muestras que inicialmente eran más ricas en carbono.

En la [tabla III.7](#) se presentan el parámetro de red, la composición calculada a partir de la ley de Vegard, el tamaño del dominio coherente de difracción, las microtensiones y la superficie específica correspondientes a las muestras de la [tabla III.6](#)

Tabla III.7. Parámetro de red (a), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (D), microtensiones (ϵ) y superficie específica (S_{BET}) de las muestras de la [tabla III.6](#).

Muestra	Relación Atómica Inicial Nb/C	$a(\text{Å})$	Composición Ley de Vegard	D (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)	S_{BET} (m^2/g)
Nb 1	1:1	4.4673	$\text{NbC}_{0.97}\text{N}_{0.03}$	94	0.19	1.36
Nb 2	1:0.75	4.4484	$\text{NbC}_{0.72}\text{N}_{0.28}$	52	0.95	1.80
Nb 3	1:0.65	4.4448	$\text{NbC}_{0.68}\text{N}_{0.32}$	45	0.66	1.57
Nb 4	1:0.5	4.4227	$\text{NbC}_{0.39}\text{N}_{0.61}$	44	3.99	1.35
Nb 5	1:0.35	4.4188	$\text{NbC}_{0.34}\text{N}_{0.66}$	52	1.36	0.75
Nb 7	1:1	4.4646	$\text{NbC}_{0.93}\text{N}_{0.07}$	63	0.17	1.9
Nb 8	1:0.75	4.4490	$\text{NbC}_{0.73}\text{N}_{0.27}$	30	1.39	3.25
Nb 9	1:0.65	4.4390	$\text{NbC}_{0.60}\text{N}_{0.40}$	24	2.56	2.77
Nb 10	1:0.5	4.4270	$\text{NbC}_{0.45}\text{N}_{0.55}$	46	2.05	1.45

Los valores de composición de las soluciones sólidas están en buena concordancia con las relaciones atómicas Nb/grafito de las mezclas iniciales. Las pequeñas variaciones pueden explicarse teniendo en cuenta la presencia de Nb_2C o de Nb en los productos finales. Por otra parte, los valores del dominio coherente de difracción, similares a los obtenidos con Ti, muestran de nuevo que la fase formada posee un carácter nanométrico. En este caso, se aprecia que las muestras con el mayor contenido en carbono poseen los valores mayores de dominio coherente de difracción. Teniendo en cuenta los registros de tiempo-presión, parece que estas muestras soportan las combustiones más energéticas y, por lo tanto, los productos obtenidos tienen los mayores tamaños de partícula.

Cabe destacar que las [muestras Nb6 y Nb11](#) ([tabla III.6](#)) no sufrieron un proceso de combustión a pesar de ser molidas en condiciones más energéticas (800 rpm) durante 180

minutos. En éstas se detectó una cierta cantidad de carbonitruro de niobio formado a partir de un proceso de difusión (figura III.5). Este producto actúa a su vez como inerte inhibiendo toda posible combustión aunque se prolongue la molienda con el fin de activar el niobio. Esto hace que la reacción progrese gradualmente con el tiempo. Está claro que en las condiciones de molienda empleadas, la velocidad de formación de la fase carbonitruro y, por tanto, de generación de calor no es suficiente como para producir la ignición y posterior propagación de la reacción en el interior del jarro.

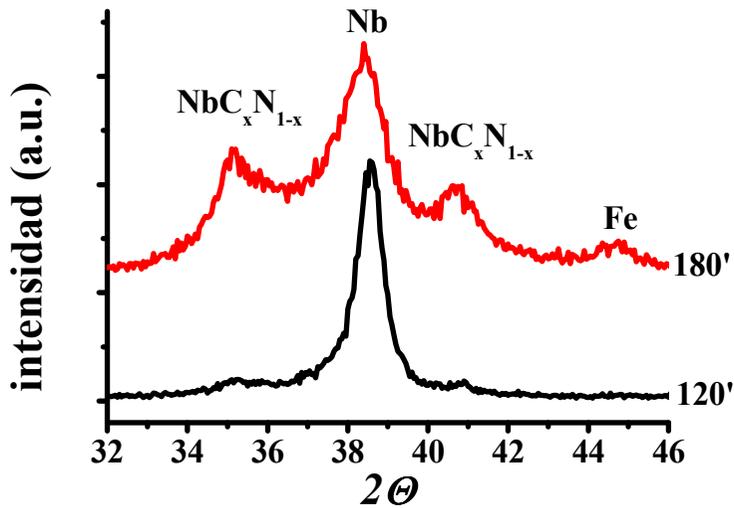


Figura III.5. Diagramas de DRX de la muestra Nb6 con una relación atómica Nb/C de 1:0.25 molida a 800 rpm en 11 atm de nitrógeno durante 120 y 180 minutos. Se observa la obtención de NbC_xN_{1-x} por un proceso de difusión.

Esta falta de combustión en las mezclas iniciales pobres en carbono, en comparación con las mezclas de titanio de composición equivalente, debe ser una consecuencia de la menor T_{ad} de los carbonitruros de niobio, a pesar de ser muy superior al límite de 1800 K establecido para las reacciones SHS (tabla III.1). Los procesos MSR están lejos de poder ser considerados como adiabáticos y, a diferencia de las reacciones SHS, el material se encuentra en íntimo contacto con el medio de molienda (jarro y bolas), lo que produce una importante disipación de la energía generada. Por tanto, la temperatura

adiabática necesaria para que se produzca la ignición en un proceso MSR debe ser superior al límite experimental establecido para las reacciones SHS.

Si se asume que la temperatura adiabática de los carbonitruros de niobio se encuentra entre las del carburo y el nitruro respectivo, el hecho de que los carbonitruros de niobio con bajo contenido en carbono (o alto en nitrógeno) y, por lo tanto, con una T_{ad} supuestamente superior, no se generen por MSR debe estar íntimamente relacionado con el diferente rol que juegan el carbono (reactivo sólido) y el nitrógeno (reactivo gaseoso) en este tipo de reacciones. Como ya se ha indicado, la formación de TiN mediante un proceso MSR presenta un tiempo de ignición mayor que la formación de TiC o TiC_xN_{1-x} a pesar de tener una mayor temperatura adiabática. Puede deducirse, por tanto, que bajo condiciones similares, las reacciones de auto-propagación inducidas mecánicamente que involucran fases sólidas son más fáciles de producir que aquellas en las que participan fases sólidas y gaseosas. Los resultados obtenidos para las soluciones sólidas NbC_xN_{1-x} y TiC_xN_{1-x} muestran que la presencia de carbono favorece los procesos de combustión, pero cabe destacar que la presencia de nitrógeno es también crucial para que se produzca la reacción de combustión (comparar las [muestras Nb5](#) y [Nb11](#) en [tabla III.6](#)). En este sentido, cuando una mezcla de Nb/grafito de relación atómica 1:0.75 se muele durante 5 horas en una atmósfera inerte (Helio) a 600 rpm no se produce la combustión, hecho que corrobora que la presencia simultánea de carbono y nitrógeno son esenciales para generar el proceso MSR.

Estos primeros resultados sugieren que la presencia de nitrógeno es determinante para adelantar la ignición, mientras que la presencia de carbono debe facilitar la propagación de la reacción. En este sentido, siempre se observan reacciones más energéticas al aumentar el contenido en carbono aunque teóricamente esto reduciría la T_{ad} . Asimismo, la temperatura adiabática límite para producir la combustión depende también de la proporción reactivo sólido/reactivo gaseoso en la mezcla inicial. Esta aparente contradicción está causada por la distinta naturaleza de los fenómenos de ignición y propagación. Mientras que los puntos de ignición se producen durante los choques de las bolas e involucran a las tres especies puestas en juego (metal-carbono-nitrógeno), la posterior propagación del frente de reacción en el interior del jarro está determinada por la

capacidad de dicha carga (mezcla sólida metal-carbono) para mantenerla. Por ello, para las mezclas pobres en carbono no se observa el fenómeno MSR, aunque teóricamente la temperatura adiabática del producto que se obtendría superaría con creces los límites umbrales que requiere la síntesis de los carbonitruros de los metales de transición. Un estudio más detallado de los procesos MSR se presenta en el Capítulo V.

III.4.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Tántalo

Los primeros intentos para sintetizar los carbonitruros de tántalo por un proceso MSR empleando idénticas condiciones que para los carbonitruros de titanio y niobio fueron infructuosos. Las pequeñas diferencias en las T_{ad} de los carburos y los nitruros de niobio y tántalo no permitían explicar este comportamiento. Un parámetro experimental también importante en la molienda, y que hasta el momento no se ha considerado, es el llenado del jarro. Teóricamente, la máxima eficiencia de los choques se produce cuando un 1/3 del volumen del jarro se ocupa por las bolas y la muestra. Se recomienda que en ningún caso este llenado supere la mitad de la capacidad del jarro con el fin de evitar impedimentos en el movimiento de las bolas y la muestra. Estos valores teóricos se ven asimismo afectados por las características geométricas del jarro y las bolas. En el presente caso, el tamaño de las bolas y la forma del fondo del jarro, con una curvatura inferior al diámetro de las bolas, hacía que se depositara cierta cantidad de mezcla que no estaba sometida a los impactos.

El empleo de seis gramos de mezcla Ta/grafito no llenaba suficientemente el jarro, ya que el tántalo posee un elevado peso atómico y densidad. Esto hacía que las colisiones entre bolas, jarro y polvo no fueran lo suficientemente eficientes como para obtener la activación necesaria para generar el efecto MSR. Cuando se usaron 12 gramos de mezcla, el llenado del jarro aumentó y aunque se redujo el PBR a un valor de 1/8, los carbonitruros de tántalo pudieron obtenerse por combustión. En la [tabla III.8](#) se presentan las condiciones experimentales utilizadas. Igual que para los carbonitruros de niobio no se pudo obtener el carbonitruro de tántalo correspondiente a una mezcla inicial Ta/grafito de 1:0.25. Para producir la combustión de la mezcla 1:0.35 ([muestra Ta5](#)) tuvo que emplearse una velocidad de giro de 800 rpm, lo que redujo considerablemente el tiempo de ignición. Para

el resto de mezclas molidas a 600 rpm se observó un t_{ig} superior al obtenido para el titanio y el niobio, de acuerdo con el uso en este caso de un PBR inferior.

Tabla III.8. Cuadro resumen de las condiciones experimentales de molienda y del tiempo de ignición para las mezclas Ta/grafito molidas en N_2 . Los valores entre paréntesis corresponden a repeticiones.

Muestra	Relación Atómica Ta/C	v (rpm)	N° Bolas (PBR)	N_2 (bar)	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)
Ta 1	1:1	600	7 (1/8)	11	87 (60)	83 (52)
Ta 2	1:0.75	600	7 (1/8)	11	67 (120)	64 (No)
Ta 3	1:0.65	600	7 (1/8)	11	120 (120)	91 (83)
Ta 4	1:0.5	600	7 (1/8)	11	71 (120)	70 (No)
Ta 5	1:0.35	800	7 (1/8)	11	38	26
Ta 6	1:0.25	800	7 (1/8)	11	120	No comb

A pesar de haberse observado el efecto MSR en las mezclas Ta/grafito, la síntesis de los carbonitruros carecía de reproducibilidad. Esto se traducía en tiempos de ignición aleatorios empleando las mismas condiciones de molienda y, en algunos casos, incluso el proceso de combustión no se producía en mezclas que previamente habían presentado el efecto MSR. En la [tabla III.8](#), los valores entre paréntesis corresponden a experiencias repetidas y que presentaban un comportamiento irregular.

La existencia de distintos tiempos de ignición para una misma mezcla no generaba variaciones en las composiciones de los carbonitruros obtenidos. En la [figura III.6](#) se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras descritas en la [tabla III.8](#). Como en los casos anteriores, se aprecia el desplazamiento típico de los picos de DRX debido a las distintas relaciones C/N. También se observa la aparición de Ta_2C como fase secundaria para las mezclas iniciales con un menor contenido en carbono. Al igual que se observaba para el Nb_2C , aumenta la cantidad formada a medida que disminuye la cantidad de carbono en la mezcla de partida. En las muestras más ricas en carbono (Ta1, Ta2 y Ta3) se aprecia la presencia de metal sin reaccionar.

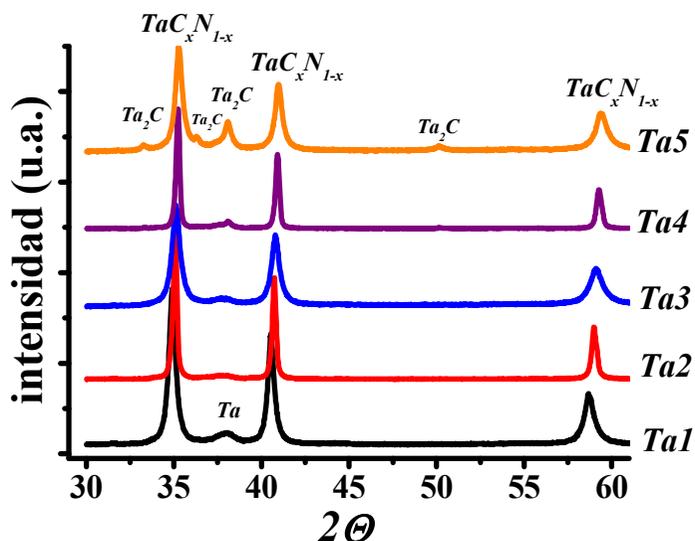


Figura III.6. Diagramas de DRX de las muestras descritas en la tabla III.8.

En la [tabla III.9](#) se presentan los parámetros de red de los carbonitruros de tántalo, las composiciones calculadas a partir de la ley de Vegard, los tamaños de los dominios coherentes de difracción, las microtensiones y las superficies específicas correspondientes a las muestras de la [tabla III.8](#). La estequiometría de los carbonitruros concuerda bien con las composiciones de las mezcla iniciales excepto para la [muestra Ta5](#), donde se obtiene una composición más rica en carbono, pero que está de acuerdo con la presencia de una cantidad no despreciable de Ta_2C tras la combustión.

Tabla III.9. Parámetro de red (a), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (D), microtensiones (e) y superficie específica (S_{BET}) de las muestras de la tabla III.8.

Muestra	Relación Atómica Inicial Ta/C	a (Å)	Composición Ley de Vegard	D (nm)	e ($\times 10^{-3}$)	S_{BET} (m^2/g)
Ta 1	1:1	4.4445	$TaC_{0.91}N_{0.09}$	18	1.07	1.36
Ta 2	1:0.75	4.4244	$TaC_{0.73}N_{0.23}$	43	1.97	1.80
Ta 3	1:0.65	4.4212	$TaC_{0.71}N_{0.34}$	17	1.07	1.57
Ta 4	1:0.5	4.4053	$TaC_{0.57}N_{0.43}$	54	4.35	2.3
Ta 5	1:0.35	4.3993	$TaC_{0.51}N_{0.49}$	17	1.52	0.90

Los resultados correspondientes a los carbonitruros de tántalo sugieren que bajo las condiciones de molienda empleadas, la temperatura adiabática de éstos (tabla III.1) debe estar próxima a la temperatura umbral necesaria para producir el efecto MSR. El calor requerido para producir la ignición de la mezcla implica que la extensión de la reacción producida por difusión alcance un valor crítico. Si no es el caso, el producto formado puede a su vez inhibir la reacción al actuar como inerte. Si la reacción de auto-propagación no se inicia antes de que se forme cierta cantidad de producto, ésta no ocurre y la reacción continúa gradualmente. En la formación de los carbonitruros de tántalo, las reacciones de difusión y de combustión competirían entre sí, lo que explicaría la baja reproducibilidad del proceso (tabla III.8). En la figura III.7 se muestran dos experimentos para una misma mezcla Ta/grafito (1:0.5). En un caso el carbonitruro de tántalo fue obtenido mediante MSR y en el otro la formación del mismo ocurrió gradualmente. También es interesante destacar que aunque los productos se obtienen por dos procesos distintos, en ambos casos se forma una fase carbonitruro, siendo la obtenida por difusión ligeramente más rica en carbono.

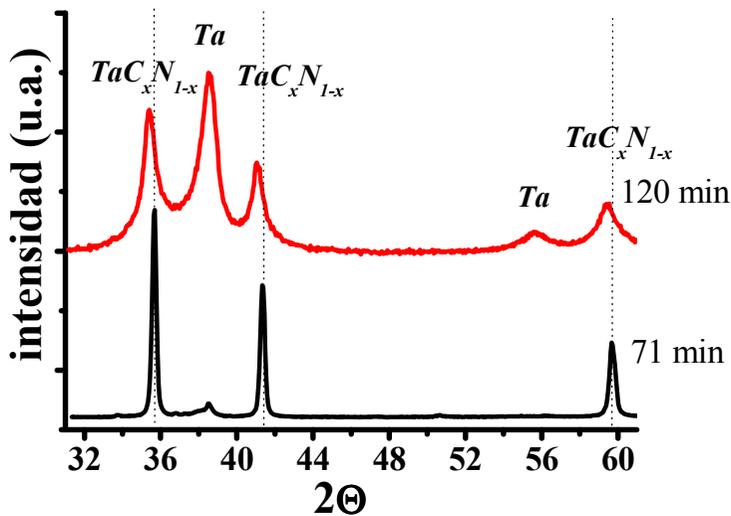


Figura III.7. Diagramas de DRX de la mezcla Ta4 mostrando la obtención del TaC_xN_{1-x} mediante MSR (71 minutos) y mediante difusión (120 minutos).

Se mencionó anteriormente que la obtención mediante SHS de estos tres carbonitruros de titanio, niobio y tántalo había sido realizada por Yeh y col¹⁰⁻¹². En los tres

casos, los autores indicaban la dificultad para poder sintetizarlos cuando se pretendían obtener composiciones pobres en nitrógeno debido a la escasa extensión de la combustión retardada (*afterburning*) tras el paso del frente de propagación. En los procesos SHS, es esta combustión retardada la que produce la incorporación del nitrógeno en la estructura del carbonitruro. Este fenómeno lo achacan los autores a una disminución de la cantidad de metal disponible para reaccionar con el nitrógeno a medida que aumenta la cantidad de carbono en las mezclas iniciales. En algunos casos, éstos añadían a la mezcla una cierta cantidad del nitruro del metal correspondiente para conseguir introducir más nitrógeno al carbonitruro final.

En el caso de las reacciones MSR no se observa este inconveniente, lo que sugiere que tanto el nitrógeno como el carbono entran a formar parte del carbonitruro al mismo tiempo en el momento de la combustión. Esto permite conseguir un rango de composiciones más amplio, especialmente para el caso de los carbonitruros de titanio, partiendo exclusivamente de los elementos. Por otra parte, para los carbonitruros de niobio y tántalo, para los que las soluciones sólidas más ricas en nitrógeno no pueden obtenerse por molienda, se pueden considerar los procesos SHS y MSR como complementarios, ya que los primeros permiten obtener las composiciones ricas en nitrógeno y los segundos aquellas ricas en carbono.

III.5.- Síntesis y Caracterización por DRX de Carbonitruros de Hafnio

Los carbonitruros de hafnio poseen la T_{ad} más alta de los considerados por lo que el empleo de una velocidad de giro de 600 rpm y de una relación PBR de 1/8 permitió generar el efecto MSR en las distintas mezclas. En este caso también se consideró oportuno el uso de 12 gramos de mezcla para conseguir un llenado óptimo del jarro. En la [tabla III.10](#) se describen las condiciones experimentales empleadas para la obtención de los carbonitruros de hafnio.

Los tiempos de ignición observados para las mezclas Hf/grafito son similares a los de las mezclas Ti/grafito y Nb/grafito, pero hay que tener en cuenta que se utilizó en este caso un valor de PBR inferior. Se observa una ligera disminución del t_{ig} cuando se reduce la

proporción de grafito, lo que puede explicarse si se considera que el grafito actúa en cierto modo como inerte. Esta variación del tiempo de ignición con la cantidad de grafito sólo se ha observado en los carbonitruros de hafnio que son los que poseen una mayor temperatura adiabática y, por tanto, necesitan una menor activación del metal.

Tabla III.10. Cuadro resumen de las condiciones experimentales de molienda y del tiempo de ignición para las mezclas Hf/grafito molidas en N₂.

Muestra	Relación Atómica Hf/C	v (rpm)	Nº Bolas (PBR)	N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)
Hf 1	1:1	600	7 (1/8)	11	80	72
Hf 2	1:0.75	600	7 (1/8)	11	66	66
Hf 3	1:0.65	600	7 (1/8)	11	60	53
Hf 4	1:0.5	600	7 (1/8)	11	60	52
Hf 5	1:0.35	600	7 (1/8)	11	60	52
Hf 6	1:0.25	600	7 (1/8)	11	60	49

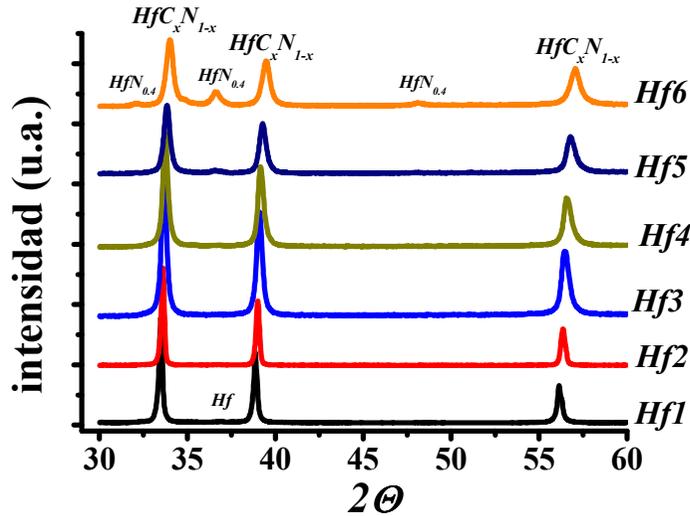


Figura III.8. Diagramas de DRX de las muestras descritas en la Tabla III.10.

En la [figura III.8](#) se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las muestras descritas en la [tabla III.10](#). Estos diagramas tampoco presentan la presencia de Fe como contaminación. De nuevo se observa la existencia de una fase secundaria en las mezclas pobres en carbono, que en este caso puede ser descrita como

HfN_{0.4} (con una estructura similar a Nb₂C y Ta₂C). En el caso de la muestra más rica en carbono (**muestra Hf1**), se aprecia la presencia de una pequeña cantidad de hafnio.

En la **tabla III.11** se presentan los parámetros de red de los carbonitruros de hafnio, las composiciones calculadas a partir de la ley de Vegard, los tamaños de los dominios coherentes de difracción, las microtensiones y las superficies específicas de las muestras de la **tabla III.10**. Se observa una buena concordancia entre la composición final de los carbonitruros y la relación atómica de los reactivos de partida, excepto para las mezclas más pobres en carbono.

Tabla III.11. Parámetro de red (*a*), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (*D*), microtensiones (*e*) y superficie específica (*S*_{BET}) de las muestras de la tabla III.10.

Muestra	Relación Atómica Inicial Hf/C	<i>a</i> (Å)	Composición Ley de Vegard	<i>D</i> (nm)	<i>e</i> (x 10 ⁻³)	<i>S</i> _{BET} (m ² /g)
Hf 1	1:1	4.6285	HfC _{0.92} N _{0.08}	53	0.94	1.52
Hf 2	1:0.75	4.6142	HfC _{0.79} N _{0.21}	88	1.37	0.74
Hf 3	1:0.65	4.6035	HfC _{0.69} N _{0.31}	34	2.66	3.94
Hf 4	1:0.5	4.5937	HfC _{0.61} N _{0.39}	35	2.54	1.87
Hf 5	1:0.35	4.5816	HfC _{0.50} N _{0.50}	23	2.27	1.40
Hf 6	1:0.25	4.5651	HfC _{0.35} N _{0.65}	20	3.28	1.35

III.6.- Caracterización Microestructural de los Carbonitruros de Titanio, Niobio, Tántalo y Hafnio

III.6.1.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

En este apartado se expone la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las distintas muestras de carbonitruros obtenidas por MSR en los apartados anteriores. En líneas generales, todas ellas presentan una microestructura similar caracterizada por una importante aglomeración que es inherente a todos los productos sintetizados por molienda de alta energía.

En la [figura III.9](#) se muestran las micrografías SEM representativas de las fases de carbonitruro de titanio obtenidas a partir de carbón activo, [muestras Ti1](#) (1:0.25), [Ti4](#) (1:0.05) y [Ti7](#) (1:0.75) y en la [figura III.10](#), las correspondientes a los carbonitruros de titanio obtenidos partiendo de grafito, [muestras Ti9](#) (1:0.25) y [Ti10](#) (1:0.5).

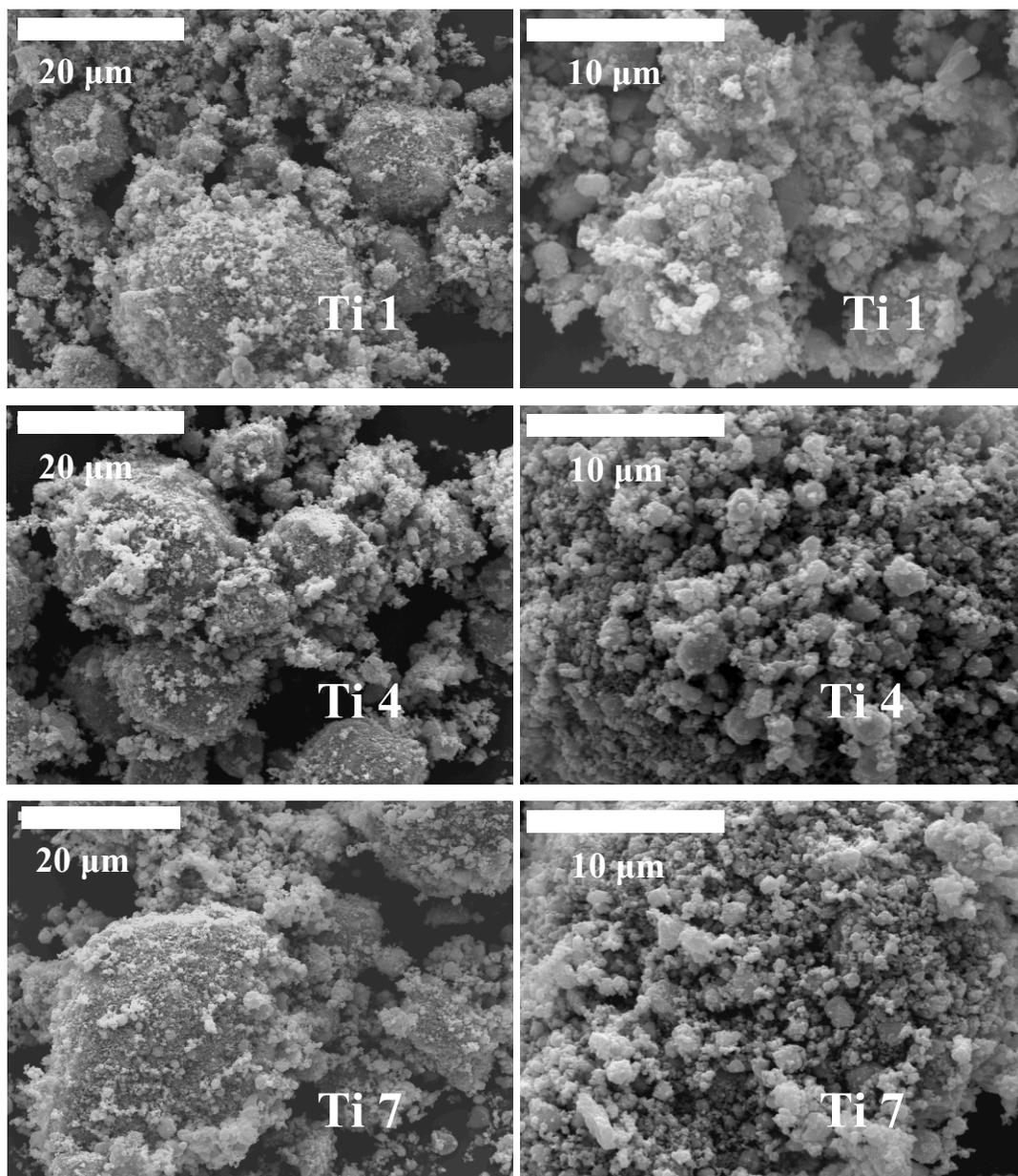


Figura III.9. Micrografías SEM representativas de las muestras Ti1, Ti4 y Ti7 a dos ampliaciones diferentes usando carbón activo como reactivo

Todas las muestras tienen un aspecto similar independientemente de la composición del producto y del tiempo de molienda posterior a la ignición. Todas ellas están constituidas por aglomerados de tamaños muy heterogéneos pero que pueden alcanzar dimensiones superiores a los 20 μm . Las micrografías de mayor aumento muestran que estos aglomerados están a su vez formados por partículas más pequeñas e inferiores a 1 μm .

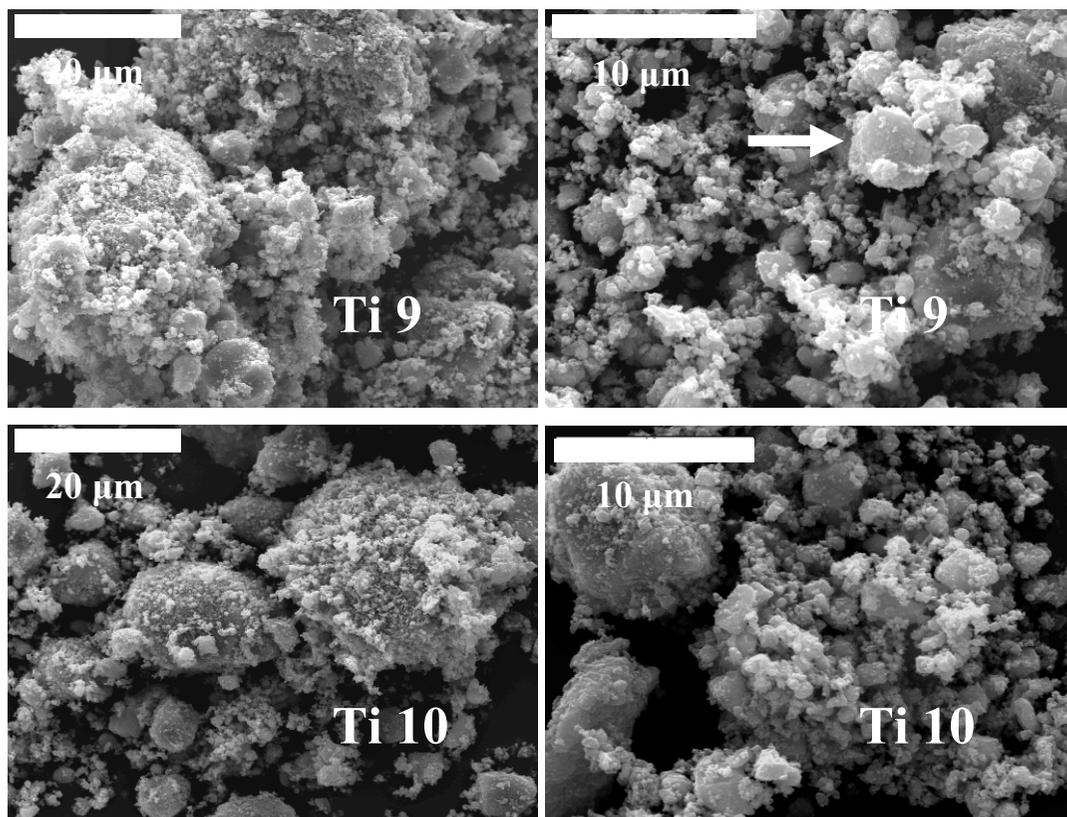


Figura III.10. Micrografías SEM representativas de las muestras Ti9 y Ti10 a dos ampliaciones diferentes usando grafito como reactivo.

Si se comparan las micrografías de mayor aumento de los productos obtenidos a partir de carbón activo con los obtenidos a partir de grafito, parece que estos últimos poseen un mayor estado de agregación y una mayor heterogeneidad en la distribución de tamaños. Esta ligera diferencia en la morfología puede deberse a los diferentes tiempos de molienda tras la combustión, que al ser mayor en el caso del carbón activo produjo una mayor homogeneización. Algunas partículas observadas en los carbonitruros sintetizados a partir de grafito poseen un aspecto que indica un cierto grado de sinterización (marcada con una

flecha en la foto de la [muestra Ti9](#)), que puede deberse al hecho de detener la molienda inmediatamente después de la reacción de auto-propagación.

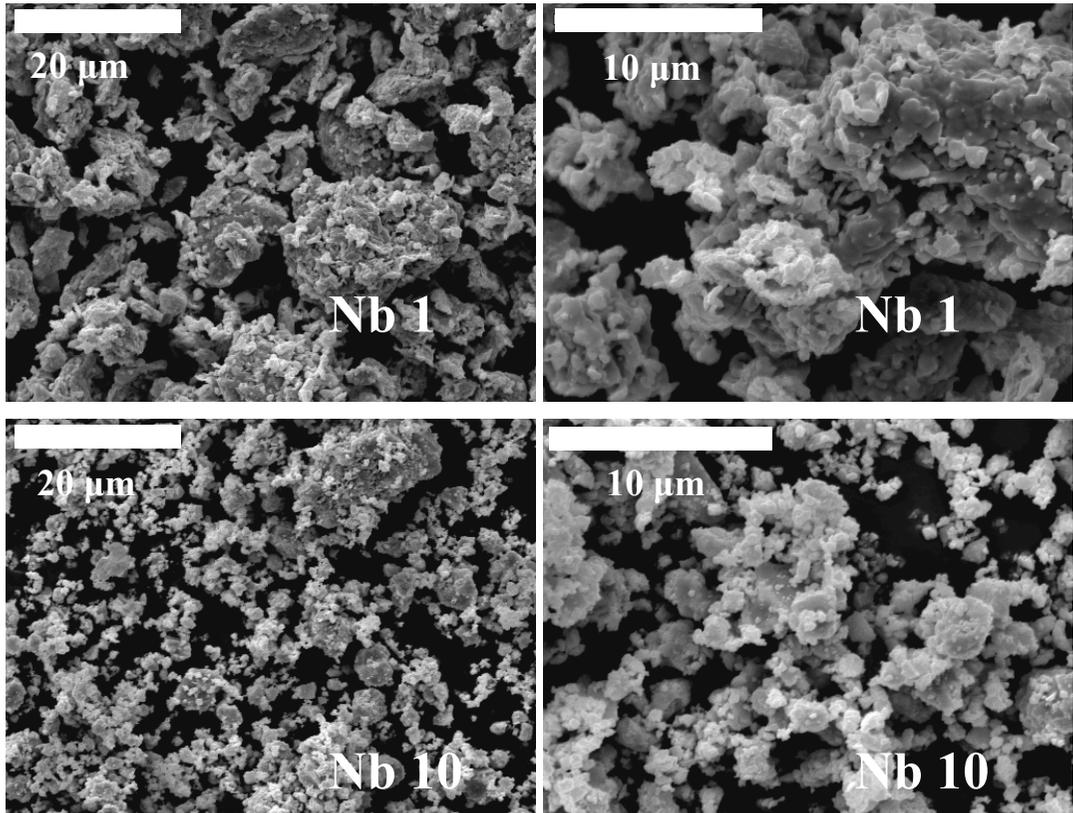


Figura III.11. Micrografías SEM representativas de las muestras Nb1 y Nb10 tomadas a dos ampliaciones diferentes.

En la [figura III.11](#) se muestran las micrografías SEM representativas de los carbonitruros de niobio, [muestras Nb1](#) (1:1) y [Nb10](#) (1:0.5). En este caso se observan algunas diferencias entre ambas muestras. Por una parte, la [muestra Nb1](#) obtenida a partir de mezclas ricas en carbono presenta aglomerados de mayor tamaño (hasta 20 μm). Por otra parte, en estos agregados se aprecia un cierto grado de sinterización, así como un aspecto indicativo de la formación de una posible fase líquida. En contraste, la [muestra Nb10](#) presenta partículas más dispersas y de aspecto más redondeado, con agregados de menor tamaño. Estas diferencias, a igualdad de tiempos de molienda y de combustión, pueden tener su origen en las temperaturas locales alcanzadas durante los procesos de combustión, siendo superiores en aquellas mezclas ricas en carbono tal como se ha indicado

anteriormente. Tal como ocurre con los procesos SHS, las temperaturas locales que se alcanzan en los procesos MSR pueden originar alguna fase líquida durante la molienda. Evidencias a este respecto serán mostradas en el Capítulo V de la presente Memoria.

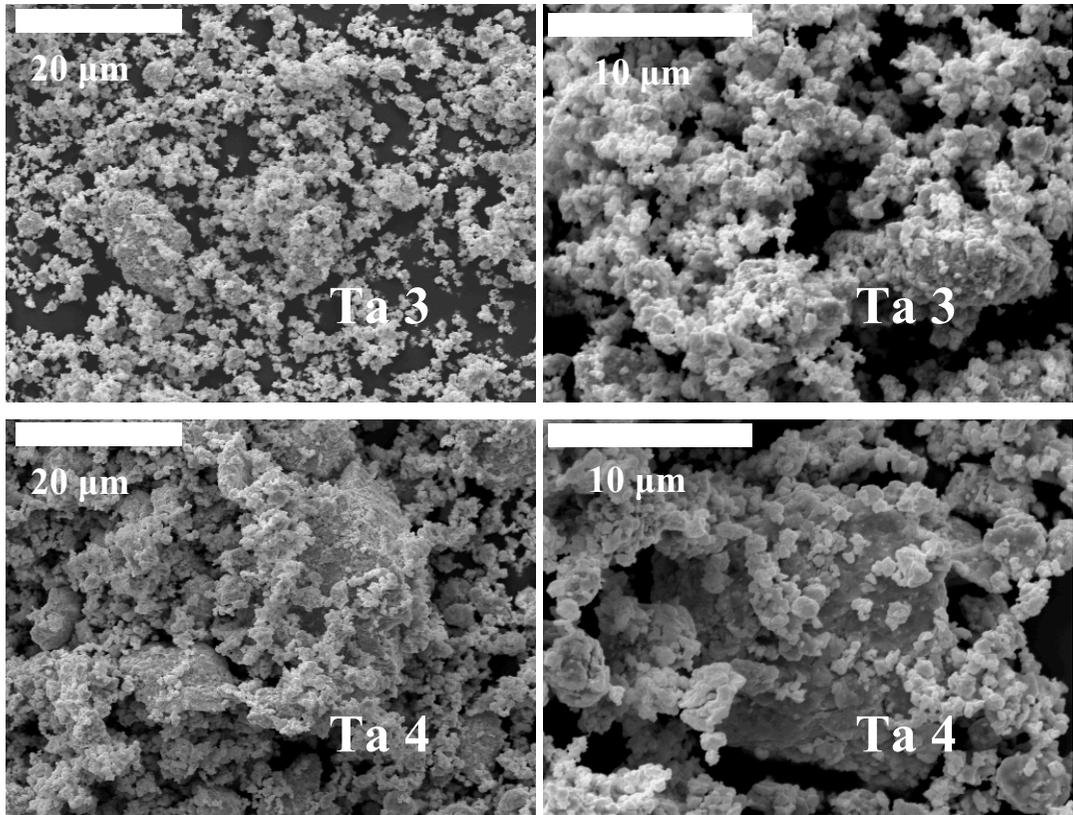


Figura III.12. Micrografías SEM representativas de las muestras Ta3 y Ta4 tomadas a dos ampliaciones diferentes.

Las imágenes SEM representativas de los carbonitruros de tántalo, [Ta3](#) (1:0.65) y [Ta4](#) (1:0.5), se incluyen en la [figura III.12](#). Ambas muestras presentan un aspecto similar, están formadas por partículas esféricas más dispersas que en los casos anteriores, que forman aglomerados muy heterogéneos con tamaños comprendidos entre 0.5 y 20 micras. Esta distinta microestructura es un reflejo de unas combustiones menos energéticas y de unos tiempos de molienda superiores. Por otro lado, el aspecto de mayor dispersión de las partículas en la [muestra Ta3](#) puede deberse a un mayor tiempo de molienda tras la combustión, 30 minutos frente a 1 minuto para la [muestra Ta4](#). Esta [muestra Ta4](#), cuya

molienda se paró inmediatamente tras la combustión, presenta aglomerados de mayor tamaño.

En la [figura III.13](#) se recogen las imágenes SEM de muestras representativas de los carbonitruros de hafnio, [muestras Hf3](#) (1:0.65) y [Hf4](#) (1:0.5). Al igual que en los casos anteriores, ambas presentan el mismo aspecto morfológico. El producto nuevamente está formado por agregados ($\leq 10\ \mu\text{m}$) constituidos a su vez por partículas sub-micrométricas. También se observan algunos agregados con evidencias de sinterización (marcados con flechas). A pesar de que los carbonitruros de hafnio son los que poseen mayores temperaturas adiabáticas y que la molienda post-combustión no superó los 10 minutos, se obtuvieron muestras más dispersas.

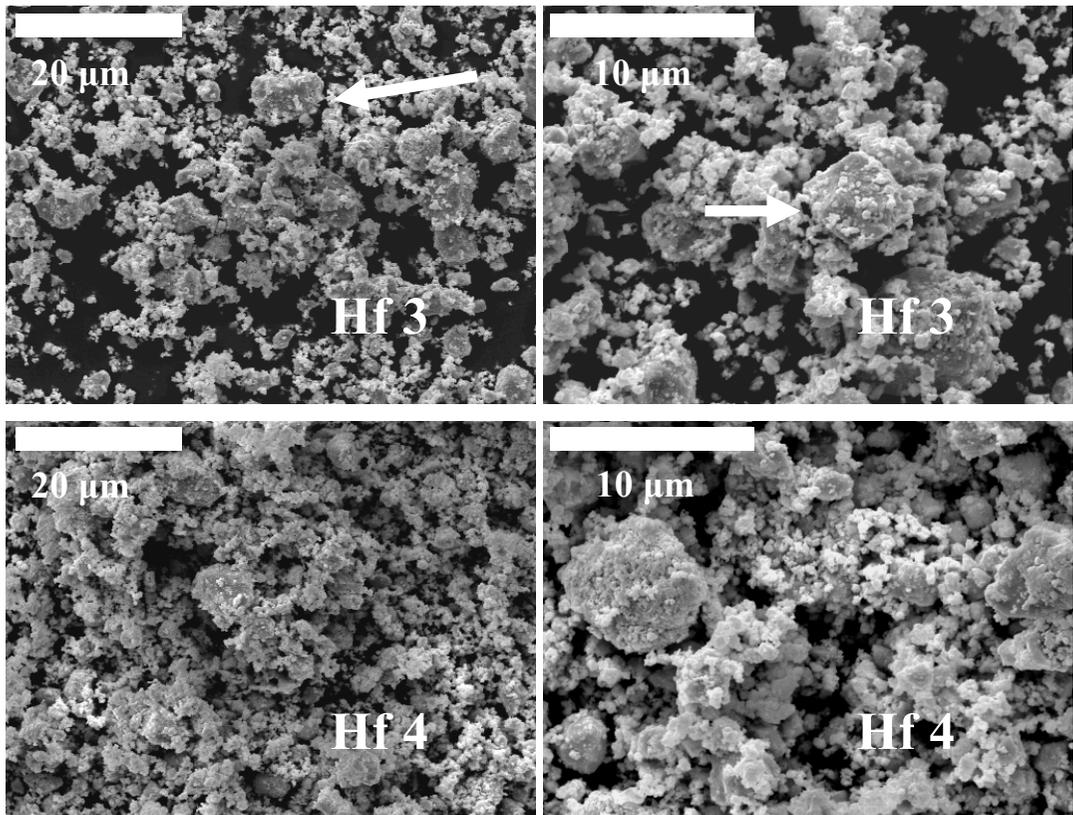


Figura III.13. Micrografías SEM representativas de las muestras Hf3 y Hf4 tomadas a dos ampliificaciones diferentes.

En resumen, todas las muestras de los distintos carbonitruros presentan una morfología similar, típica de productos obtenidos por molienda, formando agregados de hasta 10-20 micras constituidos a su vez por partículas submicrométricas.

III.6.2.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión

Este conjunto de técnicas microscópicas (TEM; HRTEM y ED) permite analizar más en profundidad los agregados cristalinos de los distintos carbonitruros de los metales de transición obtenidos por MSR. En las micrografías TEM de todos ellos se observa una morfología similar, independientemente de la relación M_T/C usada y del metal de transición en cuestión. Las partículas submicrométricas observadas por SEM que constituían los agregados poseen en realidad un carácter nanocristalino. Cada partícula está formada a su vez por pequeños nanocristales de tamaños comprendidos entre 10 y 100 nm. Por tanto, se puede afirmar que los carbonitruros sintetizados por vía mecanoquímica presentan un carácter nanoestructurado, confirmando los resultados obtenidos por DRX.

En la [figura III.14](#) se muestran las micrografías TEM correspondientes a los carbonitruros de titanio. Aquellos que fueron sintetizados usando como reactivo carbón activo, por ejemplo la [muestra Ti4](#) (1:0.5) ([fig. III.14a](#)), poseen partículas más redondeadas que los obtenidos a partir de grafito, por ejemplo la [muestra Ti10](#) (1:0.5) ([fig. III.14b](#)). Este hecho se debe probablemente al mayor tiempo de molienda post-combustión empleado para la muestra con carbón activo, 30 frente a 10 minutos. En la [figura III.14c](#) se presenta el diagrama de difracción de electrones (ED) de la [muestra Ti10](#), que revela la presencia de anillos característicos de muestras nanocristalinas, ya que las aperturas de selección de área de que dispone el microscopio utilizado no permiten difractar un solo dominio cristalino, sino un conjunto de pequeños nanocristales con orientaciones al azar. Los máximos de difracción que generan cada uno de los anillos pertenecen a una familia de planos diferentes y esto hace que sea imposible orientarlos paralelamente al haz de electrones. Los espaciados correspondientes a los distintos anillos de difracción encontrados en diferentes zonas de la muestra han podido ser asignados dentro del grupo espacial $Fm-3m$ de simetría cúbica con una celda centrada en las caras (fcc), característico de las fases carbonitruro

estudiadas en la presente Memoria. La imagen de HRTEM (figura III.14d) muestra, a modo de ejemplo, uno de los nanodominios cristalinos donde se puede observar el contraste correspondiente a los planos reticulares (111) con un espaciado de 0.25 nm de la estructura con simetría cúbica del carbonitruro de titanio. El tamaño del nanodominio es de unos 20 nm, valor concordante con el tamaño del dominio coherente de difracción calculado por DRX para la muestra Ti10 (tabla III.5).

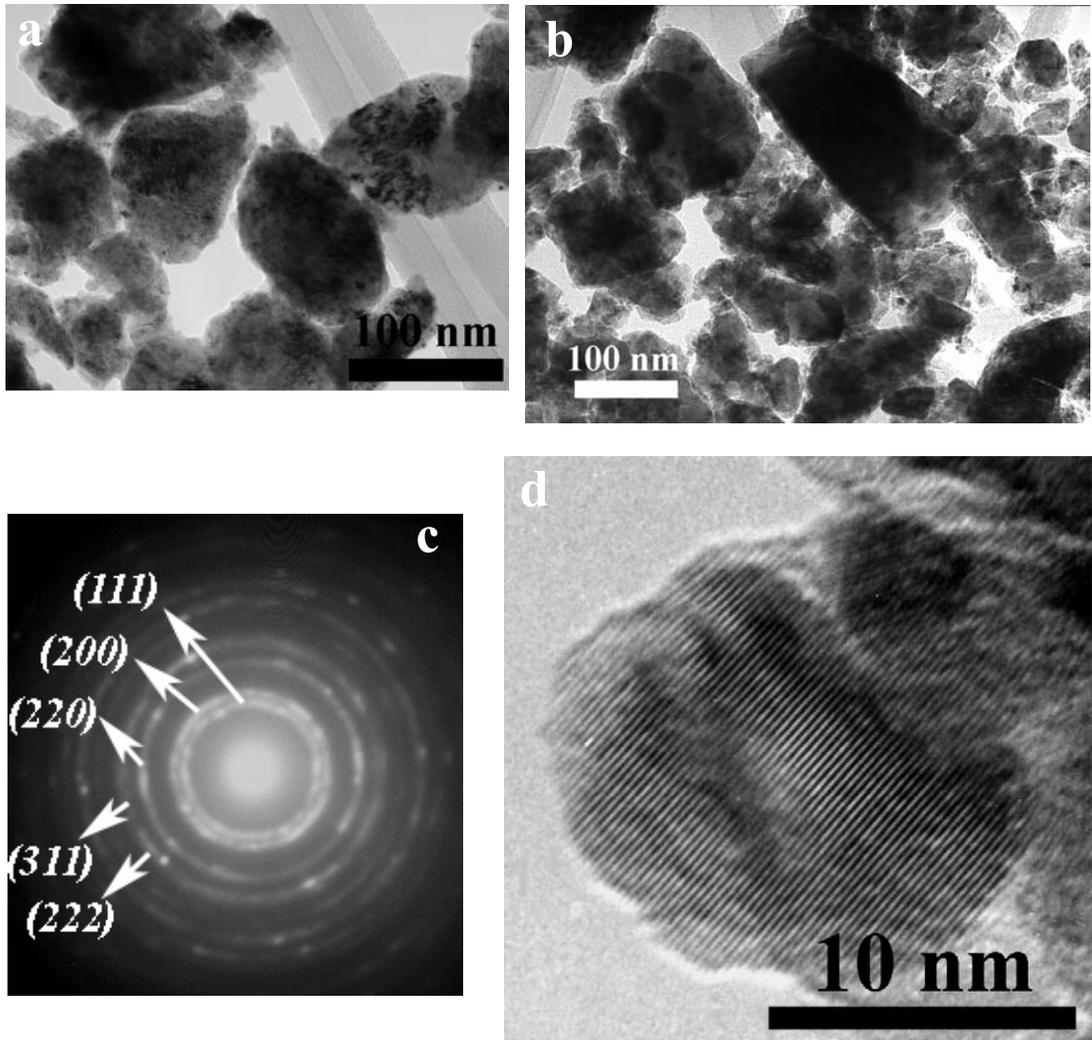


Figura III.14. Micrografías TEM representativas de las muestras a) Ti4 y b) Ti10, c) diagrama de ED correspondiente a la muestra Ti10 y d) micrografía de HRTEM de la muestra Ti10 mostrando la familia de planos (111).

La [figura III.15](#) incluye, a modo de ejemplo, la micrografía TEM de la [muestra Nb1](#) (1:1), donde se observa una partícula constituida por nanodominios que originan el diagrama ED de anillos correspondiente y que puede asignarse, como en el caso anterior, al grupo espacial $Fm-3m$ de simetría cúbica con una celda fcc.

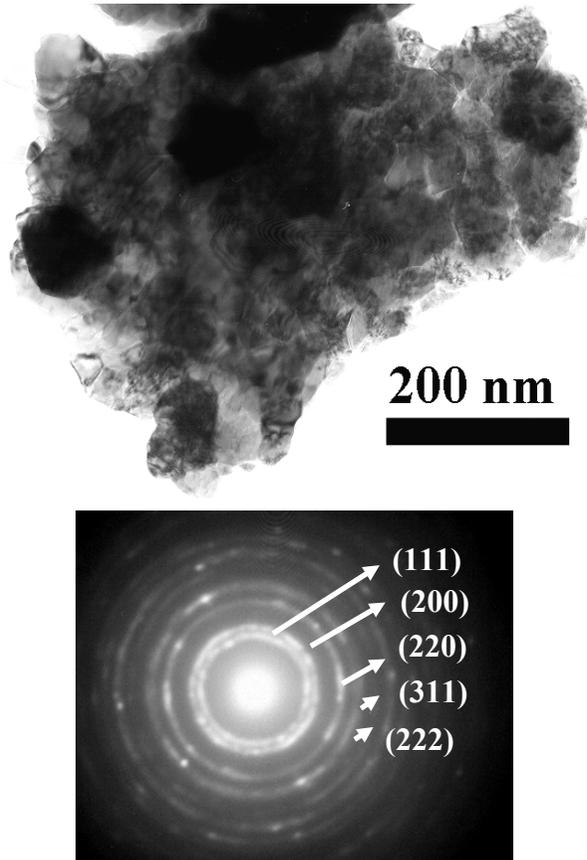


Figura III.15. Micrografía TEM representativa de la muestra Nb1 con su correspondiente diagrama de ED.

En las micrografías de HRTEM ([fig. III.16](#)) para esta misma [muestra Nb1](#) se pueden observar los nanodominios que conforman las partículas (marcados en la micrografía), que están orientados mostrando los planos (111), lo que podría indicar la existencia de una cierta orientación preferencial. Esta orientación (111) se ha observado con mucha frecuencia en las micrografías HRTEM de la mayor parte de los carbonitruros estudiados. Asimismo, se aprecia también un gran número de defectos como faltas de apilamiento o dislocaciones (marcado con flechas).

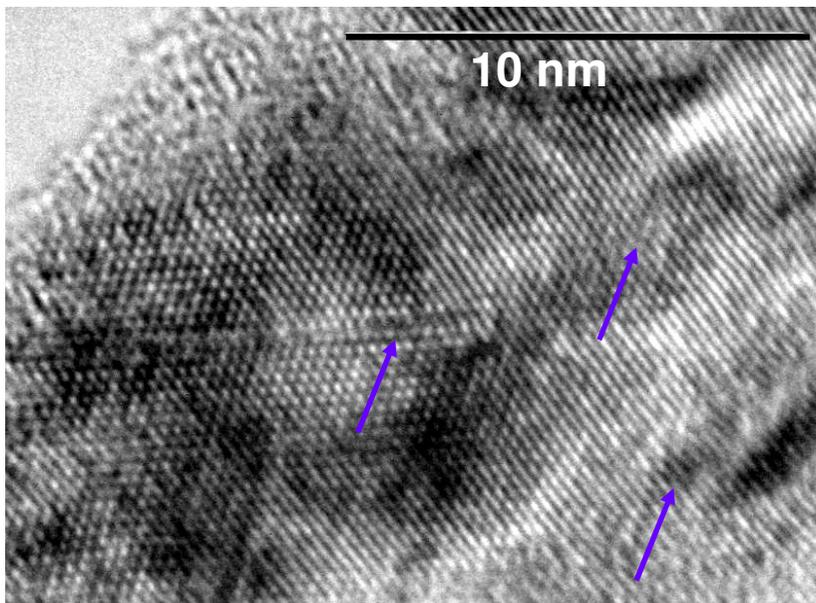
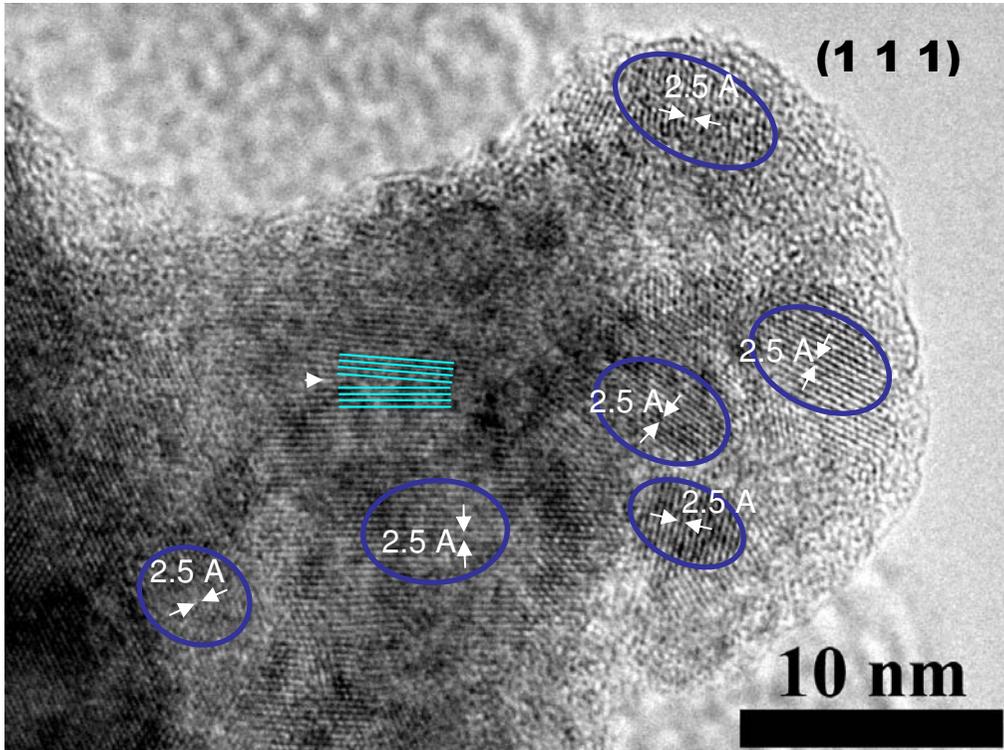


Figura III.16. Micrografías HRTEM representativa de la muestra Nb1 mostrando nanodominios cristalinos dentro de las partículas y distintos tipos de defectos (marcados con flechas).

Los carbonitruros de tántalo también se analizaron desde el punto de vista microestructural usando las técnicas de TEM, ED y HRTEM y los resultados obtenidos fueron muy similares. De nuevo, todos los diagramas ED de anillos podían ser asignados al grupo espacial $Fm-3m$ (característico de los carbonitruros) y las micrografías TEM mostraban que las partículas estaban constituidas por dominios de carácter nanométrico. Esto queda corroborado en las micrografías de alta resolución de la [figura III.17](#) correspondientes a las [muestras Ta2](#) (1:0.75) y [Ta5](#) (1:0.35), donde aparte de los distintos dominios se observan faltas de apilamiento y el límite de grano entre dos nanodominios.

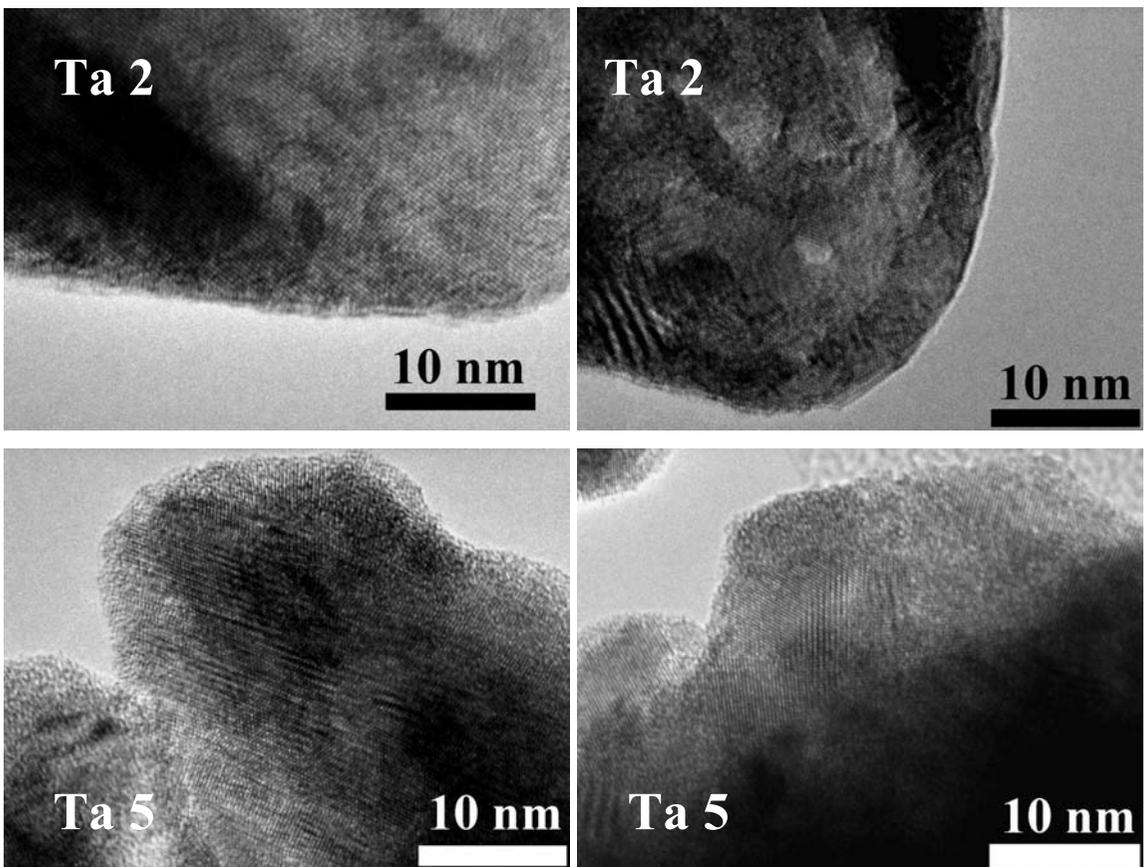


Figura III.17. Micrografías HRTEM de las muestras Ta2 y Ta5 mostrando defectos y distintos dominios cristalinos dentro de las nanopartículas.

Finalmente, los resultados microestructurales obtenidos por estas técnicas para los carbonitruros de hafnio mostraron características muy similares a las observadas para las

otras fases de carbonitruros. Solamente destacar que en algunas imágenes HRTEM, como la presentada en la [figura III.18](#) para la [muestra Hf1](#) (1:1), se han observado franjas de Mooare correspondientes a la superposición de varios dominios cristalinos.

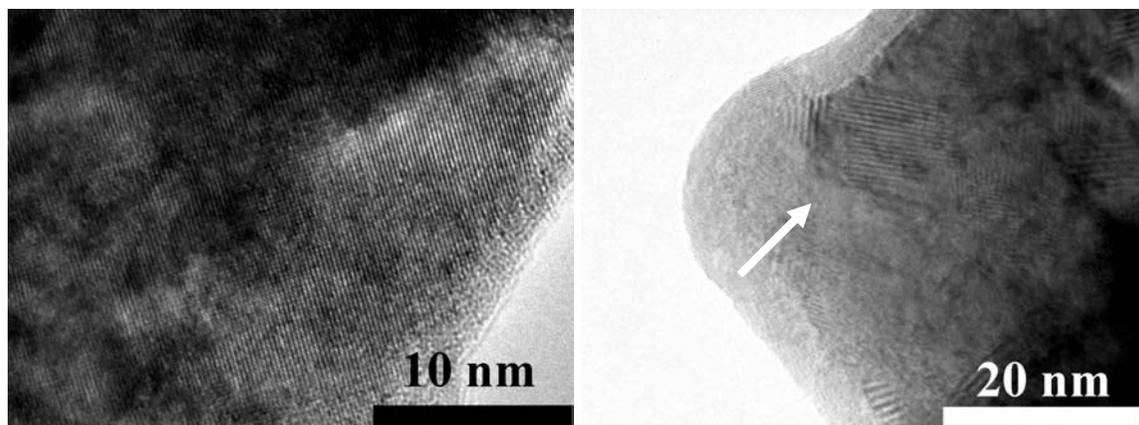


Figura III.18. Micrografías HRTEM representativas de la muestra Hf1 donde se observan algunos defectos cristalinos así como franjas de Mooare en los bordes de las partículas (marcadas con flechas).

Los estudios realizados sobre todos los diagramas de ED de los distintos carbonitruros de los metales de transición sintetizados muestran que los resultados obtenidos para los espaciados de los primeros cinco anillos de los diagramas de difracción de electrones están en perfecta concordancia con los valores de los espaciados calculados a partir de los diagramas de difracción de rayos X. Además, ambas determinaciones son coherentes con los valores esperables para composiciones intermedias entre los carburos y nitruros puros. Estos datos confirman que la composición calculada por DRX puede considerarse correcta y, sobre todo, que la homogeneidad química de las muestras a nivel microscópico es muy elevada, lo que confirma que los carbonitruros sintetizados poseen un carácter monofásico. En la [tabla III.12](#) se presentan para distintas muestras representativas la comparación de los espaciados determinados por DRX y ED.

Tabla III.12. Valores de espaciados, d , de las muestras Ti3, Ti4, Ti6, Nb1, Nb3, Nb5, Ta4, Hf3 y Hf6 obtenidos mediante ED y DRX. En las dos últimas columnas se muestran los espaciados correspondientes a las fichas JCPDS para TiC y TiN, NbC y NbN, TaC y TaN y HfC y HfN.

Muestra	$d_{ED(Exp)}(\text{Å})$	$d_{X-ray(Exp)}(\text{Å})$	h k l	$d_{MT/N}(\text{Å})$	$d_{MT/C}(\text{Å})$
TiC_{0.33}N_{0.67} (muestra Ti 3)	2.46	2.4626	111	2.4492	2.4990
	2.13	2.1346	200	2.1207	2.1637
	1.50	1.5086	220	1.4997	1.5302
	1.28	1.2872	311	1.2789	1.3047
	1.23	1.2312	222	1.2245	1.2492
TiC_{0.57}N_{0.43} (muestra Ti 4)	2.48	2.4725	111	2.4492	2.4990
	2.14	2.1424	200	2.1207	2.1637
	1.51	1.5157	220	1.4997	1.5302
	1.29	1.2916	311	1.2789	1.3047
	1.23	1.2360	222	1.2245	1.2492
TiC_{0.71}N_{0.29} (muestra Ti 6)	2.48	2.4809	111	2.4492	2.4990
	2.15	2.1491	200	2.1207	2.1637
	1.52	1.5201	220	1.4997	1.5302
	1.29	1.2957	311	1.2789	1.3047
	1.24	1.2406	222	1.2245	1.2492
NbC_{0.97}N_{0.03} (muestra Nb 1)	2.57	2.5787	111	2.536	2.581
	2.23	2.2332	200	2.196	2.235
	1.57	1.5791	220	1.553	1.580
	1.34	1.3466	311	1.324	1.348
	1.29	1.2893	222	1.268	1.290
NbC_{0.68}N_{0.32} (muestra Nb 3)	2.56	2.5657	111	2.536	2.581
	2.22	2.2220	200	2.196	2.235
	1.56	1.5711	220	1.553	1.580
	1.33	1.3399	311	1.324	1.348
	1.28	1.2828	222	1.268	1.290
NbC_{0.34}N_{0.66} (muestra Nb 5)	2.54	2.5507	111	2.536	2.581
	2.21	2.2090	200	2.196	2.235
	1.56	1.5620	220	1.553	1.580
	1.32	1.3320	311	1.324	1.348
	1.27	1.2754	222	1.268	1.290
TaC_{0.57}N_{0.43} (muestra Ta 4)	2.54	2.5429	111	2.506	2.572
	2.20	2.2022	200	2.170	2.227
	1.55	1.5572	220	1.534	1.575
	1.31	1.3280	311	1.309	1.343
	1.28	1.2714	222	1.253	1.286
HfC_{0.69}N_{0.31} (muestra Hf 3)	2.65	2.6573	111	2.613	2.678
	2.31	2.3013	200	2.263	2.319
	1.62	1.6272	220	1.600	1.640
	1.38	1.3877	311	1.364	1.398
	1.33	1.3286	222	1.306	1.339
HfC_{0.35}N_{0.65} (muestra Hf 6)	2.63	2.6352	111	2.613	2.678
	2.28	2.2821	200	2.263	2.319
	1.62	1.6173	220	1.600	1.640
	1.37	1.3761	311	1.364	1.398
	1.31	1.3176	222	1.306	1.339

III.7.- Conclusiones

- Se ha demostrado que los carbonitruros de titanio, niobio, tántalo y hafnio pueden obtenerse mediante una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente (MSR) a partir de la mezcla de los elementos en atmósfera de nitrógeno. Es posible obtener por MSR un amplio rango de composiciones para cada una de las soluciones sólidas estudiadas ajustando la relación metal/carbono de las mezclas de partida. Este rango es mayor que el que se consigue por SHS.
- Los parámetros experimentales de molienda que son necesarios ajustar y que juegan un papel primordial en la generación del efecto MSR son la velocidad de giro del molino, la relación peso de muestra/peso de bolas, el llenado del jarro y la presión de nitrógeno empleada.
- Las características intrínsecas de los procesos mecanoquímicos hacen que las reacciones MSR ocurran para un límite de temperatura adiabática (T_{ad}) superior que el admitido para los procesos SHS. Por esta razón, la combustión de todas las mezclas metal/carbono se consigue sólo en aquellos carbonitruros con T_{ad} superiores. En los carbonitruros con T_{ad} menores, el mecanismo MSR compite con los procesos de difusión, lo que limita el rango de composiciones de los productos obtenidos por MSR (caso del Nb y Ta).
- La capacidad del grafito para revestir las partículas de metal y mejorar el contacto de los reactivos permite que la reacción de combustión se produzca en unas condiciones de molienda más suaves que cuando se emplea carbón activo, lo que permite obtener productos con una contaminación en hierro inferior al 2 % en peso. Estas condiciones son más favorables para el mantenimiento del equipo y la economía del proceso, lo que aconseja el empleo de grafito como fuente de carbono frente al carbón activo.

- Estos primeros resultados han puesto de manifiesto el efecto sinérgico de la presencia de carbono y nitrógeno en la producción del efecto MSR de las mezclas estudiadas. Mientras que el nitrógeno permite reducir el tiempo de ignición, una cantidad mínima de carbono en las mezclas es necesaria para permitir la propagación de la reacción.
- La caracterización por DRX, TEM y HRTEM muestran que los productos obtenidos poseen una alta homogeneidad química, estructural y microestructural y que pueden ser considerados como monofásicos. Estos productos presentan un carácter nanoestructurado y están formados por partículas submicrométricas constituidas a su vez por dominios nanométricos. Asimismo, la caracterización por HRTEM ha puesto de manifiesto que los productos obtenidos, debido a la naturaleza del método de síntesis, presentan un gran número de defectos tales como faltas de apilamiento y dislocaciones. Esto debe tener consecuencias, previsiblemente favorables, en la sinterización y propiedades finales de estos materiales.
- Los resultados obtenidos en este estudio sobre los carbonitruros de los metales de transición son aplicables a sistemas similares, como se verá en el capítulo siguiente, y previsiblemente a otros sistemas químicos con valores adecuados de temperatura adiabática. La mecanoquímica es, por tanto, una técnica apropiada para la obtención de materiales de una manera sencilla, económica y reproducible.

III.8.- Bibliografía

1. J.J. Moore and H.J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials. 1: Reaction parameters", *Prog. Mater. Sci.*, **39**, 243 (1995).
2. L. Takacs, "Ball milling-induced combustion in powder mixtures containing titanium, zirconium, or hafnium", *J. Solid State Chem.*, **75**, 125 (1996).
3. Z.G. Liu, J.T. Guo, L.L. Ye, G.S. Li and Z.Q. Hu, "Formation mechanism of TiC by mechanical alloying", *Appl. Phys Lett.*, **65**, 2666 (1994).
4. B.K. Yen, "X-ray diffraction study of mechanochemical synthesis and formation mechanisms of zirconium carbide and zirconium silicides", *J. Alloys Comp.*, **268**, 266 (1998).
5. B.H. Lohse, A. Calka and D. Wexler, "Effect of starting composition on the synthesis of nanocrystalline TiC during milling of titanium and carbon", *J. Alloys Comp.*, **394**, 148 (2005).
6. X. Zhu, K. Zhao, B. Cheng, O. Lin, X. Zhang, T. Chen and Y. Su, "Synthesis of nanocrystalline TiC powder by mechanical alloying," *Mat. Sci. Eng. C*, **16**, 103 (2001).
7. B. Zhang and Z.Q. Li, "Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying", *J. Alloys Comp.*, **392**, 183 (2005).
8. F.J. Gotor, M.D. Alcalá, C. Real and J.M. Criado, "Combustion synthesis of TiN induced by high-energy ball milling of Ti under nitrogen atmosphere," *J. Mater. Res.*, **17**, 1655 (2002).
9. Z.H. Chin and T.P. Perng, "In situ observation of combustion to form TiN during ball milling Ti in nitrogen", *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2380 (1997).
10. C.L. Yeh and Y.D. Chen, "Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen", *Ceram. Int.*, **31**, 719 (2005).
11. C.L. Yeh and E.W. Liu, "Preparation of tantalum carbonitrides by self-propagating high-synthesis of TaC system in nitrogen", *Ceram. Int.*, **32**, 653 (2006).
12. C.L. Yeh and Y.D. Chen, "Synthesis of niobium carbonitride by self-propagating combustion of Nb-C system in nitrogen", *Ceram. Int.*, **31**, 1031 (2005).
13. H.R. Orthner, R. Tomasi and W.J. Botta, "Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling", *Mat. Sci. Eng. A*, **336**, 202 (2002).
14. G. Levi, W.D. Kaplan and M. Bamberger, "Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)", *Mater. Letters*, **35**, 344 (1998).
15. K. Wokulska, "Thermal expansion of whiskers of Ti(C,N) solid solutions", *J. Alloys Compd.*, **264**, 22327 (1998).
16. N.V. Alekseev, A.V. Samokhin and Y.V. Tsvetkov, "Synthesis of titanium carbonitride nanopowder by titanium tetrachloride treatment in hydrocarbon-plasma", *High Energy Chem.*, **33**, 194 (1999).
17. W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne and G. Groboth, "Solid state properties of group IVB carbonitrides", *J. Alloys Comp.*, **217**, 137 (1995).

18. A. Kerr, N.J. Welham and P.E. Willis, “Low temperature mechanochemical formation of titanium carbonitride”, *Nanostructured Mater.*, **11**, 233 (1999).
19. L. Vegard, “The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms”, *Z. Phys.*, **4**, 17 (1921).
20. J.M. Criado, M. González and C. Real, “Correlation between crystallite size and microstrains in materials subjected to thermal and/or mechanical treatments”, *J. Mat. Sci. Let.*, **5**, 467 (1986).

Carbonitruros Mixtos de Metales de Transición

Capítulo IV

Disculpen si les llamo de usted, pero es que no les conozco demasiado bien. G.M.

IV.1.- Introducción

La obtención y el procesado de materiales cerámicos estructurales basados en los nitruros y los carburos de los metales de transición con mejores propiedades que los actuales requieren una adecuada selección de las composiciones químicas empleadas y un mejor control de las reacciones que se produzcan durante la sinterización¹. Como ya se ha indicado en el Capítulo I, las excelentes propiedades de los composites cerámica-metal basados en los carbonitruros de titanio han hecho que éstos hayan prácticamente sustituido a los basados en el carburo de titanio². Numerosos estudios sobre cermets y metales duros han puesto de manifiesto que las mejores propiedades se obtienen cuando se emplean como materiales de partida las soluciones sólidas de los elementos constitutivos. Por ejemplo, Bellosi y col. han demostrado que prototipos de herramientas de corte fabricados a partir de carbonitruros de titanio poseían mejores resistencias frente al desgaste y presentaban un mayor rendimiento que las herramientas comerciales fabricadas a partir de mezclas de TiC y TiN³.

Actualmente, existen carbonitruros de titanio comerciales que se emplean, en muchos casos, como el principal constituyente de los cermets. Sin embargo, otros muchos elementos que forman parte de estos materiales tales como Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W se añaden a la mezcla de partida en forma de nitruros y principalmente como carburos. La tecnología aplicada para la fabricación de los cermets consiste, por tanto, en hacer una mezcla de estos compuestos duros, generalmente binarios, con una fase cementadora, usualmente Co o Ni, que posteriormente se sinteriza a alta temperatura⁴⁻¹¹. Las buenas propiedades alcanzadas en los productos finales se atribuyen a la formación durante el proceso de sinterización de soluciones sólidas (carbonitruros) complejas ternarias y cuaternarias^{12,13}. Teóricamente, y siguiendo el mismo razonamiento que con los carbonitruros de titanio, se podrían alcanzar aún mejores propiedades si pudieran emplearse estas soluciones sólidas en la fabricación de los cermets. Además, el poder incluso utilizar carbonitruros mixtos de varios metales de transición permitiría reunir en una única fase las propiedades aportadas por cada metal.

Desde un punto de vista técnico, el uso como material de partida de carbonitruros complejos previamente sintetizados, en vez de mezclas no aleadas, es una vía aún no explorada, ya que no se ha desarrollado ningún método de síntesis que permita su obtención con alta pureza y en cantidades suficientes como para ser caracterizados. En el capítulo anterior, se ha puesto de manifiesto que pueden obtenerse los carbonitruros de los metales de transición empleando la técnica de molienda reactiva. Por tanto, se ha considerado de gran interés examinar las posibilidades de este método de síntesis en la obtención de carbonitruros mixtos, es decir, carbonitruros que incluyan dos elementos metálicos distintos (fases cuaternarias). Los primeros estudios se han centrado en la serie isomórfica TiN-TiC-NbC-NbN, muy utilizada en el desarrollo de cermets y metales duros.

IV.2.- Síntesis y Caracterización de Carbonitruros Mixtos de Titanio y Niobio

La síntesis de los carbonitruros mixtos de titanio y niobio se ha abordado empleando la misma metodología que para los carbonitruros simples, es decir, se han sometido a molienda distintas mezclas de los elementos Ti/Nb/grafito en una atmósfera de nitrógeno. En la [tabla IV.1](#) se presentan las condiciones experimentales y las diversas mezclas empleadas con el fin de obtener distintas soluciones sólidas dentro de la serie isomórfica TiC-TiN-NbN-NbC.

Tabla IV.1. Cuadro resumen de las condiciones experimentales de molienda y del tiempo de ignición para las mezclas de Ti/Nb/C molidas en N₂.

Muestra	Relación Atómica Ti/Nb/C	v (rpm)	Nº Bolas PBR	N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)
Ti Nb 1	0.5:0.5:1	600	7 (1/16)	6	70	68
Ti Nb 2	0.5:0.5:0.75	600	7 (1/16)	6	60	52
Ti Nb 3	0.5:0.5:0.65	600	7 (1/16)	6	60	50
Ti Nb 4	0.5:0.5:0.5	600	7 (1/16)	6	60	58
Ti Nb 5	0.5:0.5:0.35	600	7 (1/16)	6	60	58
Ti Nb 6	0.5:0.5:0.25	600	7 (1/16)	6	65	62
Ti Nb 7	0.25:0.75:0.5	600	7 (1/16)	6	60	47
Ti Nb 8	0.75:0.25:0.5	600	7 (1/16)	6	60	49

Por un lado, se molieron mezclas en las que se mantuvo constante la relación atómica Ti/Nb en un valor de 0.5:0.5 (muestras TiNb1 a TiNb6) y se varió el contenido en grafito. Por otro lado, se sometieron a molienda mezclas en las que se modificó la relación atómica de ambos metales manteniendo constante la relación atómica de grafito en un valor de 0.5 (muestras TiNb7 y TiNb8). En todos los casos se detectó un proceso MSR con tiempos de ignición (tabla IV.1) muy similares, no observándose una relación directa ni con la cantidad de grafito usada ni con la relación atómica de los metales.

En la figura IV.1 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras de la tabla IV.1. En estos diagramas se observan dos tendencias para las mezclas con una relación atómica constante de Ti/Nb. Por un lado, aquellas mezclas con relaciones atómicas de grafito ≥ 0.65 (figura IV.1(a), muestras TiNb1, TiNb2 y TiNb3) presentan picos de DRX deformados, evidenciando la formación de un producto multifásico. Los diagramas de DRX muestran, asimismo, pequeñas cantidades de Nb o Ti sin reaccionar.

Por otro lado, las mezclas con relaciones atómicas de grafito ≤ 0.5 (figura IV.1(b), muestras TiNb4, TiNb5 y TiNb6) poseen diagramas de DRX en los que la forma simétrica de los picos parece indicar que se han formado productos monofásicos. Restos de Nb metálico, cuya proporción aumenta a medida que disminuye la cantidad inicial de grafito se observan con claridad. Las líneas punteadas que se incluyen en la figura IV.1 corresponden a la posición de los picos (200) de las fases TiC, TiN, NbC y NbN obtenidas de las fichas JCPDS 32-1383, 38-1420, 38-1364 y 38-1155, respectivamente. La posición de los picos de DRX de las nuevas fases obtenidas a partir de las mezclas TiNb4, TiNb5 y TiNb6, que se sitúan entre los correspondientes a las fases TiC y NbN (figura IV.1b), junto con la presencia de nitrógeno en los productos, corroborado por el análisis elemental, sugiere la formación de fases de carbonitruros complejos de titanio y niobio que se pueden describir por la fórmula $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$.

Los diagramas de DRX de la figura IV.1c, correspondientes a las mezclas con una relación atómica de grafito constante de 0.5 y distinta relación atómica Ti/Nb, muestran un claro desplazamiento del máximo de los picos de DRX debido a la distinta proporción Ti/Nb presente en la fase carbonitruro obtenida. La forma simétrica de los picos de DRX observada en las mezclas ricas en Ti (muestra TiNb8) indican la formación de productos

monofásicos. La combustión de la mezcla TiNb_7 con un mayor contenido en Nb genera un producto multifásico y se observa, además, la presencia de la fase binaria Nb_2C .

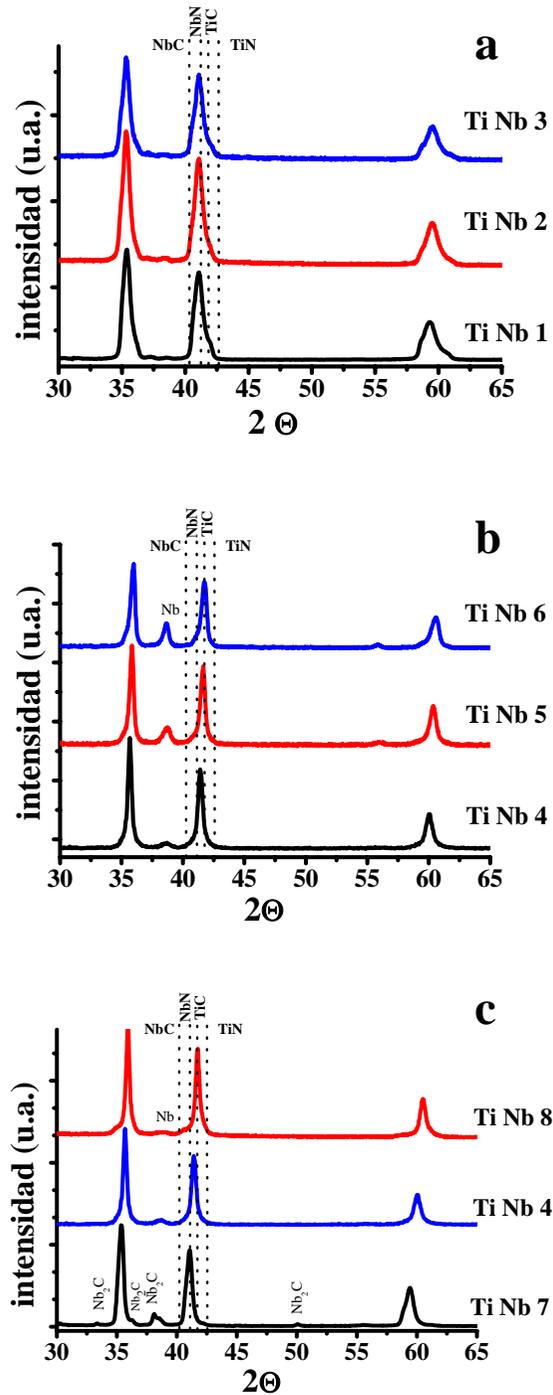


Figura IV.1. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras (a) TiNb_1 a TiNb_3 , (b) TiNb_4 a TiNb_6 y (c) TiNb_7 , TiNb_4 y TiNb_8 .

estequiometría variable que produce el desplazamiento de la posición del pico (200) dependiendo de la composición del producto final.

Otro aspecto que debe considerarse es el papel jugado por el grafito en la propagación de la reacción. Se observa que al aumentar su contenido la conversión también lo hace, quedando menos metal sin reaccionar en el producto final (figura IV.1). Conviene destacar que siempre que la reacción no es completa, el elemento metálico que no reacciona y no entra a formar parte de la solución sólida es el niobio. Además, cuando éste reacciona completamente se observa la formación de productos multifásicos. En este sentido, las fases secundarias formadas parecen ser mayoritariamente ricas en niobio, tal como lo evidencian los hombros que aparecen a la izquierda de los picos de DRX correspondientes a la fase principal. El hecho de que se produzcan productos multifásicos cuando el material de partida es rico en carbono también puede deberse a un pobre contacto Ti-Nb en el seno de la mezcla inicial que dificultaría la formación de una solución sólida homogénea.

IV.2.1.- Extensión de la Ley de Vegard a Sistemas Cuaternarios

Los sistemas binarios TiC-TiN, NbC-NbN, TiC-NbC, y TiN-NbN forman soluciones sólidas completas, pudiéndose aplicar la ley de Vegard al cálculo de la composición química a partir de las medidas de difracción de rayos X. La extensión de la ley de Vegard al sistema cuaternario TiC-TiN-NbC-NbN, donde también es posible formar soluciones sólidas completas, empleando los datos correspondientes a las fichas JCPDS respectivas, describe una superficie, representada en la figura IV.3, definida por la ecuación siguiente:

$$y = 29.9035 + 0.5544 x - 6.8108 a$$

$$r^2 = 0.99914 \text{ (coeficiente de correlación)}$$

Para este tipo de sistemas, el parámetro de red, a , es función de dos parámetros de composición, la relación C/N, x , y la relación Ti/Nb, y , pudiendo diferentes combinaciones de x e y dar lugar al mismo valor del parámetro de red, a . Por tanto, el cálculo de la composición química de una fase de estequiometría $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$ a partir de medidas de

DRX requiere conocer previamente una de las dos variables de composición, x o y . En el presente caso, el contenido en carbono y nitrógeno puede obtenerse fácilmente a partir de las medidas de análisis elemental.

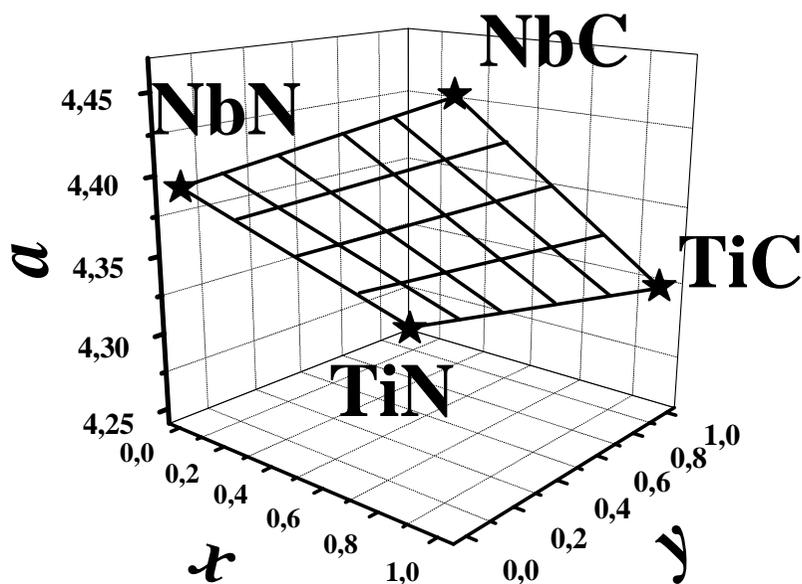


Figura IV.3. Extensión de la Ley de Vegard al sistema cuaternario TiN-TiC-NbN-NbC.

En la [tabla IV.2](#) se recogen los parámetros de red calculados a partir de los diagramas de difracción de rayos X, así como los tamaños de los dominios coherentes de difracción para los productos monofásicos. Para las muestras multifásicas ([TiNb1](#), [TiNb2](#), [TiNb3](#) y [TiNb 7](#)) también se estimaron los parámetros de red de la fase mayoritaria y de las fases secundarias. En la misma tabla se incluye la relación C/N global de los productos calculada a partir de las medidas de análisis elemental. En la [tabla IV.3](#) se recogen las relaciones normalizadas C/N calculadas de los datos de análisis elemental, las relaciones normalizadas Ti/Nb obtenidas a partir de la extensión de la ley de Vegard de la [figura IV.3](#) y las estequiometrías estimadas de las soluciones sólidas. En el caso de las muestras multifásicas, la composición estimada corresponde a la fase mayoritaria y, por tanto, el

error cometido puede ser importante debido a que en el cálculo de la relación C/N no se tiene en cuenta la estequiometría de las fases secundarias.

Tabla IV.2. Parámetro de red (*a*) de la fase mayoritaria y de las secundarias, tamaño del dominio coherente de difracción (*D*) y relación C/N calculada mediante análisis elemental.

Muestra	Relación Atómica Inicial Ti/Nb/C	<i>a</i> (Å) (mayoritaria)	<i>a</i> (Å) (secundaria)	<i>D</i> (nm)	Relación C/N Análisis Elemental
Ti Nb 1	0.5:0.5:1	4.4024	4.3337, 4.4462	-	1/0
Ti Nb 2	0.5:0.5:0.75	4.3947	4.3719, 4.4196	-	0.81/0.19
Ti Nb 3	0.5:0.5:0.65	4.3947	4.3041, 4.4283	-	0.77/0.23
Ti Nb 4	0.5:0.5:0.5	4.3586	-	22.4	0.68/0.32
Ti Nb 5	0.5:0.5:0.35	4.3376	-	24.8	0.53/0.47
Ti Nb 6	0.5:0.5:0.25	4.3267	-	18.3	0.37/0.63
Ti Nb 7	0.25:0.75:0.5	4.3844	4.4154	-	0.66/0.34
Ti Nb 8	0.75:0.25:0.5	4.3293	-	31.3	0.66/0.34

Los productos monofásicos (TiNb₄, TiNb₅, TiNb₆ y TiNb₈) presentan composiciones más ricas en Ti que las que les corresponderían por las relaciones atómicas de las mezclas iniciales. Estos resultados concuerdan con los datos de DRX donde se aprecia la presencia de niobio sin reaccionar. Este desfase es tanto mayor cuanto más metal libre se observa en los diagramas de DRX. Asimismo, los productos presentan una composición más rica en carbono que la mezcla inicial como cabría esperar por la no inclusión de todo el niobio en la solución sólida.

Tabla IV.3. Relaciones normalizadas C/N y Ti/Nb calculadas a partir del análisis elemental y de la extensión de la ley de Vegard, respectivamente, y estequiometría final estimada de las fases cuaternarias.

Muestra	Relación Atómica Inicial Ti/Nb/C	Relación Ti/Nb normalizada Ley de Vegard	Relación C/N normalizada Análisis Elemental	Composición final estimada
Ti Nb 1	0.5:0.5:1	1 / 0.92	1 / 0	Ti_{0.52}Nb_{0.48}C
Ti Nb 2	0.5:0.5:0.75	0.72 / 1	1 / 0.23	Ti_{0.42}Nb_{0.58}C_{0.81}N_{0.19}
Ti Nb 3	0.5:0.5:0.65	0.67 / 1	1 / 0.3	Ti_{0.40}Nb_{0.60}C_{0.77}N_{0.23}
Ti Nb 4	0.5:0.5:0.5	1 / 0.69	1 / 0.47	Ti_{0.59}Nb_{0.41}C_{0.68}N_{0.32}
Ti Nb 5	0.5:0.5:0.35	1 / 0.52	1 / 0.89	Ti_{0.66}Nb_{0.34}C_{0.53}N_{0.47}
Ti Nb 6	0.5:0.5:0.25	1 / 0.56	0.59 / 1	Ti_{0.64}Nb_{0.36}C_{0.37}N_{0.63}
Ti Nb 7	0.25:0.75:0.5	0.47 / 1	1 / 0.52	Ti_{0.32}Nb_{0.68}C_{0.66}N_{0.34}
Ti Nb 8	0.75:0.25:0.5	1 / 0.28	1 / 0.52	Ti_{0.78}Nb_{0.22}C_{0.66}N_{0.34}

Por otra parte, la composición estimada de la fase mayoritaria de las muestras multifásicas es demasiado alta en niobio (incluso las muestras [TiNb2](#) y [TiNb3](#) presentan un carbonitruro mixto ligeramente más rico en niobio) si, tal como se dijo anteriormente, las fases secundarias parecen corresponder con carbonitruros de niobio. Este desacuerdo tiene su origen en el error cometido en la determinación experimental de la relación C/N. En lo que respecta a las fases secundarias, si se comparan los valores de los parámetros de red para estas fases ([tabla IV.2](#)) con los correspondientes a los carbonitruros de titanio ([tabla III.5](#)) y de niobio ([tabla III.7](#)), dichas fases concordarían mejor con carbonitruros mixtos de titanio y niobio, pero muy ricos en uno u otro elemento metálico, respectivamente. La [muestra TiNb1](#) es un caso particular al no detectarse nitrógeno por análisis elemental en el producto final. En este caso, la fase mayoritaria es un carburo mixto de niobio y titanio, y las fases secundarias serían también carburos mixtos pero muy próximos a una composición NbC ó TiC, respectivamente.

IV.2.2.- Caracterización Microestructural

La caracterización por microscopía SEM de los productos finales y especialmente los resultados del análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDX) corroboraron los datos obtenidos por DRX, observándose la presencia de productos multifásicos en las [muestras TiNb1, TiNb2, TiNb3 y TiNb7](#) y monofásicos en las [muestras TiNb4, TiNb5, TiNb6 y TiNb8](#). En la [figura IV.4](#) se presentan las micrografías SEM de las [muestras TiNb1, TiNb4, TiNb7 y TiNb8](#), en las que se incluyen los espectros EDX obtenidos sobre diferentes zonas del producto. En la [figura IV.5](#) se presentan los diagramas EDX correspondientes a zonas extensas de las muestras y que son representativos de la composición global.

Las [muestras TiNb1 y TiNb7](#) son multifásicas y presentan diagramas de EDX con distintas relaciones Ti/Nb al analizar diferentes zonas. En cambio, las [muestras TiNb4 y TiNb8](#) son monofásicas y presentan diagramas de EDX con una proporción Ti/Nb constante para todas las zonas analizadas. Estos resultados reflejan que en los productos monofásicos existe una buena homogeneidad química a escala micrométrica.

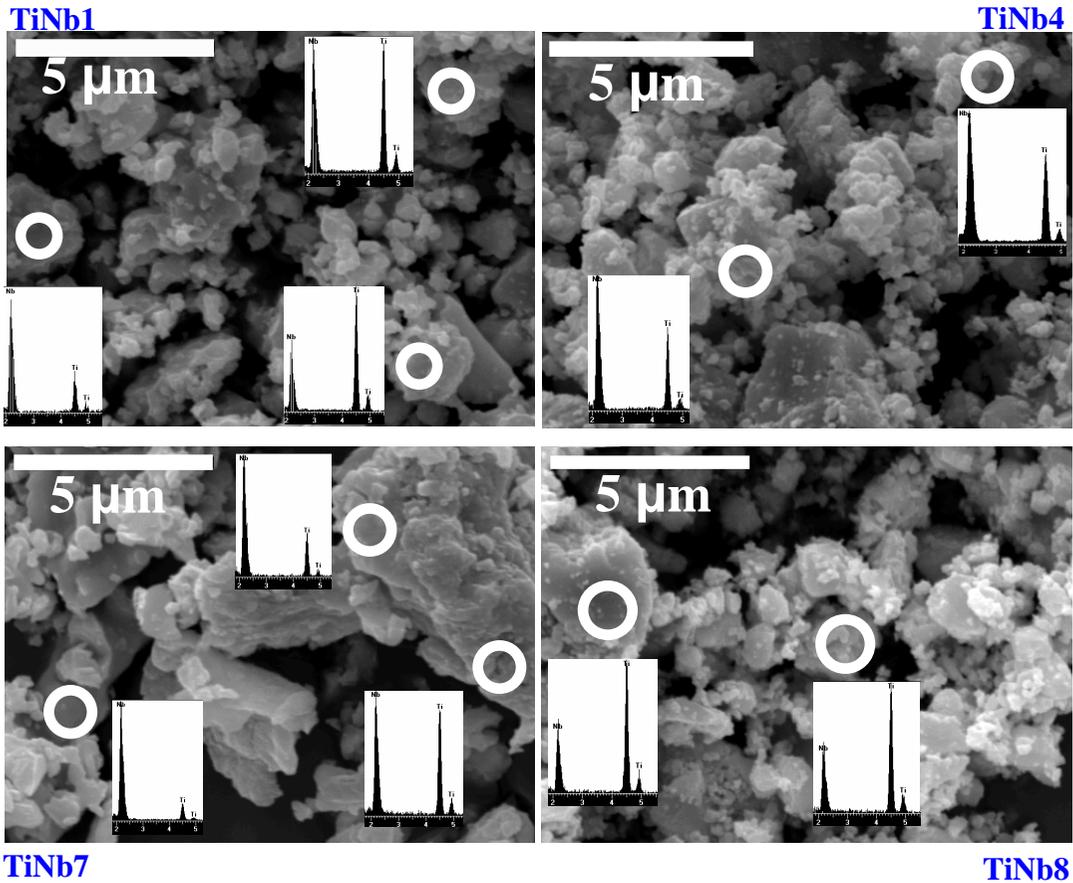


Figura IV.4. Micrografías SEM representativas de las muestras TiNb1, TiNb4, TiNb7 y TiNb8 con los EDX correspondientes a las zonas analizadas.

En cuanto a la morfología, todas poseen la microestructura típica de los productos sintetizados por molienda, similar a la obtenida y discutida en el capítulo anterior para los carbonitruros de Ti, Nb, Ta y Hf, y que está caracterizada por la presencia de partículas sub-micrométricas unidas formando agregados de distintos tamaños.

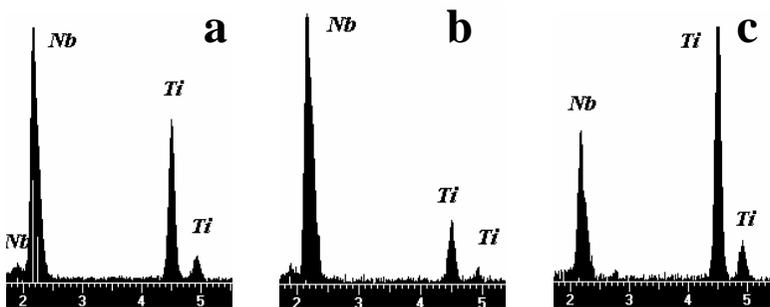


Figura IV.5. EDX generales característicos de las muestras (a) TiNb1 y TiNb4, (b)TiNb7 y (c) TiNb8.

La obtención de productos monofásicos en las muestras TiNb₄, TiNb₅, TiNb₆ y TiNb₈ se corroboró por microscopía TEM. En la figura IV.6 se presenta una imagen TEM de la muestra TiNb₄, el diagrama EDX característico de las distintas zonas analizadas, así como el diagrama de ED. Tanto los resultados de EDX como los diagramas de ED indicaron que el producto formado era homogéneo a escala nanométrica y que podía ser considerado como monofásico. La micrografía TEM muestra de nuevo la formación de partículas constituidas por nanodominios, tal como se evidencia en el diagrama de ED.

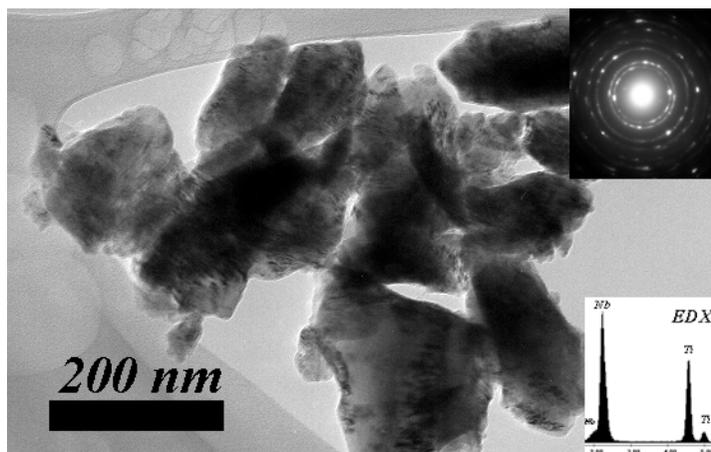


Figura IV.6. Micrografía TEM, diagrama ED y espectro EDX correspondientes a la muestra TiNb₄,

Un estudio más preciso de los diagramas de ED de la muestra TiNb₄ mostró como los espaciados correspondientes a los primeros cinco anillos están en perfecta concordancia con los calculados a partir de los diagramas de difracción de rayos X (tabla IV.4). Además, éstos son coherentes con el valor esperado de la composición previamente estimada para esta muestra (tabla IV.3). Estos resultados son una prueba más de que se ha alcanzado una elevada homogeneidad en la muestra.

Tabla IV.4. Valores de espaciados de la muestra TiNb₄ obtenidos por ED y DRX. En las dos últimas columnas se muestran los espaciados de las fichas JCPDS para NbN y TiC.

Muestra	$d_{ED}(exp)(\text{Å})$	$d_{X-ray}(exp)(\text{Å})$	h k l	$D_{NbN}(\text{Å})$	$D_{TiC}(\text{Å})$
Ti Nb 4	2.51	2.5155	111	2.536	2.499
	2.17	2.1793	200	2.196	2.164
	1.54	1.5404	220	1.553	1.530
	1.31	1.31370	311	1.324	1.305
	1.25	1.2578	222	1.268	1.249

IV.3.- Síntesis y Caracterización de Carbonitruros Mixtos de Metales de Transición Titanio/Zirconio, Vanadio, Tántalo o Hafnio

Se ha considerado de interés realizar una prospectiva sobre la obtención por MSR de otros carbonitruros mixtos dentro de los sistemas titanio-zirconio, titanio-vanadio, titanio-tántalo y titanio-hafnio que poseen también un elevado potencial tecnológico^{14,15}. En la [tabla IV.5](#) se presentan las condiciones de molienda empleadas en algunas pruebas realizadas para la obtención de estas soluciones sólidas. Para los casos de tántalo y hafnio, al igual que en la síntesis de los carbonitruros simples, se utilizó un PBR superior para rellenar suficientemente el jarro.

Tabla IV.5. Cuadro resumen de las condiciones de molienda y tiempo de ignición para las muestras de Ti/Metal (Zr, V, Ta y Hf)/grafito molidas en N₂.

Muestra	Relación atómica Ti/Metal/C	v (rpm)	Nº Bolas (PBR)	N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)
Ti Zr	0.5:0.5:0.5	600	7 (1/16)	6	45	32
Ti V	0.5:0.5:0.5	600	7 (1/16)	6	64	54
Ti Ta	0.5:0.5:0.5	600	7 (1/8)	6	60	33
Ti Hf	0.5:0.5:0.5	600	7 (1/8)	6	90	60

En la [figura IV.7](#) se presentan los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos. En todos los casos tuvo lugar un proceso de auto-propagación y se formaron mayoritariamente los correspondientes carbonitruros mixtos de fórmula general Ti_yM_{Ti-y}C_xN_{1-x}. En la [tabla IV.6](#) se recogen las T_{ad} teóricas de las muestras empleadas (calculadas a partir de la media aritmética de las T_{ad} de los respectivos carburos y nitruros) y no se observa que exista una relación clara entre la T_{ad} y el tiempo de ignición observado.

Tabla IV.6. T_{ad} de las mezclas iniciales mostradas en la Tabla IV.4 y IV.5.

Muestra	T _{ad} (K)
Ti Nb 4	3285
Ti Zr	3980
Ti V	3380
Ti Ta	3375
Ti Hf	4045

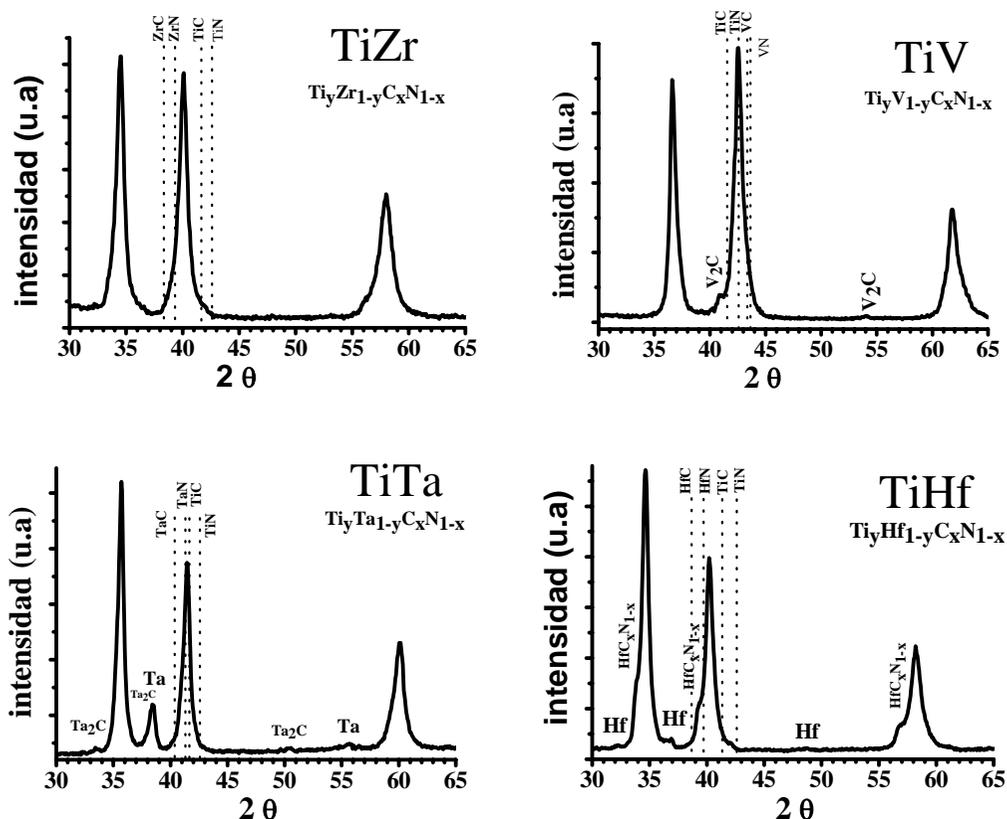


Figura IV.7. Diagramas de DRX de los productos obtenidos para las muestras molidas de la Tabla IV.5.

En aquellos casos donde se usó una relación peso de muestra/peso de bolas (PBR) mayor (**TiTa** y **TiHf**) se aprecia la presencia de tántalo y hafnio sin reaccionar. En ninguno de los casos, al igual que para las mezclas con Nb, se observa la presencia de Ti. En las mezclas de Ti con V y de Ti con Ta, que poseen las menores T_{ad} , se distingue la formación de fases secundarias binarias pobres en carbono (Ta_2C y V_2C). Para el caso del hafnio, el hombro presente a la izquierda del pico principal corresponde a la formación de un posible carbonitruro de hafnio. Por último, es interesante indicar que el hecho de que todo el titanio siempre se incorpore a la estructura de los distintos carbonitruros mixtos estudiados puede atribuirse a su mayor capacidad para formar productos no-estequiométricos en comparación con los otros elementos de transición, como lo demuestran los distintos diagramas de fase de los nitruros y los carburos correspondientes.

En la [figura IV.8](#) se presentan las micrografías SEM que muestran la morfología característica de los productos obtenidos. Todas ellas poseen el típico aspecto de las muestras sintetizadas mediante molienda, pequeñas partículas sub-micrométricas asociadas formando agregados de una o varias micras. Cabe destacar la presencia de Ta sin reaccionar determinado por análisis de EDX en la [muestra TiTa](#), confirmando los resultados de difracción de rayos X.

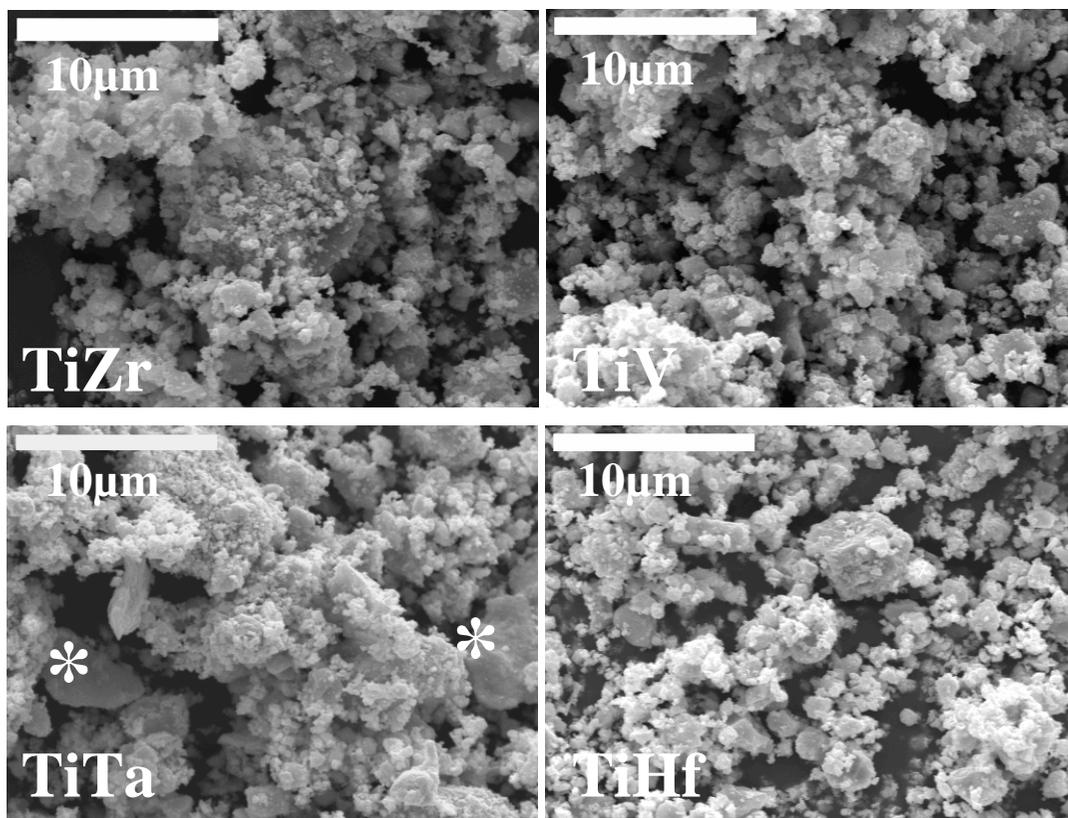


Figura IV.8. Micrografías SEM mostrando la morfología de los productos obtenidos. (*) Ta sin reaccionar.

IV.4.- Conclusiones

- Tal y como se había sugerido, los carbonitruros mixtos de los metales de transición de los grupos IVB y VB pueden obtenerse por una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente (MSR).
- Dentro de la serie isomórfica cuaternaria TiC-TiN-NbN-NbC, es posible obtener una amplia gama de composiciones ajustando la relación Ti/Nb/C.
- La formación de productos monofásicos se observa en aquellos casos en los que la reacción de combustión es más exotérmica.
- Existe una tendencia a formar productos multifásicos para las mezclas ricas en niobio y/o carbono. En cualquier caso, este producto multifásico está constituido mayoritariamente por una fase cuaternaria.
- La capacidad del Ti para formar productos no-estequiométricos permite explicar por qué este elemento tiene una gran tendencia a incorporarse en la estructura de estos carbonitruros.

IV.5.- Bibliografía

1. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Leggauer. and K. Dreyer, "Ti(C,N) Cermets – Metallurgy and properties", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **13**, 343 (1995).
2. S.Y. Zhang, "Titanium carbonitride-based cermets – Processes and properties", *Mat. Sci. Eng. A*, **163**, 141 (1993).
3. A. Bellosi, R. Calzavarini, M.G. Faga, F. Monteverde, C. Zancolò and G.E. D'Errico, "Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools", *J. Mater. Process. Tech.*, **143-144**, 527 (2003).
4. K. Abukawa, "Cermets tool and method for manufacturing the same", US Patent 6410121, (2002).
5. K. Truuchi, K. Yano and N. Odani, "Titanium carbonitride-based cermet cutting insert", US Patent 5518822, (1996).
6. N. Doring and G. Weini. "Sintered carbonitride alloy and method of producing", US Patent 5462574, (1995).
7. H. Yoshimura, "Hard alloy", US Patent 544754,9 (1995).
8. F.W. Hall, "Sintered hardmetals", US Patent 4451292, (1984).
9. G. Weini, "Ti(C, N)-(Ti, Ta, W)(C, N)-Co alloy for toughness demanding cutting tool applications", US Patent, (2001).
10. K. Isobe, "Titanium-based alloy", US Patent 5939651, (1999).
11. R.G. Oskarsson, "Titanium based carbonitride alloy with binder phase enrichment", US Patent 5694639, (1997).
12. V.I. Tret'yakov and V.L. Mashevskaya, "Effect of tantalum on the properties and structure of hard alloys based on titanium carbonitride", *Powder Metal. Met. Ceram.* **38**, 64 (1999).
13. F. Qi and S. Kang, "A Study on microstructural changes in Ti(C, N)-NbC-Ni cermets", *Mat. Sci, Eng. A*. **51**, 276 (1998).
14. C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi and A.J. Freeman, "Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations", *Phys. Rev. B*, **63**, 155106 (2001).
15. A. Watson, Q. Chen, Y. Du, A.A. Rempel, J.C. Schuster, P.J. Spencer and H. Yokokawa, "The modelling of carbide, nitride and carbo-nitride phases", *Z. Metall.*, **92**, 550 (2001).

Estudio de los Procesos MSR Sólido-Gas

Capítulo V

*No camines delante de mí, puede que no te siga. No camines detrás de mí, puede que no te guíe. Camina
junto a mí y sé mi amigo. A. C.*

V.1.- Introducción

La molienda puede inducir reacciones químicas en una gran variedad de mezclas, generando rutas de síntesis directas, libres de disolvente y a baja temperatura, y es capaz de producir en muchos casos materiales que no pueden ser sintetizados por otras técnicas convencionales¹⁻³. Tal y como se ha demostrado en los Capítulos III y IV, en determinadas circunstancias y con procesos suficientemente exotérmicos, la molienda puede generar reacciones de auto-propagación⁴.

Para que una reacción auto-sostenida, ya sea inducida térmica (SHS) o mecánicamente (MSR), pueda tener lugar debe ser lo suficientemente exotérmica como para mantener el frente de propagación a lo largo de toda la carga. La llamada “regla del pulgar” usada para las reacciones SHS estipula que 1800 K es la temperatura adiabática (T_{ad}) mínima requerida para que éstas ocurran. Este criterio ha sido y es empleado para seleccionar los sistemas cuya síntesis puede ser realizada mediante MSR. Una manera más simplificada de conocer si una reacción transcurre por un proceso de combustión es utilizar la relación $\Delta H / C > 2000$ K (ΔH , entalpía estándar de formación de los productos, C , calor específico de los productos) que está directamente correlacionada con la T_{ad} .

Debido al interés que han despertado en los últimos años los procesos mecanoquímicos, se han realizado varios intentos para obtener modelos teóricos que permitan estimar las energías suministradas y, por tanto, predecir las capacidades de los equipos de molienda en condiciones pre-establecidas. Estos modelos deberían considerar no solo los parámetros estrictamente energéticos (frecuencia de rotación, diámetro de bolas, PBR, etc...), sino también deberían tener en cuenta la naturaleza del sistema estudiado, es decir, sus propiedades termoquímicas. Sólo así sería posible diseñar métodos de síntesis basados en la molienda sin necesidad de una laboriosa optimización empírica. Desgraciadamente, el gran número de parámetros puestos en juego durante los procesos de molienda, la complejidad de los procesos físico-químicos implicados y la imposibilidad de hacer un seguimiento in-situ de los procesos hace realmente difícil desarrollar este tipo de modelos.

En 1991 Burgio y col.⁵ desarrollaron un modelo cinemático aplicado a los molinos planetarios, en el cual se asumía que las colisiones eran el evento principal por el cual la energía se transfería desde el medio de molienda hasta la muestra. Estudios posteriores llevados a cabo por McCormick⁶ y col. y Abdellaoui y Gaffet⁷, en los que se consideraba también el impacto como el causante de la transferencia de la energía, ampliaron los realizados por Burgio y en ellos se incluían nuevos parámetros que tenían en cuenta la cantidad de muestra atrapada en cada colisión. Los principales parámetros que deben evaluarse en todo modelo serían:

- La energía cinética de las bolas.
- La fracción de la energía cinética cedida a la muestra.
- La cantidad de material atrapado en la colisión.

El modelo de Burgio puede considerarse uno de los más precisos desde el punto de vista cinemático y ha demostrado su validez en el estudio de varias reacciones mecanoquímicas^{8,9}, por lo que se ha aplicado en la presente Memoria para el estudio de los procesos MSR. En el Apéndice I se describe detalladamente su desarrollo.

Como ya se indicó anteriormente, los trabajos relacionados con las reacciones MSR sólido-gas¹⁰⁻¹² son escasos, debido principalmente a las dificultades que contempla su realización, en particular el control del suministro y el consumo de los gases en el medio de molienda. Gran parte de la bibliografía se centra en estudios sobre las reacciones y los mecanismos MSR sólido-sólido¹³⁻¹⁸ y en algunos casos en sistemas sólido-líquido¹⁹. El estudio del mecanismo de las reacciones sólido-gas ha sido, sin embargo, bastante más estudiado en los procesos SHS²⁰⁻²². Aunque las reacciones MSR y SHS se han considerado como equivalentes siendo la única diferencia la forma cómo la energía se transmite a la muestra, de un modo mecánico o térmico, los resultados presentados en los Capítulos III y IV muestran unas características peculiares de las reacciones MSR que las diferencian claramente.

Aparte de los modelos teóricos antes mencionados, muy pocos estudios experimentales se han realizado dirigidos a cuantificar las energías puestas en juego en la

molienda y, por supuesto, menos estudios sistemáticos se han realizado para evaluar estas energías en los procesos MSR^{23,24}. Estos procesos comienzan con un periodo de activación o inducción, durante el cual se produce la mezcla de los reactivos, su puesta en contacto íntimo, la reducción del tamaño de las partículas, la formación de defectos y la creación de sitios activos y de caras frescas. Tras cierto nivel de activación, alcanzado por la energía cedida en los choques y rozamientos de las bolas (impacto y cizalla), se produce la ignición de la mezcla y la propagación instantánea de la reacción a través de la carga, lo que se denomina proceso de combustión. Esta reacción se detecta fácilmente debido a la repentina producción de calor que genera una subida de la temperatura y un aumento de la presión en el medio de molienda. El tiempo de molienda anterior a la reacción de propagación es conocido como tiempo de ignición (t_{ig}). Este parámetro que depende de la composición de la mezcla inicial y de las condiciones usadas durante la molienda es extremadamente útil y es clave para la comprensión de estos procesos. El t_{ig} corresponde al tiempo requerido para transferir al sistema la cantidad de energía necesaria para iniciar la reacción de combustión. El tiempo de ignición puede usarse como referencia, ya que cambios en el mismo reflejan modificaciones en la velocidad de activación de las mezclas y, por tanto, en la cantidad de energía suministrada por unidad de tiempo. Muy pocos grupos de investigación han realizado estudios sobre los efectos de las condiciones experimentales en el tiempo de ignición^{13,19,25}.

En el estudio que a continuación se desarrolla, se ha elegido como sistema modelo para examinar los procesos MSR sólido-gas la síntesis de los carbonitruros de los metales de transición que implica la reacción entre dos fases sólidas y una gaseosa. El sistema Ti-C-N, de gran interés tecnológico, posee una elevada temperatura adiabática comprendida entre las del TiN (4900 K) y el TiC (3900 K), lo que asegura que no habrá una competencia entre los procesos MSR y de difusión en todo el rango de relaciones atómicas Ti/C y de presiones parciales de N₂ empleadas.

Los distintos parámetros experimentales que se han analizado engloban tanto aquellos que son característicos de la propia mezcla reactiva, es decir, la relación atómica inicial Ti/grafito, la presión total de N₂ y la presencia de aditivos (añadidos con el fin de modificar la temperatura adiabática del proceso), como los que caracterizan la intensidad de

la molienda, es decir, la velocidad de giro del molino, la relación peso de muestra/peso de bolas (PBR) y el tiempo total. En todos los casos se ha investigado la influencia de todos estos parámetros en el proceso MSR a través de la estimación de la energía transferida por el sistema, utilizando el modelo cinemático del Apéndice I, hasta el momento en el cual se produce la combustión, es decir, hasta el tiempo de ignición (t_{ig}). Para determinar los valores de t_{ig} se empleó el sistema de seguimiento de la presión descrito en el Capítulo II y ya utilizado en los Capítulos III y IV. Las composiciones de las fases carbonitruros también fueron calculadas con el fin de observar alguna posible variación al modificar las condiciones de molienda. Esta estequiometría se calculó a partir de los diagramas de difracción de rayos X mediante la determinación del parámetro de red, a , usando el programa FullProf y la posterior aplicación de la ley de Vegard.

Los parámetros experimentales del equipamiento utilizado (molino y elementos de molienda) que son necesarios para el cálculo de la energía transferida son:

- m_b [kg], masa de la bola = 0.0137
- ω_v [rad/s], velocidad angular del jarro = de 20.944 (200 rpm) a 83.776 (800 rpm)
- ω_p [rad/s], velocidad angular del plato = de 20.944 (200 rpm) a 83.776 (800 rpm)
- d_b [m], diámetro de la bola = 0.015
- R_v [m], radio del jarro = 0.02
- R_p [m], distancia desde el centro del disco soporte al centro del jarro = 0.07
- H_v [m], altura del jarro = 0.045
- D_v [m], diámetro del jarro = 0.04
- N_b , número de bolas = de 4 a 10

En el análisis de los efectos de los distintos parámetros experimentales se empleó siempre la misma mezcla reactiva que consistía en una relación atómica Ti/grafito de 1:0.5 procesada a 5 atmósferas de presión de nitrógeno. Evidentemente cuando se estudió el efecto tanto de la mezcla sólida como de la presión de N_2 se utilizaron distintas mezclas reactivas.

V.2.- Influencia de la Mezcla Reactiva

V.2.1.- Influencia de la Relación Atómica Ti/Grafito

La influencia de la relación atómica inicial Ti/grafito en el proceso MSR ya ha sido en parte estudiada en el Capítulo III cuando se abordó la síntesis de los carbonitruros de titanio. Sin embargo, en dicho Capítulo se evidenció el distinto papel jugado por el grafito y el nitrógeno en la ignición y propagación de la reacción de combustión. Por ello, se ha considerado de interés estudiar el efecto que produce añadir distintas cantidades de grafito en la ignición de las mezclas Ti/grafito empleando una atmósfera inerte de He. En este caso, se analiza exclusivamente el poder exotérmico de la mezcla sólida y su capacidad para propagar una reacción de combustión.

En la [tabla V.1](#) se presentan los resultados obtenidos para las distintas mezclas molidas a 600 rpm en He a 5 bares de presión empleando 6 gramos de mezcla y 7 bolas (PBR de 1/16). En la misma tabla se muestran los tiempos totales de molienda, de ignición y de molienda tras la ignición (tiempo post-combustión), los parámetros de red (a) y las composiciones finales expresadas como TiC_x . Para calcular en este caso la composición se empleó la ley de Vegard obtenida a partir de los carburos de titanio no estequiométricos $TiC_{0.5}$ ($a = 4.30 \text{ \AA}$) y $TiC_{0.97}$ ($a = 4.33 \text{ \AA}$)²⁶.

Tabla V.1. Resultados de las mezclas Ti/grafito molidas en helio.

Muestra	Relación Atómica Ti/grafito	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Tiempo Post-Comb (min)	a (Å)	Composición TiC_x (x)
M1	1:1	120	83	37	4.3344	1,04
M2	1:0.75	120	86	34	4.3236	0,87
M3	1:0.65	120	76	44	4.3227	0,86
M4	1:0.5	120	78	42	4.3050	0,58
M5	1:0.35	360	No	-	4.2990	0,48
M6	1:0.25	360	No	-	4.2952	0,42

En la [figura V.1](#) se presentan los diagramas de DRX de estas muestras. Aquellas con una relación atómica Ti/grafito mayor o igual a 1:0.5 combustionaron generándose, salvo para la [muestras M1](#), fases no estequiométricas. Para los casos [M5](#) y [M6](#) la

combustión no se produjo, obteniéndose también fases TiC_x no estequiométricas mediante procesos de difusión y quedando titanio elemental sin reaccionar incluso tras seis horas de molienda. El valor de composición para estas muestras, M5 y M6, debe tomarse con precaución ya que la deformación y escasa intensidad de los picos impiden una medida exacta de su posición. Al igual que lo observado con los carbonitruros de titanio, el cálculo de la estequiometría de la fase TiC_x a partir de los diagramas de DRX conduce a una composición más rica en carbono que la que le correspondería por la relación atómica de la mezcla inicial, aunque la presencia de titanio sin reaccionar prácticamente no se observa.

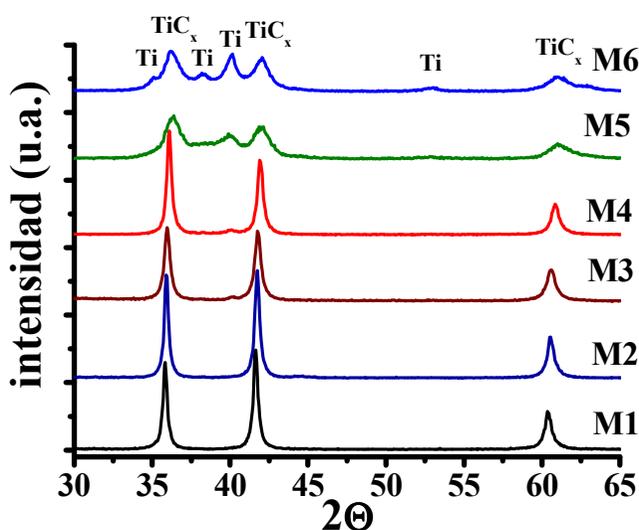


Figura V.1. Diagramas de DRX de las muestras M1 a M6 (tabla V.1).

Los tiempos de ignición rondan para todas las mezclas los 80 minutos, aunque existe una ligera tendencia a disminuir al hacerlo la cantidad de grafito. Es interesante destacar que para la relación atómica de 1:0.5, próxima al límite a partir del cual no se produce la combustión, se observa la presencia de una pequeña cantidad de Ti sin reaccionar, que revela una menor conversión posiblemente relacionada con una menor capacidad para propagar la combustión dentro de la mezcla reactiva.

Los resultados del Capítulo III mostraban que en presencia de nitrógeno la combustión se producía en todo el rango de composiciones iniciales con un tiempo de

ignición inferior. Esta circunstancia puede explicarse teniendo en cuenta que, en presencia de He, la T_{ad} de la mezcla inicial disminuye a medida que lo hace la cantidad de grafito, hasta situarse por debajo del límite para el cual este tipo de reacciones MSR ocurren. Habría que destacar que en presencia de nitrógeno la temperatura adiabática de la mezcla está siempre muy por encima del valor límite, ya que se encontraría entre los valores de T_{ad} correspondientes a $TiC=3200$ K y $TiN=4900$ K.

La falta de combustión observada en el Capítulo III y en este apartado para ciertas mezclas metal/grafito tanto en atmósfera de nitrógeno como de helio no puede explicarse por sus T_{ad} sino por la capacidad de la mezcla sólida metal/carbón para sustentar el frente de propagación. Por otra parte, la T_{ad} tampoco puede relacionarse directamente con el tiempo que necesita una mezcla para producir la combustión. Así los datos presentados en la [tabla V.1](#) muestran una tendencia a disminuir el tiempo de ignición al hacerlo la cantidad de grafito, aunque esto suponga una disminución de la T_{ad} de la mezcla. Esto se debe, tal como se ha indicado con anterioridad, a que la ignición necesita de un grado de activación del metal que es tanto más fácil de alcanzar cuánto menos carbón se encuentre presente en la mezcla. En resumen, la T_{ad} puede ser útil sólo a la hora de descartar la presencia de combustión en determinadas mezclas, pero sólo las propiedades intrínsecas de las mezclas y las condiciones experimentales de molienda son las que van a determinar el comportamiento de un sistema frente a un proceso MSR.

Relación Ti/C	E_T (J)
1/1	4.91E+04
1/0.75	5.09E+04
1/0.65	4.50E+04
1/0.5	4.61E+04
1/0.35	-
1.025	-

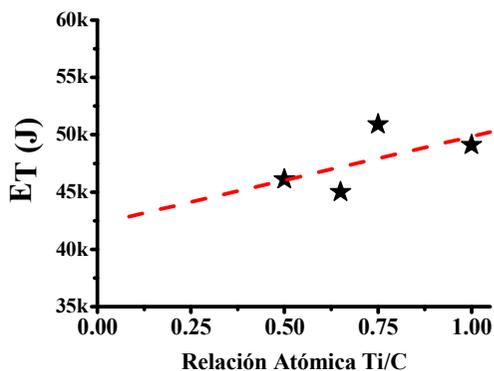


Tabla V.2 y Figura V.2. Energía total suministrada a la mezcla Ti/grafito para inducir la ignición.

En la [tabla V.2](#) y la [figura V.2](#) se presenta la energía total suministrada (calculada a partir de la ecuación [10] del Apéndice I) a las mezclas para inducir la combustión. Se aprecia que esta energía es prácticamente constante (con una ligera tendencia a disminuir) debido a la capacidad de recubrimiento del grafito que hace que las partículas de Ti estén igual de protegidas en todas las mezclas y, por tanto, hace que el tiempo necesario para activar el metal también sea constante.

V.2.2.- Influencia de la Presión de Nitrógeno

En la [tabla V.3](#) se muestran los resultados obtenidos para las mezclas Ti/grafito de relación atómica 1:0.5 molidas variando la presión de nitrógeno en el interior del jarro (600 rpm, 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR=1/16). En la misma tabla se muestran los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (a) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x} calculadas empleando la ley de Vegard.

Tabla V.3. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas a distinta presión de N₂.

Muestra	Presión N ₂ (bar)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	a (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} (x)
M7	1.6	72	57	15	4,2900	0,70
M8	3	60	56	4	4,2823	0,62
M9	5	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M10	7	60	45.5	14.5	4,2930	0,74
M11	9	60	44.5	15.5	4,2825	0,62
M12	11	60	46	14	4,2920	0,73
M13	13	40	40	0	4,2690	0,46

En la [figura V.3](#) se presentan los diagramas de DRX para las [muestras M7](#) a [M13](#) y en la [figura V.4](#), el tiempo de ignición en función de las diferentes presiones de N₂ empleadas. La ignición tuvo lugar en todo el rango de presiones y se observó una disminución clara del tiempo de ignición a medida que aumentamos la presión de nitrógeno en el jarro. Esta variación es importante y se detectó un cambio de aproximadamente 20 minutos en todo el rango de presiones estudiado.

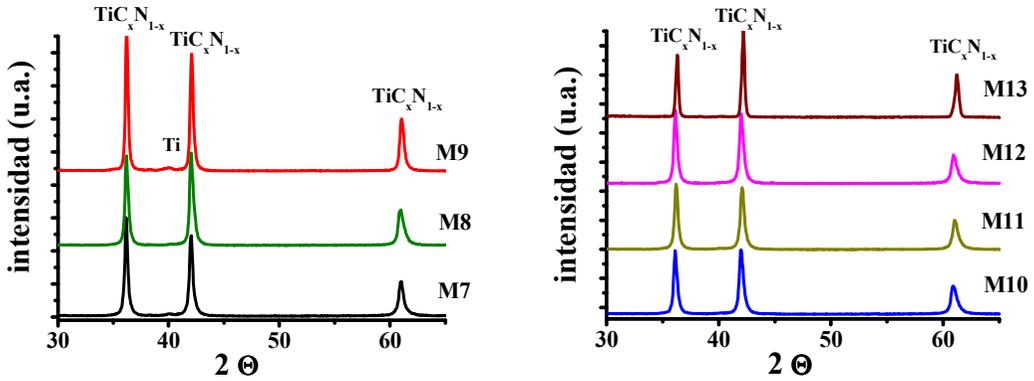


Figura V.3. Diagramas de DRX de las muestras M7 a M13 (tabla V.3).

Esta disminución en el tiempo de ignición tiene su origen en un enriquecimiento en nitrógeno de la mezcla reactiva. Con el aumento de la presión de N_2 , la cantidad de nitrógeno atrapado en cada choque y, por tanto, la presión real soportada por la muestra deben aumentar favoreciéndose la incorporación del nitrógeno y la formación de la fase carbonitruro. Al acelerarse la formación del carbonitruro, la cantidad de calor necesaria para provocar la ignición se alcanza antes y se produce una disminución en el tiempo de ignición.

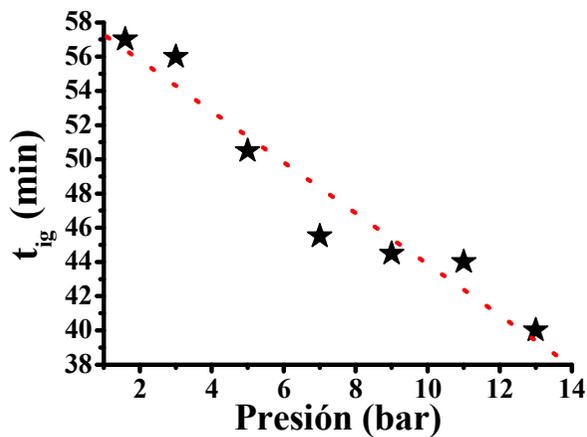


Figura V.4. Tiempo de ignición frente a presión de N_2 dentro del jarro.

La composición final del TiC_xN_{1-x} , x , se mantuvo siempre en el rango 0.6-0.7, independientemente de la presión empleada. Este comportamiento indica que la

estequiometría de la solución sólida depende exclusivamente de la composición de la mezcla de partida. La excepción de la **muestra M13** se debió a que la molienda fue interrumpida exactamente en el instante de la ignición que, como se mostrará a continuación, afecta a la composición del producto final.

En la **tabla V.4** y en la **figura V.5** se presenta la energía total aportada por la molienda hasta el momento de la ignición. Evidentemente la energía sigue la misma tendencia que el tiempo de ignición y la disminución observada se debe, tal como se ha indicado anteriormente, al aumento de la velocidad de formación de la fase carbonitruro al incrementarse la presión de nitrógeno, que permite generar antes el calor necesario para provocar la ignición de la mezcla.

P_{N_2} (bar)	E_T (J)
1.6	3.37E+04
3	3.31E+04
5	2.99E+04
7	2.69E+04
9	2.63E+04
11	2.72E+04
13	2.37E+04

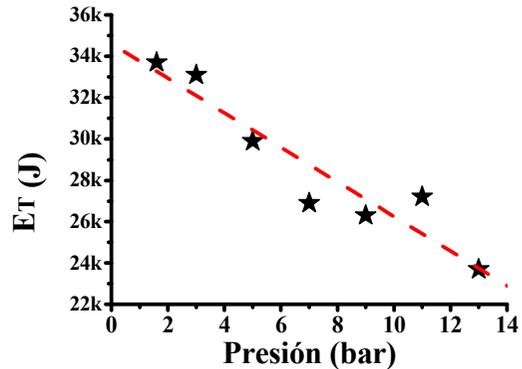


Tabla V.4 y Figura V.5. Energía total suministrada a la mezcla para inducir la ignición en función de la presión de N_2 .

V.3.-Influencia de los Parámetros de Molienda

V.3.1.- Influencia de la Velocidad de Giro del Molino

En la **tabla V.5** se muestran los resultados obtenidos para las mezclas molidas a distintas velocidades de giro del molino (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 5 bares de N_2 , 7 bolas, 6 gramos de muestra y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (a) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x} .

Tabla V.5. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas a distintas velocidades de giro.

Muestra	v (rpm)	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	a (Å)	Composición Ti_xN_{1-x} (x)
M14	350	387	387	0	4,2758	0,54
M15	450	150	142	8	4,2870	0,67
M16	500	120	98	22	4,2860	0,66
M17	550	120	88	32	4,2792	0,58
M9	600	60	50.5	9.5	4,2839	0,63
M18	650	40	39.5	0.5	4,2872	0,67
M19	700	60	22.5	37.5	4,2692	0,64
M20	750	30	20.5	9.5	4,2905	0,71
M21	800	20	15	5	4,2880	0,68

En la figura V.6 se presentan los diagramas de DRX de las muestras M9 y M14 a M21. La composición del producto final calculada mediante la ley de Vegard no presentó ninguna tendencia con la velocidad de giro, quedando el valor de x siempre comprendido en el intervalo 0.6-0.7. Esto indica de nuevo la dependencia exclusiva de la estequiometría del producto final con la composición inicial de la mezcla.

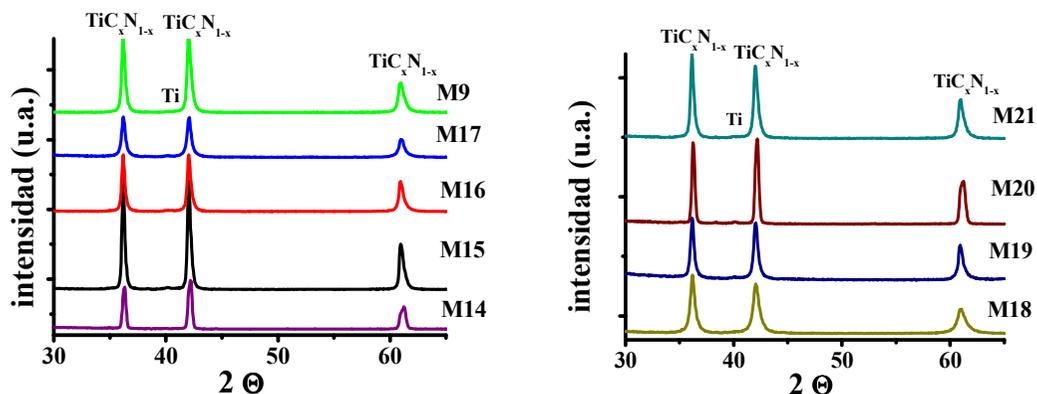


Figura V.6. Diagramas de DRX de las muestras M9 y M14 a M21 (tabla V.5).

La evolución de los tiempos de ignición en función de la velocidad de giro del molino recogida en la tabla V.5 y representada en la figura V.7 muestra una dependencia exponencial decreciente. Esta tendencia indica que es posible obtener el producto por combustión incluso a velocidades muy bajas, siempre que se alcance la activación necesaria para producir la ignición.

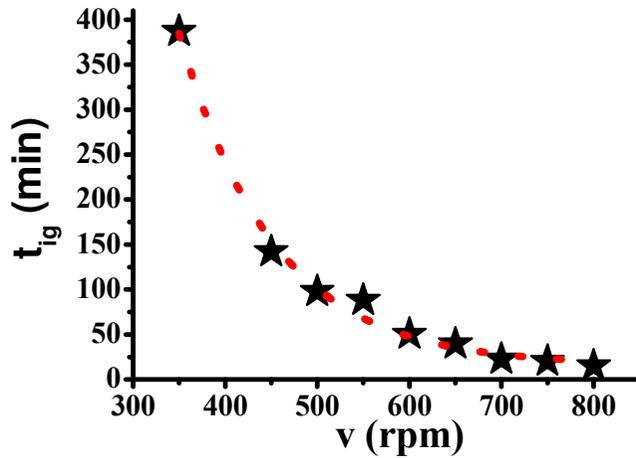


Figura V.7. Tiempo de ignición frente a velocidad de giro del molino.

En la [tabla V.6](#) y en la [figura V.8](#) se presenta la energía total aportada por la molienda hasta el momento de la ignición, observándose un aumento de ésta al disminuir la velocidad de giro del molino. Si se supone que la energía que debe transmitirse a la mezcla para su activación y combustión es constante e intrínseca a los propios reactivos, este aumento lineal de la energía aportada por el molino a medida que se disminuye la velocidad de giro delata una menor transferencia de energía en cada choque, siendo, por tanto, éstos más eficaces cuanto mayor sea la velocidad empleada. De estos resultados se desprende que si se pudiera aumentar la velocidad de giro hasta un límite en el que el choque fuera 100% efectivo, se obtendría la energía real necesaria para activar y producir la combustión de la mezcla.

v (rpm)	E _T (J)
350	4.54E+04
450	3.54E+04
500	3.36E+04
550	4.01E+04
600	2.99E+04
650	2.97E+04
700	2.11E+04
750	2.37E+04
800	2.10E+04

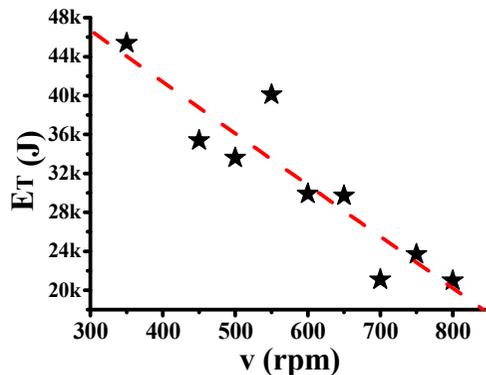


Tabla V.6 y Figura V.8. Energía total suministrada a la mezcla para inducir la ignición en función de la velocidad de giro del molino.

V.3.2.- Influencia de la Relación Peso de Muestra-Peso de Bolas (PBR)

V.3.2.1.- Mediante el Peso de Muestra

En la [tabla V.7](#) se presentan los resultados obtenidos para las mezclas molidas empleando distintos valores de PBR, modificando el peso total de muestra pero manteniendo constante el número de bolas (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂ y 7 bolas). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (*a*) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}.

Tabla V.7. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas empleando distintos pesos totales de muestra (modificación del PBR).

Muestra	P _{Muestra} (g) (PBR)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	<i>a</i> (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} (x)
M22	12 (1/8)	96	96	0	4,2946	0,76
M23	8 (1/12)	65	65	0	4,2930	0,74
M9	6 (1/16)	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M24	4 (1/24)	60	35	25	4,2857	0,66
M25	2 (1/48)	60	19	41	4,2798	0,59

En la [figura V.9a](#) se presentan los diagramas de DRX de las [muestras M9](#) y [M22](#) a [M25](#). La presencia de hierro en el diagrama de DRX de la [muestra M25](#) se debió a la pequeña cantidad de mezcla empleada y, por tanto, a la falta de un recubrimiento protector apropiado del jarro y de las bolas.

En la [figura V.9b](#) se representa el tiempo de ignición en función del PBR y del peso total de muestra sometida a molienda. De igual forma que en las pruebas realizadas variando la velocidad de giro del molino, el tiempo de ignición varía exponencialmente con el PBR, es decir, disminuye a medida que aumenta la intensidad de la molienda. Por el contrario, cuando se representa el tiempo de ignición frente al peso total de muestra aparece un marcado comportamiento lineal que sugiere la existencia de una cantidad de energía constante por gramo de muestra que es necesario aportar para producir la combustión. Es posible determinar a partir de la pendiente una velocidad en términos de tiempo necesario para activar un gramo de muestra (**7.66 min/g**). Por otro lado, la existencia de un tiempo

constante de activación al tender el peso de muestra a 0 indica la necesidad de un número mínimo de choques para inducir la combustión. Asimismo, este comportamiento lineal sugiere que la activación de la muestra necesaria para inducir la ignición se produce de manera homogénea y en la totalidad de la mezcla.

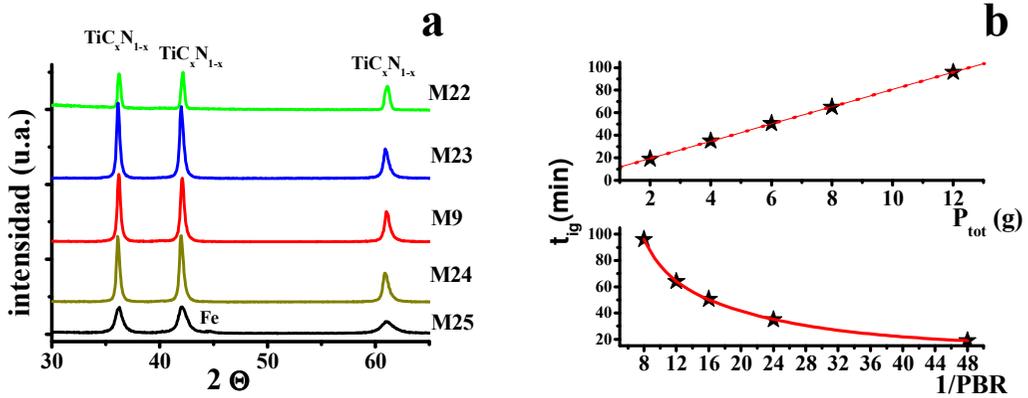


Figura V.9. (a) Diagramas de DRX de las muestras M9 y M22 a M25 (tabla V.7). (b) Tiempo de ignición frente a 1/PBR y frente al peso total de muestra.

En la [tabla V.8](#) y en la [figura V.10](#) se presenta la energía total aportada durante la molienda hasta el momento de la ignición frente al peso total de muestra. El comportamiento lineal observado muestra que los choques son igualmente efectivos independientemente de la cantidad de muestra, es decir, se transmite siempre la misma cantidad de energía. La pendiente permite definir la energía necesaria que debe aportar el molino a un gramo de mezcla Ti/grafito de relación atómica 1:0.5 para producir el efecto MSR. En este caso, esta energía sería de $4.54 \pm 0,035 \text{ kJ/g}$.

P_{tot} (g)	E_T (J)
2	1.12E+04
4	2.07E+04
6	2.99E+04
8	3.85E+04
12	5.68E+04

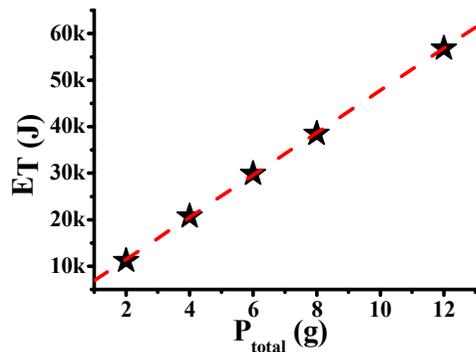


Tabla V.8 y Figura V.10. Energía total suministrada a la mezcla para inducir la ignición en función del peso total de muestra.

V.3.2.2.- Mediante el Número de Bolas

En la [tabla V.9](#) se muestran los resultados obtenidos para las mezclas molidas empleando distintos valores de PBR, modificando el número de bolas pero manteniendo constante el peso total de muestra (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂ y 6 gramos de mezcla). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (a) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}.

Tabla V.9. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas empleando distintos números de bolas (modificación del PBR).

Muestra	Nº Bolas (PBR)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	a (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} (x)
M26	4 (1/9)	180	164	16	4,3041	0,75
M27	5 (1/11)	60	46	14	4,3025	0,73
M28	6 (1/14)	60	44	16	4,2969	0,67
M9	7 (1/16)	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M29	8 (1/18)	70	56	14	4,2995	0,70
M30	10 (1/23)	70	56	14	4,3059	0,77

En la [figura V.11a](#) se muestran los diagramas de DRX de las [muestras M9 y M26 a M30](#) y en la [figura V.11b](#) la relación entre el PBR y el t_{ig}. Estos resultados indican que la mayor efectividad con respecto a un menor tiempo de ignición se observa cuando se introducen al menos 5 bolas en el jarro (PBR 1/11). Existe poca variación en la eficacia de la molienda al aumentar el número de bolas, aunque teóricamente se debiera aumentar la energía suministrada por el sistema. Incluso se observa un ligero aumento del tiempo de ignición al aumentar el número de bolas. Como al aumentar dicho número se incrementa también el número de choques, los resultados sugieren una disminución apreciable de la energía transmitida a la muestra por choque producido. Esto es debido probablemente a un efecto estérico entre las bolas que reduce considerablemente su recorrido tras el despegue de la pared del jarro y, por tanto, la intensidad de los choques. Asimismo, al aumentar el número de bolas se aumenta proporcionalmente el número de choques bola-bola, que son menos eficaces a la hora de transferir la energía a la mezcla que los choques bola-pared.

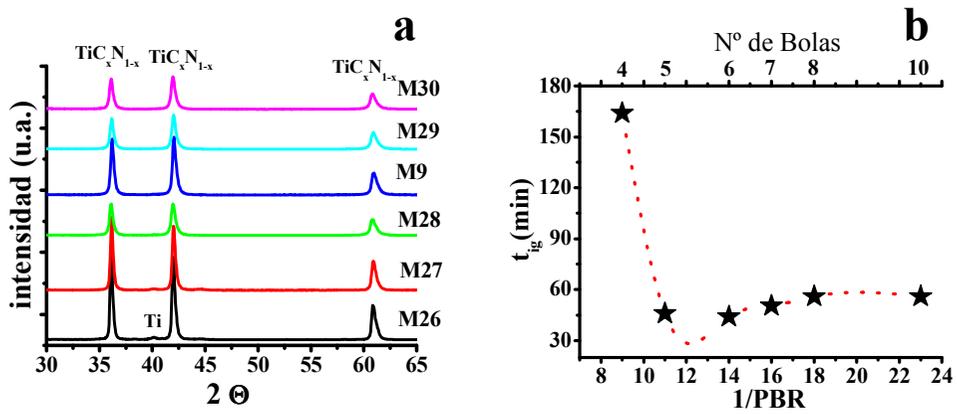


Figura V.11. (a) Diagramas de DRX de las muestras M9 y M26 a M30 (tabla V.9). (b) Tiempo de ignición frente al PBR y al número de bolas empleado.

El valor anómalo y extremadamente alto del t_{ig} para un número de bolas igual a 4 es un efecto de la geometría del jarro que hace que las bolas se acomoden en el mismo deslizándose por las paredes y reduciéndose enormemente el número de impactos. En estas circunstancias son las fuerzas de cizalla las que prevalecen, aunque son capaces de activar la mezcla hasta inducir la combustión siempre que se prolongue la molienda el tiempo necesario. Este predominio de las fuerzas de cizalla se hizo perceptible por la disminución considerable del ruido durante el proceso como consecuencia de la ausencia de impactos. A partir de 5 bolas no se produce este acomodo y los choques entran en juego, pasando el efecto cizalla a un segundo plano y disminuyendo el tiempo de ignición apreciablemente.

En la [tabla V.10](#) y en la [figura V.12](#) se presenta la energía total aportada durante la molienda hasta el momento de la ignición frente al número de bolas en el jarro.

Nº bolas	E_T (J)
5	2.12E+04
6	2.34E+04
7	2.99E+04
8	3.57E+04
10	3.84E+04

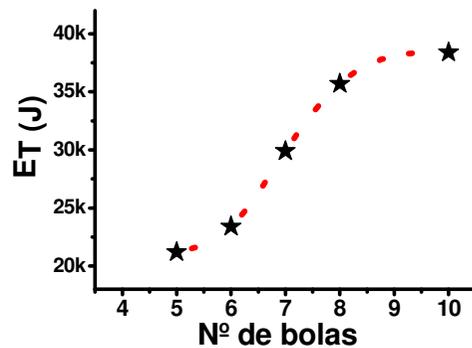


Tabla V.10 y Figura V.12. Energía total suministrada a la mezcla para inducir la ignición en función del número de bolas.

Debido a que el desarrollo teórico para el cálculo de la energía total suministrada a la mezcla se ha realizado considerando sólo los choques, no sería correcto presentar el valor de energía para 4 bolas al ser la cizalla el fenómeno dominante durante el proceso. A partir de 5 bolas, la energía es cedida por los impactos y la teoría estima que ésta aumenta al hacerlo el número de bolas. Sin embargo, los datos de tiempo de ignición indican que la energía transmitida a la muestra debe incluso decrecer ligeramente al introducir más bolas en el jarro. Esto sugiere que aunque el modelo de Burgio y col. es correcto desde el punto de vista cinemático cuando se considera el movimiento de una bola, los factores empíricos que tienen en cuenta tanto el llenado y tamaño de las bolas, ϕ_b y ξ , como el valor de la frecuencia de los choques, f_b , no se estiman correctamente.

Por último, hay que indicar que aunque entre los parámetros experimentales de molienda que se consideran de gran importancia se encuentra el PBR, el efecto que produce su modificación variando la cantidad de muestra o el número de bolas puede ser muy distinto. Por tanto proporcionar exclusivamente dicho valor, tal como acaba de ponerse de manifiesto, puede no tener significado por sí mismo. Uno de los problemas a la hora de comparar los resultados provenientes de distintos grupos de investigación es que a menudo no se proporcionan todos los parámetros de la molienda.

V.3.3.- Influencia del Tiempo de Molienda

En la [tabla V.11](#) se muestran los resultados obtenidos para las mezclas molidas durante distintos tiempos: momentos antes de la ignición, en el momento de la ignición, tras un tiempo corto de post-combustión de 9.5 minutos y tras un tiempo prolongado de post-combustión de 129.5 minutos (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N_2 , 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (a) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x} . En la [figura V.13](#) se presentan los diagramas de DRX y la composición final frente al tiempo de molienda de las [muestras M9](#) y [M31 a M33](#).

Tabla V.11. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas durante distintos tiempos de molienda.

Muestra	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	a (Å)	Composición TiC_xN_{1-x} (x)
M31	49	No	-	4,2858	0,66
M32	50.5	50.5	0	4,2749	0,53
M9	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M33	180	50.5	129.5	4,2887	0,69

En la [figura V.13a](#) se aprecia claramente la formación instantánea del producto tras 50 minutos y medio de molienda a través de un proceso MSR. Hay que destacar que durante el tiempo de activación (de 0' a 50.5'), se produce la formación de una pequeña cantidad de una fase carbonitruro (*), tal como se comprobó en la [muestra M31](#) por el análisis elemental de nitrógeno.

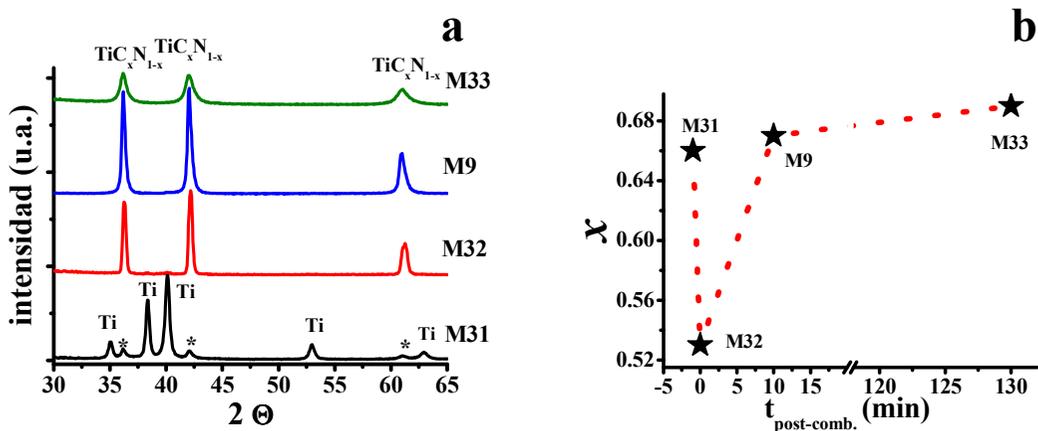


Figura V.13. (a) Diagramas de DRX de las muestras M9 y M31 a M33 (tabla V.11) presentando la evolución del proceso MSR con el tiempo de molienda. (b) Composición (x) en función del tiempo de post-combustión

Como muestran los datos de la [tabla V.11](#) y presentados en la [figura V.13b](#), la composición de la fase carbonitruro durante el proceso de activación es rica en carbono, produciéndose un enriquecimiento en nitrógeno en el momento de la ignición. Posteriormente, tras la combustión, el carbonitruro vuelve a enriquecerse en carbono hasta alcanzar su composición final, que se mantiene prácticamente constante durante la molienda post-combustión. En los momentos posteriores a la ignición, los restos de titanio

y grafito que no han reaccionado se deben incorporar a la fase carbonitruro. Es interesante resaltar que dentro del error que puede cometerse en el cálculo de la composición de la [muestra M31](#), la fase carbonitruro formada por difusión posee una estequiometría similar a la del producto final tras el periodo de post-combustión. También es interesante destacar que la composición del producto en el momento de la combustión coincide mejor con la estequiometría teórica de acuerdo con la proporción de la mezcla inicial.

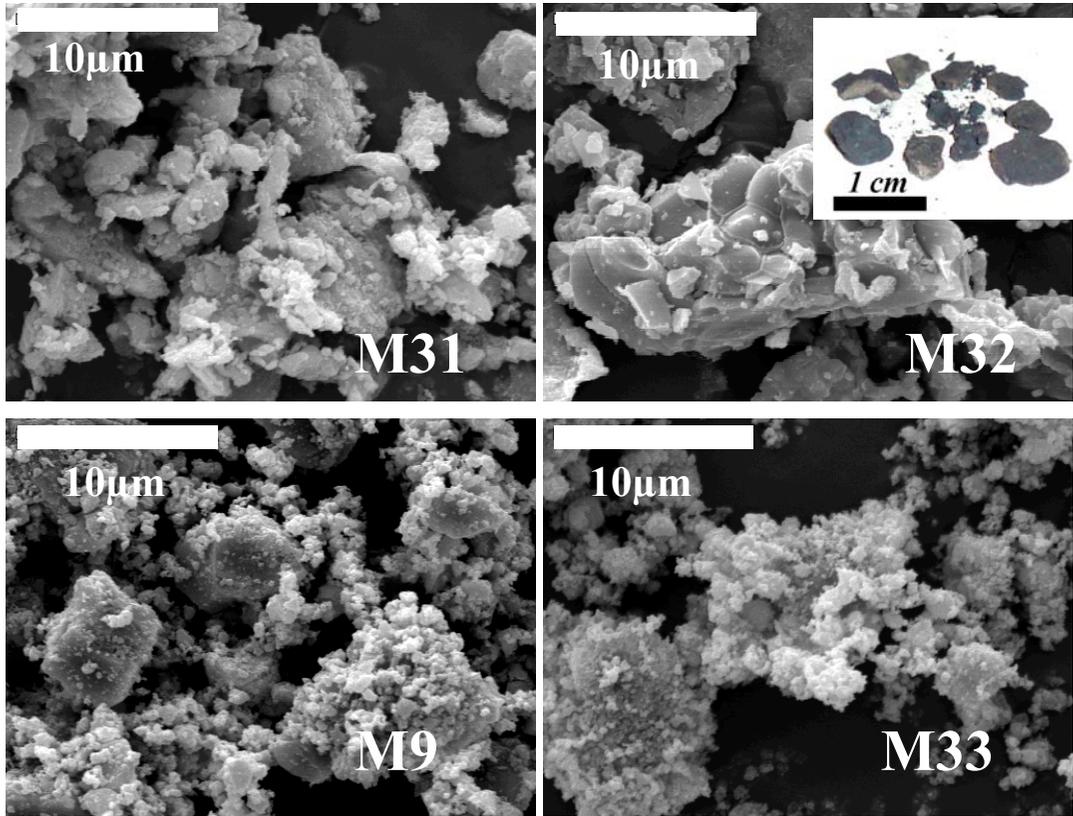


Figura V.14. Micrografías SEM de las muestras M9 y M31 a M33.

En la [figura V.14](#) se presentan las micrografías SEM de los productos de la [tabla V.11](#) mostrando el cambio en la morfología a lo largo del proceso de molienda. En la [muestra M31](#) se observan partículas de reactivo de muy distintos tamaños y la presencia de agregados cristalinos. En la micrografía SEM de la [muestra M32](#) aparece la formación de un producto con aspecto sinterizado y característico de la formación de una fase líquida. Este hecho a nivel micrométrico queda reflejado en la figura insertada donde se observan los agregados más grandes formados en el instante de la combustión. Las micrografías

SEM de las **muestras M9 y M33** son el reflejo del proceso de disminución del tamaño de las partículas del producto por efecto de la molienda, apreciándose también la rotura de los agregados formados durante la combustión.

V.4.- Influencia de los Aditivos

El carácter exotérmico de los procesos de auto-propagación puede modificarse a través de la incorporación a la mezcla reactiva de aditivos que no intervienen en la reacción de combustión. En general, estos aditivos pueden ser los mismos productos de la reacción o algún otro que no modifique negativamente las propiedades de los materiales sintetizados. A continuación se presentan los resultados correspondientes a la incorporación de aditivos que, por una parte, pertenecen al sistema estudiado, TiN y TiC, y que, por otra, son ampliamente utilizados como materiales estructurales, Si₃N₄ y SiC.

V.4.1.- Nitruro de Titanio (TiN)

En la **tabla V.12** se muestran los resultados obtenidos para distintas mezclas molidas a las que se les ha añadido una cantidad variable de TiN (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂, 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (*a*) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}.

Tabla V.12 Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas con distintas cantidades añadidas de TiN.

Muestra	Aditivo (% peso)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	<i>a</i> (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} (x)
M9	0%TiN	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M34	5%TiN	60	49	11	4,2934	0,63
M35	10%TiN	60	44	16	4,2859	0,54
M36	15%TiN	60	52	8	4,2849	0,48
M37	20%TiN	60	50	10	4,2698	0,40
M38	30%TiN	90	70	20	4,2680	0,38
M39	40%TiN	95	85	10	4,2675	0,32
M40	50%TiN	360	No	-	-	-

En todas las mezclas se observó un proceso MSR excepto para la **muestra M40**, con una cantidad muy importante de TiN (50 % en peso). Los tiempos de ignición, que se presentan en la **tabla V.12**, permanecen prácticamente constantes hasta un contenido de un 20 % en peso, y aumentan para cantidades superiores hasta alcanzar un valor máximo de 85 minutos con un 40% en peso de TiN. La introducción de una cantidad de TiN equivalente a un 50% en peso impidió la combustión. Es destacable que el efecto MSR se mantuviera con cantidades importantes de TiN en el medio de reacción.

En la **figura V.15** se presentan los diagramas de DRX de las **muestras M9 y M34 a M40**. Resulta sorprendente la simetría y anchura de los picos de difracción de rayos X, incluso para las muestras donde se ha introducido hasta un 20% de TiN. Esto parece indicar la formación de un producto monofásico y, por tanto, la inclusión del TiN añadido en la fase final obtenida. En las **muestras M38 y M39**, se observa la presencia de una fase mayoritaria de carbonitruro pero se detecta también la presencia de una pequeña cantidad de TiN, que se evidencia por la asimetría del pico de difracción (220) ($\sim 62^\circ 2\Theta$). En la **muestra M40** no se produjo la combustión y los máximos de los picos de DRX corresponden con la posición esperada para una fase TiN. La baja intensidad y anchura de estos picos se debe al tiempo de molienda de 360 minutos al que fue sometida la mezcla. En esta muestra se observa una pequeña cantidad de Ti sin reaccionar y la forma de los picos de DRX (asimétricos) indica que también se ha obtenido una cierta cantidad de carbonitruro de titanio por difusión.

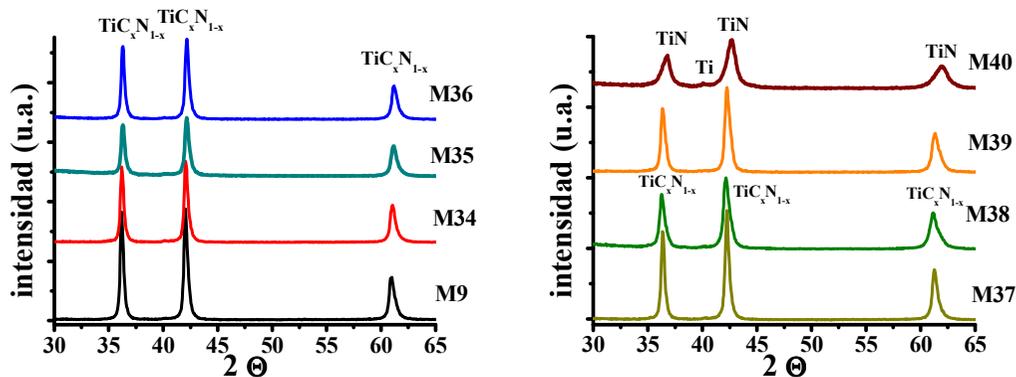


Figura V.15. Diagramas de DRX de las muestras M9 y M34 a M40 (tabla V.12).

Un resultado destacable es que se ha observado una disminución prácticamente lineal de la relación C/N (x) de la fase carbonitruro obtenida con la cantidad de TiN añadida a la mezcla inicial, tal como se aprecia en la [tabla V.12](#) y con más claridad en la [figura V.16](#). En la [tabla V.13](#) se presenta la cantidad relativa de nitrógeno introducida en la mezcla inicial por el TiN y la cantidad de nitrógeno en el producto final (tras la combustión) a partir de la composición calculada de los diagramas de DRX. En la última columna se muestra la diferencia entre ambas cantidades relativas que correspondería a la cantidad de nitrógeno que se habría incorporado del medio gaseoso al producto final por motivo del efecto MSR. Los valores parecidos obtenidos en este cálculo junto con la variación lineal de la composición observada en la [figura V.16](#) indican que la cantidad relativa de nitrógeno incorporada del medio gaseoso a la estructura de la fase carbonitruro es prácticamente constante.

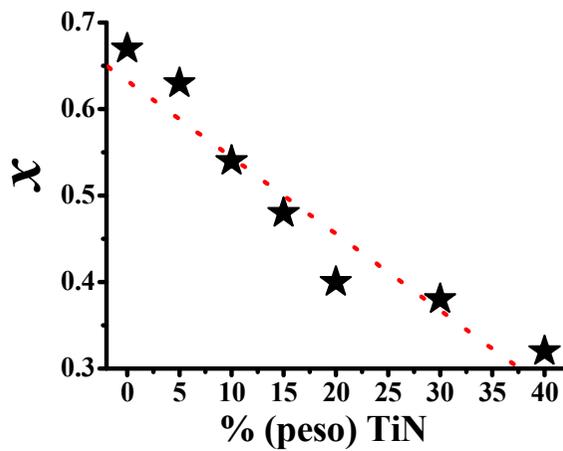


Figura V.16. Composición de TiC_xN_{1-x} frente a la cantidad añadida de TiN a la mezcla inicial.

Estos resultados sugieren que el grado de combustión de todas las mezclas es similar y depende de la cantidad relativa Ti/grafito. La diferencia en la composición final está marcada sólo por la cantidad de nitrógeno proveniente del TiN añadido. Así la presencia de un aditivo, tipo TiN, que podría ser considerado como pseudo-inerte, retrasa la ignición para altos contenidos, pero no afecta el grado de avance del proceso MSR.

Tabla V.13. Diferencia entre la cantidad de nitrógeno en el producto final y la añadida a la mezcla inicial como TiN.

Muestra	% TiN (en peso)	Cantidad Relativa de N Introducida como TiN	Cantidad Relativa de N en el producto final	Diferencia (final-añadido TiN)
M9	0	0	0.33	0.33
M34	5	0.044	0.37	0.32
M35	10	0.088	0.46	0.37
M36	15	0.133	0.52	0.39
M37	20	0.179	0.60	0.42
M38	30	0.272	0.62	0.35
M39	40	0.367	0.68	0.31

En resumen, el proceso MSR no se ve afectado energéticamente por la presencia del TiN hasta un contenido de un 20 % en peso. A partir de entonces, el tiempo de ignición aumenta y la ignición se inhibe para un contenido superior al 40%. Al mantenerse constante el peso total de mezcla, la presencia de TiN no afecta al número de choques recibidos por unidad de tiempo y masa ni a la energía transferida a la mezcla. Para contenidos bajos en TiN, la temperatura adiabática del proceso es lo suficientemente alta como para no observarse cambios en el tiempo de ignición. A medida que su contenido aumenta, el carácter exotérmico de la mezcla disminuye, por lo que es necesario una mayor activación para producir la ignición. La inhibición de la combustión tiene lugar cuando la temperatura adiabática del proceso impide la ignición de la mezcla.

V.4.2.- Carburo de Titanio (TiC)

En la [tabla V.14](#) se muestran los resultados obtenidos para las distintas mezclas molidas a las que se les ha añadido una cantidad variable de TiC (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂, 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (*a*) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}. Los tiempos de ignición se mantuvieron constantes independientemente de la cantidad de TiC añadida hasta un 30% en peso. Cuando se adicionó un 40% de TiC la combustión no se produjo.

Tabla V.14. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas con distintas cantidades añadidas de TiC.

Muestra	Aditivo (% peso)	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	a (Å)	Composición TiC_xN_{1-x} (x)
M9	0%TiC	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M41	10%Ti	60	55	5	4,3136	0,71
M42	20%Ti	60	54	6	4,3047	0,76
M43	30%Ti	70	45	25	4,3103	0,83
M44	40%Ti	240	No	-	-	-

En la [figura V.17](#) se presentan los diagramas de DRX de las [muestras M9 y M41 a M44](#). En el caso de la [muestra M44](#), en la que no se produjo la combustión, se aprecian los picos de DRX de TiC más los correspondientes a un TiC_xN_{1-x} formado por difusión. De nuevo se observa, cuando se produce la combustión, la formación de un producto monofásico caracterizado por unos picos de difracción simétricos.

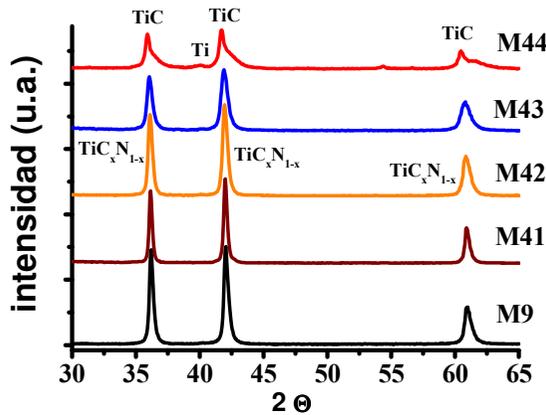


Figura V.17. Diagramas de DRX de las muestras M9 y M41 a M44 (tabla V.14)

En la [figura V.18](#) se representa la composición estimada de la fase carbonitruro obtenida frente a la cantidad de TiC añadido. Se observa como en el caso del TiN una variación lineal. En la [tabla V.15](#) se recoge la diferencia entre el carbono introducido en la mezcla como TiC y el que existe en el producto tras la combustión. Asimismo, se indica en la tabla la cantidad relativa de nitrógeno incorporada del medio gaseoso por motivo de la reacción de combustión.

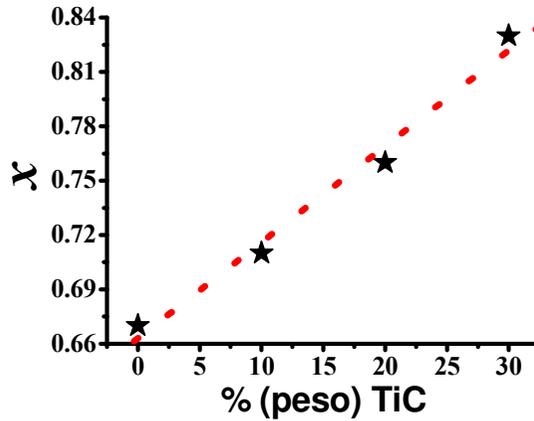


Figura V.18. Composición de TiC_xN_{1-x} frente a la cantidad añadida de TiC a la mezcla inicial.

Se observa de nuevo que el compuesto formado por combustión incorpora prácticamente a todo el TiC presente en el medio. Asimismo, la cantidad relativa de nitrógeno incorporada del medio gaseoso a la fase carbonitruro indica que la reacción de combustión transcurre con un grado de avance similar.

Tabla V.15. Diferencia entre la cantidad de carbono en el producto final y la añadida a la mezcla inicial como TiC.

Muestra	% TiC (en peso)	Cantidad Relativa de C Introducida como TiC	Cantidad Relativa de C en el Producto Final	Diferencia (final-añadido)	Cantidad Relativa de N Introducida del Medio
M9	0	0	0.67	0.67	0.33
M41	10	0.091	0.71	0.62	0.32
M42	20	0.184	0.76	0.58	0.29
M43	30	0.278	0.83	0.55	0.24

El TiC produce un mayor efecto de inhibición que el TiN al ser capaz de impedir la ignición con cantidades menores añadidas. En cualquier caso, la cantidad tan importante de TiC o TiN que admite la mezcla inicial sin inhibir la combustión indica que estos dos compuestos no pueden considerarse como verdaderos inertes, ya que además intervienen en el proceso MSR quedando incorporados en el producto de la reacción.

V.4.3.- Nitruro de Silicio (Si₃N₄)

En la [tabla V.16](#) se muestran los resultados obtenidos para las distintas mezclas molidas a las que se les ha añadido una cantidad variable de β-Si₃N₄ (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂, 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (*a*) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}. El tiempo de ignición permanece constante con una adición del 10 % en peso de Si₃N₄ y aumenta aproximadamente 50 minutos al añadir un 20% o un 30%. La ignición se inhibe con un contenido en Si₃N₄ del 40% en peso.

Tabla V.16. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas con distintas cantidades añadidas de β-Si₃N₄.

Muestra	Aditivo (% peso)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	<i>a</i> (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} (x)
M9	0% Si ₃ N ₄	60	50.5	9.5	4,2872	0,67
M45	10% Si ₃ N ₄	70	48	22	4,2957	0,65
M46	20% Si ₃ N ₄	135	96	39	4,2856	0,54
M47	30% Si ₃ N ₄	109	95	14	4,2808	0,48
M48	40% Si ₃ N ₄	360	No	-	-	-

En la [figura V.19](#) se presentan los diagramas de DRX de las [muestras M9](#) y [M45](#) a [M48](#). En algunos casos como en la [muestra M45](#), se aprecian restos de Ti sin reaccionar y en otros ([muestras M47](#) y [M48](#)) restos de Si₃N₄. La presencia de fases intermetálicas Ti-Si se aprecia en algunos casos. En la [muestra M48](#) no se observó la combustión apreciándose la formación de TiC_xN_{1-x} por difusión tras 360 minutos de molienda. Como en los dos casos anteriores los diagramas de DRX presentan la formación por combustión de una fase de carbonitruro de titanio. La composición final del carbonitruro presenta de nuevo una estequiometría más rica en nitrógeno que la que cabría esperar de la relación atómica Ti/grafito de la mezcla inicial. En la [figura V.20](#) se observa que existe una relación lineal entre la composición final del carbonitruro y la cantidad de Si₃N₄ introducida en la mezcla de partida, lo que indica que una parte del nitrógeno introducido como Si₃N₄ también se incorpora durante el proceso de combustión y afecta a la composición final del producto.

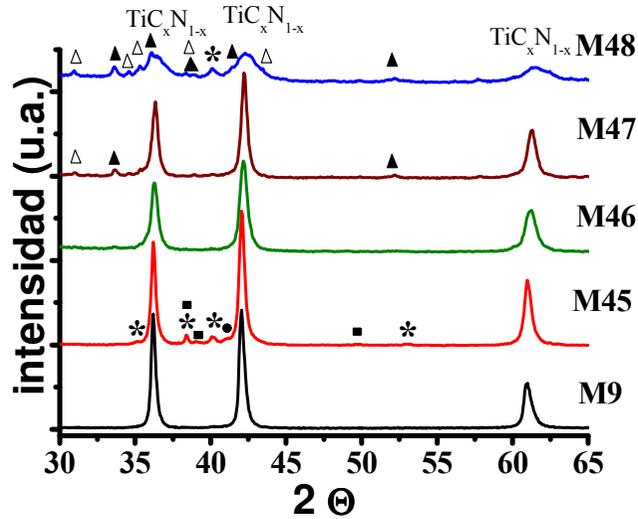


Figura V.19. Diagramas de DRX de las muestras M9 y M45 a M48 (tabla V.16) * Ti, ▲ β - Si_3N_4 , Δ α - Si_3N_4 , ● Ti_5Si_3 , ■ TiSi_2 .

En la [tabla V.17](#) se muestran las cantidades relativas de nitrógeno añadido como β - Si_3N_4 a la mezcla inicial y la presente en el carbonitruro de titanio final. Sin existir una relación directa entre ambas cantidades, se observa que un porcentaje del nitrógeno introducido como β - Si_3N_4 también se incorpora a la fase carbonitruro.

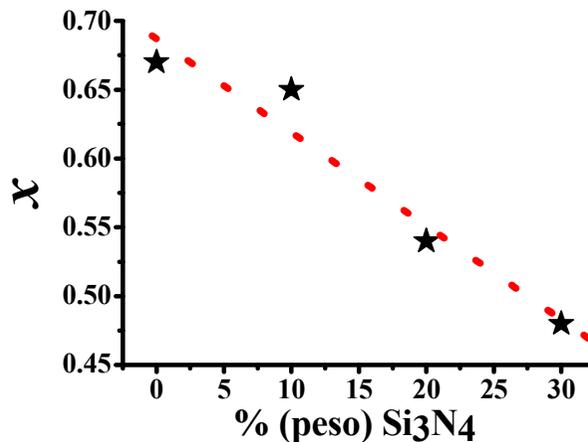


Figura V.20. Composición de $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ frente a la cantidad añadida de β - Si_3N_4 a la mezcla inicial.

Tabla V.17. Diferencia entre la cantidad de nitrógeno en el producto final y la añadida a la mezcla inicial como β -Si₃N₄.

Muestra	% Si ₃ N ₄ (w/w)	Cantidad Relativa de N Introducida como β -Si ₃ N ₄	Cantidad Relativa de N en el Producto Final	Diferencia (final-añadido)
M9	0	0	0.33	0.33
M45	10	0.171	0.35	0.18
M46	20	0.385	0.46	0.08
M47	30	0.663	0.52	-0.14

Este comportamiento es sorprendente ya que no existen en la bibliografía evidencias de la formación de soluciones sólidas entre TiN y Si₃N₄. Es más lógico pensar, y queda corroborado por la presencia de fases intermetálicas Ti-Si en los diagramas de DRX, que la alta temperatura alcanzada durante el proceso MSR descompone en parte el β -Si₃N₄ (temperatura de descomposición ~ 1973 K), permitiendo la inclusión del nitrógeno en la estructura y la liberación de Si con la consiguiente formación de fases Ti-Si.

V.4.4.- Carburo de Silicio (SiC)

En la [tabla V.18](#) se muestran los resultados obtenidos para las distintas mezclas molidas a las que se les ha añadido una cantidad variable de SiC (relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, 600 rpm, 5 bares de N₂, 7 bolas, 6 gramos de mezcla y PBR de 1/16). En la tabla se presentan los tiempos totales de molienda, de ignición y de post-combustión, los parámetros de red (*a*) y las composiciones finales expresadas como TiC_xN_{1-x}. Los tiempos de ignición no variaron hasta que se añadió un 20 % en peso de SiC. La combustión no se produjo al adicionar un 30 % en peso. Como en los casos anteriores, se observó que los carburos inhiben la ignición con un menor contenido que los nitruros.

Tabla V.18. Resultados de las mezclas Ti/grafito (1:0.5) molidas con distintas cantidades añadidas de SiC.

Muestra	Aditivo (% peso)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)	<i>a</i> (Å)	Composición TiC _x N _{1-x} , (x)
M9	0% SiC	60	50.5	9.5	4,2872	0.67
M49	10% SiC	55	45	10	4,3116	0.84
M50	20% SiC	70	58	12	4,3084	0.80
M51	30% SiC	240	No	-	-	-

En la [figura V.21](#) se presentan los diagramas de DRX de las [muestras M9 y M49 a M51](#). En la [muestra M51](#), en la que no se produjo la combustión, se detecta la presencia de SiC y de una fase TiC_xN_{1-x} , formada por difusión. En los diagramas de DRX de las [muestras M49 y M50](#) se observan los picos de las aleaciones Ti_5Si_3 y $TiSi_2$, respectivamente, lo que pone de manifiesto que la fase SiC se descompone durante el proceso MSR. De nuevo, cuando se produce la combustión se obtiene un producto aparentemente monofásico. Asimismo, se obtiene un producto más rico en carbono cuando se añade a la mezcla de partida la fase SiC, indicando que parte del carbono introducido al medio como SiC se ha incorporado a la fase carbonitruro ([figura 22](#)).

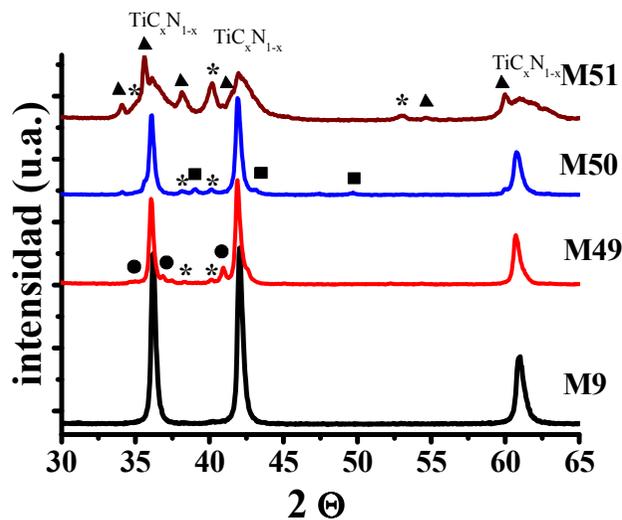


Figura V.21. Diagramas de DRX de las muestras M9 y M49 a M51 (tabla V.18). * Ti, ▲ SiC, ■ $TiSi_2$, ● Ti_5Si_3 .

En la [tabla V.19](#) se recoge la diferencia entre el carbono introducido como SiC y el que existe en la composición final del producto obtenido. En este caso no se observa una relación tan clara como en los casos anteriores, aunque si se obtiene un producto más rico en carbono que el que se hubiera obtenido sin añadir SiC. Los datos de esta tabla sugieren que en el caso de añadir un 10 % en peso de SiC, prácticamente todo el carbono introducido como SiC se ha incluido en la fase carbonitruro.

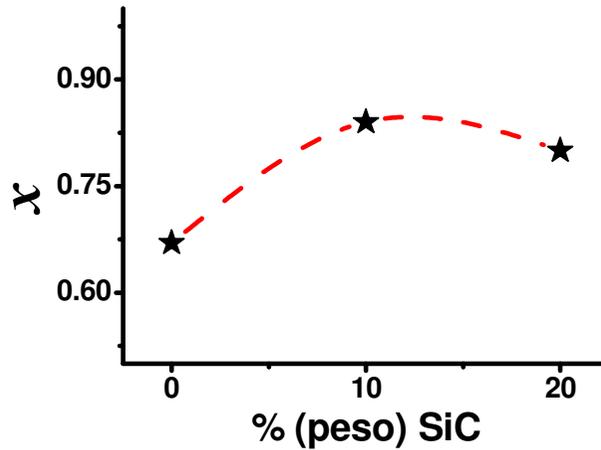


Figura V.22. Composición de TiC_xN_{1-x} frente a la cantidad añadida de SiC a la mezcla inicial.

Tabla V.19. Diferencia entre la cantidad de carbono en el producto final y la añadida a la mezcla inicial como SiC.

Muestra	% SiC (en peso)	Cantidad Relativa de C Introducida como SiC	Cantidad Relativa de C en el Producto Final	Diferencia (final-añadido)
M9	0	0	0.67	0.67
M49	10	0.150	0.84	0.69
M50	20	0.336	0.80	0.46

Como en los casos anteriores, la alta temperatura producida durante la combustión descompone una parte del SiC (temperatura de descomposición ~ 2973 K), permitiendo la incorporación de una cierta cantidad de carbono a la fase carbonitruro. Prueba de ello es la aparición de intermetálicos Ti-Si. Al añadir una mayor cantidad de SiC, el carbono incorporado al carbonitruro se redujo debido probablemente a una menor temperatura alcanzada cuando se añade más SiC como inerte.

V.5.- Conclusiones

Este primer estudio sistemático de los procesos MSR sólido-gas realizado en el sistema Ti-C-N permite establecer las conclusiones siguientes:

- Los resultados comparativos de las moliendas realizadas en atmósferas de He y N₂ han puesto de manifiesto que el nitrógeno reduce el tiempo de ignición y permite extender el proceso MSR a las mezclas pobres en carbono. Ambos efectos son una consecuencia de un aumento de la temperatura adiabática del proceso cuando se realiza la molienda en presencia de nitrógeno.
- El tiempo de ignición disminuye linealmente al aumentar la presión de nitrógeno en el medio de molienda debido al incremento de la cantidad de producto generado durante los choques. Esto acelera la aparición de los puntos de ignición adelantándose el proceso de combustión.
- El tiempo de ignición decrece exponencialmente con la velocidad de giro del molino. La energía necesaria que debe aportar el molino para inducir la ignición disminuye linealmente al aumentar la velocidad de giro. Este comportamiento pone de manifiesto una mayor efectividad de los choques para transferir la energía a la muestra cuando se emplean velocidades elevadas.
- La relación peso de muestra-peso de bolas (PBR) es un parámetro importante que determina, en parte, la intensidad de la molienda, pero el efecto que produce su variación puede ser muy distinto dependiendo si se modifica a través del número de bolas o de la cantidad de muestra empleada.
- Se ha postulado la existencia de una energía por gramo de mezcla necesaria para activar la muestra Ti/grafito por molienda en una atmósfera de nitrógeno. En el caso del sistema empleado, el valor de esta energía es de $4,54 \pm 0,035$ kJ/g. Este valor se

podría determinar para otros sistemas químicos y podría ser aplicado a otros equipos de molienda siempre que se empleen los modelos adecuados de determinación de las energías puestas en juego. Éste es un dato de interés a la hora de extrapolar los resultados de laboratorio a escala de planta piloto e industrial.

- El modelo cinemático de Burgio y col. es correcto cuando se aplica al movimiento de una sola bola, pero no describe adecuadamente el impedimento estérico producido por el llenado del jarro.
- Las reacciones MSR son instantáneas, simultáneas y uniformes en todos los puntos del jarro. Los diagramas de DRX de los productos formados en el instante de la combustión muestran la homogeneidad del producto formado. La composición final del producto depende exclusivamente de la mezcla inicial de los reactivos sólidos.
- El TiC y el TiN no pueden considerarse como inertes químicos en este sistema. Retardan la combustión cuando se añaden en grandes cantidades hasta inhibirla, pero si ésta sucede, la composición del producto final incorpora a ambos compuestos.
- El Si₃N₄ y el SiC actúan como inhibidores de la combustión a partir de ciertas cantidades inferiores a las necesarias con TiC y TiN. La adición de ambos compuestos permite incorporar cierta cantidad extra de nitrógeno y carbono a la fase carbonitruro ya que durante el proceso MSR se produce su descomposición.
- Las temperaturas locales alcanzadas en los procesos MSR de mezclas Ti/grafito/N₂ son al menos del orden de los 2973 K que corresponde con la temperatura de descomposición del SiC.

V.6.- Bibliografía

1. P.G. McCormick and F.H. Froes, "The fundamentals of mechanochemical processing", *JOM*, **50**, 61 (1998).
2. P. Balaz, "Mechanochemistry of sulphides", *J. Mat. Sci.*, **39**, 5097 (2004).
3. H.J. Chen, Z.W. Li, Y.B. Zhao, Z.J. Zhang and H.X. Dang, "Progress on the preparation of nanosized alloy materials", *Prog. Chem.*, **16**, 682 (2004).
4. L. Takacs, "Combustion phenomena induced by ball milling," *Mat. Sci. Forum*, **269**, 513 (1998).
5. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli and F. Padella, "Mechanical alloying of the Fe-Zr system—Correlation between input energy and end-products", *Nuovo Cimento*, **13**, 59 (1991).
6. Mechanical alloying for structural applications, ed. J.J. deBarbadillo, F. H. Froes, R.B. Schwarz, P.G. McCormick., p. 45, (1993).
7. M. Abdellaoui and E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment", *Acta Metall Mater.*, **43**, 1087 (1995).
8. M. Magini and A. Iasonna, "Energy transfer in mechanical alloying", *Mater. Trans. JIM*, **36**, 123 (1995).
9. A. Iosanna and M Magini, "Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena", *Acta Mater.*, **3**, 1109 (1996).
10. Y. Ogino, T. Yamasaki, M. Miki, N. Atsumi and K. Yoshioka, "Synthesis of TiN and (Ti, Al)N powders by mechanical alloying in nitrogen gas", *Scripta Metall. Mater.*, **28**, 967 (1993).
11. K.Y. Wang, T.D. Shen, H.G. Jiang, M.X. Quan and W.D. Wei, "Structural evolution of Ni-Ti systems caused by mechanical alloying in different atmospheres", *Mat. Sci. Eng. A*, **179**, 215 (1994).
12. L. Liu, L. Lu, L. Chen, Y. Qin and L.D. Zhang, "Solid-gas reactions driven by mechanical alloying niobium and tantalum in nitrogen", *Met. Mater. Trans.*, **30A**, 1097 (1999).
13. B.K. Yen, T. Aizawa and J. Kihara, "Reaction synthesis of titanium silicides via self-propagating reaction kinetics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1953 (1998).
14. H. Zhang and X. Liu, "Analysis of milling energy in synthesis and formation mechanism of molybdenum disicilide by mechanical alloying", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **19**, 203 (2001).
15. C. Deidda, F. Delogu, F. Maglia, U. Anselmo-Tamburini and G. Cocco, "Mechanical processing and self-sustaining high-temperature synthesis of TiC powders", *Mat. Sci. Eng. A*, **375**, 800 (2004).
16. M. Zakeri, R. Rad-Yazdani, M.H. Enayati and M.R. Rahimipoor, "Synthesis of MoSi₂-Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying", *Mat. Sci. Eng. A*, **430**, 185 (2006).
17. C.J. Lu and Z.Q. Li, "Structural evolution of the Ti-Si-C system during mechanical alloying", *J. Alloys Comp.*, **395**, 88 (2005).
18. F. Maglia, C. Milanese, U. Anselmi-Tamburini, S. Doppiu and G. Cocco, "Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb-Si system", *J. Mater. Res.*, **17**, 1992 (2002).

19. M. Monagheddu, S. Doppiu and G. Cocco, “MSR reduction of hexachlorobenzene”, *J. Mater. Synth. Proc.*, **8**, 295 (2000).
20. M. Eslamloo-Grami and Z.A. Munir, “The mechanism of combustion synthesis of titanium carbonitride”, *J. Mater. Res.*, **9**, 431 (1994).
21. P. Mossino, “Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis”, *Ceram. Inter.*, **30**, 311 (2004).
22. R.M. Marin-Ayral, J.C. Tedenac, M. Bockowski and M.C. Dumez, “SHS experiments under high-pressure”, *Ann. Cim. Fr.*, **20**, 169 (1995).
23. C.G. Tschakarov, G.G. Gospodinov, Z. Bontschev, “The mechanism of the mechanochemical synthesis of inorganic compounds”, *J. Solid State Chem.*, **41**, 244 (1982).
24. G.B. Schaffer and P.G. McCormick, “Combustion synthesis by mechanical alloying”, *Scripta Metall*, **23**, 835 (1989).
25. L Takacs and V. Sepelak, “Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors”, *J. Mat. Sci.*, **39**, 5487 (2004).
26. C.H. Novion and J.P. Landesman, “Order and disorder in transition metal carbides and nitrides; experimental and theoretical aspects”, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1391 (1985).

Composites Cerámica-Metal

Capítulo VI

Para entender el corazón y la mente de una persona, no te fijas en lo que ha hecho no te fijas en lo que ha logrado sino en lo que aspira a hacer. K.G.

VI.1.- Introducción

El empleo de los carbonitruros de titanio para aplicaciones estructurales en ambientes hostiles va creciendo considerablemente debido a su elevada dureza y a una excelente resistencia a la degradación¹⁻⁴. Actualmente, estos compuestos se utilizan en los composites cerámica-metal (cermets) como la fase cerámica principal mezclada con Ni o Co como aglomerante, sobre los que se añaden otros tipos de carburos en función de la propiedad que se quiera optimizar. El WC se adiciona para mejorar la capacidad de sinterización, el TaC o el NbC, para aumentar la resistencia a la deformación plástica y al estrés térmico, y el Mo₂C, para mejorar el mojado y la resistencia a la fractura. Estos cermets se emplean en la fabricación de herramientas para operaciones de corte, de desbastado y de semiacabado de aceros al carbono e inoxidable, en la molienda de alta velocidad y en acabados de superficies⁵.

Las propiedades finales de los cermets dependen principalmente de la composición inicial empleada y de la microestructura desarrollada durante el proceso de sinterización en fase líquida^{6,7}. Esta microestructura puede ser muy heterogénea y compleja debido al gran número de fases, tanto cerámicas como metálicas, implicadas en el proceso de fabricación^{1-4,8}. Asimismo, la composición y la estructura final de los cermets vienen determinadas por las solubilidades mutuas de estas fases que en parte dependen de la cantidad de carbono y nitrógeno presentes en el sistema^{1-3,9-12}.

Como ya se describió en el Capítulo I, los cermets se preparan principalmente a partir de TiC_xN_{1-x} comerciales a los que se les añade la mezcla apropiada de metales y cerámicas para conseguir las propiedades deseadas^{7,13-21}. La molienda se utiliza simplemente en la homogeneización de las mezclas^{22,23} y existen muy pocos datos sobre el uso del tratamiento mecánico como método de síntesis en estos sistemas. En estos casos, los productos finales siempre presentaban fases secundarias que deterioraban las propiedades mecánicas del cermet²⁴.

Los resultados obtenidos en los Capítulos III y IV relativos a la obtención de los carbonitruros de los metales de transición con un buen control de la estequiometría, sugieren que la molienda de alta energía puede ser una vía alternativa en el desarrollo de los

cermets. Por una parte, permitiría emplear como materiales de partida soluciones sólidas de composición conocida, tal como se ha sugerido reiteradamente para conseguir una mejora de las propiedades. Por otra parte, el empleo de la molienda que genera productos con una gran cantidad de defectos y con una microestructura que puede ser incluso nanométrica, mejoraría la capacidad de sinterización del material y, muy probablemente, las propiedades mecánicas finales.

En el presente capítulo se presentan los primeros resultados relativos al empleo de las reacciones MSR en el procesado de este tipo de materiales, con el fin de abrir nuevas vías en el desarrollo de los cermets que permitan el empleo de soluciones sólidas cuaternarias con una composición ajustada a las propiedades deseadas.

VI.2.- Síntesis del Material Compuesto

Para sintetizar cantidades suficientes del material en forma de polvo para poder realizar el posterior procesado, fue necesario emplear el molino Pulverisette 4 que permite el uso de jarros de 350 ml y la obtención de aproximadamente 50 gramos de muestra en cada proceso de molienda. En la [tabla VI.1](#) se recogen las condiciones experimentales utilizadas en las primeras pruebas que se realizaron con el fin de comprobar la escalabilidad del proceso de síntesis de los carbonitruros de titanio. El PBR empleado en la mezcla Ti/grafito 1:0.75 fue de 1/21, ya que debido al alto carácter exotérmico del proceso fue necesario moler una cantidad de muestra inferior (23.2 g en lugar de 46.5g) para evitar problemas relacionados con un aumento excesivo de la presión y de la temperatura en el interior del jarro.

Como se muestra en la [figura VI.1](#), los diagramas de DRX indican que se obtuvieron fases de carbonitruros a partir de las distintas mezclas a través de un proceso de combustión, tal y como lo evidenciaron las gráficas presión-tiempo registradas durante las moliendas. El tiempo de ignición fue en todos los casos menor (20-25 min. menos) que los obtenidos en el Capítulo III con el molino Pulverisette 7. A pesar de que las condiciones de molienda fueron más energéticas que las empleadas en el Capítulo III, no se apreció una contaminación de hierro proveniente del medio de molienda tras 60 minutos de tratamiento.

La energía total suministrada por el molino hasta el momento de la ignición para las mezclas con una relación atómica Ti/grafito de 1:0.5, calculada a partir de la ecuación [10] del Apéndice I, fue de $1.03 \times 10^5 \text{ J}$. Si se tiene en cuenta el valor de 4.54 kJ/g determinado en el Capítulo V para este sistema Ti/grafito (1:0.5), la energía necesaria para inducir la combustión debería haber sido de $2.11 \times 10^5 \text{ J}$. El valor inferior observado es del mismo orden de magnitud y puede justificarse teniendo en cuenta el comportamiento puesto de manifiesto en el Capítulo V relativo a una mayor eficacia de los choques a medida que se aumentaba la energía de la molienda.

Tabla VI.1. Condiciones de molienda empleadas en el molino Pulverisette 4 para las mezclas Ti/grafito.

Muestra	Relación Atómica Ti/grafito	Peso de Mezcla Inicial (g)	Presión N ₂ (bar)	v (rpm)	NºBolas (PBR)	Tiempo Molienda (min)	t _{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)
1	1:0.25	46.5	6	400	15 (1/10.5)	62	32	30
2	1:0.5	46.5	6	400	15 (1/10.5)	35	30	5
3	1:0.5	46.5	6	400	15 (1/10.5)	60	30	30
4	1:0.75	23.2	6	400	15 (1/21)	54	24	30

Si se comparan los diagramas de DRX de las mezclas molidas en los molinos Pulverisette 7 ([figura III.2b](#)), con 6 g de mezcla, y Pulverisette 4 ([figura VI.1](#)), con 45.6 g de mezcla, se observa con claridad como para relaciones atómicas ricas en carbono la conversión fue superior cuando se empleó el molino que utiliza jarros de mayor capacidad, no observándose prácticamente Ti sin reaccionar. Los diagramas de presión-tiempo mostraron que en estas experiencias se producía una mayor generación de calor (se alcanzaron picos de presión mayores), lo que debió favorecer un grado de conversión más elevado. Así, en la [muestra 2](#) con sólo 5 minutos de molienda tras la combustión, se observa una pequeñísima cantidad de titanio sin reaccionar. Al prolongarse la molienda durante 30 minutos más ([muestra 3](#)), se observa sólo la presencia de la fase carbonitruro de titanio sin que haya variado su composición, tal como se aprecia en los datos estequiométricos presentados en la [tabla VI.2](#) y calculados aplicando la ley de Vegard.

Por el contrario, para la [muestra 1](#), la mezcla con el menor contenido en grafito, se observa el comportamiento inverso, es decir, presenta una menor conversión cuando se utiliza el molino Pulverisette 4 de mayor capacidad. Este comportamiento es la

consecuencia de una mayor dificultad para propagar la reacción cuando se emplean grandes cantidades de mezclas pobres en carbono, ya que la presencia de este elemento, tal como se ha mostrado en los capítulos anteriores, es esencial en dicha propagación.

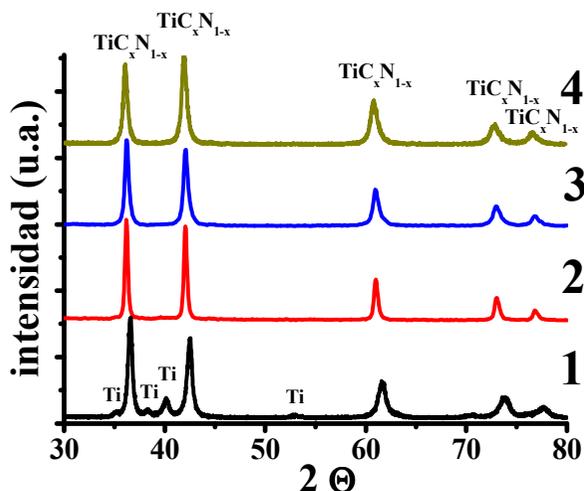


Figura VI.1. Diagramas de DRX de las muestras de la Tabla VI.1.

Los datos de composición correspondientes a la fase TiC_xN_{1-x} , los tamaños de los dominios coherentes de difracción y las microtensiones calculados a partir de los diagramas de DRX de la [figura VI.1](#) se exponen en la [tabla VI.2](#). En cuanto a la composición de las muestras obtenidas, si se comparan los resultados de esta tabla con aquellos de la [tabla III.5](#) (muestras Ti9, Ti10 y Ti11), se observa que en ambos casos las composiciones finales son parecidas, pero presentando las [muestras 2, 3 y 4](#) ([tabla VI.2](#)) un contenido en carbono ligeramente inferior como consecuencia de la mayor conversión alcanzada en estos casos. Por otra parte, la [muestra 1](#) presenta una composición muy cercana a la estequiometría de la mezcla inicial a pesar de poseer una cantidad importante de Ti sin reaccionar ([figura VI.1](#)). Esto lleva a considerar la presencia de grafito libre en el producto final de esta muestra, aunque no se observen sus picos de DRX en la [figura VI.1](#). El hecho de obtener una similar estequiometría usando molinos energéticamente tan diferentes y con un PBR también distinto, confirma la dependencia de la composición del producto final principalmente con la relación atómica Ti/C de la mezcla inicial.

Tabla VI.2. Parámetro de red (a), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (D) y microtensiones (e) de las muestras de la Tabla VI.1.

Muestra	Relación Atómica Ti/grafito	a (Å)	Composición por DRX	D (nm)	e ($\times 10^3$)
1	1:0.25	4.2595	TiC _{0.23} N _{0.77}	27	5.19
2	1:0.5	4.2994	TiC _{0.70} N _{0.30}	26	4.41
3	1:0.5	4.2984	TiC _{0.69} N _{0.31}	32	5.94
4	1:0.75	4.3094	TiC _{0.81} N _{0.19}	21	4.26

Tras determinar el tiempo necesario para producir la combustión y comprobar que el proceso era escalable y reproducible, la síntesis del material compuesto en forma de polvo se diseñó para que pudiera realizarse en una sola etapa. Con el objeto de comprender las relaciones existentes entre composición-estructura-propiedades necesarias para el posterior desarrollo de los materiales multifásicos, se consideró oportuno iniciar el estudio con la obtención de cermets constituidos por una sola fase cerámica, en el presente caso, el carbonitruro de titanio. Asimismo, también se ha estudiado la influencia de la adición de pequeñas cantidades de otras fases cerámicas, tales como WC y Mo₂C, en las propiedades finales del cermet fabricado.

Tabla VI.3. Mezclas iniciales, tiempos de molienda, de combustión (t_{ig}) y de post-combustión de las distintas muestras estudiadas.

Muestra	Relación Atómica Ti/C + % Metal (peso) + % Aditivo (peso)	Tiempo Molienda (min)	t_{ig} (min)	Tiempo Post-Comb. (min)
5	1:0.25+15%Ni	60	31	29
6	1:0.5+15%Ni	70	39	31
7	1:0.75+15%Ni	80	48	32
8	1:0.5+15%Co	70	42	28
9	1:0.5+7.5%Ni+7.5%Co	70	40	30
10	1:0.5+15%Co+5%W	70	39	31
11	1:0.5+15%Co+5%WC	70	37	33
12	1:0.5+15%Co+5%Mo ₂ C	70	40	30

En la [tabla VI.3](#) se presentan las mezclas iniciales empleadas para la síntesis de los cermets mediante un proceso MSR en una atmósfera reactiva de nitrógeno utilizando las

mismas condiciones que en la [tabla VI.1](#). Estas mezclas estaban formadas por Ti y grafito, necesarios para formar la fase cerámica, y por la fase metálica Ni y/o Co empleada como cementante. En los casos en los que se añadieron otras fases cerámicas secundarias, éstas se introdujeron también en el jarro junto con los reactivos de forma que toda la mezcla era sometida al proceso de molienda en un solo paso.

Se detectaron procesos MSR en todas las mezclas y los diagramas de DRX ([figura VI.2](#)) mostraron siempre la formación de un carbonitruro de titanio. La presencia de hasta un 20 % en peso de otras fases (Ni, Co, W, WC y/o Mo₂C) no inhibió la ignición de la mezcla ni la formación de la fase TiC_xN_{1-x}. Los valores de los tiempos de ignición presentados en la [tabla VI.3](#) muestran un ligero aumento con respecto a los procesos realizados sin aditivos ([tabla VI.1](#)). Por otro lado, para normalizar el proceso de molienda y homogeneizar el producto final en términos de tamaño de partículas, grado de defectos y composición, se consideró oportuno mantener la molienda un periodo de 30 minutos tras la combustión.

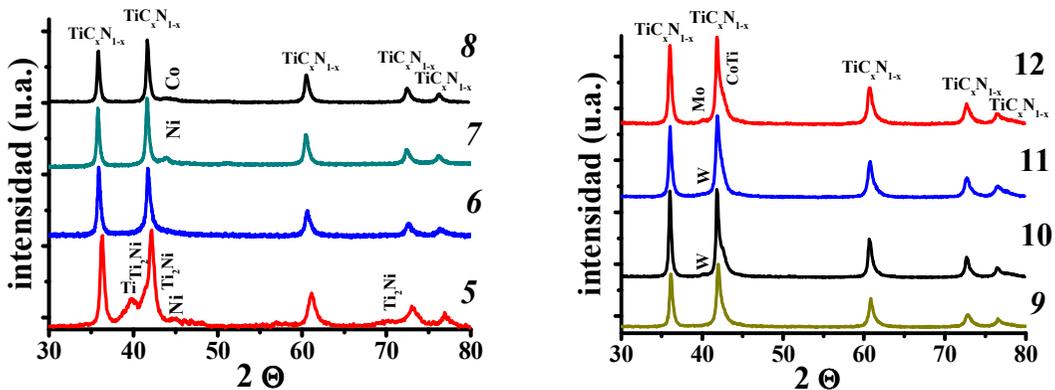


Figura VI.2. Diagramas de DRX de las muestras de la Tabla VI.3.

La presencia de la fase metálica cementadora se observa con dificultad en los diagramas de DRX de las distintas muestras ([figura VI.2](#)), debido probablemente a la pequeña cantidad añadida y al efecto de la molienda sobre el tamaño de las partículas. En este sentido, en estudios previos sobre la molienda de mezclas Ti-Al, se ha demostrado que se requiere una cantidad de titanio de un 25 % en peso para que pueda ser detectado cuando

su tamaño se encuentra en el rango $0.05\text{-}1\ \mu\text{m}$ ²⁵. Por otra parte, cabe destacar la formación de fases intermetálicas Ti-(Ni,Co) tras la molienda en algunas de las mezclas ([muestras 5, 9, 10, 11 y 12](#)), que puede ser de interés ya que el empleo de éstas como fase cimentadora se está convirtiendo en una nueva estrategia para la mejora de la resistencia al desgaste de los cermets basados en el carbonitruro de titanio²⁶. Sin embargo, la presencia de estas fases habría que tenerlas en cuenta a la hora de diseñar la composición de las mezclas iniciales con el fin de conseguir un cermet con una estequiometría precisa.

Tabla VI.4. Parámetro de red (*a*), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (*D*) y microtensiones (*e*) de las muestras de la Tabla VI.3.

Muestra	Relación Atómica Ti/C +	<i>a</i> (Å)	Composición por DRX	<i>D</i> (nm)	<i>e</i> ($\times 10^3$)
	% Metal (peso) + % Aditivo (peso)				
5	1:0.25+15%Ni	4.2810	TiC _{0.48} N _{0.52}	12	1.77
6	1:0.5+15%Ni	4.3035	TiC _{0.75} N _{0.25}	23	4.33
7	1:0.75+15%Ni	4.3097	TiC _{0.81} N _{0.19}	28	6.61
8	1:0.5+15%Co	4.3093	TiC _{0.81} N _{0.19}	25	2.24
9	1:0.5+7.5%Ni+7.5%Co	4.3055	TiC _{0.77} N _{0.23}	30	4.78
10	1:0.5+15%Co+5%W	4.3062	TiC _{0.78} N _{0.22}	57	3.99
11	1:0.5+15%Co+5%WC	4.3057	TiC _{0.77} N _{0.23}	36	4.96
12	1:0.5+15%Co+5%Mo ₂ C	4.3082	TiC _{0.80} N _{0.20}	25	4.12

Los datos de composición correspondientes a la fase TiC_xN_{1-x}, los tamaños de los dominios coherentes de difracción y las microtensiones calculados a partir de los diagramas de DRX se exponen en la [tabla VI.4](#). Si se comparan los datos de las [tablas VI.2 y VI.4](#), se observa que la presencia de Ni o Co modifica en cierta medida la estequiometría de la fase TiC_xN_{1-x}. En general, se observa una tendencia hacia un producto más rico en carbono, especialmente para la mezcla inicial más pobre en grafito ([muestra 5](#)) debido a la importante cantidad de titanio que no entra a formar parte de la fase carbonitruro. Su diagrama de DRX ([figura VI.2](#)) presenta la presencia de la fase intermetálica Ti₂Ni así como de Ti sin reaccionar, indicativo de una combustión incompleta tal como se ha mostrado previamente en la [figura VI.1](#). La cantidad importante de titanio que queda libre en la mezcla Ti/grafito 1:0.25 hace que éste pueda reaccionar con el níquel que se encuentra

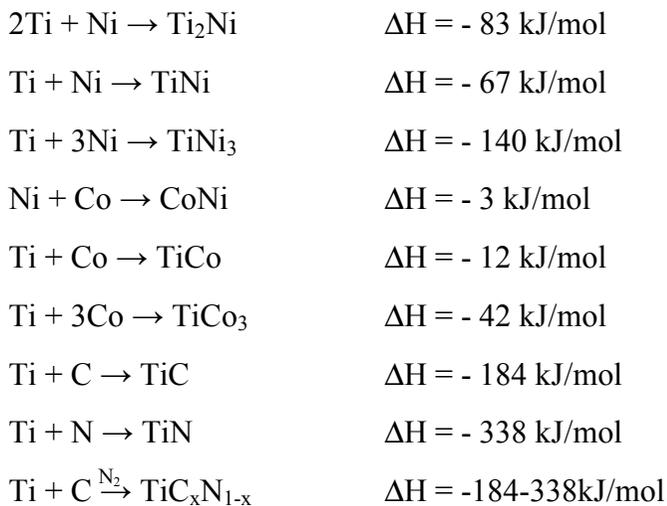
en el medio, favorecido probablemente por el calor desprendido durante la formación del TiC_xN_{1-x} . Está claro que la presencia del metal cementante además de actuar como inerte retrasando la ignición, puede dificultar el progreso de la reacción haciendo que no todo el Ti se incorpore a la fase carbonitruro²⁴. En este sentido, se observa un desplazamiento de los picos de DRX correspondientes al Ni ó Co (cuando son visibles en la [figura VI.2](#)) hacia ángulos 2θ superiores acorde con un aumento del parámetro de red que estaría ocasionado por la entrada de cierta cantidad de Ti en la estructura del metal²⁷. Por otra parte, al aumentar el contenido en grafito de las mezclas, la intensidad de la combustión y el contacto Ti-C también aumentan, reduciéndose así la posibilidad de formación de fases intermetálicas o la disolución de cierta cantidad de Ti en la estructura del metal cementador. Esto explicaría por qué la presencia de Ni parece no afectar la estequiometría del carbonitruro de titanio en la [muestra 7](#) (1:0.75+Ni). Por último, indicar que se observa un enriquecimiento algo mayor en carbono cuando se emplea en la síntesis de los cermets cobalto en lugar de níquel (comparar las [muestras 6 y 8](#) en la [tabla VI.4](#)).

La composición de la fase TiC_xN_{1-x} obtenida en aquellas mezclas con W, WC o Mo_2C como aditivos es prácticamente idéntica ([tabla VI.4](#)), al venir determinada por la relación atómica Ti/grafito empleada. En los diagramas de DRX ([figura VI.2](#)) de estas muestras ([10](#), [11](#) y [12](#)) aparecen los picos correspondientes al wolframio y molibdeno metálico, a pesar de que en las dos últimas estos dos elementos fueron introducidos en la mezcla como WC y Mo_2C . Ya se ha mostrado en la fabricación de cermets a partir de mezclas conteniendo WC, W_2C y Mo_2C , la aparición de los elementos metálicos tras la sinterización a alta temperatura. La disolución de estas fases en la fase cementadora supone su descomposición aportando carbono y el elemento metálico al medio²⁸. La presencia de W ó Mo en los diagramas de DRX confirma que las reacciones MSR deben considerarse como reacciones de alta temperatura a pesar de ser inducidas a temperatura ambiente.

Otro hecho a resaltar en estas muestras es que se observa próximo al pico (200) de la fase carbonitruro un hombro que puede estar asociado con la existencia de una fase intermetálica 1:1 tipo CoTi. Cabe destacar que esta fase sólo se observa cuando se encuentran presentes en la mezcla Co, Ti y una tercera fase metálica (Ni, W ó Mo). También es interesante indicar que la formación de esta fase CoTi no induce un mayor

enriquecimiento en carbono de la fase carbonitruro y, por tanto, su formación no se realiza a expensas de la fase TiC_xN_{1-x} . Los resultados presentados hasta el momento muestran que durante el proceso de combustión el titanio posee una mayor afinidad por el cobalto que por el níquel.

En relación con la formación de las fases intermetálicas durante la reacción de auto-propagación, varios autores han sugerido que durante la síntesis por SHS de cermets TiC-Ni la presencia en el producto final de los elementos metálicos Ti y/o Ni y de otras fases intermetálicas como Ti_2Ni , $TiNi$ o $TiNi_3$ depende principalmente del carácter exotérmico de la combustión^{24,29,30}. A continuación, se muestran una serie de reacciones exotérmicas que pueden darse en el sistema Ti-C-N-(Ni,Co) y el valor de las entalpías de reacción:



Asumiendo lo indicado por estos autores, las fases intermetálicas estarían presentes en aquellas condiciones de combustión menos exotérmicas, y sólo la fase TiC_xN_{1-x} , termodinámicamente más estable, se formaría con Ni o Co como mero diluyente para las combustiones más energéticas. Un comportamiento de este tipo parece ocurrir en los sistemas estudiados en la presente Memoria. Cuando se emplean relaciones atómicas Ti/grafito mayores o iguales a 1:0.5 aparecen en los diagramas de DRX los picos de la fase carbonitruro sin la presencia de fases intermetálicas. Para la [muestra 5](#) (1:0.25-Ni), la combustión es menos energética y se forma junto con la fase carbonitruro la fase

intermetálica Ti_2Ni . En el caso de las [muestras 10, 11 y 12](#), aún contando con una relación Ti/grafito de 1:0.5, la presencia de un 5% más en peso de otra fase puede aportar el suficiente diluyente como para disminuir lo necesario el carácter exotérmico del proceso haciendo que aparezca la fase intermetálica CoTi. Tampoco hay que descartar una hipótesis mucho más simple que consiste en considerar que cuando hay mucho grafito en el medio, se impida el contacto Ti-(Ni,Co) y, por tanto, la formación de posibles fases intermetálicas.

Hay que destacar que en la bibliografía existen trabajos en los que se han sintetizado por reacciones SHS en atmósfera inerte composites intermetálicos-cerámicos del tipo $Ni_3Ti-TiC_x$ y $NiTi-TiC$ ^{31,32}. En estos casos siempre fue necesario emplear relaciones atómicas $Ti/C \ll 1$ para obtenerlos y la metodología de los autores consistía en añadir carbono a una mezcla Ti-Ni para alcanzar la estequiometría deseada. Evidentemente, observaban como al aumentar el contenido en carbono lo hacía el carácter exotérmico de la combustión. En la presente Memoria se han empleado relaciones atómicas Ti/C inferiores a 1, pero con la salvedad de que se utiliza una atmósfera reactiva de nitrógeno. En estas condiciones, se debe suponer que la relación atómica de los reactantes es $Ti/(C,N) \sim 1$ y, por lo tanto, la formación de las fases intermetálicas no se encuentra favorecida, tal como se ha mostrado en los resultados presentados anteriormente.

Por último, resaltar que a pesar de que la formación de las fases intermetálicas Ti-Ni es más exotérmica que la de las fases Ti-Co, la [figura VI.2](#) muestra una mayor tendencia a formar la fase intermetálica CoTi. Este comportamiento está en desacuerdo con lo observado en la síntesis de composites NiAl-TiC y NbSi₂-TiC por molienda de mezclas Ni-Al-Ti-C y Nb-Si-Ti-C, respectivamente. En estos sistemas existe la posibilidad de inducir diversas reacciones de combustión, pero siempre se producían simultáneamente aquellas que daban lugar a los productos que presentaban las mayores entalpías de formación en valor absoluto^{33,34}. Sin embargo, si se tiene en cuenta que en el sistema estudiado en la presente Memoria la temperatura de fusión de las fases metálicas involucradas en el proceso MSR son inferiores a 1670°C (T_f del Ti) y que se puede superar dicha temperatura tal y como se ha demostrado en el Capítulo V, la formación de un fundido intermetálico durante el proceso de combustión que genera la fase carbonitruro de titanio puede ser el origen de la mayor afinidad del Ti por el Co, al aparecer este fundido a más baja

temperatura³⁵. Este hecho también explicaría por qué aparece la fase CoTi cuando existen tres elementos metálicos en el medio, ya que esto reduciría aún más la temperatura de aparición de una fase líquida.

En la [figura VI.3](#) se presentan las micrografías SEM características de los materiales compuestos obtenidos. Se observa de nuevo la morfología típica de los compuestos sintetizados por molienda, similar a la de las muestras presentadas en los capítulos anteriores. En todos los casos se observan partículas sub-micrométricas que se asocian formando agregados de tamaños comprendidos entre 2 y 5 micras. Estos agregados son más pequeños que los observados en los capítulos anteriores, pero en el presente caso hay que considerar que se ha empleado un molino mucho más energético.

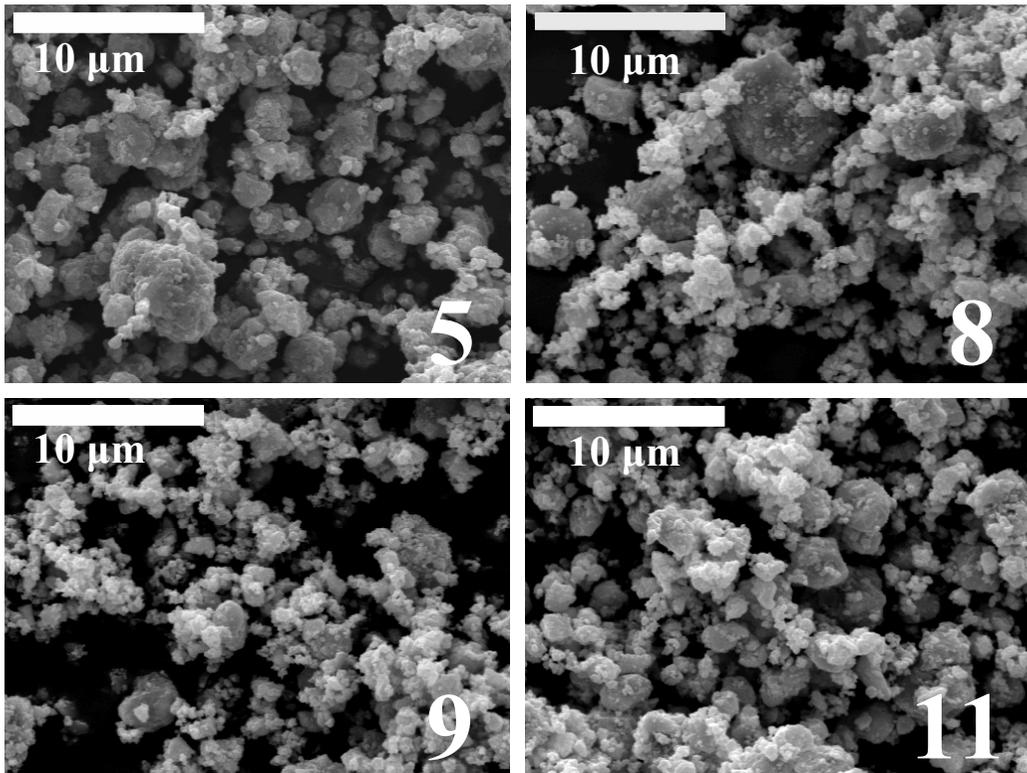


Figura VI.3. Micrografías SEM mostrando la microestructura de los productos tras la molienda.

En la [figura VI.4](#) se presentan las micrografías TEM realizadas en campo oscuro de las [muestras 5](#) (1:0.25-Ni), [6](#) (1:0.5-Ni) y [7](#) (1:0.75-Ni), donde se aprecia como contraste oscuro las partículas metálicas nanométricas que rodean a las partículas policristalinas de

carbonitruro. La micrografía TEM realizada en campo claro y su correspondiente diagrama de difracción de electrones es típico de muestras policristalinas y puede ser indexado en el sistema Fm-3m correspondiente a la fase de carbonitruro de titanio. El pequeño tamaño de las partículas metálicas observado en la [figura VI.4](#) explica la dificultad de su detección a partir de los diagramas de DRX. Por último, indicar que la excelente dispersión de las partículas metálicas en la matriz cerámica es una característica que es de gran importancia a la hora de realizar la sinterización posterior del material.

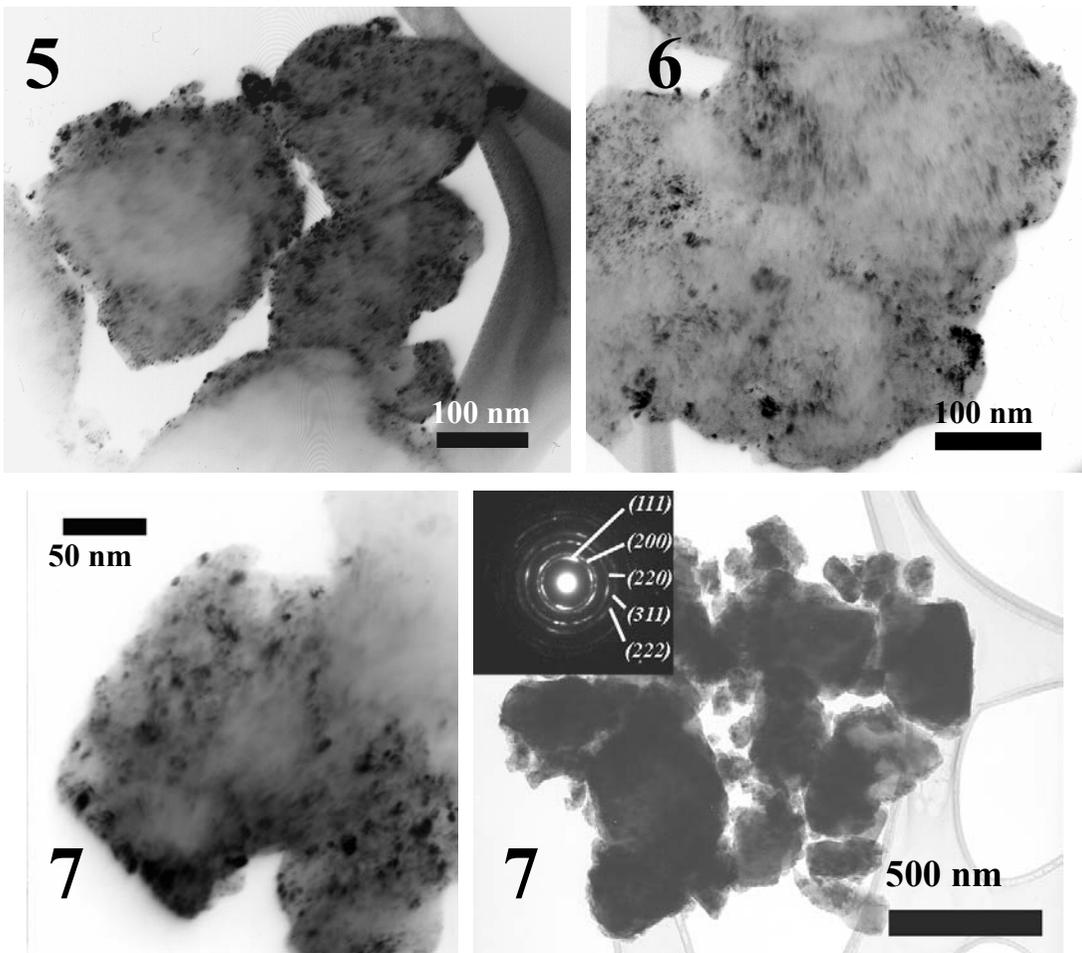


Figura VI.4. Micrografías TEM realizadas en campo claro y oscuro mostrando la morfología característica de las muestras y la presencia de partículas metálicas nanométricas recubriendo las partículas cerámicas.

VI.3.- Sinterización de los Cermets

La sinterización se realizó en un horno tubular sobre las muestras de la [tabla VI.3](#) conformadas en forma cilíndrica. Se empleó un tratamiento isotérmico a 1400 °C durante una hora en flujo de He (200 ml/min). En la [tabla VI.5](#) se presentan las densidades del verde y del material sinterizado, obtenidas mediante el método de Arquímedes, y su porcentaje frente al valor teórico calculado a partir de la *ley de las mezclas*.

Tabla VI.5. Densidades de las muestras estudiadas: densidad del verde (d_{verde}), densidad final (d_{final}) y porcentaje de la densidad teórica.

Muestra	Relación Atómica Ti/C + % Metal (peso) + % Aditivo (peso)	d_{verde} (g/cm ³)	d_{final} (g/cm ³)	d_{final} (%)
S5	1:0.25+15%Ni	3.65	4.94	97
S6	1:0.5+15%Ni	3.61	5.2	~100
S7	1:0.75+15%Ni	3.80	5.3	~100
S8	1:0.5+15%Co	3.78	5.2	~100
S9	1:0.5+7.5%Ni+7.5%Co	3.65	5.1	~100
S10	1:0.5+15%Co+5%W	3.45	5.5	95
S11	1:0.5+15%Co+5%WC	3.39	5.4	~100
S12	1:0.5+15%Co+5%Mo ₂ C	3.42	5.4	97

Los diagramas de difracción de rayos X de las superficies pulidas a espejo de las muestras tras el sinterizado se presentan en las [figuras VI.5](#) y [VI.6](#). Los diagramas de DRX muestran que tras el proceso de sinterización la fase metálica cimentadora en los distintos cermets está constituida por fases intermetálicas. Es destacable la presencia en algunos casos de las fases intermetálicas Ni₃Ti y Co₃Ti, ya que se están empleando para mejorar las propiedades tribológicas de los cermets al permitir incrementar la resistencia a la fluencia de la fase ligante por un proceso de endurecimiento por precipitación³⁶. Un alto contenido de esta fase parece no mejorar ostensiblemente las propiedades del cermet debido a que se reduce la resistencia a la fractura. Sin embargo, T. N. Tiegs y col^{37,38} han mostrado en cermets TiC-Ni₃Al una buena combinación de dureza y tenacidad gracias a una selección adecuada de la composición. Incluso han demostrado que el empleo en la mezcla inicial de

la fase intermetálica previamente sintetizada mejora ostensiblemente el proceso de sinterización.

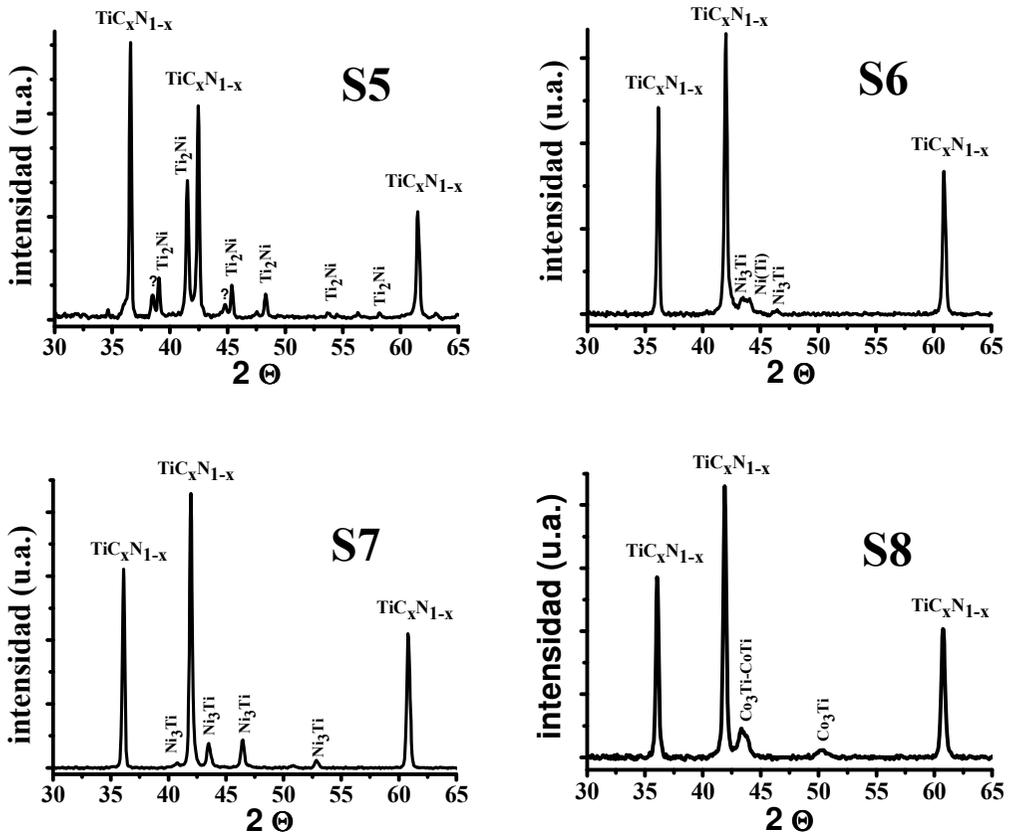


Figura VI.5. DRX de las muestras sinterizadas S5 a S8.

Si se comparan los diagramas de DRX de las figuras VI.2, VI.5 y VI.6, se observa que las fases intermetálicas presentes en las muestras tras el proceso MSR (muestras 5, 9, 10, 11 y 12) se mantienen tras el posterior tratamiento de sinterización (muestras S5, S9, S10 S11 y S12). La muestra 5 (figura VI.2) era la única en la que se apreciaba además de Ti_2Ni , Ti y Ni metálicos, sin embargo tras la sinterización (muestra S5, figura VI.5) no se observaron los picos de DRX correspondientes a los elementos, pero sí en cambio aparecen nuevos picos que aunque no se ajustan con precisión a ninguna fase intermetálica parecen corresponder a una fase $TiNi$. Por otra parte, cuando se observaban tras la molienda los picos de la fase metálica, Ni o Co, (muestras 6, 7 y 8, figura VI.2), la posterior etapa de

sinterización generaba la fase intermetálica γ' -Ni₃Ti ó γ' -Co₃Ti (muestras S6, S7 y S8, figura VI.5). Estos resultados indican que cierta interacción entre el titanio y la fase metálica cimentadora se produce tanto en el proceso de molienda como durante la etapa de sinterización.

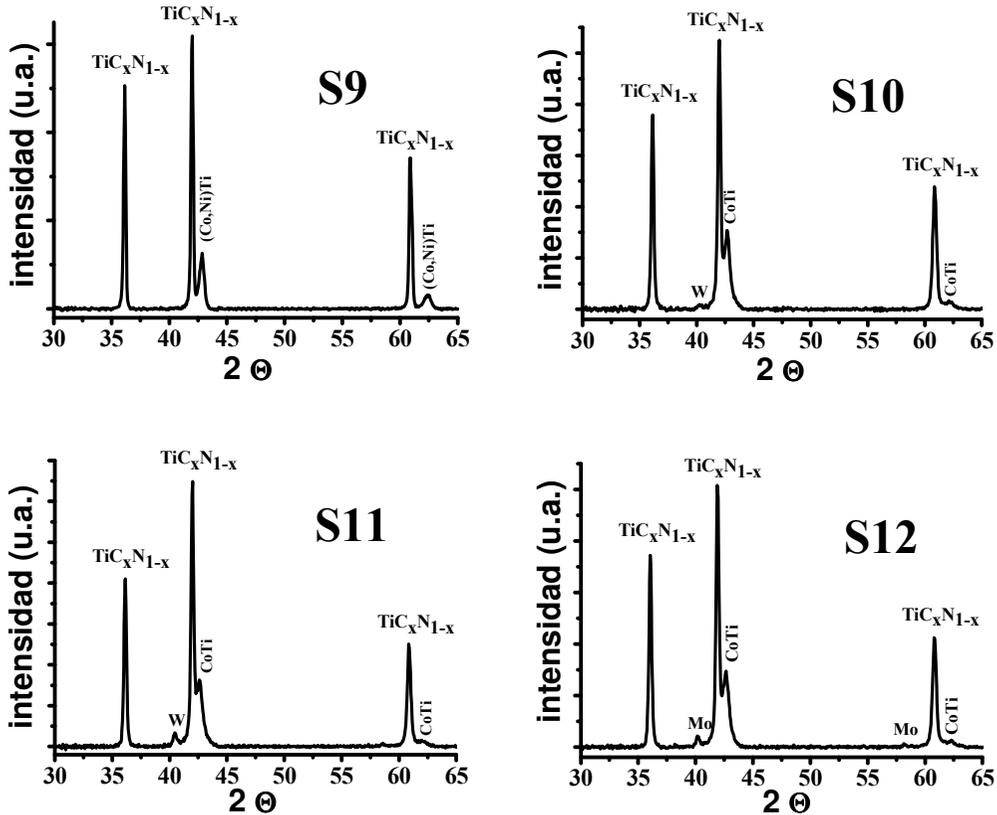


Figura VI.6. DRX de las muestras sinterizadas S9 a S12.

En la tabla VI.6 se recogen los parámetros de red, a , de las fases carbonitruros tras el proceso de sinterización, las composiciones estimadas usando la ley de Vegard, los tamaños de los dominios coherentes de difracción y las microtensiones. Si se comparan los resultados de las tablas VI.4 y VI.6 se observa que la fase carbonitruro modifica su composición tras la sinterización, obteniéndose en general un material ligeramente menos rico en carbono. Cabe destacar que no siempre se observa un cambio significativo en la composición durante el proceso de sinterizado. Así, la muestra S6 presenta un carbonitruro

final de igual estequiometría tras la sinterización. Este comportamiento sugeriría que no se produce ninguna interacción entre las fases cerámica y cimentadora durante la sinterización. Sin embargo, en ésta muestra también se observa la formación de la fase γ -Ni₃Ti que no había sido previamente detectada tras la molienda. Por otra parte, la muestra S8 es la única que presenta una pérdida relativa de nitrógeno en la composición del carbonitruro (comparar tablas VI.4 y VI.6). En su diagrama de DRX (figura VI.5) se detectaron tras la sinterización la fase γ -Co₃Ti y, en menor cantidad, la fase CoTi.

Tabla VI.6. Parámetro de red (a), composición obtenida a partir de la ley de Vegard, tamaño del dominio coherente de difracción (D) y microtensiones (e) de las muestras de la Tabla VI.5.

Muestra	Relación Atómica Ti/C + % Metal (peso) + % Aditivo (peso)	a (Å)	Composición por DRX	D (nm)	e (x 10 ³)
S5	1:0.25+15%Ni	4.2705	TiC _{0.36} N _{0.64}	59	3.24
S6	1:0.5+15%Ni	4.3037	TiC _{0.75} N _{0.25}	63	2.16
S7	1:0.75+15%Ni	4.3071	TiC _{0.79} N _{0.21}	129	2.16
S8	1:0.5+15%Co	4.3125	TiC _{0.85} N _{0.15}	52	2.21
S9	1:0.5+7.5%Ni+7.5%Co	4.3037	TiC _{0.75} N _{0.25}	108	2.08
S10	1:0.5+15%Co+5%W	4.3038	TiC _{0.75} N _{0.25}	163	3.24
S11	1:0.5+15%Co+5%WC	4.3033	TiC _{0.74} N _{0.26}	188	3.04
S12	1:0.5+15%Co+5%Mo ₂ C	4.3047	TiC _{0.76} N _{0.24}	277	3.98

El cambio de estequiometría observado en la mayoría de los carbonitruros de titanio tras el proceso de sinterización no debe explicarse en términos de estabilidad térmica, porque como demostró Kang y col.³⁹⁻⁴¹ la afinidad del nitrógeno por el titanio en el sistema Ti(C,N) es tan fuerte como la del carbono, presentando una similar estabilidad a altas temperaturas. En este sentido, tratamientos térmicos de tres horas de duración realizados a 1700°C en una atmósfera inerte sobre cerámicas monolíticas conformadas a partir de la muestra 3 de la tabla VI.1 (relación atómica Ti/C 1:0.5) no mostraron ningún efecto sobre el contenido final en C y N. El cambio de composición observado debe estar directamente relacionado con el proceso de sinterización en fase líquida y puede deberse a una disolución parcial de la fase carbonitruro de titanio en el fundido. La disolución de estas fases cerámicas produce su descomposición aportándose al medio los elementos constitutivos. Si

se tiene en cuenta que el carbono y el titanio presentan mucha mayor solubilidad que el nitrógeno y que en el medio fundido debe existir una cierta cantidad de titanio tal como lo sugieren los diagramas de DRX de las muestras tras la molienda (figura VI.2), es posible que durante el proceso de sinterización se produzca una reorganización de la fase carbonitruro que se manifiesta en un enriquecimiento en nitrógeno, especialmente para la muestra S5 que presentaba en origen la composición menos rica en carbono.

Por último, las muestras S10, S11 y S12 (figura VI.6) no muestran un cambio importante en la estequiometría de la fase carbonitruro si se comparan con la homóloga sin aditivos (muestra S8). La presencia de los elementos metálicos, W ó Mo, en el medio fundido puede reducir la capacidad del Co para disolver más titanio y, por tanto, no se observa una modificación de la estequiometría. Si se supusiera la formación de soluciones sólidas (W, Ti)(C, N) o (Mo, Ti)(C, N), la estructura de la fase carbonitruro se deformaría y aumentaría su parámetro de red^{20,42}, por lo que el cálculo de la composición C/N pudiera no ser precisa en estos casos. Sin embargo, el hecho de usar sólo un 5% en peso y la presencia final de W o Mo metálico, indica que la entrada de estos elementos ha sido en todo caso muy pequeña por lo que el posible error cometido en el cálculo de la relación C/N a partir de la ley de Vegard debe ser mínimo.

Los resultados anteriores sobre la obtención del material compuesto por combustión y su posterior sinterización indican que no todo el Ti se incorpora a la fase carbonitruro y que los cermets obtenidos presentan fases intermetálicas como fase cimentadora. Dicha fase intermetálica resulta ser más rica en Ti en aquellas mezclas iniciales más pobres en carbono. Por otra parte, la interacción entre el titanio y la fase metálica cimentadora, Ni ó Co, ocurre tanto en la molienda como en la sinterización. La composición final de la fase carbonitruro va a depender, por tanto, de la cantidad de titanio que no se incorpora al carbonitruro tras la molienda y de la solubilidad tanto del titanio como del carbono en el fundido intermetálico generado durante el proceso de sinterización en fase líquida. Si se desea controlar la estequiometría final del material sinterizado es necesario tener en cuenta estos factores que pueden ser corregidos ajustando adecuadamente las composiciones iniciales de las mezclas.

VI.4.- Caracterización Microestructural de los Cermets.

En la [figura VI.7](#) se presentan las micrografías SEM correspondientes a las [muestras S5, S6 y S7](#) caracterizadas por distintas relaciones atómicas Ti/C de partida y por el empleo de Ni como fase cimentadora. Estas micrografías muestran claramente diferentes microestructuras. Por un lado, el tamaño de las partículas de la fase cerámica disminuye a medida que aumenta el contenido en carbono de la mezcla inicial. Por otro lado, estas partículas presentan también muy distinta morfología.

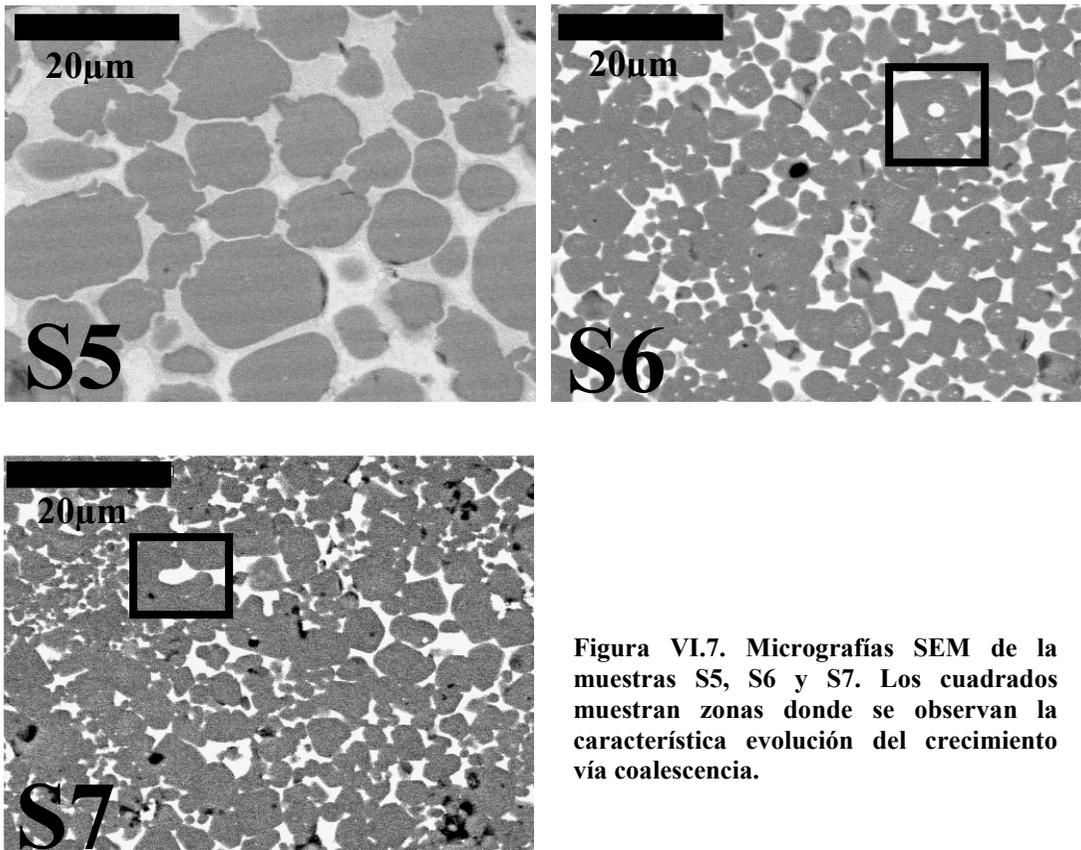


Figura VI.7. Micrografías SEM de la muestras S5, S6 y S7. Los cuadrados muestran zonas donde se observan la característica evolución del crecimiento vía coalescencia.

La [muestra S5](#) posee partículas de mayor tamaño que parecen crecer a expensas de las más pequeñas. En la [muestra S7](#), las partículas son de tamaño más pequeño y la distribución de tamaños parece ser más heterogénea. Estas partículas no son tan redondeadas y muchas de ellas presentan una forma de paralelepípedo. En algunas zonas como la marcada en la [figura VI.7](#) ([muestra S7](#)), se observan formas que evidencian un

crecimiento a partir de procesos de coalescencia. Por su parte, la microestructura de la [muestra S6](#) puede considerarse intermedia entre las dos muestras anteriormente descritas. Se aprecia en el interior de las partículas de mayor tamaño, y especialmente en aquellas con forma de paralelepípedo, la presencia de la fase metálica cimentadora, lo que indica de nuevo la existencia de procesos de coalescencia.

Se observa que la porosidad, que puede deberse en parte a la abrasión durante el procesado metalográfico, es mayor a medida que disminuye el tamaño de las partículas. Esto puede ser el reflejo de una falta de mojado de las partículas cerámicas por la fase metálica al disminuir el tamaño de éstas, ya que su superficie aumentaría y sería necesario una mayor cantidad de metal para conseguir un mojado completo. Las medidas de densidad ([tabla VI.5](#)) no revelan la presencia de esta porosidad al ser principalmente ocluida.

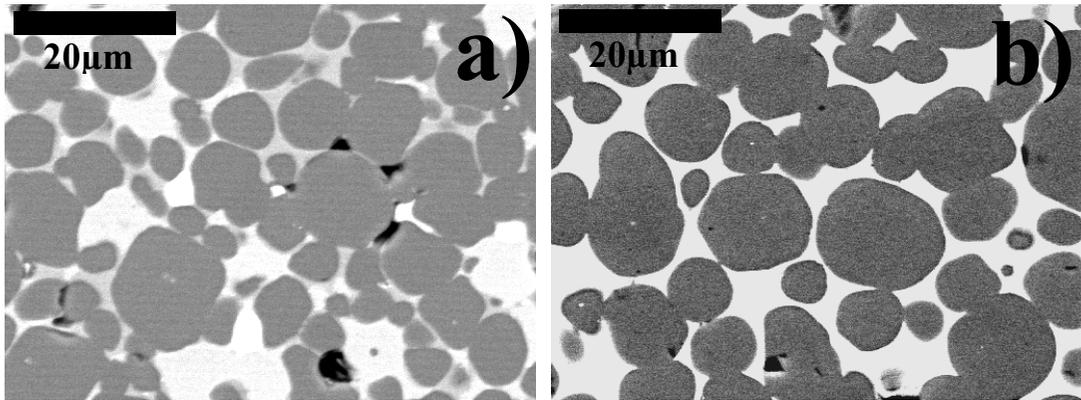


Figura VI.8. Micrografías SEM de la muestra 5 sinterizada a temperaturas de a) 1300°C y b) 1500°C

En la [figura VI.8](#) se presentan las micrografías SEM correspondientes a cermets obtenidos a partir de la [muestra 5](#) pero sinterizados durante una hora a 1300°C y 1500°C. Corresponderían a los estadios anteriores y posteriores al presentado en la [figura VI.7](#) para la [muestra S5](#) (1400 °C). Así, tras la sinterización a 1300°C ([figura VI.8a](#)) existe todavía un número importante de partículas pequeñas. Cabe resaltar que a esta temperatura, se observan zonas en donde las partículas cerámicas cuando se encuentran próximas se unen por coalescencia para generar una partícula de mayor tamaño. A 1500°C ([figura VI.8b](#)), el crecimiento ya es mucho mayor y se observan partículas de mayor tamaño, redondeadas y

que se encuentran separadas por la fase metálica. De nuevo, cuando dos partículas se encuentran próximas se produce su unión por coalescencia.

Fukuhara et col.⁴³ han indicado que el cambio en el tipo de crecimiento observado en los cermets basados en el carbonitruro de titanio depende principalmente de la composición de esta fase, siendo por coalescencia en las fases carbonitruros ricos en carbono y por disolución-recristalización en las fases carbonitruros ricos en nitrógeno. Quedan todavía muchas preguntas sobre por qué el crecimiento por coalescencia parece evitar, como se observa en la [figura VI.7](#), el aumento desmesurado de las partículas cerámicas, consiguiéndose así que los cermets estén formados por granos de menor tamaño. Por otro lado, este distinto comportamiento asociado con una variación de la solubilidad de la fase carbonitruro en la fase metálica cimentadora con la estequiometría C/N (aumenta con el contenido en carbono), tampoco explica por qué cuando disminuye esta solubilidad se produce un mayor crecimiento de las partículas.

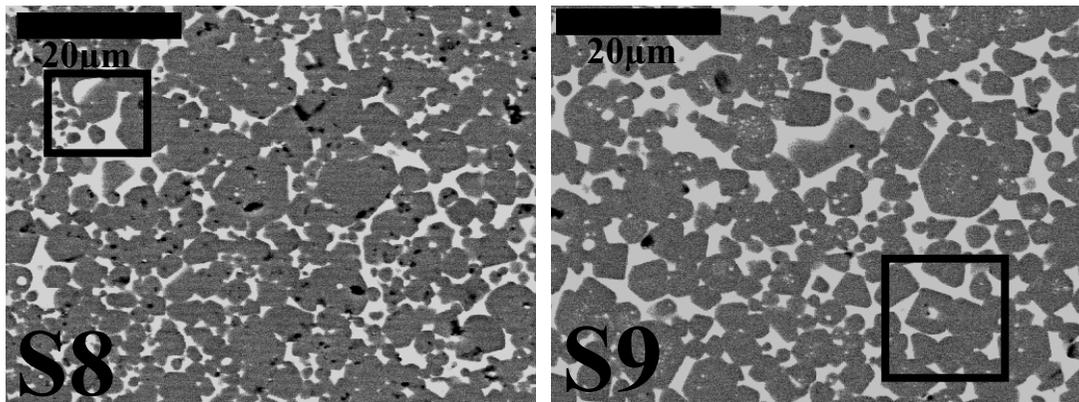


Figura VI.9. Micrografías SEM de las muestras S8 y S9. Los cuadrados muestran el característico crecimiento por coalescencia.

Cabe destacar que en el sistema WC-Co se ha demostrado, especialmente cuando se emplean muestras con tamaños de partículas submicrométricos, que se produce un importante crecimiento de las partículas en estado sólido antes de generarse la fase líquida en el proceso de sinterización⁴⁴. Muy recientemente, Kang et al⁴⁵ han observado que el crecimiento y la coalescencia de partículas de Ti(C, N) ocurre también en estado sólido en un corto espacio de tiempo y en un rango de temperaturas de 800°C a 900°C, obteniéndose

una microestructura de partículas esféricas similares a las observadas para la [muestra S5](#). Es posible que la distinta morfología observada para las [muestras S5](#), [S6](#) y [S7](#) se deba a un distinto crecimiento por coalescencia en estado sólido que se encuentre favorecido, por una parte, por el escaso mojado de las partículas cerámicas a medida que la composición del TiC_xN_{1-x} se enriquece en nitrógeno y, por otra parte, por el tamaño nanométrico de las partículas cerámicas obtenidas tras la molienda.

En la [figura VI.9](#) se observan las micrografías SEM correspondientes a las [muestras S8](#) y [S9](#). Ambas presentan evidencias de un crecimiento por coalescencia, observándose partículas con tamaños comprendidos entre menos de una micra y 10 micras. Se observa de nuevo la existencia de partículas más pequeñas y una menor cantidad aparente de fase cimentadora cuando sólo se emplea cobalto, lo que se corresponde con la presencia de una fase carbonitruro muy rica en carbono.

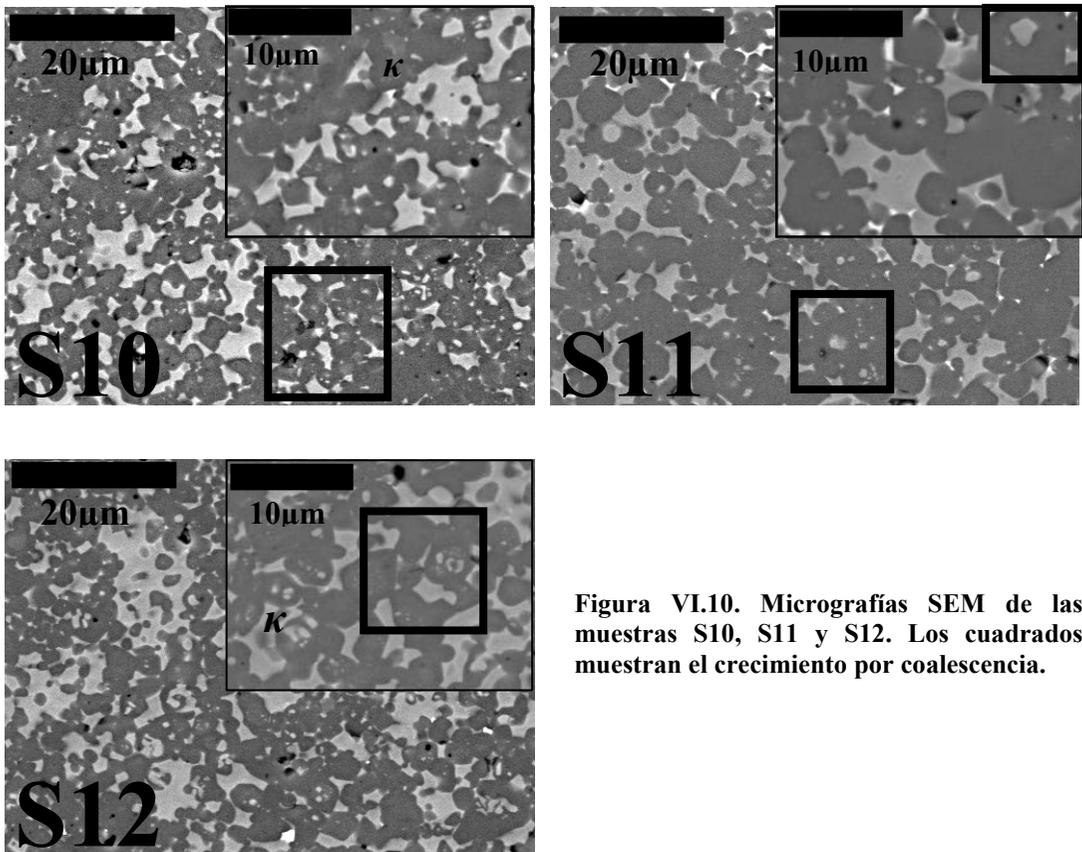


Figura VI.10. Micrografías SEM de las muestras S10, S11 y S12. Los cuadrados muestran el crecimiento por coalescencia.

Por último, en la [figura VI.10](#) se observan las micrografías SEM correspondientes a las [muestras S10, S11 y S12](#), que contenían inicialmente W, WC y Mo₂C, respectivamente. Estas muestras presentan también fenómenos de coalescencia como es de esperar en los carbonitruros ricos en carbono. Esta coalescencia se manifiesta de nuevo por la presencia de metal en el interior de las partículas cerámicas. En las tres muestras se observa una microestructura más heterogénea que en los casos anteriores, tanto en el tamaño de la fase cerámica como en la distribución de la fase metálica cementadora, observándose zonas donde esta fase es predominante. Ambos efectos son una consecuencia directa de la disolución de las fases secundarias añadidas en el metal Co. El contraste más claro en la fase metálica corresponde con zonas puntuales de W o Mo metálico. Las partículas cerámicas de la [muestra S12](#) son las que presentan los tamaños más pequeños, de acuerdo con estudios previos en los que se observaba el efecto inhibitor del Mo en el crecimiento de las partículas de carbonitruro¹⁹ por un cambio tanto en el mojado como en la solubilidad del carbonitruro en la fase cementadora.

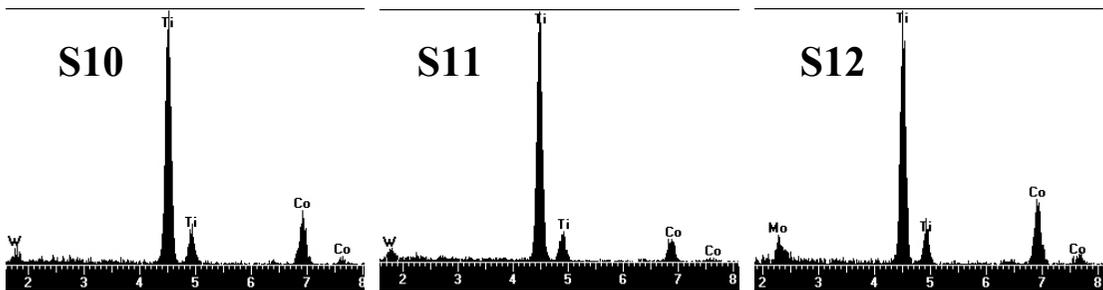


Figura VI.11. Diagramas de EDX de las zonas κ de las muestras sinterizadas S10, S11 y S12.

En estas muestras no se observa la característica formación núcleo-anillo de los cermets que aparece al incorporar W ó Mo a la mezcla de partida, probablemente debido a la pequeña cantidad añadida de W, WC ó Mo₂C. En las tres muestras se aprecian zonas difusas (marcadas por κ en la [figura VI.10](#)) que pueden ser indicativas de la formación de soluciones sólidas (W, Ti)(C, N) o (Mo, Ti)(C, N), tal como se corrobora en la [figura VI.11](#), donde se presentan los diagramas EDX de dichas áreas, apreciándose la presencia de Ti y W o Ti y Mo. Estas fases denominadas “fases- κ ”, sin la microestructura típica núcleo-

anillo, son las descritas por Rudy⁴⁶ como la clave para la mejora de las propiedades mecánicas de estos materiales.

En líneas generales, la microestructura observada en las muestras de la presente Memoria ya ha sido descrita en la literatura^{16,18,19,43,47}, pero una explicación precisa aún no ha sido desarrollada. Generalmente se admite que las diferencias se deben principalmente a un cambio de régimen aumentando el grado de coalescencia frente al de disolución-recristalización al enriquecerse la fase carbonitruro en carbono. Sin embargo, los resultados de la presente Memoria junto con los estudios recientes de Kang et al⁴⁵ parecen indicar que en todos los casos se produce un crecimiento por coalescencia, siendo las diferencias encontradas debidas a que dicha coalescencia se produzca principalmente en estado sólido ó en un sistema donde exista un importante mojado de la fase cerámica. En cualquier caso, son necesarias más experiencias en las que se debe focalizar en los siguientes aspectos: la solubilidad y el mojado de la fase carbonitruro en la fase metálica cimentadora en función de la composición C/N, importancia del crecimiento en estado sólido en función de la composición y microestructura del carbonitruro, la influencia de la morfología de las partículas en el fenómeno de coalescencia, influencia de la presencia de distintas fases intermetálicas en la solubilidad y mojado del carbonitruro.

VI.5.- Propiedades Mecánicas

En la [tabla VI.7](#) se presentan para las distintas muestras estudiadas los valores de microdureza e índice de fractura calculados a partir de la huella de indentación Vickers y de las grietas generadas tal como se indica en el Capítulo II. En la [figura VI.12](#) se presenta una indentación representativa para cada cermet, teniendo en cuenta que los valores presentados en la [tabla VI.7](#) corresponden a la media de seis medidas de indentación.

Independientemente de la mezcla inicial, tras realizar la indentación todas las muestras presentan granos deformados que no muestran roturas salvo en los extremos de la huella. En algunos casos, se observan pequeñas grietas intragranulares que se detienen dentro del mismo grano o al llegar al aglomerante. La mayoría de las grietas generadas en los extremos de las indentaciones son intergranulares. La fase aglomerante es capaz de

absorber la energía de la fractura y relajar las tensiones producidas. En ninguno de los casos se produce deflexión de los granos, lo que nos indica la fuerte unión partícula-aglomerante. En la [muestra S7](#), la deflexión observada es debido a la presencia de porosidad próxima al borde de la huella de indentación.

Tabla VI.7. Microdureza (H_{v1}) e índice de fractura (K_{ic}) de las muestras estudiadas.

Muestra	Relación Atómica Ti/C + % Metal (peso) + % Aditivo (peso)	H_{v1} (Kg/m ²) [GPa]	K_{ic} (MPa m ^{1/2})
S5	1:0.25+15%Ni	1040 [10.2]	5.65
S6	1:0.5+15%Ni	1290 [12.6]	9.64
S7	1:0.75+15%Ni	1297 [12.7]	7.49
S8	1:0.5+15%Co	1433 [14. 1]	8.77
S9	1:0.5+7.5%Ni+7.5%Co	1307 [12.8]	8.98
S10	1:0.5+15%Co+5%W	1239 [12.2]	6.51
S11	1:0.5+15%Co+5%WC	1270 [12.5]	8.64
S12	1:0.5+15%Co+5%Mo ₂ C	1312 [12.9]	6.53

Los resultados de la [tabla VI.7](#) muestran que a igual contenido inicial de níquel, [muestras S5](#), [S6](#) y [S7](#), la microdureza aumenta con el contenido en carbono de la fase cerámica. Sin embargo, hay que considerar también que la distinta microestructura y la presencia de distintas fases intermetálicas en estos cermets pueden influir en las propiedades finales de la muestra. Resultados similares fueron observados por Moskowitz y col.⁴⁸ (una disminución en la tenacidad al aumentar el contenido en nitrógeno), aunque estos autores justificaban este comportamiento más en función de la microestructura desarrollada durante la sinterización, también distinta al variar la composición C/N, que por la composición de la propia solución sólida. Estos autores asumían que la microestructura de los cermets ricos en nitrógeno que obtenían, caracterizada por pequeños tamaños de partículas, era la causa de esta disminución de la tenacidad. Sin embargo, teniendo en cuenta las propiedades intrínsecas de TiC y TiN y el hecho de que la [tabla VI.7](#) muestra el mismo comportamiento pero con microestructuras muy distintas sugiere que una variación con la estequiometría es una explicación más razonable para el comportamiento observado.

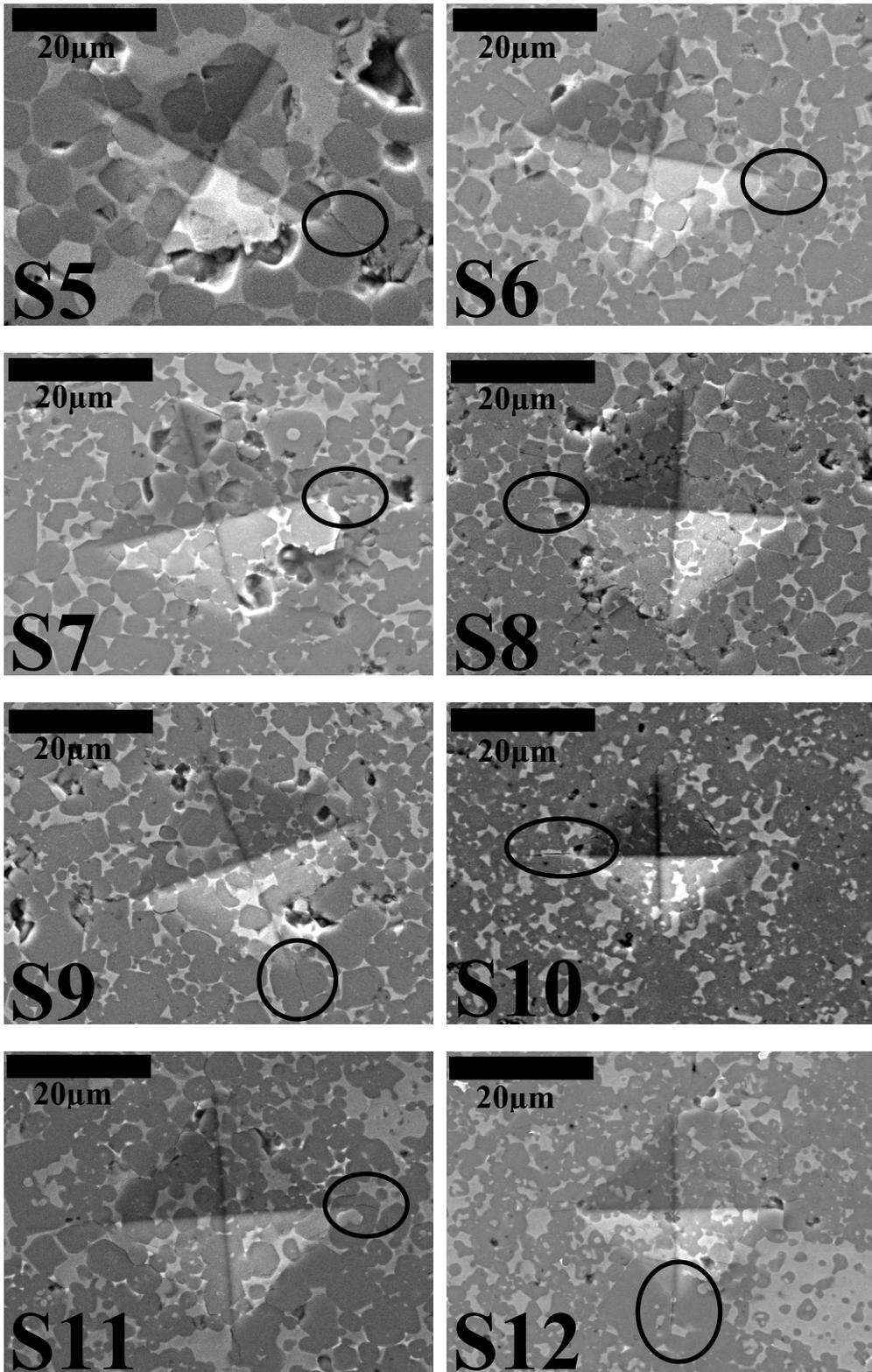


Figura VI.12. Micrografías SEM mostrando las indentaciones representativas de las muestras estudiadas. En los óvalos se presentan las grietas producidas por la indentación.

Al introducir cobalto como fase metálica cimentadora, se observa un aumento de la microdureza debido a que el cobalto (10.2 GPa) así como sus aleaciones son más duras que el níquel (6.3 GPa). Por último, las [muestras S10, S11 y S12](#) presentan valores similares aunque inferiores respecto a su homóloga sin ningún tipo de aditivo ([muestra S8](#)). Esta ligera diferencia puede deberse a una mayor cantidad en estas muestras de fase aglomerante y a que la fase carbonitruro es menos rica en carbono que en la [muestra S8](#).

En líneas generales, los valores de microdureza son muy parecidos como consecuencia de una composición final de la fase carbonitruro muy similar tras la sinterización. Se ha observado una tendencia hacia una mayor dureza cuando la cerámica se enriquece en carbono y cuando se emplea cobalto como fase cimentadora.

Es interesante destacar los buenos valores de índice de fractura obtenidos en las muestras de la presente Memoria comparados con los resultados encontrados en la bibliografía para cermets (ver [tabla VI.8](#)) que poseen unas composiciones globales más optimizadas y que han sido sinterizados empleando altas presiones⁷. También es importante destacar que los datos de la referencia [49] utilizan el mismo método que el empleado en la presente Memoria para el cálculo del índice de fractura, K_{Ic} .

Tabla VI.8. Valores de índice de fractura (K_{Ic}) obtenidos de la literatura.

Muestra	K_{Ic} (MPa m ^{1/2})
80.6 TiCN / 6.4 Mo ₂ C/ 13.0 Co [PL, 1500°C, 60', Vac+HIP, 1500°C, 60', Ar, 30 bar] ⁴⁹	8.94
90.4 TiCN / 3.2 Mo ₂ C/ 6.4 Co [PL, 1500°C, 60', Vac+HIP, 1500°C, 60', Ar, 30 bar] ⁴⁹	6.78
87.2 TiCN / 6.4 Mo ₂ C / 6.4 Ni [PL, 1500°C, 60', Vac+HIP, 1500°C, 60', Ar, 30 bar] ⁴⁹	7.30
91.0 TiCN / 3.0 Mo ₂ C / 6.0 Ni [PL, 1500°C, 60', Vac+HIP, 1500°C, 60', Ar, 30 bar] ⁴⁹	7.68
TiC _{0.5} N _{0.5} +16.7(WC-5CO) [PL, 1700°C, 60', Ar] ⁷	3.3-3.6
TiC _{0.5} N _{0.5} +15.3(WC-5CO)+6.2Ni [PL, 1650°C, 60', Ar] ⁷	5.8-7.3
TiC _{0.5} N _{0.5} +16.7(WC-5CO) [HIP, 1700°C, 60', Vac, 5MPa] ⁷	3.3-3.7
TiC _{0.5} N _{0.5} +15.3(WC-5CO)+6.2Ni [HIP,1700°C, 30', Vac, 5MPa] ⁷	5.8-6.8

Los excelentes resultados obtenidos tanto para el índice de fractura como para la dureza en las muestras estudiadas se deben a una elevada homogeneidad de la microestructura y de la composición de la fase carbonitruro, así como a la buena distribución de la fase metálica cimentadora gracias al empleo de la molienda. Asimismo se ha observado que existe una buena adherencia entre las partículas cerámicas y la fase metálica. La existencia de fases intermetálicas en el cermet que puede incidir positivamente en las propiedades tribológicas parece no deteriorar las propiedades mecánicas del material. Se puede concluir que estos resultados tan prometedores son una consecuencia del empleo de la molienda reactiva en la síntesis de este tipo de materiales.

VI.6.- Resistencia a la Oxidación

La resistencia a la oxidación de los cermets se estudió en aire estático y a 1000°C, temperatura que puede alcanzarse con facilidad durante los procesos de corte a alta velocidad que son una de las aplicaciones más interesantes de estos materiales. En la [figura VI.13](#) se muestra la evolución de la ganancia de peso observada frente al tiempo para cada una de las muestras, indicando en cada caso el porcentaje de ganancia total registrado. Se aprecia una ligera mejora en la resistencia a la oxidación al aumentar el contenido en carbono de la fase carbonitruro. El uso de cobalto mejora ostensiblemente la resistencia a la oxidación. La presencia de una tercera fase (W, WC o Mo₂C) mejora aún más dicha resistencia, disminuyendo la ganancia de peso hasta valores de un 11-14 % para las [muestras S10, S11 y S12](#).

En la [figura VI.14](#) se presentan los diagramas de DRX realizados sobre la superficie de las probetas tras la oxidación. En todos los cermets se observa la formación de la fase TiO₂ de alta temperatura (rutilo), así como la presencia de los intermetálicos y de sus correspondientes fases oxidadas.

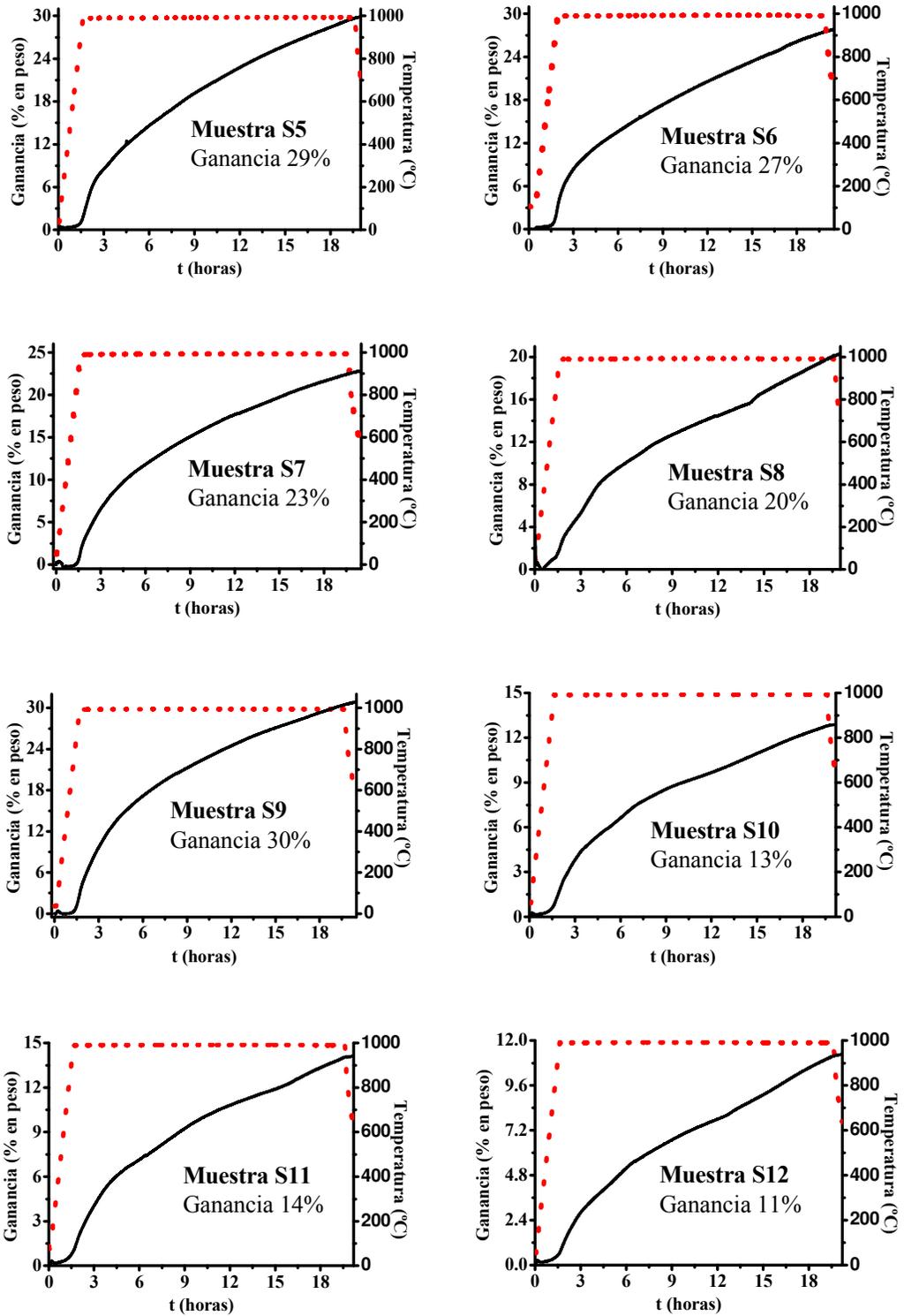


Figura VI.13. Evolución de la ganancia de peso frente al tiempo durante el proceso de oxidación a 1000°C en aire estático de los cermets.

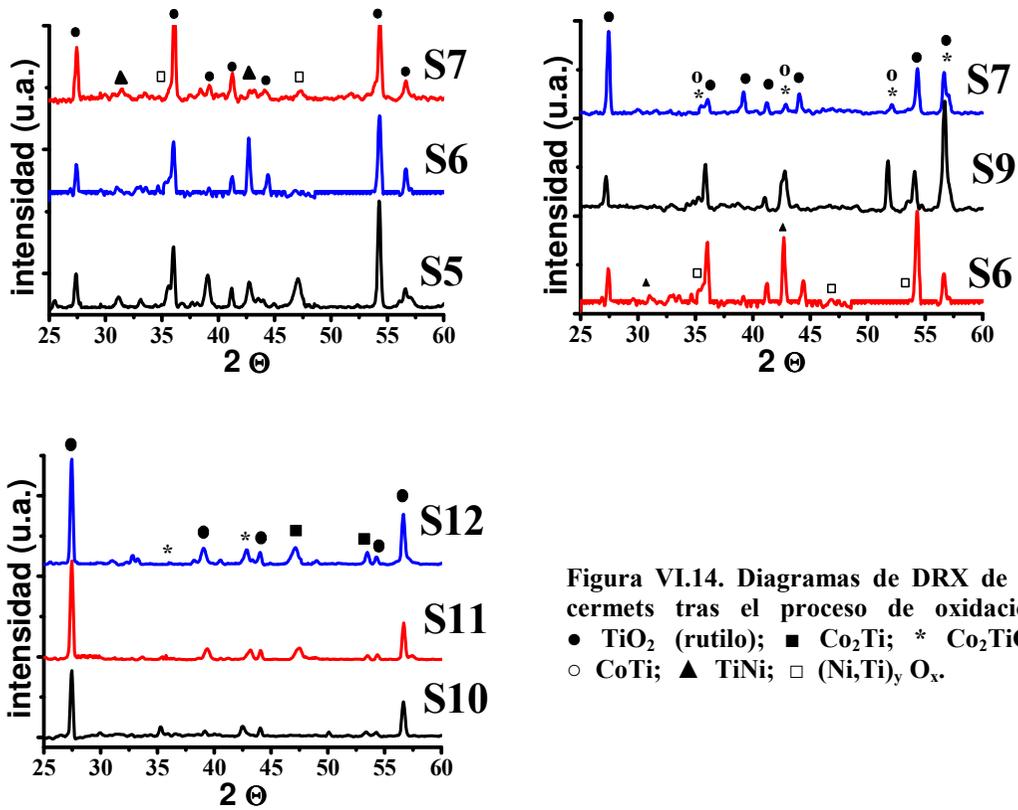


Figura VI.14. Diagramas de DRX de los cermets tras el proceso de oxidación.
 ● TiO_2 (rutilo); ■ Co_2Ti ; * Co_2TiO_4 ;
 ○ CoTi ; ▲ TiNi ; □ $(\text{Ni,Ti})_y \text{O}_x$.

En la figura VI.15 se presentan las micrografías SEM de las probetas fracturadas de las muestras S6, S8 y S11 tras la oxidación. En estas micrografías se observa el distinto grado de penetración de la oxidación de acuerdo con los resultados termogravimétricos. Esta penetración es claramente inferior cuando se emplea cobalto como fase metálica y aún inferior al introducir las fases secundarias W, WC y Mo_2C en el cermet. Parece claro que la fase metálica cimentadora juega un papel primordial a la hora de proteger a la fase cerámica, evitando el avance de la oxidación hacia el interior de las probetas. En las muestras S6 y S8 se aprecian tres zonas bien diferenciadas, mientras que en la muestra S11 sólo se observan dos. En todos los casos la zona denominada *a* corresponde al área central de la probeta donde la oxidación no ha penetrado y se aprecian los granos de carbonitruro rodeados del aglomerante. Para las muestras S6 y S8, se aprecia una zona externa, *c*, completamente oxidada con una estructura bastante compacta en la que se observan segregados de composición similar a las fases intermetálicas. La zona denominada *b* corresponde a una región de oxidación incipiente muy porosa, probablemente debido a la

salida de carbono y nitrógeno de la estructura del carbonitruro. Esta zona *b* es equivalente a la zona más externa, también denominada *b*, de la muestra S11, donde no se observa incluso tras 20 horas de tratamiento la oxidación completa de esta zona más superficial.

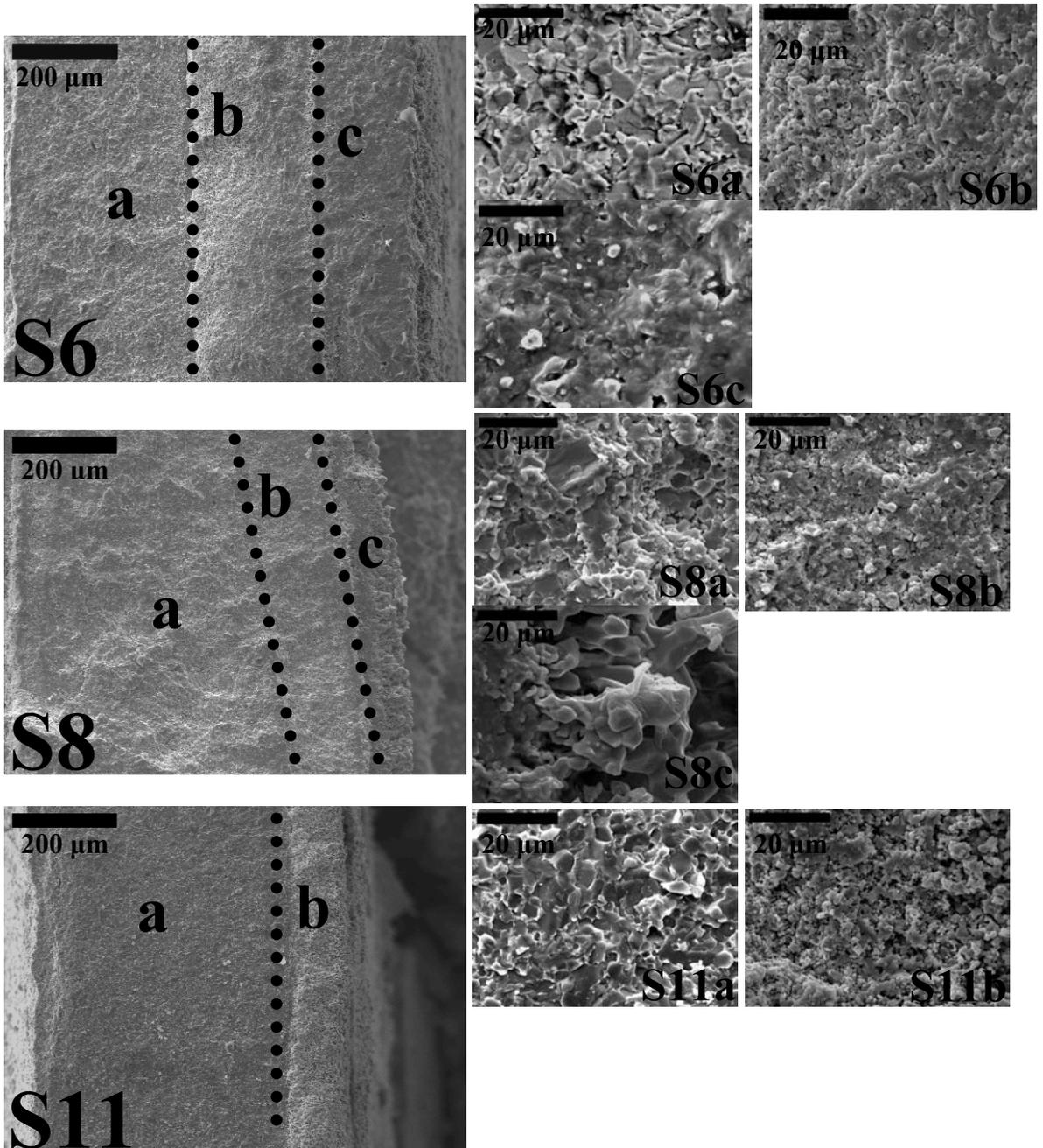


Figura V.15. Micrografías SEM representativas de las muestras S6, S8 y S11: *a*, zona no oxidada; *b*, zona de oxidación incipiente y *c*, zona completamente oxidada.

VI.7.- Conclusiones

- El método MSR ha permitido realizar la síntesis de composites cerámica-metal en forma de polvo de composición TiC_xN_{1-x} /aglomerante/fases secundarias mediante un proceso en una sola etapa a partir de la mezcla de los elementos puros.
- La presencia de la fase metálica cimentadora durante el proceso de síntesis por MSR de la fase cerámica enriquece en carbono a la fase carbonitruro obtenida.
- Para mezclas iniciales con bajo contenido en carbono se observa durante el proceso de molienda la formación de fases intermetálicas (Ti-Ni y/o Ti-Co).
- Existe una mayor tendencia a formar fases intermetálicas durante la molienda cuando se emplea cobalto como fase cimentadora, a pesar de que la formación de estas fases presentan un menor carácter exotérmico que las equivalentes de níquel. Este hecho puede explicarse por la presencia de un fundido durante el proceso de combustión.
- Durante la sinterización, la composición final del cermet (estequiometría de la fase cerámica y de la fase intermetálica cimentadora) depende de la cantidad de titanio que no se incorpora a la fase carbonitruro durante el proceso de la molienda reactiva y de la solubilidad y mojado de ésta en la fase cimentadora generada durante la sinterización. Con carácter general, la fase intermetálica obtenida es más rica en titanio a medida que disminuye el contenido en carbono de la mezcla reactiva inicial.
- Las propiedades mecánicas del material sinterizado mejoran a medida que se enriquece la mezcla inicial en carbono y/o en cobalto. Las propiedades obtenidas son del mismo orden que las recogidas en la bibliografía para mezclas multifásicas sinterizadas por métodos asistidos por presión. El uso de la molienda reactiva como método de síntesis ha permitido obtener materiales con unas propiedades mecánicas excelentes gracias a la gran homogeneidad microestructural y química conseguidas.

- La resistencia a la oxidación mejora ostensiblemente cuando se introduce W o Mo a la fase metálica cimentadora, consiguiéndose un menor avance del frente de oxidación hacia el interior de las probetas.

VI.8.- Bibliografía

1. L.M. Chen, W. Lengauer and K. Dreyer, "Advances in modern nitrogen-containing hard-metals and cermets", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **18**, 153 (2000).
2. S. Zhang, "Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application", *Key Eng. Mater.*, **138**, 521 (1998).
3. T. Watanabe, T. Dotsu and T. Nakanishi, "Sintering properties and cutting-tool performance of Ti(C,N)-based ceramics", *Key Eng. Mater.*, **114**, 189 (1996).
4. E.B. Clark and B. Roebuck, "Extending the applications areas of titanium carbonitride cermets", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **11**, 23 (1992).
5. H. Kato, H. Hideki, Yuki and H. Yukimachi, "Cutting tool", US Patent 6939607, (2005).
6. M. Cain and R. Morrell, "Nanostructured ceramics: a review of their potential", *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 321 (2001).
7. A. Bellosi, V. Medri and F. Monteverde, "Processing and properties of Ti(C,N)-WC-based materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2669 (2001).
8. H. Holleck and K. Kleykamp, "Constitution of cemented carbide system", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **1**, 112 (1982).
9. M. Ehira and A. Egami, "Mechanical properties and microstructures of submicron cermets", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **13**, 313 (1995).
10. M. Reynemark, "Investigation of equilibria in the Ti-W-C-N system at 1750°C", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **10**, 185 (1991).
11. T. Laoui and O. Vanderbiest, "Effect of TiC addition on the microstructure and properties of Ti(C,N)-WC-Co-Ni cermet", *J. Mat. Sci. Lett.*, **13**, 1530 (1994).
12. S.Y. Ahn and S. Kang, "Formation core/rim structure in Ti(C,N)-WC-Ni cermets via a dissolution and precipitations process", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1489 (2000).
13. W. Lengauer and K. Greyer, "Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs)", *Int. J. Refrac. Hard. Mater.*, **24**, 151 (2006).
14. H. Zhang, J. Yan, X. Zhang and S. Tang, "Properties of titanium carbonitride matrix cermets", *Int. J. Refrac. Hard. Mat.*, **24**, 236 (2006).
15. H.J. Cai, X.H. Zhang and J.V. Wood, "In-situ combustion synthesis and densification of TiC-xNi cermets", *Mater. Sci. Eng. A*, **280**, 428 (2000).
16. F. Monteverde, V. Medri and A. Bellosi, "Microstructure of hot-pressed Ti(C, N)-based cermets", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2587 (2002).
17. M.A. Qian and L.C. Lim, "On the disappearance of Mo₂C during low-temperature sintering of Ti(C,N)Mo₂C-Ni cermets", *J. Mat. Sci.*, **34**, 3677 (1999).

18. D.S. Park and Y.D. Lee., “Effect of carbides on the microstructure and properties of Ti(C, N)-based ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3150 (1999).
19. D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Cutard, C. Verdon, T. Viatte and W. Benoit, “TiMoCN based cermets. Part I. Morphology and phase composition”, *Int. J. Refract. Hard Met.*, **21**, 37 (2003).
20. S. Zhang, C.D. Qin and L.C. Lim., “Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C, N) as revealed by lattices parameters increase”, *Int. J. Refract. Hard Met.*, **12**, 329 (1993-1994).
21. S. Zhang and S. Jana., “Four-point bending of a molybdenum-free titanium carbonitride cermet”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **53**, 837 (1995).
22. S. Zhang, K.A. Khor and L. Lü., “Preparation of Ti(C, N)-WC-TaC solid solution “by mechanical alloying technique”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **48**, 779 (1995).
23. C.J Choi, “Preparation of ultrafine TiC-Ni cermet powders by mechanical alloying”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **104**, 127 (2000).
24. J.C. Han, X.H. Zhang and J.V. Wood, “In-situ combustion synthesis and densification of TiC-xNi cermets”, *Mat. Sci. Eng. A*, **280**, 328 (2000).
25. H.S. Kim, D.S. Shur, G.H. Kim and D.W. Kum., “Determination of titanium solubility in alpha-aluminum during high energy milling”, *Met. Mater.*, **2**, 15 (1996).
26. M. Alvarez and J.M. Sánchez, “Spark plasma sintering of Ti(C,N) cermets with intermetallics binder phases”, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **25**, 107 (2007)
27. Handbook of refractory compound, T.B. Camcoho, ed. Chinese Industry Publishing House, Beijing, 1965.
28. A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, W.B. Pearson, ed. Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Reprinted with corrections, 1964.
29. J.Y. Huang, L.L. Ye, Y.K. Wu and H.Q. Ye, “Microstructure investigation on explosive Ti(or Ni)/TiC-composite formation reaction during mechanical alloying”, *Acta Mater.*, **44**, 1781 (1996).
30. J. Wong, E.M. Larson, J.B. Holt, P.A. Waide, B. Rupp and R. Frahm, “Time resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions”, *Science*, **249**, 1406 (1990).
31. D.E. Burkes, G. Gottoli, J.J. Moore and H.C. Yi, “Production of Ni₃Ti-TiC_x intermetallic-ceramic composites employing combustion synthesis reactions”, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**, 1045 (2006).
32. D.E. Burkes, G. Gottoli, H.C. Yi and J.J. Moore, “Combustion synthesis and mechanical properties of dense NiTi-TiC intermetallic-ceramic composites”, *Metall. Mater. Trans. A*, **37**, 235 (2006).
33. L.Z. Zhou, J.T. Guo and G.J. Fan, “Synthesis of NiAl-TiC nanocomposite by mechanical alloying elemental powders”, *Mat. Sci. Eng. A*, **249**, 103 (1998).
34. G.J. Fan, M.X. Quan, Z.Q. Hu, J. Eckert and L. Schultz, “In-situ explosive formation of NbSi₂-based nanocomposites by mechanical alloying”, *Scripta Materialia*, **41**, 1147 (1999).
35. ASM Handbook Vol.3, Alloy Phase Diagrams, Hugh Baker ed., ASM International, 1992
36. P. Ettmayer, “Hardmetals and cermets”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 145 (1989).

37. T.N. Tiegs, J.L. Schroeder, F.C. Montgomery and D.L. Baker, "Sintering and evolution of microstructure in TiC-Ni₃Al cermets", *Int. J. Powder Met.* **36**, 46 (2000).
38. T.N. Tiegs, K.B. Alexander, K.P. Plucknett, P.A. Menchhofer, P.F. Becher and S.B. Waters, "Ceramic composites with a ductile Ni₃Al binder phase", *Mat. Sci. Eng. A*, **209**, 247 (1996).
39. S. Kang, "Stability of N in Ti(C, N) solid solutions for cermets applications", *Powder Metal.*, **40**, 139 (1997).
40. I.J. Jung, S. Kang, S.H. Jhi and J. Ihm, "A study of the formation of Ti(C,N) solid solutions", *Acta Mater.*, **47**, 3241 (1999).
41. I.J. Jung and S.H. Kang, "A study of the formation of Ti(C,N) solid solutions", *J. Mat. Sci.*, **35**, 87 (2000).
42. M. Qian and L.C. Lim, "Microstructural evolution in the phase mixture of Ti(C,N)-Mo at 1600°C", *Mat. Sci. Eng. A*, **264**, 39 (1999).
43. M. Fukuhara and H. Mitami, "Mechanism of grain growth in Ti(C,N)-Ni sintered alloys", *Powder Metall.*, **25**, 62 (1982).
44. C.H. Allibert, "Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **19**, 53 (2001).
45. Y. Kang, G.H. Lee and S. Kang "Growth of ultrafine Ti(CN) particles in Ti(CN)-Ni cermets", *Scripta Mater.*, **56**, 133 (2007).
46. E. Rudy, "Boundary phase stability and critical phenomena in higher order solid solution systems", *J. Less Common Met.*, **33**, 43 (1973).
47. N. Liu, C.L. Han, Y.D. Xu, S. Chao, M. Shi and J.P. Feng, "Microstructures and mechanical properties of nano TiN modified TiC-based cermets for the milling tools", *Mat. Sci. Eng. A*, **382**, 122 (2004).
48. D. Moskowitz and L.L. Ternner, "Cemented titanium carbonitrides: Effects of temperature and carbon-to-nitrogen ratio", *Mat. Sci. Eng. A*, **105-106**, 265 (1988).
49. D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Cutard, T. Viatte and W. Benoit, "TiMoCN Based Cermets Part II. Microstructure and room temperature mechanical properties", *Int. J. Refract. Hard Met.*, **21**, 47 (2003).
50. F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation behaviour of titanium carbonitride based materials", *Corrosion Sci.*, **44**, 1997 (2002).

Conclusiones Generales y Perspectivas de Futuro

Capítulo VII

Hemos olvidado que nuestra única meta es vivir y que vivir lo hacemos cada día y que en todas las horas de la jornada alcanzamos nuestra verdadera meta si vivimos... Los días son frutos y nuestro papel es comerlos.

J.C.

La presente Tesis Doctoral se ha adecuando a los objetivos científico-tecnológicos del Programa Nacional de Materiales tanto por los tipos de materiales sobre los que se ha investigado como por la metodología y líneas de trabajo que se han aplicado, dentro del proyecto de investigación “Caracterización y síntesis por molienda reactiva de aleaciones y nanocomposites cerámica/metal” (MAT2003-00174). Así, todo el desarrollo y los resultados presentados en esta Memoria han ido encaminados a alcanzar el objetivo final de obtener materiales compuestos con propiedades específicas para un mejor comportamiento durante su uso frente al impacto mecánico y térmico. Se ha estudiado la interrelación composición-microestructura-propiedades-aplicaciones con el fin de realizar con más precisión el diseño de este tipo de materiales. Se han propuesto composites cerámica/metal porque en el caso de las cerámicas tenaces ó refractarias muchas de sus posibles aplicaciones sólo son factibles creando uniones efectivas con fuerzas metálicas compatibles con los ciclos termomecánicos a los que deben ser sometidos estos sistemas.

Para el desarrollo de estos materiales se ha propuesto una nueva tecnología de fabricación que supone una alternativa a los procesos clásicos y que puede tener un fuerte impacto en sectores industriales. El presente trabajo ha aportado resultados novedosos que demuestran la aplicabilidad de la molienda reactiva a la síntesis de una amplia variedad de materiales con importantes aplicaciones tecnológicas basados en sistemas metal-carbono-nitrógeno. Esta técnica de síntesis presenta importantes ventajas especialmente a la hora de obtener materiales compuestos de estequiometría controlada y con una gran homogeneidad química y microestructural, lo que les confiere mejores propiedades que si se hubieran obtenido por otros métodos de síntesis. Además, el carácter nanoestructurado del material así obtenido proporciona un valor añadido a este tipo de metodologías. Hay que tener en cuenta que la aplicación técnica de los materiales solo será posible si se disponen de métodos económicos y fiables que permitan una elevada producción. La síntesis de materiales compuestos con un alto valor añadido por un método sencillo, rápido, relativamente económico, sin la generación de residuos y con propiedades que cumplan los requisitos para su potencial aplicación permitiría que la transferencia de esta tecnología de procesado a la industria se pudiera realizar a más corto plazo.

Para muchas aplicaciones estructurales, la mejora de las propiedades encaminada a conseguir elevadas prestaciones, una mejor tolerancia bajo condiciones experimentales severas o una mayor vida media requiere el desarrollo de materiales complejos multicomponentes, lo que enfrenta a la comunidad científica a nuevos problemas que requieren nuevas estrategias y tecnologías. En esta línea, son particularmente prometedores los resultados obtenidos relativos a la síntesis de fases cuaternarias monofásicas, ya que el posible uso de este tipo de soluciones sólidas abre nuevas perspectivas en la mejora y el mayor control de las propiedades finales de los composites basados en estos compuestos.

De la presente Memoria cabe destacar algunos resultados relevantes, como son:

- Se ha demostrado que los carbonitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB, tanto simples como mixtos, pueden obtenerse mediante una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente (MSR) a partir de la mezcla de los elementos en atmósfera de nitrógeno.
- El ajuste de los parámetros experimentales permite controlar la estequiometría y obtener un amplio rango de composiciones para cada una de las soluciones sólidas estudiadas.
- Los productos obtenidos poseen una elevada homogeneidad química, estructural y microestructural y pueden ser considerados como monofásicos. Además, presentan un carácter nanoestructurado estando formados por partículas submicrométricas constituidas a su vez por dominios nanométricos
- Las reacciones MSR son instantáneas, simultáneas y uniformes en todos los puntos del reactor. Tras un periodo de activación tiene lugar la ignición y la posterior propagación por toda la muestra de la combustión.
- Es posible realizar la síntesis de los composites en forma de polvo de composición TiC_xN_{1-x} /aglomerante/fases secundarias mediante un proceso MSR en una sola etapa a partir de la mezcla de los elementos.

- Las excelentes propiedades mecánicas obtenidas para los productos sinterizados son una consecuencia de la buena homogeneidad microestructural y química conseguida gracias al empleo de la molienda reactiva en el proceso de síntesis.

En resumen, el presente trabajo ha permitido abrir nuevas líneas de investigación en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla que se pretenden desarrollar en los próximos años encaminadas al diseño de materiales multicomponentes y multifásicos en los que la composición y la microestructura estén adaptadas a las aplicaciones requeridas con el fin de obtener un producto con un alto valor añadido y con elevadas prestaciones. En este sentido, se pretende emplear la experiencia adquirida durante la realización de la presente Tesis Doctoral para desarrollar nuevos materiales multicomponentes pertenecientes a los sistemas metal-boro-carbono-nitrógeno dentro del nuevo proyecto “Desarrollo de materiales compuestos con aplicaciones estructurales y/o funcionales basados en sistemas metal-boro-carbono-nitrógeno” (MAT2006-04911).

Apéndice I

Modelo Cinemático de la Energía Suministrada por un Molino Planetario.

Burgio y col [*Nuovo Cimento*, **13**, 59 (1991)] desarrollaron la ecuación de la energía transferida por una bola en el momento del impacto para el caso de un molino planetario (figura 1). Los parámetros empleados en este desarrollo se describen a continuación:

- m_b [kg], masa de la bola,
- ω_v [rad/s], velocidad angular del jarro,
- ω_p [rad/s], velocidad angular del plato soporte,
- d_b [m], diámetro de la bola,
- R_v [m], radio del jarro,
- R_p [m], distancia desde el centro del disco soporte al centro del jarro,
- α , ángulo formado por los vectores R_p y R_v .

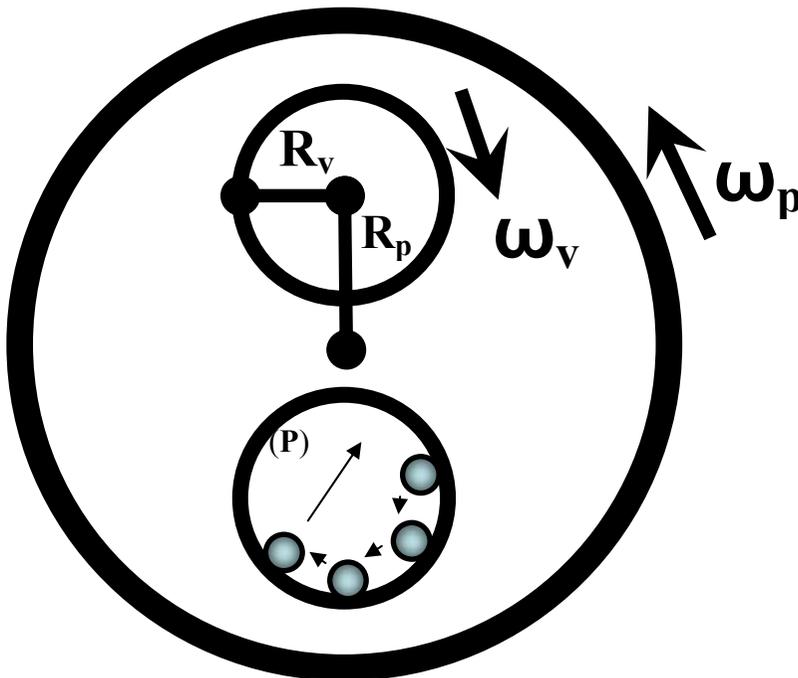


Figura 1. Esquema de un molino planetario.

En un molino planetario, la velocidad absoluta de un punto P localizado en la pared interna del jarro se puede expresar como:

$$V_p = [(\omega_p R_p)^2 + (\omega_v R_v)^2 + 2\omega_p \omega_v R_p R_v \cos \alpha]^{1/2} \quad [1]$$

Si asumimos que una bola en el jarro se mueve solidariamente con el punto **P**, entonces podemos decir que su velocidad absoluta viene definida por la ecuación anterior. En un momento dado, la bola (como se esquematiza en la [figura 1](#)) es lanzada hacia la pared opuesta del jarro. Tras una serie de choques con la pared, la bola vuelve de nuevo a moverse solidariamente con la pared del jarro, y nuevamente es acelerada por el jarro hasta el siguiente lanzamiento. La condición para que la bola se desprege y sea lanzada es:

$$\cos \alpha = - \omega_v R_v / \omega_p^2 R_p \quad [2]$$

Considerando en vez de un punto **P**, una bola de diámetro d_b , la velocidad absoluta de la misma tras dejar la pared es:

$$V_{b1} = [(\omega_p R_p)^2 + \omega_v^2 (R_v - d_b/2)^2 (1 - 2 \omega_v/\omega_p)]^{1/2} \quad [3]$$

La condición para que de nuevo la bola se mueva solidariamente con la pared interna del jarro es $\cos \alpha = 1$, por lo que la velocidad de la misma tras los choques es:

$$V_{b2} = [(\omega_p R_p)^2 + \omega_v^2 (R_v - d_b/2)^2 + 2 \omega_p \omega_v R_p (R_p - d_b/2)]^{1/2} \quad [4]$$

De esta forma, la energía liberada durante el impacto de una bola puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$\Delta E_b = K_a \frac{1}{2} m_b (V_{b1} - V_{b2}) = - m_b \{ \omega_v^3 (R_v - d_b/2) / \omega_p + \omega_p \omega_v R_p \} (R_v - d_b/2) \quad [4']$$

donde K_a es 0 para choques perfectamente elásticos y 1 para choques totalmente inelásticos. Los choques producidos durante la molienda pueden ser considerados como inelásticos y K_a tomaría el valor de 1.

En un experimento real se debe tener en cuenta que existe un número finito de bolas, N_b , que se interponen en sus recorridos (choques bola-bola), por lo que hay que modificar la ecuación de la energía con un factor empírico que tenga en cuenta el llenado del jarro. Este factor, ϕ_b , puede ser expresado mediante una relación de la forma:

$$\varphi_b = 1 - n_v^\xi = 1 - (N_b/N_{b,v})^\xi \quad [5]$$

donde n_v , se define como $N_b/N_{b,v}$, siendo N_b el número de bolas en el jarro, ξ es un parámetro que depende del diámetro de las bolas tal como muestra la [tabla 1](#) y $N_{b,v}$ el número de bolas totales que según un empaquetamiento cúbico compacto caben en el jarro,

$$N_{b,v} = D_v^2 H_v / 4d_b^3 \quad [6] \quad [D_v \text{ y } H_v \text{ diámetro y altura del jarro}]$$

Para llenados del jarro $\leq 1/3$, φ_b es aproximadamente 1.

La energía viene expresada, por tanto, por:

$$\Delta E_b^* = \varphi_b \Delta E_b \quad [7]$$

donde ΔE_b^* representa la energía liberada por una bola en un sistema que contiene N_b bolas.

Tabla 1. Valor de ξ en función del diámetro de la bola

Diámetro (mm)	ξ
6	1.3118
10	1.6236
15	1.9525
20	2.1854

La potencia total suministrada durante la molienda al sistema a través de las colisiones puede expresarse como:

$$P = \varphi_b \Delta E_b N_b f_b \quad [8]$$

siendo f_b ([1/s]) la frecuencia con la que son lanzadas las bolas y es proporcional a la velocidad relativa de rotación del molino:

$$f_b = K (\omega_p - \omega_v) / 2\pi \quad [9]$$

donde K es un parámetro que depende del diámetro de la bolas y para bolas de 10 mm de diámetro toma un valor de aproximadamente 1.5.

Por tanto, la energía total suministrada por el sistema hasta un tiempo determinado, como por ejemplo el tiempo de ignición (t_{ig}) en los procesos MSR, vendría determinada por:

$$\mathbf{E_T = P t_{ig}} \quad \mathbf{[10]}$$

siendo \mathbf{P} , la potencia definida en [8].

Apéndice II

Publicaciones Derivadas de los Resultados de la Presente Memoria

1. J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Synthesis of titanium carbonitride phases by reactive milling of the elemental mixed powders”
Journal of the American Ceramic Society 88 [7] (2005) 1760-1764
2. J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Monophasic nanostructured powders of niobium, tantalum, and hafnium carbonitrides synthesized by mechanically induced self-propagating reaction”
Journal of the American Ceramic Society 90 [2] (2007) 381-387
3. J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Monophasic $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$ nanopowders obtained at room temperature by MSR”
Journal of Materials Chemistry 17 [7] (2007) 650-653
4. J. M. Córdoba, M.A. Avilés, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“New cermet powder production by one step MSR process”
En preparación
5. J. M. Córdoba, M.A. Avilés, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Mechanical properties of titanium carbonitride-based cermets obtained by MSR”
En preparación
6. J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Synthesis of nanostructured $Ti_yM_{T1-y}C_xN_{1-x}$ powders by mechanically self-sustaining reactions”
En preparación
7. J. M. Córdoba, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Some aspects in MSR solid-gas process”
En preparación

Publicaciones en Temáticas Relacionadas con la Presente Memoria

8. J. M. Córdoba, R. Murillo, M. D. Alcalá, M. J. Sayagués and F. J. Gotor
“Synthesis of TiN/Si₃N₄ composite powders by mechanically activated annealing”
Journal of Materials Research, 20, 864-873 (2005)
9. J. M. Córdoba, M. J. Sayagués, M. D. Alcalá and F. J. Gotor
“Synthesis of Ti₃SiC₂ Powders: Reaction Mechanism”
Journal of the American Ceramic Society, 90 [3] (2007) 825-830