

Capítulo

3

Caracterización química y microestructural

3.1 INTRODUCCIÓN

Tras definir los parámetros óptimos de tratamiento, el siguiente paso realizado fue la caracterización del tratamiento térmico de nitruración en diferentes aspectos. En un primer momento la caracterización se centró en los aspectos microestructural y químico de la nitruración, así como en analizar la cinética de nitruración existente durante el tratamiento.

3.1.1 Caracterización microestructural

En el apartado 1.4.1 ya se ha indicado que el efecto del tratamiento termoquímico de nitruración en la microestructura del titanio y del Ti6Al4V es de tres tipos [Bar88, Bel94, She96]: en la zona superficial, se genera una capa formada por nitruros; en la región subsuperficial, el efecto alfégeno del nitrógeno y su disposición en los intersticios de la red cristalina producen cambios en la microestructura, tanto en los parámetros de red como en la relación de fases presentes; en el núcleo del material, donde la difusión del nitrógeno es casi nula, los efectos del tratamiento son de origen térmico, similares a los producidos por un tratamiento térmico del material, dando lugar a cambios en la microestructura y a crecimiento del tamaño de grano.

3.1.1.1 Capa nitrurada

El espesor y morfología de la capa nitrurada obtenida depende fuertemente del tratamiento de nitruración usado, por lo que sus propiedades y su adecuación a una aplicación dada dependen fuertemente del tipo de tratamiento de nitruración empleado, tal y como se puede comprobar en los apartados 1.3.2–1.3.6.

En el proceso termoquímico de nitruración estudiado en la presente Tesis Doctoral, se genera una capa superficial de nitruros de espesor variable en el titanio

según los parámetros del tratamiento entre 1 y 5 μm . A diferencia de los otros tratamientos de nitruración, la capa obtenida consiste en nitruros ϵ , con una morfología formada por pequeños granos de nitruros de morfología redondeada [Bar88]. El incremento de rugosidad producido es menor que en los otros tratamientos, pero aún así significativo, lo que lo hace más adecuado para aplicaciones como recubrimiento de prótesis, siempre y cuando la rugosidad no se incremente de forma excesiva.

3.1.1.2 Modificaciones producidas por difusión de nitrógeno en la microestructura

Tal y como se ha descrito en el apartado 1.4.1, la incorporación de nitrógeno en la microestructura del titanio y del Ti6Al4V tiene un efecto alfégeno (estabilizador de la fase α) en el titanio.

En diversos tratamientos de nitruración, como la implantación iónica y el tratamiento por PVD, no se produce difusión del nitrógeno hacia el interior del material tratado, por lo que no existe un volumen de material enriquecido con nitrógeno que vea sus propiedades modificadas.

Sin embargo, en tratamientos como el PAPVD, la nitruración por plasma, y especialmente en el tratamiento termoquímico de nitruración, el método de tratamiento y las temperaturas aplicadas permiten la aparición de difusión del nitrógeno en el material. El efecto alfégeno del nitrógeno tiene como consecuencia inmediata la desaparición de la fase β de la zona enriquecida con nitrógeno [Yil95]. Además, como consecuencia de la incorporación del nitrógeno como elemento intersticial en la estructura cristalina del titanio, se producen deformaciones de la red cristalina dando lugar a la formación de dislocaciones [Yil95]. Estos efectos son la causa del incremento de dureza observado en las muestras de titanio o de Ti6Al4V en zonas donde se ha difundido nitrógeno, pero sin producirse formación de nitruros. Esta deformación de la microestructura

produce cambios en los parámetros de red, los cuales pueden ser medidos mediante difracción de rayos X.

3.1.1.3 Efecto del tratamiento térmico en la microestructura

Una de las consecuencias de aplicar un tratamiento termoquímico a un material es el incremento del tamaño de grano en el material fuera de la zona tratada. El crecimiento del tamaño de grano en el titanio y la aleación del Ti6Al4V es muy rápido, ya que sigue una ley de Beck con un exponente de 0,5 [Gil95]. Es muy importante tener en cuenta este aspecto del tratamiento térmico, ya que un incremento excesivo del tamaño de grano puede producir una reducción en las propiedades mecánicas del material.

En la aleación Ti6Al4V existe también otro aspecto a considerar. Dado que esta aleación puede presentar diferentes composiciones de fases α y β , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido en elementos intersticiales, el Ti6Al4V puede adquirir una gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. Como las propiedades del material están ligadas a la microestructura, es por ello imprescindible estudiar los cambios operados en la relación de fases del Ti6Al4V y en su microestructura, además de realizar el seguimiento del incremento del tamaño de grano.

3.1.2 Caracterización química

Al igual que sucedía con la microestructura de la capa, la composición química, tanto de la capa de nitruros como de las zonas donde se haya difundido nitrógeno, está muy ligada al tipo de tratamiento de nitruración empleado, como se puede observar al comparar la composición química de las capas creadas en los tratamientos descritos en los apartados 1.3.2-1.3.6 con la obtenida en el tratamiento termoquímico de nitruración.

En el proceso termoquímico de nitruración del titanio y del Ti6Al4V, las capas obtenidas están formadas por nitruro ϵ (Ti_2N), con un pequeño porcentaje de nitruro δ (TiN). Esta diferencia con el resto de tratamientos de nitruración se debe a que el tratamiento termoquímico se rige por el equilibrio termoquímico, y no se producen otros efectos debidos a la cinética de las reacciones químicas. Dadas las temperaturas de trabajo, el diagrama Ti-N (figura 1.16) muestra que el nitruro más estable termodinámicamente es el Ti_2N , hasta que se alcanzan concentraciones de nitrógeno superiores al 40% [Wri87]. El tratamiento del Ti6Al4V produce la expulsión de aluminio y vanadio presentes en la región más superficial hacia el interior del material [Bar88], con lo que se obtiene una zona enriquecida con nitrógeno, con una composición química y unos parámetros de red muy dependientes de la distancia a la superficie.

3.1.3 Cinética de nitruración

Tal y como se ha indicado en el apartado 1.4.1, el mecanismo secuencial de la nitruración se inicia con la transferencia externa de masa del nitrógeno gaseoso (N_2) a la superficie del titanio. La molécula queda adsorbida en la superficie del titanio, donde se disocia, ayudada por un efecto de catálisis debido al titanio, y penetra por difusión en el sólido [Rod95].

Ahora bien, si bien se conoce el mecanismo cualitativo, el estudio cuantitativo de la cinética de nitruración ha sido poco estudiado, lo que hace interesante realizar un estudio de este punto.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Materiales

El titanio usado fue titanio cp de grado 3, recibido en barra de 12,7 mm de diámetro, y con la composición indicada en la tabla 2.1. La microestructura en recepción era equiaxial, con las propiedades indicadas en el apartado 2.2.1.

La aleación Ti6Al4V se recibió también en barra de 12,7 mm de diámetro, con la composición indicada en la tabla 2.1, y las propiedades indicadas en el apartado 2.2.1.

Tanto en el caso del titanio como de la aleación Ti6Al4V, el procesado del material recibido para preparar las probetas usadas en los ensayos fue el mismo. La barra de 12,7 mm se mecanizó hasta obtener un cilindro de 10 mm de diámetro. A partir de dicho cilindro se cortaron muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor con una cortadora de diamante Isomet.

Las probetas obtenidas fueron pulidas y limpiadas según el protocolo indicado en el apartado 2.2.1. Las probetas así preparadas fueron nitruradas según el tratamiento termoquímico de nitruración indicado en el apartado 2.2.2.3 y estudiadas mediante diferentes técnicas descritas posteriormente.

3.2.2 Diseño factorial de experimentos

Las variables objeto de estudio fueron la temperatura y el tiempo de tratamiento, con experimentos realizados a 2 niveles (diseño 2^2 , 2 variables a 2 niveles), codificados en la figura 3.1, y comparados con el material no tratado (codificado como Ti_NT – titanio no tratado – y Ti64_NT – Ti6Al4V no tratado –). Se optó por este diseño porque maximiza la cantidad de información recogida con los ensayos, minimizando su número.

Mediante la aplicación de este diseño se estudió la rugosidad superficial de la capa nitrurada, la microestructura de dicha capa y su espesor, así como la

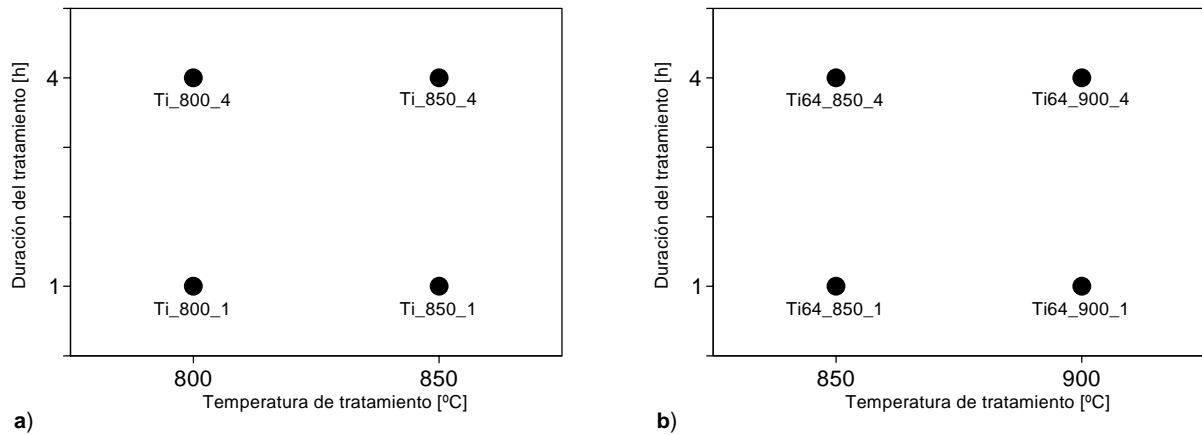


Figura 3.1 Diseño factorial de experimentos usado y codificación de las muestras.

morfología y el tamaño de grano en la capa. También se estudiaron las modificaciones sufridas por el material tratado fuera de la capa nitrurada, como la variación de la ratio de fases presentes en la zona enriquecida con nitrógeno y el incremento del tamaño de grano en el núcleo de los materiales tratados.

En cuanto a la caracterización química, se han estudiado los compuestos presentes en la capa nitrurada, la modificación en la composición química de la zona enriquecida con nitrógeno y la variación en sus parámetros de red, la distribución de nitruros en la interfaz capa-titanio α . Por último, se ha estudiado la cinética de nitruración a partir de las mediciones obtenidas de concentración de nitrógeno en el interior del material.

3.2.3 Técnicas empleadas

El estudio de los diferentes aspectos citados en el capítulo anterior ha requerido el uso de varias técnicas experimentales, los resultados de las cuales ha sido necesario cruzar para obtener los resultados deseados.

3.2.3.1 Rugosimetría

La medición de la rugosidad superficial se realizó mediante un perfilómetro Mitutoyo SurfTest SV-512 controlado por ordenador. Este perfilómetro cuenta con un palpador con punta de diamante, con un radio de curvatura en la punta de 5 μm .

El procedimiento usado para tomar las medidas fue el estandarizado por la norma ISO 4287, que está incorporada en el software de control del aparato. El parámetro medido fue la rugosidad media aritmética, abreviadamente R_a , que es el parámetro más usado para la evaluación de la rugosidad.

A fin de evitar efectos de posibles anisotropías, se realizó cada medida en una dirección diferente, para

compensar los posibles efectos. Para compensar las posibles variaciones superficiales debidas a la mecanización o al pulido previo, se aplicó un filtro pasa-altos, para eliminar los componentes ondulatorios de menor frecuencia.

3.2.3.2 Microscopía óptica

La microscopía óptica ha sido usada para la obtención de datos sobre la microestructura del interior del material, y de las variaciones sufridas por dicha microestructura. Las imágenes así obtenidas se procesaron posteriormente mediante análisis de imagen para obtener datos cuantitativos de dichas variaciones. Las observaciones y micrografías realizadas con microscopía óptica se realizaron en un microscopio bifocal Leica Reichert MEF4.

En las observaciones de la microestructura, tras obtener una sección transversal de las muestras y haberlas pulido, éstas fueron atacadas durante 15 segundos con un reactivo de ataque (HNO_3 : 10%, HF: 5%, H_2O : 85%) para revelar la microestructura.

Tras la nitruración de las muestras, fue necesario preparar las muestras para observarlas. Se procedió a cortar las muestras en un plano transversal para obtener una sección perpendicular a la superficie. Para proporcionar estabilidad mecánica a las secciones cortadas, éstas fueron embebidas en bakelita. Una vez embebidas, las muestras fueron pulidas de nuevo con papel abrasivo y con suspensiones de alúmina de 1 y 0,05 μm . Tras completar el pulido, las muestras fueron atacadas durante 15 segundos con el reactivo de ataque para revelar la microestructura y diferenciar la capa superficial. Tras el ataque, las muestras se sumergieron en un baño de ultrasonidos con alcohol durante 20 minutos, y en un segundo baño con acetona durante 10 minutos.

3.2.3.3 Análisis de imagen

El análisis de imagen se puede definir como la cuantificación de una característica o parámetro en una imagen, esto es, obtener un número o una cantidad de una imagen. Si bien una aplicación de esta técnica es la mejora de la definición y propiedades globales de una imagen dada, en el presente trabajo dicha técnica ha sido utilizada para la determinación de valores cuantitativos de determinadas características de un material captadas mediante una imagen.

A lo largo de los años, se han desarrollado métodos que permiten la cuantificación matemática de imágenes. La unión de estos métodos con el uso de ordenadores ha dado lugar a la aparición de los equipos de análisis de imagen. Así, en los años ochenta aparecieron los primeros equipos digitales de análisis de imagen controlados por ordenador.

En esta Tesis Doctoral, se usó un equipo de análisis de imagen Buehler acopado a un microscopio óptico Leica mediante una cámara digital CCD. El software de control y análisis usado fue el Buehler Omnimet[®]-3, utilizado desde un ordenador PC.

En el presente caso, la adquisición de las imágenes se hacía, bien directamente de la muestra mediante una cámara digital acoplada a un microscopio óptico, bien mediante la importación al software de análisis de una imagen escaneada proveniente de otra fuente.

Una vez obtenida la imagen digital, se aplicaba la discriminación de objetos mediante el procesado de la imagen. Aplicando esta etapa, es posible analizar cualquier imagen y obtener de ella multitud de medidas cuantitativas en pocos minutos, las cuales hubieran tomado días sin la ayuda de este proceso.

En el presente caso, se procedió a la medición del espesor de capas de nitruros. A partir de dichas medidas se calcularon los valores estadísticos de la medida, como la media y la desviación tipo.

Además de realizar la medida del espesor de las capas obtenidas, también se midió el incremento del tamaño de los granos en las microestructuras de los materiales tratados a partir de imágenes tomadas con microscopía óptica.

3.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

Dado el espesor de la capa, del orden micrométrico, fue necesario recurrir a la observación de las muestras en microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM). La resolución conseguida con este método, del orden nanométrico, permite resolver sin dificultad la microestructura de la capa nitrurada.

Las observaciones fueron realizadas en un microscopio electrónico JEOL JSM-6400, con un detector EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) Link Analytical LZ-5 incorporado, que permite detectar la composición de

las muestras de los elementos con número atómico $N > 6$, si bien la exactitud de la composición determinada mediante este método es limitada.

Como se deseaba observar el espesor de la capa, las muestras estudiadas requirieron un tratamiento posterior a la nitruración. Tras su nitruración, se procedió a cortarlas para obtener una sección perpendicular a la superficie, la cual fue embebida en bakelita conductora, proporcionando un soporte conductor y estable a las muestras para su observación en microscopio electrónico. Una vez embebidas, las muestras fueron pulidas y limpiadas de nuevo según el protocolo establecido en el apartado 2.2.1.

3.2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización del tamaño de grano de dimensiones más reducidas, así como la determinación de la existencia de nitruros de titanio en la interfaz capa-titanio α , se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM).

El microscopio de transmisión utilizado en esta Tesis Doctoral es un microscopio JEOL JEM-1200 EX II, con un detector EDS incorporado. Se trabajó a un potencial de haz de 120 kV, lo cual proporcionó una constante de cámara, calibrada con una muestra de TiCl con un parámetro de red $a = 0,384$ nm, de un valor $\lambda L = 2,606$ mm·nm.

La preparación de las muestras consistió en tomar las muestras nitruradas y separar la sección superficial mediante un disco cortador de diamante. Tras separarla, se rebaja la sección obtenida mediante pulido, respetando en todo momento la cara nitrurada, hasta obtener un disco de un espesor de 60-100 μm .

En un segundo paso, las muestras pulidas se rebajaron hasta un espesor de 10-20 μm mediante el uso de un aparato de pulido cóncavo *dimple-grinder* Gatan, siempre respetando la cara nitrurada. En el paso final, se atacó electroquímicamente la muestra en un aparato Tenupol-3, con un reactivo formado por un 6% de 2-butoxi-etanol, un 35% de metanol, y 59% de H_2O , a fin de obtener una "playa", una zona con un espesor inferior a los 100 nm transparente al haz de electrones. Como el electropulido ataca la muestra por las dos caras, la "playa" se encontraría en un punto situado a unos 5 μm de la superficie, en la interfaz de la capa con el titanio α , como se muestra en la figura 3.2.

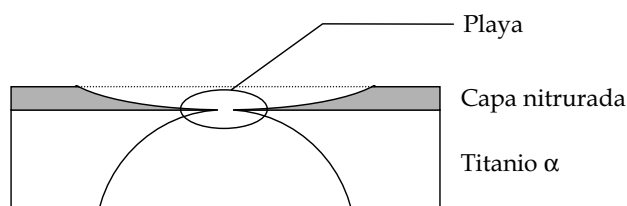


Figura 3.2 Esquema de pulido para observación en TEM.

3.2.3.6 Difracción de rayos X

3.2.3.6.1 Equipo utilizado

El equipo utilizado para realizar la difracción de rayos X de las muestras ha sido un difractómetro Siemens D500 controlado por ordenador con filtro de níquel para filtrar la radiación K_{α} del cobre y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron una diferencia de potencial de 40 kV y una intensidad de corriente de 30 mA, con un tiempo de integración de 3 segundos a intervalos de $0,05^{\circ}$ (2θ) en modo continuo, desde $9,974^{\circ}$ a 100° (2θ).

3.2.3.6.2 Identificación de las fases cristalinas

En el presente estudio, la identificación de las fases y la indexación de los difractogramas se hizo por comparación con las fichas cristalográficas relevantes del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), dado que se conocía aproximadamente cual sería el producto resultante (nitruros de titanio). Las fichas usadas para la comparación se detallan en la tabla 3.1.

3.2.3.6.3 Fundamento teórico del cálculo de espesores de capas de nitruros

El procedimiento matemático necesario para poder calcular espesores de capas requiere estudiar cinco puntos:

- Cálculo del espesor de atenuación 1/100, para conocer el espesor máximo que se puede analizar
- Hipótesis adoptadas para calcular el espesor de la capa
- Cálculo de la función G_x de la fracción de la intensidad de difracción
- Efecto de la absorción de los rayos X en la capa superficial en la función G_x
- Cálculo del espesor equivalente de la capa superficial

a) Cálculo del espesor de atenuación 1/100

A partir de los difractogramas obtenidos, se puede observar que la relación entre el pico observable más pequeño y el más intenso en un difractograma dado es de aproximadamente 1/100. Por tanto, se ha decidido

Tabla 3.1 Fichas JCPDS usadas para la identificación de las fases cristalográficas.

Ficha JCPDS	Fase cristalográfica
17-0386	Ti ₂ N (nitruro-ε de titanio)
21-1276	TiO ₂ (óxido de titanio)
38-1420	TiN (nitruro-δ de titanio)
44-1288	fase β del titanio
44-1294	fase α del titanio

tomar esta relación como el valor de intensidad a partir del cual se desprecia los rayos X difractados.

La expresión matemática de la intensidad del pico de difracción debida a un diferencial dx de material a una profundidad x , para una muestra plana infinita y un difractómetro tal que $\gamma = \beta = \theta$ es:

$$dI_D = \frac{I_0 a b}{\sin\theta} e^{-2\mu x / \sin\theta} dx \quad [3.1]$$

- con: I_0 : intensidad inicial de los rayos X
 a : fracción de volumen del material que difracta
 b : fracción de I_0 difractada por el volumen a
 θ : ángulo de difracción
 μ : coeficiente de absorción lineal del material
 x : profundidad o espesor

Dicha expresión consta de un término dependiente del ángulo de difracción y un término exponencial decreciente, lo cual es común en la atenuación de fotones.

Si se quiere obtener el valor de x para el cual dI_D sea igual a una centésima parte de la intensidad si se difractara en la superficie para un mismo ángulo de difracción, esto es:

$$\frac{dI_D(x=0)}{dI_D(x=t)} = 100 \quad [3.2]$$

se substituye en la expresión [3.2] por la expresión [3.1] y se obtiene:

$$e^{-2\mu t / \sin\theta} = 100 \quad [3.3]$$

resolviendo para aislar el espesor t :

$$t = \frac{\ln(100)}{2\mu} \sin\theta \quad [3.4]$$

Aplicando la expresión obtenida para el caso particular del titanio, con una μ_{Ti} :

$$\mu_{Ti} = \text{coef. absorción másica Ti} \cdot \text{densidad Ti} = 202,4 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ (para } K_{\alpha}\text{Cu)} \cdot 4,51 \text{ g/cm}^3 = 912,8 \text{ cm}^{-1}$$

se obtienen los valores de espesor en función del ángulo de difracción indicados en la Tabla 3.2, tanto para una atenuación de 1/100 como para una atenuación de 1/1000.

Para el caso de la aleación Ti6Al4V, con una $\mu_{Ti6Al4V}$:

$$\begin{aligned} \mu_{Ti6Al4V} &= \sum (\text{coef. absorción másica del elemento} \cdot \text{densidad Ti6Al4V-4,82 g/cm}^3) = \\ &= (\text{Ti}) 202,4 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ (para la } K_{\alpha}\text{Cu)} \cdot 4,34 \text{ g/cm}^3 + \\ &= (\text{Al}) 50,23 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ (para la } K_{\alpha}\text{Cu)} \cdot 0,289 \text{ g/cm}^3 + \\ &= (\text{V}) 222,6 \text{ cm}^2/\text{g} \text{ (para la } K_{\alpha}\text{Cu)} \cdot 0,193 \text{ g/cm}^3 = \\ &= 935,9 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

se obtienen los valores de espesor en función del ángulo de difracción indicados en la Tabla 3.3.

Los espesores obtenidos demuestran que la difracción de rayos X constituye una excelente sonda para

Tabla 3.2 Espesor necesario para obtener una atenuación 1/100 ó 1/1000 para el titanio.

2θ	x para atenuación 1/100 [μm]	x para atenuación 1/1000 [μm]
30°	6,53	9,79
60°	12,61	18,92
90°	17,83	26,76
120°	21,84	32,77

Tabla 3.3 Espesor necesario para obtener una atenuación 1/100 ó 1/1000 para el Ti6Al4V.

2θ	x para atenuación 1/100 [μm]	x para atenuación 1/1000 [μm]
30°	6,93	10,39
60°	13,39	20,08
90°	18,94	28,40
120°	23,19	34,79

examinar las zonas superficiales de un material como el titanio, e incluso poder realizar comparaciones entre diferentes profundidades. Ello hace posible establecer espesores de capas superficiales mediante difracción de rayos X, siempre que no se superen los espesores indicados en las tablas 3.2 y 3.3.

b) Hipótesis adoptadas para calcular el espesor de la capa presente

A fin de calcular un espesor dado de una supuesta capa superficial en el titanio es necesario aplicar ciertas hipótesis:

H_0 : El material no presenta orientaciones preferenciales o texturización a causa de tratamientos térmicos u otros (Esta hipótesis sólo requiere ser aplicada al material base).

H_1 : La incorporación de un elemento intersticial al material base tiene como consecuencia en la difracción de rayos X únicamente una variación en la anchura del pico de difracción.

En el caso del estudio del espesor de capas de nitruros sobre titanio o Ti6Al4V, la hipótesis H_0 se cumple, ya que el tratamiento termoquímico no produce la formación de una orientación preferencial en la fase α del titanio de las muestras tratadas. La hipótesis H_1 también se cumple, ya que si se revisa la bibliografía referente a la incorporación de nitrógeno en el titanio [Pal54, Wri87] se comprueba que el titanio acomoda hasta un 18% de nitrógeno (a 900° C) mediante pequeños cambios en los parámetros de la red cristalina hexagonal. La variación en la distribución del pico se muestra en la figura 3.3.

c) Función G_x de la fracción de intensidad de difracción

Se introduce una función, llamada G_x , que expresa la fracción de intensidad difractada por una capa de espesor dado con relación a la intensidad total de difracción:

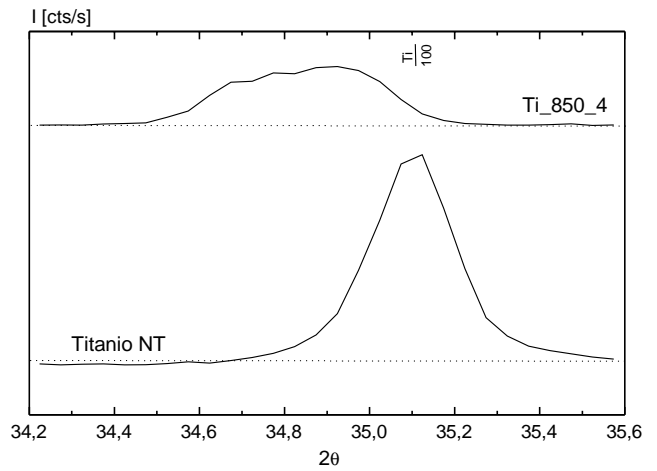


Figura 3.3 Modificación del pico de difracción [100] del titanio.

$$G_x = \frac{\int_{x=0}^{x=x} dI_D}{\int_{x=0}^{x=\infty} dI_D} = 1 - e^{-\mu x(1/\sin\gamma + 1/\sin\beta)} \quad [3.5]$$

La expresión de la función se simplifica en el caso de un difractómetro tal que $\gamma = \beta = \theta$, y se reduce a:

$$G_x = 1 - e^{-2\mu x / \sin\theta} \quad [3.6]$$

Esta función presenta la gráfica mostrada en la figura 3.4. La función permite equiparar la fracción de difracción producida por diferentes materiales mediante el cálculo de la función G_x .

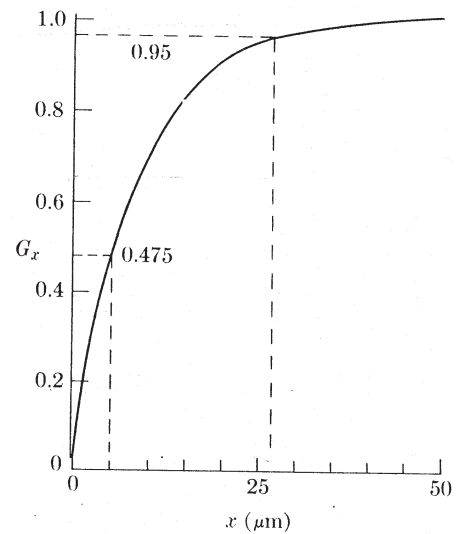


Figura 3.4 Función G_x .

d) Efecto de la absorción de los rayos X en la capa superficial

El hecho de tener una capa superficial con una especie química diferente modifica la función G_x , debido al término de absorción lineal μ , tal y como se aprecia en el ejemplo de la figura 3.5.

Suponiendo que la capa superficial de nitruros está formada mayoritariamente por Ti_2N , para calcular G_x es preciso conocer μ_{Ti_2N} de la cual no se dispone, así que se procederá a su cálculo teórico:

$$\begin{aligned} \mu / \rho \text{ Ti } [K_{\alpha}Cu] &= 202,4 \text{ cm}^2/\text{g} \\ \mu / \rho \text{ N } [K_{\alpha}Cu] &= 7,1 \text{ cm}^2/\text{g} \end{aligned}$$

El Ti_2N posee una red cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, con los parámetros a : 0,4943nm, y c : 0,3036nm. Por tanto, hay seis átomos/celda, de los cuales, atendiendo a la composición estequiométrica, cuatro corresponden al titanio. Con estos datos se puede calcular la densidad del titanio en el Ti_2N :

$$\begin{aligned} \rho_{V_{Ti}} &= \frac{\text{masa Ti / celda}}{\text{vol / celda}} = 4,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \rho_{V_N} &= 0,626 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned} \quad [3.7]$$

y calcular la absorción lineal teórica para el Ti_2N :

$$\begin{aligned} \mu_{Ti} &= 202,4 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 4,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 866,3 \text{ cm}^{-1} \\ \mu_N &= 7,1 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \cdot 0,626 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 4,4 \text{ cm}^{-1} \\ \mu_{Ti_2N} &= \mu_{Ti} + \mu_N = 866,3 \text{ cm}^{-1} + 4,4 \text{ cm}^{-1} = 870,7 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad [3.8]$$

e) Cálculo del espesor equivalente de la capa

El procedimiento usado para calcular el espesor de la capa es el siguiente:

- a) Se calcula la disminución de intensidad en las muestras modificadas respecto a las muestras control, tomando el área de los picos como medida de intensidad.

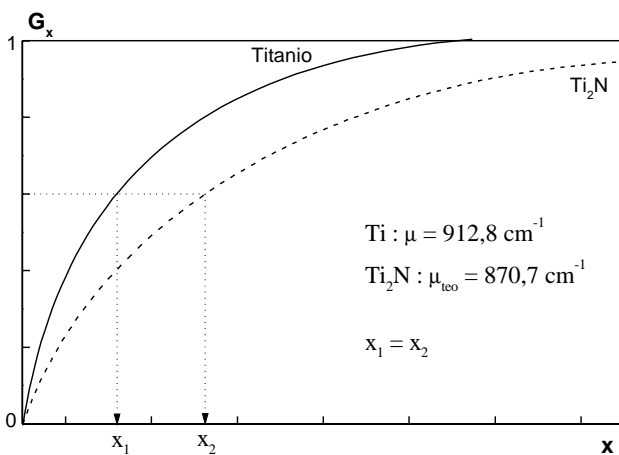


Figura 3.5 Variación de G_x según la fase cristalina presente.

- b) Se iguala G_{xTi} a la disminución de intensidad, a fin de hallar el espesor de Ti_2N equivalente al de titanio o del Ti_6Al_4V supuestamente no difractante.

Tomando como ejemplo el pico $2\theta = 40,074^\circ$ de la muestra Ti_800_4 , el procedimiento para calcular el espesor de la capa de nitruros sería:

- Cálculo de la intensidad de picos (muestra de referencia Ti_NT):

$$\begin{aligned} I_0 (Ti_NT) &= 1.432 \text{ u.a.} \\ I_1 (Ti_800_4) &= 922 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

La relación de intensidades es:

$$I_1 / I_0 = 922 / 1.432 = 0,644$$

- Cálculo del espesor de Ti_2N :

La fracción perdida es, por tanto:

$$1 - I_1 / I_0 = 0,356$$

Se iguala ahora la fracción de intensidad perdida con la función G_{xTi_2N} :

$$0,356 = G_{x_{Ti_2N}} = 1 - e^{-2\mu_{x_{Ti_2N}} / \sin\theta} \quad [3.9]$$

En este caso, con $\mu_{Ti_2N} = 870,7 \text{ cm}^{-1}$ y $\theta = 20,03^\circ$, se obtiene:

$$x_{Ti_2N} = 0,86 \text{ } \mu\text{m}$$

3.2.3.6.4 Fundamento teórico del cálculo de la concentración de nitrógeno en titanio

El diagrama de fases Ti-N en la literatura presenta una indefinición en la transición $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow Ti_2N$ (figura 1.16). A partir de los datos de difracción de rayos X de las muestras de titanio tratadas, es posible reducir esta indefinición mediante la aproximación de la composición máxima de nitrógeno intersticial en la red cristalina del titanio α para las temperaturas de tratamiento, basándose en el hecho de que existe una relación lineal entre el contenido en nitrógeno intersticial y la variación de los parámetros de red de la fase α del titanio.

Esta medida se basa en el hecho de que, una vez alcanzado el límite de saturación del nitrógeno como intersticial en la estructura hexagonal compacta del titanio, la microestructura de la fase α del titanio no puede admitir más nitrógeno, y transforma a otra fase cristalina, en este caso el nitruro Ti_2N , con un espectro de difracción diferente al de la fase α . Esto implica que los picos de difracción del titanio, que tal y como se ha indicado en el apartado 3.2.3.6.3, si bien sufren un ensanchamiento con el aumento en contenido de nitrógeno, no prosiguen este ensanchamiento de forma indefinida, sino que finaliza cuando el contenido

en nitrógeno es tal que el titanio α transforma en Ti_2N . Por ello, la cola de los picos de la fase α del titanio permite, a partir de las ecuaciones de difracción y de la regresión lineal entre parámetros de red y contenido en nitrógeno, calcular el contenido de nitrógeno intersticial de saturación para la transición $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow Ti_2N$.

Estudios realizados de los efectos en los parámetros de red en la microestructura [Bar77, Wri87, Dav93] muestran la existencia de una relación lineal entre la concentración de nitrógeno en la microestructura y el incremento de los parámetros a y c de la red cristalina HCP hasta una concentración del 10at% nitrógeno. A partir de dichas concentraciones, cambia la regresión para los parámetros, tal y como se muestra en las figuras 3.6 y 3.7. Este cambio de comportamiento es debido a un efecto de saturación de los átomos de nitrógeno, que una vez han llenado los intersticios octaédricos y producido una deformación que da lugar a la primera pendiente de regresión, pasan a ocupar espacios entre los intersticios [Dav93].

Por tanto, si se conoce el parámetro de red de la muestra estudiada, es posible hallar la concentración de nitrógeno en dicha red a partir de las rectas de regresión mostradas en las figuras 3.6 ó 3.7, siempre y cuando se sitúe en la zona lineal. Así, si a los valores a o c calculados a partir del difractograma se le resta el valor de dicho parámetro para la fase α del titanio:

$$a = 0,2950 \text{ nm}; c = 0,4684 \text{ nm} \quad [\text{Sai93}]$$

se pueden definir las siguientes ecuaciones de regresión, que ligan la variación del parámetro de red con la concentración de nitrógeno:

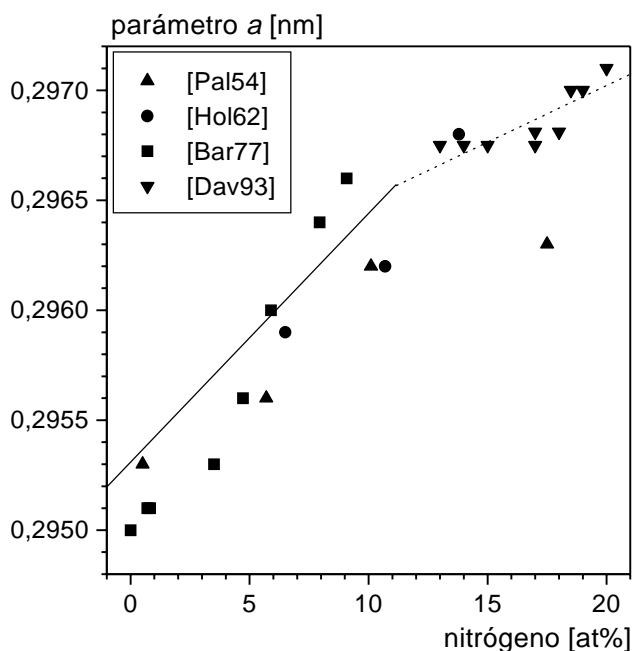


Figura 3.6 Variación del parámetro a del titanio α con la concentración de nitrógeno.

$$\frac{\Delta a}{1,8 \cdot 10^{-4}} = \% N; \quad \frac{\Delta c}{8,9 \cdot 10^{-4}} = \% N \quad (\% N < 10\%) \quad [3.10]$$

$$\frac{\Delta a + 0,0011}{4,77 \cdot 10^{-5}} = \% N; \quad \frac{\Delta c + 0,0058}{2,12 \cdot 10^{-4}} = \% N \quad (10\% < \% N < 20\%)$$

Para medir el contenido de nitrógeno intersticial en el titanio a las diferentes temperaturas de tratamiento es preciso medir el parámetro de red, y para ello es necesario tomar los picos de la fase α del titanio y medir el ángulo de difracción hasta el que llega su cola inferior.

A partir de la expresión que liga el ángulo de difracción con la estructura cristalina hexagonal compacta:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3} \frac{[h^2 + hk + k^2]}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad [3.11]$$

(siendo, para la radiación $K\alpha\text{Cu}$, $\lambda^2/4 = 0,594 \text{ \AA}^2$), se puede calcular los parámetros de red a y c .

Para simplificar el proceso de cálculo, es preferible trabajar con picos de difracción correspondientes a planos cristalográficos perpendiculares a uno de los ejes de indexación. En el caso del espectro de difracción de rayos X del titanio aparecen dos picos de este tipo, uno a $2\theta = 35,10^\circ$, correspondiente a un plano [100], y otro a $2\theta = 38,24^\circ$, correspondiente a un plano [002].

Si bien los dos picos de difracción indicados parecen idénticos de cara a realizar los cálculos, un repaso a las ecuaciones de regresión obtenidas en el apartado anterior muestran claramente que la variación del

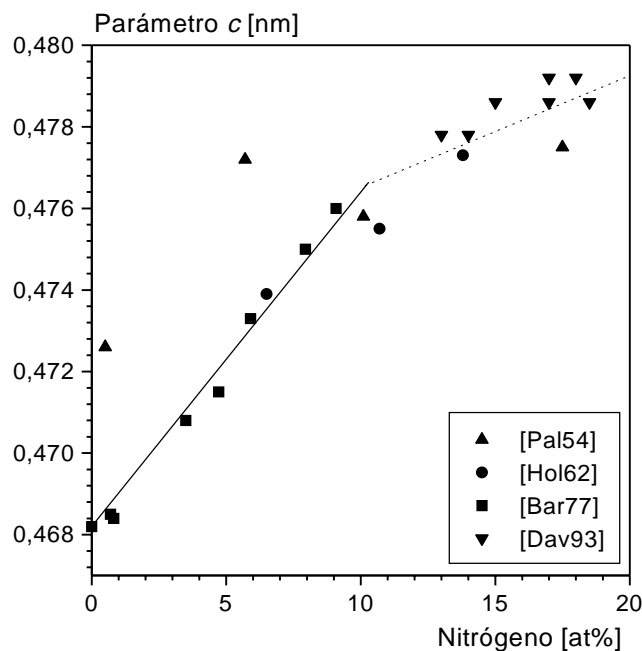


Figura 3.7 Variación del parámetro c del titanio α con la concentración de nitrógeno.

parámetro c es mucho más sensible a la variación del contenido de nitrógeno que la del parámetro a , reduciendo así el error experimental y de medición. Por ello, se ha tomado el pico a $2\theta = 38,24^\circ$ como base para realizar los cálculos.

3.2.3.7 Espectroscopia Auger

3.2.3.7.1 Introducción

En general, la cuantificación de la composición de una muestra a partir de su espectro Auger se basa en suponer la existencia de una relación lineal entre la composición atómica fraccional y la intensidad de los picos Auger. Esta hipótesis, si bien razonable en la mayoría de los casos, no es correcta en todos, por lo que se debe comprobar su aplicabilidad al caso estudiado.

Si se toma como caso de estudio una aleación homogénea, con varias líneas espectrales I_i , el cálculo de la concentración atómica de cada elemento a partir de un pico dado se calcula según la ecuación:

$$\chi_i = s_i P_i \quad [3.12]$$

siendo s_i el factor de sensibilidad para cada elemento i y P_i el valor de intensidad del pico para cada elemento i .

Este método contiene una serie de aproximaciones que pueden conducir a errores estimables en los resultados. Sin embargo, es práctica habitual, dado que es apropiado para casos de análisis rutinarios de muestras similares, donde las condiciones de trabajo son casi idénticas para todas las muestras.

Si se toma como caso de estudio una aleación homogénea, con varias líneas espectrales I_i , el cálculo de la concentración atómica de cada elemento se calcula según la ecuación:

$$X_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_{j=1}^n (I_j / S_j)} \quad [3.13]$$

en la que se incorpora el factor de sensibilidad mostrado anteriormente. Si además se incorpora el factor de matriz $F^{i,A}$, que representa la intensidad de la señal de un elemento determinado de la matriz en la cual está inmerso, se obtiene la ecuación básica de cuantificación en la espectroscopia electrónica Auger:

$$X_i = \frac{F^{i,A} (I_i / S_i)}{\sum_{j=1}^n F^{i,j} (I_j / S_j)} \quad [3.14]$$

3.2.3.7.2 Aplicación de la espectroscopia electrónica Auger a la caracterización de los materiales estudiados

Caracterización cualitativa de las capas obtenidas

El uso de la espectroscopia Auger para caracterizar capas de nitruros de titanio presenta un problema importante, debido al solapamiento del pico Auger $KL_{23}L_{23}$ del nitrógeno con el pico secundario $L_3M_{23}M_{23}$ del titanio, lo cual complica el estudio del espectro.

En el caso de la caracterización cualitativa, este problema se puede solventar comparando las intensidades relativas de los picos principales del titanio (420 eV) y del nitrógeno (378 eV), apreciando las diferencias debidas a la incorporación del nitrógeno, como se muestra en la figura 3.8.

En el caso de esta aleación, el problema de la caracterización se complica aún más, a causa del solapamiento de los picos del vanadio (475 y 511 eV) con los del oxígeno (510 y 473 eV). Debido a la presencia del oxígeno en la mayoría de medidas debido a contaminación superficial, esto complica de forma notable la caracterización de la aleación. En cualquier caso, es posible discriminar la existencia de nitrógeno a partir de la modificación de la forma de los picos principal y secundario del titanio, tal y como se ha mostrado para el titanio cp.

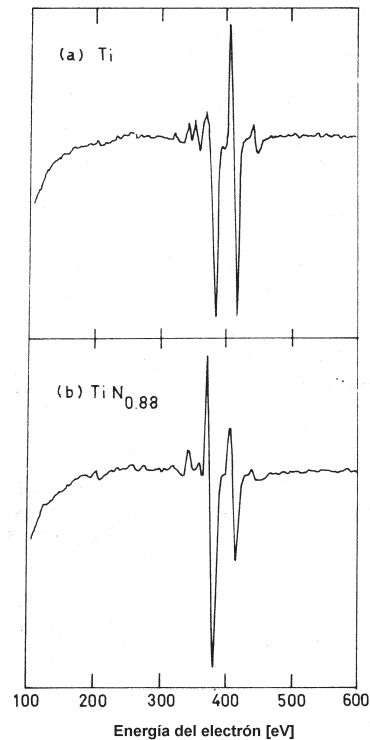


Figura 3.8 Modificación del espectro Auger del titanio por incorporación de nitrógeno.

Caracterización cuantitativa de las capas obtenidas

Como ya se ha comentado anteriormente, en la caracterización cuantitativa de un espectro Auger hay que tener en cuenta los factores de sensibilidad y los factores de matriz. En el caso de los nitruros de titanio surge otra nueva dificultad, debido al solapamiento del pico Auger $KL_{23}L_{23}$ del nitrógeno con el pico secundario $L_3M_{23}M_{23}$ del titanio. Esta coincidencia, que sólo sería una molestia en el estudio cualitativo, pasa a ser un serio problema en un estudio cuantitativo. Sin embargo, existen diversos métodos que permiten soslayar este problema y obtener datos suficientemente precisos respecto a la composición de las capas de nitruros, de los cuales se han tomado los dos más precisos: el método de la calibración interna y la técnica de simulación del espectro.

- Método de la calibración interna:

Tal y como se ha comentado anteriormente, la intensidad de un pico P en un espectro derivativo es función de la concentración del elemento, y generalmente la relación se toma en proporción lineal a dicha concentración. Si se toma un sistema binario con los elementos A y B , a partir de la ecuación [3.12] la fracción molar χ de cada elemento se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \chi_A &= s_A P_A \\ \chi_B &= s_B P_B \end{aligned} \quad [3.15]$$

siendo s_A y s_B los factores de sensibilidad del espectrómetro para las transiciones específicas.

Dado que se tiene un sistema binario, se cumple que:

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad [3.16]$$

Desarrollando las expresiones anteriores:

$$s_A P_A + s_B P_B = 1 \quad [3.17]$$

$$P_A + (s_B/s_A) P_B = 1 / s_A \quad [3.18]$$

$$P_A + P_{rel} P_B = 1 / s_A \quad [3.19]$$

P_{rel} es el factor relativo de sensibilidad usado generalmente en análisis semicuantitativos de superficie. Dicho factor es influido por la composición del material analizado. A fin de determinar la magnitud de dicha dependencia, se puede tomar una serie de muestras que cubran el rango completo de composiciones desde una muestra pura del elemento A hasta una muestra pura del elemento B , y representar en un gráfico P_A respecto a P_B . La pendiente de la línea en una composición dada será la magnitud de P_{rel} para dicha composición. Si la gráfica es lineal, se puede concluir que P_{rel} es independiente de la composición, lo que simplifica la interpretación.

En el caso de los nitruros de titanio, esta técnica presenta dos dificultades. La primera se debe al hecho de no poder disponer de una muestra pura de nitrógeno analizable por la técnica Auger. La segunda se debe al solapamiento de los picos del titanio y del nitrógeno.

El primer problema se puede solventar fácilmente mediante el uso de un estándar TiN_x , que permite establecer los factores de sensibilidad mediante técnicas matemáticas de descomposición lineal.

El segundo problema es mucho más importante. El solapamiento de los picos P_{Ti} (385eV) y P_N (381eV) (figura 3.9) dificulta en gran medida la interpretación cuantitativa de los espectros. La forma más sencilla que existe para soslayar este problema es medir la amplitud del pico a 385 eV y calcular la contribución del nitrógeno a dicho pico mediante la sustracción de la contribución debida al titanio, la cual se calcula a partir del pico de titanio existente a 420 eV, que no sufre solapamiento.

Esta aproximación asume que cualquier efecto sobre la forma y tamaño de los picos debido a la variación de la concentración de nitrógeno se verá reflejado en el factor de sensibilidad obtenido mediante esta técnica.

Si se indica el pico combinado de titanio y nitrógeno a 385 eV como $P^x_{(385)}$, para una muestra con una relación de concentraciones molares N/Ti igual a x , entonces:

$$P^x_{(385)} = P^x_{N(385)} + P^x_{Ti(385)} \quad [3.20]$$

Si, además, se asume que la proporción entre los picos de titanio es invariante con la concentración:

$$k_{Ti} = \frac{P^x_{Ti(385)}}{P^x_{Ti(420)}} = \frac{P^{Ti}_{Ti(385)}}{P^{Ti}_{Ti(420)}} \quad [3.21]$$

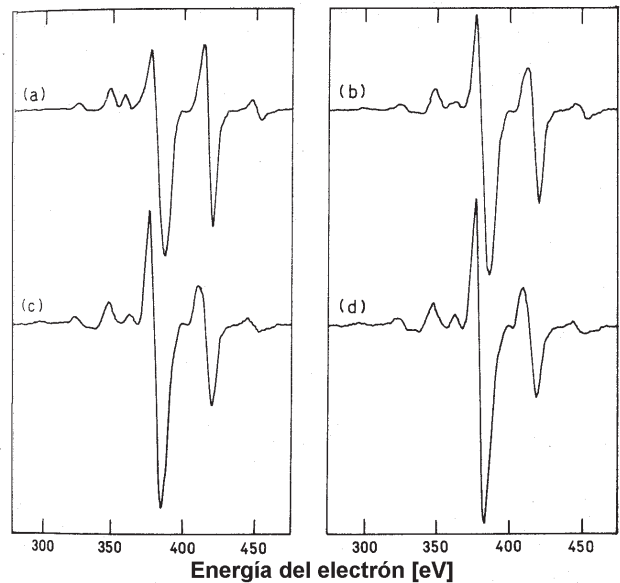


Figura 3.9 Solape de picos P_{Ti} (385eV) y P_N (381eV) del espectro Auger de un nitruro TiN_x para: a) $x=0,22$; b) $x=0,65$; c) $x=0,94$; d) $x=1,15$.

en tal caso, se podría calcular la contribución del nitrógeno al pico de 385 eV como:

$$P_{N(385)}^x = P_{(385)}^x - k_{Ti} P_{Ti(420)}^x \quad [3.22]$$

A partir de las ecuaciones [3.15] y [3.19] se puede hallar la relación molar x como:

$$x = \left(\frac{P_{N(385)}^x}{P_{Ti(420)}^x} \right) \left(\frac{1}{P_{rel}} \right) \quad [3.23]$$

o bien en función de la relación de picos observables:

$$x = \frac{(R_x - k_{Ti})}{P_{rel}}, \quad \text{con } R_x = P_{(385)}^x / P_{Ti(420)}^x \quad [3.24]$$

Como ya se ha visto, el valor de P_{rel} se puede obtener, bien a través de un estudio del valor de P_{rel} en todo el rango de concentraciones, bien a través de un estándar. En el estudio actual, se ha tomado el segundo camino, tras haber hallado la concentración para una muestra dada mediante la técnica XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) que permite determinar con gran resolución la composición química en la superficie de una muestra. Para ello, se ha tomado una de las muestras y se ha realizado un análisis XPS, atacando la superficie de la muestra con un haz de iones durante 60 minutos y tomando diversas medidas durante ese periodo. A partir de las diferentes intensidades de los picos del espectro detectado, característicos para cada elemento, y conociendo la sensibilidad relativa del aparato detector a cada elemento, se puede obtener la composición atómica de la muestra estudiada, con errores muy bajos, inferiores al 5%.

Una vez hecha la medición mediante la técnica XPS, se toma la misma muestra y se realiza una medición también en superficie mediante la técnica Auger. Una vez tomados los espectros, se prepara la muestra y se toma una medida del núcleo de la muestra para determinar la ratio k_{Ti} existente entre los dos picos de titanio en un punto sin incorporación de nitrógeno.

Con estos datos, se procede a determinar el valor del parámetro P_{rel} de sensibilidad que proporciona la misma composición atómica mediante la técnica Auger que la obtenida por la técnica XPS. Dado que el valor de P_{rel} es constante para un mismo conjunto de muestras y un mismo detector, el valor hallado es válido para toda la serie de muestras estudiadas.

Una vez hallado P_{rel} , el cálculo de la concentración de nitrógeno es inmediato:

$$x_N = x \cdot x_{Ti} = x(1 - x_N) = \frac{x}{1 + x} \quad [3.25]$$

Las comparaciones hechas de los valores obtenidos mediante este método con muestras de concentraciones conocidas dan errores inferiores a un 5% para el caso de los nitruros de titanio [Daw85].

- Método de simulación del espectro:

Si se asumen ciertas simplificaciones razonables [Daw83] se puede expresar el espectro Auger de una aleación binaria como:

$$I_{AB} = F_A I_A^0 + F_B I_B^0 \quad [3.26]$$

Donde F_A, F_B son las fracciones del espectro del elemento puro necesario para igualar el espectro de la aleación. Estas fracciones están relacionadas con las concentraciones de elementos χ_A, χ_B pero también dependen del efecto de la matriz, de la profundidad de penetración de los electrones Auger y de inhomogeneidades de la muestra.

La aplicación de este método de determinación cuantitativa al sistema Ti-N se complica, al igual que con el método de la calibración interna, por la falta de un estándar puro de nitrógeno, y por las variaciones de la forma del espectro debidas a la concentración de nitrógeno [Sun83], como se aprecia en la figura 3.10.

Para evitar los problemas mencionados, se acepta la hipótesis de que los cambios son lineales en función de la concentración de nitrógeno y se asume que el efecto de la matriz es despreciable, de forma que:

$$F_A + F_B = 1 \quad [3.27]$$

y se identifica F_A, F_B con las fracciones molares χ_A, χ_B de los elementos.

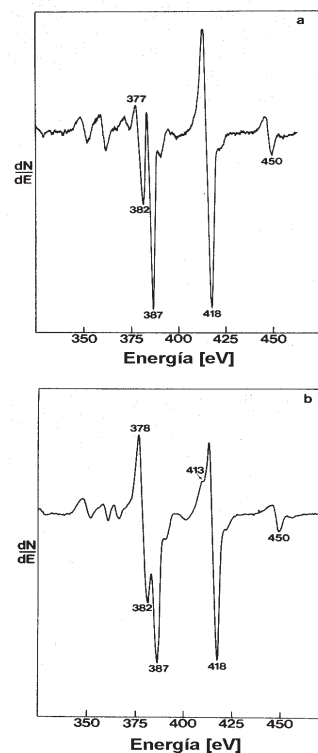


Figura 3.10 Efecto de la concentración del nitrógeno en el espectro derivativo Auger: a) titanio cp; b) TiN.

Una variante de este método [Zha95] toma sólo el pico de titanio a 420 eV, y simula las variaciones de forma en el pico debidas a las variaciones de concentración del nitrógeno mediante ajustes por el método de Nelson de los mínimos cuadrados. Esta variante requiere una adquisición del espectro Auger con una resolución muy elevada, menor de 0,1 eV.

En cualquiera de sus variantes, este método permite cuantificar las composiciones químicas en el sistema binario Ti-N con errores inferiores al 1%.

3.2.3.7.3 Condiciones del análisis

El análisis mediante la técnica Auger se realizó en un SAM (*Scanning Auger Microscope*) Perkin-Elmer 660, con un potencial de aceleración de electrones de 30 kV, una corriente media de 10^{-8} A y un potencial del haz de iones de argón de 3 kV para *sputtering*. Tras disponer la muestra en posición, se atacó el punto de la muestra a estudiar con un haz de iones de argón durante 10 minutos, a fin de limpiar la superficie de impurezas adsorbidas.

En las mediciones lineales se tomaron medidas a 32 puntos repartidos de forma uniforme sobre una línea que cubriera toda la capa formada por el tratamiento, tal y como se observaba mediante microscopía electrónica de barrido acoplada al equipo Auger.

3.2.3.7.4 Preparación de las muestras para espectroscopia Auger

Dado que, a partir de los datos obtenidos de la microdureza en sección transversal de muestras tratadas, y de las referencias existentes sobre difusión de elementos intersticiales, se esperaba una capa de difusión de nitrógeno superior a los 5 μm , se realizaron mediciones tanto en superficie de las muestras como en profundidad. Como la máxima profundidad a la que permite llegar el análisis Auger en un tiempo razonable no supera 1 μm de profundidad, para realizar las medidas no superficiales fue necesario cortar los discos nitrurados según una sección transversal (figura 3.11), de forma que fuera posible realizar un análisis Auger lineal, en el cual se hacen varias medidas Auger puntuales a lo largo de una línea. De esta forma se combina la gran sensibilidad de la técnica con una medición de puntos situados a una distancia de la superficie tan grande como se desee.

Para proporcionar estabilidad mecánica a las secciones cortadas, éstas fueron embebidas en bakelita conductora, proporcionando un soporte conductor y estable a las muestras. Una vez embutidas, las muestras fueron pulidas de nuevo con papel abrasivo y con suspensiones de alúmina de 1 y 0,05 μm . Una vez completado el pulido, las muestras se sumergieron de nuevo en un baño de ultrasonidos con alcohol isopropílico

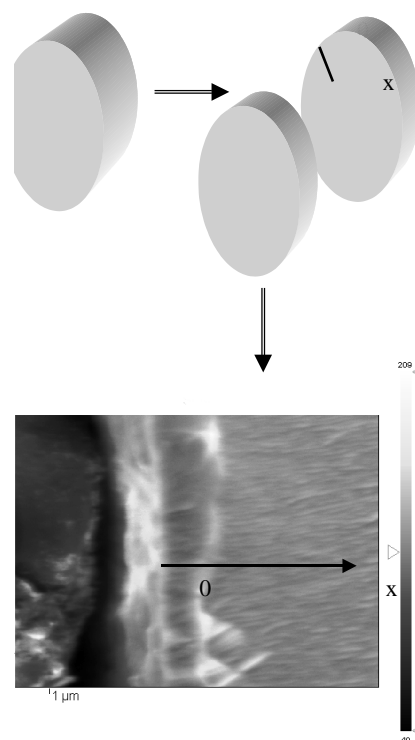


Figura 3.11 Preparación de las muestras para medición transversal.

durante 20 minutos, a fin de retirar las partículas y grasa adherida a la superficie, y que podría dificultar la obtención del vacío ultra-alto necesario para la técnica Auger.

3.2.3.7.5 Estudio de los resultados

El análisis de los espectros Auger obtenidos fue realizado con el software Multipak[®] v.2.2A, un módulo de análisis e interpretación de espectros XPS y Auger diseñado por Physical Electronics, Inc. para funcionar sobre el programa Matlab[™] de análisis matemático para ordenadores PC.

El procedimiento utilizado fue la importación de los datos obtenidos en el módulo Multipak, para proceder a la calibración de los espectros, tanto respecto a la energía de detección como respecto a la posición del punto donde se realizó la medición. Tras ser calibrados, los espectros fueron derivados, a fin de revelar claramente los picos existentes. Las comparaciones y mediciones, tanto cualitativas como cuantitativas, fueron realizadas sobre los espectros derivados. Dada la sensibilidad con la que se obtuvieron los espectros, ha sido imposible realizar estudios del estado químico de los elementos, ya que requiere resoluciones muy superiores a las obtenidas ($< 0,5$ eV). La obtención de concentraciones de elementos, por el contrario, sí ha sido posible.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Caracterización microestructural

3.3.1.1 Rugosidad de la capa

Las observaciones de la capa de nitruros mediante microscopio electrónico muestran que se produce un cambio en la rugosidad superficial. Al comparar la superficie pulida del Ti6Al4V no tratado con el estado de rugosidad presente en un material tratado (figura 3.12) se comprueba fácilmente que se ha producido un incremento de rugosidad. Esta modificación superficial es común a todas las muestras tratadas.

Tras comprobar de forma cualitativa la existencia de un cambio en la rugosidad superficial, se procedió a su cuantificación mediante un perfilómetro. Se obtuvo tanto el valor medio de rugosidad R_a como perfiles de rugosidad de las diferentes muestras. Los valores obtenidos de R_a se muestran en las figuras 3.13 y 3.14.

Los datos muestran que, si bien se produce un incremento de la rugosidad superficial en todas las mues-

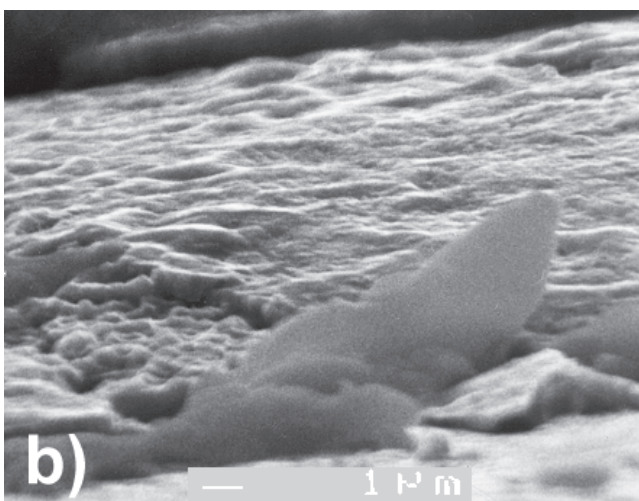
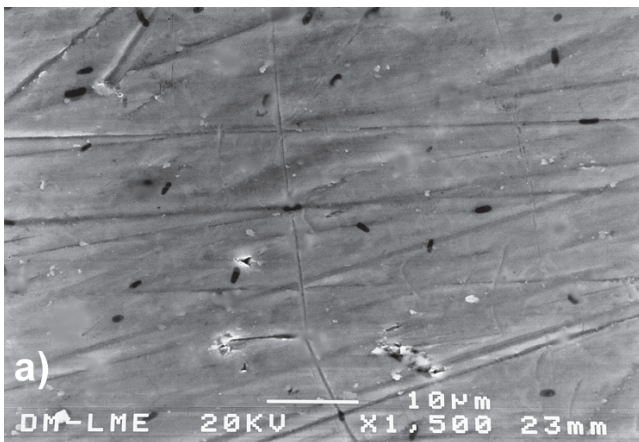


Figura 3.12 a) Superficie de la muestra Ti64_NT; b) Superficie de la muestra Ti_800_1.

tras tratadas, existe un valor dado de parámetros de tratamiento (850° C, 1 hora) en el que el incremento de rugosidad es bastante reducido. Si se comparan un perfil de una muestra no tratada (figura 3.15a) con un perfil de una muestra tratada 1 hora a 850° C (figura 3.15b) se puede observar que la variación no es muy acusada.

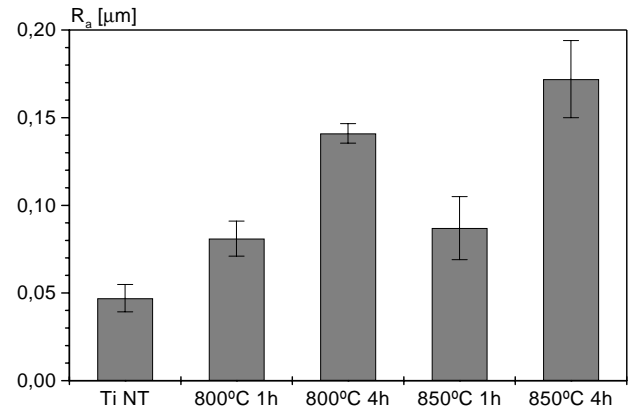


Figura 3.13 Rugosidad superficial de las muestras de titanio.

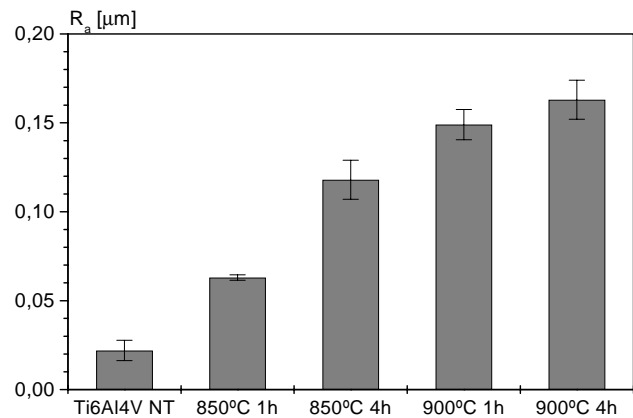


Figura 3.14 Rugosidad superficial de las muestras de Ti6Al4V.

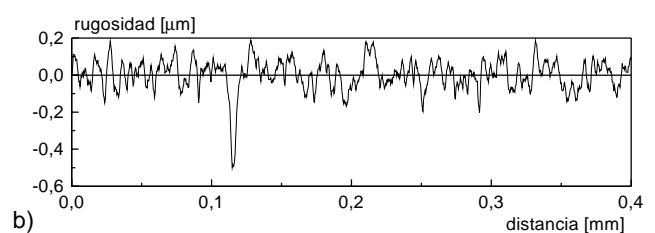
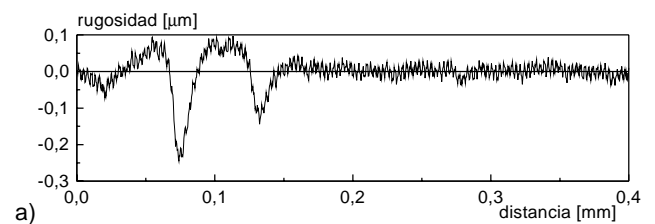
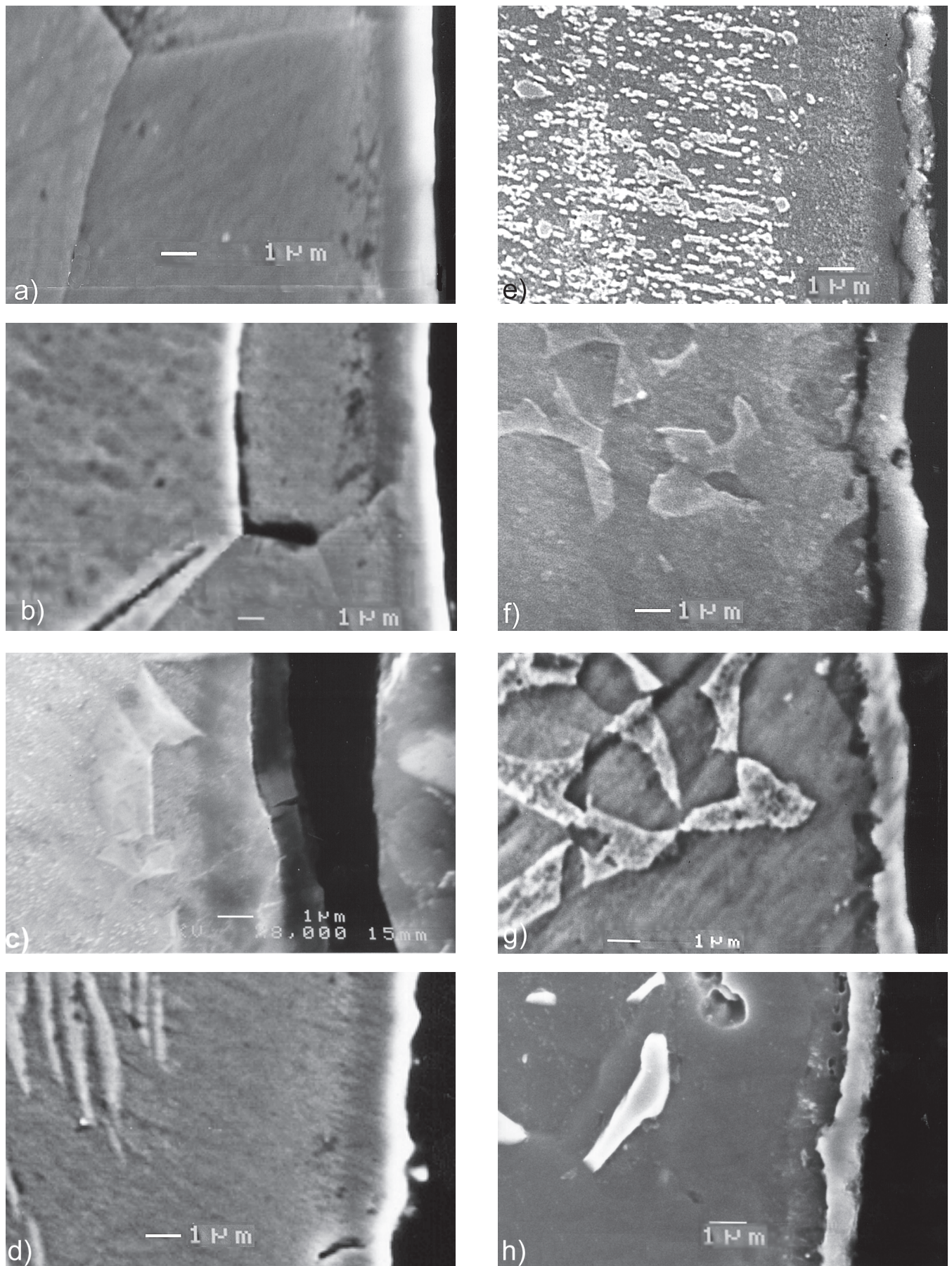


Figura 3.15 Perfilometrías de muestras a) de Ti64_NT; b) de Ti64_850_1



Figuras 3.16 Capas de nitruros de las muestras tratadas: a) Ti_800_1; b) Ti_800_4; c) Ti_850_1; d) Ti_850_4; e) Ti64_850_1; f) Ti64_850_4; g) Ti64_900_1; h) Ti64_900_4.

3.3.1.2 Espesor de la capa

El espesor de la capa de nitruros fue calculado mediante tres métodos: microscopía con análisis de imagen, por difracción de rayos X y mediante perfiles de concentración de nitrógeno obtenidos por espectroscopia Auger.

En la determinación del espesor mediante microscopio, dado el espesor micrométrico de la capa de nitruros, fue necesario realizar las observaciones de las capas superficiales con un microscopio electrónico de barrido. También fue necesario atacar químicamente las muestras para revelar la microestructura y diferenciar la capa de nitruros. Las capas nitruradas obtenidas se muestran en la figura 3.16.

Se aprecia en las micrografías que, si bien se producen algunas variaciones en el espesor de la capa, su espesor es notablemente similar para todos los tratamientos. También se observó la presencia de una capa interior, que presentaba un contraste más oscuro en SEM, consistente en una capa de fase α de titanio enriquecida con nitrógeno intersticial.

El análisis de imagen de las micrografías de la capa proporcionó los resultados mostrados en la tabla 3.4.

Una segunda cuantificación se realizó a partir de datos obtenidos mediante difracción de rayos X. Tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.3.6.3, es posible calcular espesores de capas superficiales mediante difracción de rayos X aceptando ciertos supuestos. En el presente estudio, se han tomado como ciertos dichos supuestos y se ha procedido a calcular el espesor de la capa superficial de nitruros.

Para ello se han tomado los picos de difracción debidos al titanio α en la muestra no tratada y se han comparado con los mismos picos en las muestras tratadas para calcular la disminución en la intensidad debida a la capa superficial de nitruros, que atenúa la señal recibida. El cálculo de la intensidad se ha realizado mediante el cálculo del área de los picos de difracción. Una vez calculada la atenuación, se ha usado la función G_{α} tal y como se ha detallado en el apartado 3.2.3.6.3, para calcular el espesor de la capa de nitruros.

A fin de obtener una mayor precisión, se ha calculado el coeficiente de atenuación lineal como un promedio de los coeficientes del TiN ($\mu_{TiN} = 852,7 \text{ cm}^{-1}$) y del

Tabla 3.4 Espesor de la capa nitrurada calculado mediante análisis de imagen.

	Espesor [μm]
Ti_800_1	0,82 \pm 0,12
Ti_800_4	0,92 \pm 0,13
Ti_850_1	0,98 \pm 0,13
Ti_850_4	1,08 \pm 0,23
Ti64_850_1	0,96 \pm 0,14
Ti64_850_4	1,30 \pm 0,19
Ti64_900_1	1,09 \pm 0,19
Ti64_900_4	1,12 \pm 0,16

Tabla 3.5 Coeficiente de atenuación calculado de la capa (μ_{capa}).

Muestra	Intensidad pico TiN ($2\theta=42,7^\circ$)	Intensidad pico Ti ₂ N ($2\theta=61,0^\circ$)	ratio TiN/Ti ₂ N	μ_{capa} [μm]
Ti_800_1	-	141,6	0	870,7
Ti_800_4	63,0	560,7	0,11	868,9
Ti_850_1	76,6	422,9	0,18	867,9
Ti_850_4	102,8	940,1	0,11	868,9
Ti64_850_1	241,1	352,9	0,41	863,4
Ti64_850_4	395,7	902,5	0,30	865,2
Ti64_900_1	617,5	384,3	0,62	859,6
Ti64_900_4	610,5	1304,5	0,32	865,0

Ti₂N ($\mu_{Ti_2N} = 870,7 \text{ cm}^{-1}$), en función de la intensidad de sus picos de difracción característicos. Los valores calculados del coeficiente de atenuación de la capa así considerada (μ_{capa}) se indican en la tabla 3.5.

En la tabla 3.6 aparecen los picos de difracción del titanio α que aparecen en la muestra no tratada de titanio. Las intensidades de dichos picos son los valores con los que se han comparado los picos de las muestras tratadas, y con los que se ha calculado el espesor de la capa de nitruros, mostrado en las tablas 3.7–3.10.

A partir de los valores de intensidad obtenidos en la tabla 3.6, se puede calcular el espesor de la capa de nitruros para las muestras estudiadas.

En la tabla 3.11 aparecen los picos de difracción del titanio α en la muestra Ti6Al4V no tratado. Al igual que en el caso del titanio cp, las intensidades de dichos picos son los valores con los que se han comparado los picos de las muestras tratadas.

A partir de los valores de intensidad obtenidos en la tabla 3.11, se puede calcular el espesor de la capa de nitruros para las muestras estudiadas de Ti6Al4V, mostrado en las tablas 3.12–3.15.

El tercer método usado para estimar de forma cuantitativa el espesor de la capa de nitruros es mediante la espectroscopia Auger. A partir del perfil de concentración de nitrógeno, se pueden tomar dos hipótesis. En la primera hipótesis, se asume que sólo se forman nitruros cuando la concentración de nitrógeno supera el 30%. En la segunda hipótesis, a partir del diagrama de fases Ti-N se asume que la solubilidad máxima del nitrógeno en el titanio α es del 20%. Estas dos hipótesis proporcionan un rango de espesor que permite estimar el espesor de la capa nitrurada. Al analizar el grosor de

Tabla 3.6 Intensidades de los picos de difracción del titanio α en una muestra Ti_NT.

Pico [2θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2θ]	Area [u.a.]
35,12	2.165,6	0,25	579,9
38,42	826,1	0,35	300,1
40,17	4.619,4	0,30	1.431,8
52,97	398,0	0,40	184,8
62,92	1.296,5	0,30	445,7
70,57	318,0	0,55	176,6
74,12	159,2	0,45	54,7
76,12	387,7	0,50	173,9
77,32	537,7	0,50	226,0

Tabla 3.7 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti_800_1.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
35,12	1.483,4	0,2	375,9	0,352	0,75
40,17	4.432,7	0,2	1.258,8	0,121	0,25
62,92	1.165,8	0,15	347,3	0,221	0,75
Media					0,58
σ					0,29

Tabla 3.8 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti_800_4.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
35,12	1.451,5	0,25	450,4	0,223	0,44
40,17	2.018,0	0,5	921,9	0,356	0,87
52,92	99,6	0,95	72,5	0,608	2,40
74,12	110,6	0,5	36,5	0,333	1,40
77,32	380,0	0,4	154,9	0,315	1,36
Media					1,29
σ					0,73

Tabla 3.9 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti_850_1.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
35,12	1498,1	0,3	493,8	0,148	0,28
40,17	2463,8	0,5	1252,3	0,125	0,26
74,12	131,5	0,45	47,0	0,141	0,53
77,32	329,3	0,4	139,2	0,384	1,74
Media					0,70
σ					0,70

Tabla 3.10 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti_850_4.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
35,12	619,1	0,45	275,0	0,526	1,30
40,17	1.153,9	0,2	746,3	0,479	1,29
52,97	65,5	0,9	43,5	0,253	0,87
77,32	295,3	0,8	153,2	0,322	1,40
Media					1,21
σ					0,23

Tabla 3.11 Intensidades de los picos de difracción del titanio α en una muestra Ti64_NT.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]
35,37	6.799	0,25	1.982,2
38,52	2.023	0,2	514,5
39,37	608	0,55	317,6
40,47	4.852	0,25	1.565,0
53,32	280	0,3	116,7
63,57	364	0,4	178,6
71,02	300	0,45	168,9
74,92	425	0,45	221,0
76,87	274	0,6	166,3
78,17	1.151	0,45	577,8

Tabla 3.12 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti64_850_1.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
35,374	3.350	0,15	719,57	0,637	1,78
40,424	3.698	0,25	1.076,17	0,312	0,75
63,573	421	0,30	162,57	0,092	0,29
74,874	318	0,40	126,32	0,428	1,97
76,824	275	0,45	146,02	0,120	0,46
78,074	953	0,35	369,1	0,361	1,64
Media					1,15
σ					0,73

Tabla 3.13 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti64_850_4.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
38,324	1.017	0,35	415,30	0,192	0,40
40,374	1.287	0,40	585,85	0,626	1,96
63,473	158	0,35	102,55	0,427	1,69
76,674	245	0,45	141,12	0,150	0,58
Media					1,16
σ					0,78

Tabla 3.14 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti64_900_1.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
40,424	2.100	0,30	756,92	0,516	1,46
63,523	171	0,35	105,35	0,411	1,62
76,774	291	0,45	156,52	0,057	0,21
Media					1,10
σ					0,77

Tabla 3.15 Espesor de la capa de nitruros de una muestra Ti64_900_4.

Pico [2 θ]	Altura [cts/s]	Amplitud media [2 θ]	Area [u.a.]	atenuación	espesor calculado [μ m]
38,474	833	0,30	302,60	0,411	1,01
39,324	780	0,20	213,45	0,329	0,78
40,524	1.253	0,40	580,77	0,629	1,98
63,573	268	0,20	148,40	0,171	0,57
76,774	233	0,45	130,70	0,213	0,86
Media					1,04
σ					0,55

Tabla 3.16 Espesor de la zona con una composición en nitrógeno superior al 30 y al 20%at.

	espesor de la capa [μ m]	
	30 at% N	20 at% N
Ti_800_1	1,3	1,6
Ti_800_4	1,0	2,9
Ti_850_1	1,7	2,3
Ti_850_4	1,6	3,2

Tabla 3.17 Espesor de la capa de nitruros para las técnicas estudiadas.

	espesor [μm] $\pm \sigma$		
	SEM	DRX	Auger
Ti_800_1	0,82 \pm 0,12	0,58 \pm 0,29	1,3-1,6
Ti_800_4	0,92 \pm 0,13	1,29 \pm 0,73	1,0-2,9
Ti_850_1	0,98 \pm 0,13	0,70 \pm 0,70	1,7-2,3
Ti_850_4	1,08 \pm 0,23	1,21 \pm 0,23	1,6-3,2
Ti64_850_1	0,96 \pm 0,14	1,15 \pm 0,73	—
Ti64_850_4	1,30 \pm 0,19	1,16 \pm 0,78	—
Ti64_900_1	1,09 \pm 0,19	1,10 \pm 0,77	—
Ti64_900_4	1,12 \pm 0,16	1,04 \pm 0,55	—

la capa superficial medida en las muestras tratadas, se comprueba que es un espesor sin excesivas variaciones entre muestras (Tabla 3.16).

El resumen de los resultados obtenidos mediante las tres técnicas citadas se lista en la tabla 3.17.

3.3.1.3 Morfología y tamaño de grano en la capa

La morfología de los granos que forman la capa de nitruros en las muestras tratadas mediante el proceso termoquímico estudiado presenta importantes diferencias cuando se compara con la morfología resultante de otros tratamientos de nitruración. Si en la mayoría de tratamientos el resultado obtenido es la formación de una capa nitrurada formada por granos columnares, en el caso de la nitruración termoquímica los granos que forman la capa son redondeados, casi equiaxiales, con un diámetro de grano de 50–100 nm (figura 3.17). No se ha observado la formación de granos columnares.

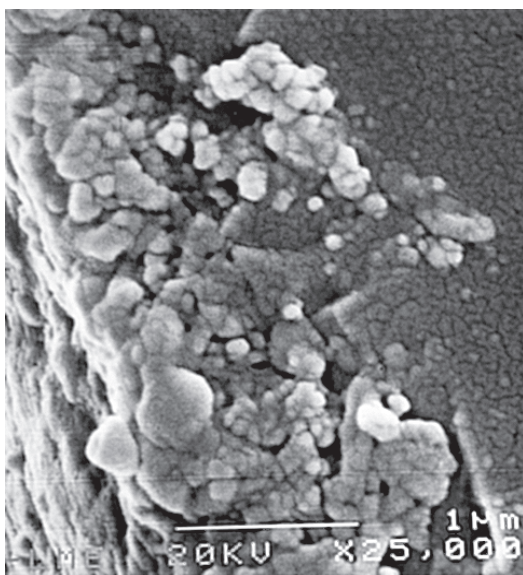


Figura 3.17 Microestructura de la capa nitrurada en una muestra de Ti_800_1.

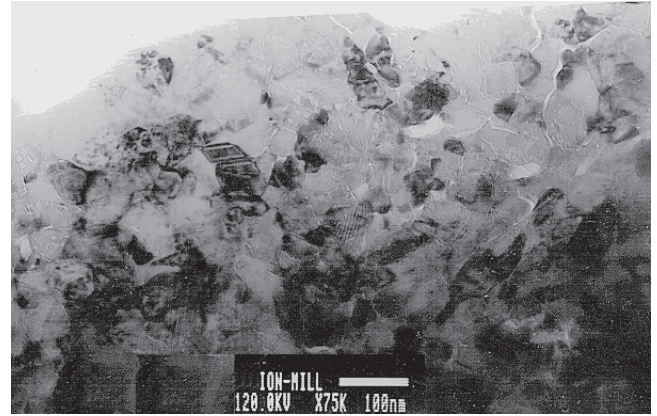


Figura 3.18 Granos de la capa de nitruros de una muestra Ti64_900_1.

La observación de muestras de la capa de nitruros mediante TEM arroja los mismos resultados. Se observaron granos equiaxiales, con un tamaño medio de 50 nm (figura 3.18).

3.3.1.4 Modificaciones en el material tratado

Tamaño de grano

En la zona interior de las muestras tratadas, donde la difusión de nitrógeno es casi inexistente, el material presenta una respuesta idéntica a la que presenta a un tratamiento térmico. En el caso del titanio, se produce un incremento de tamaño de grano, sin modificación apreciable de la microestructura ni de la morfología de los granos (figura 3.19). El Ti6Al4V presenta algunos cambios en su microestructura, pasando de tener una estructura equiaxial α/β a tener una microestructura con fase α primaria y una mezcla de $\alpha+\beta$, con la aparición ocasional de algún grano de martensita (figuras 3.20), debido al proceso de enfriamiento, que se encuentra en un punto intermedio entre el enfriamiento en horno y el enfriamiento al aire.

Los datos obtenidos mediante el análisis de imagen del tamaño de grano y de su esfericidad para las diferentes muestras estudiadas, comparados con el área calculada por la ley de Beck [3.28], se muestra en la tabla 3.18.

En el titanio se produce un incremento apreciable del tamaño de grano, si bien su forma no sufre cambios apreciables. Por otro lado, en la aleación Ti6Al4V no se produce un crecimiento de grano apreciable durante el tratamiento. Durante el enfriamiento, la fase β formada durante el tratamiento se retransforma, dando lugar a la formación de pequeños granos de fase α secundaria, formada por crecimiento de placas de Widmanstätten, como se muestra en la figura 3.21.

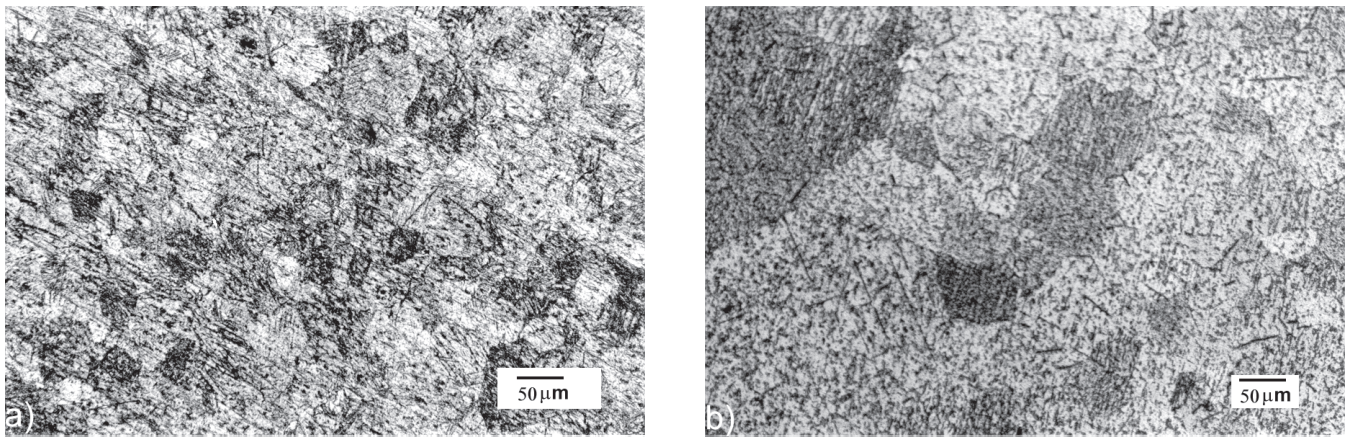


Figura 3.19 Comparación de la microestructura: a) muestra Ti_NT; b) muestra Ti_850_1.

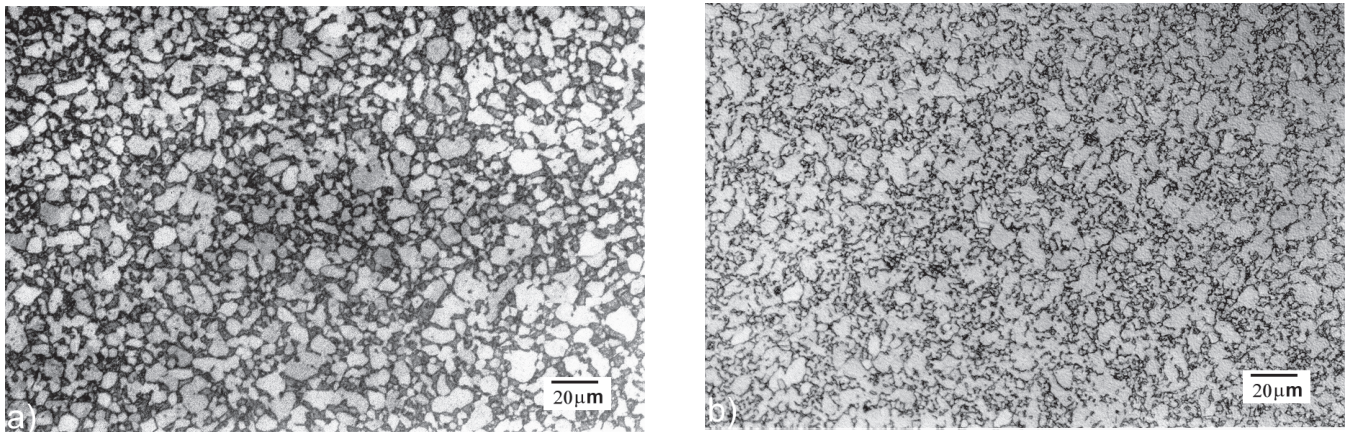


Figura 3.20 Comparación de la microestructura de una muestra de Ti64_NT (a) con una muestra Ti64_850_1 (b).

Tabla 3.18 Tamaño de grano y esfericidad de las muestras estudiadas.

	área [μm^2]	área calculada [μm^2]	esfericidad [1=esférico]
Ti_NT	1.542 ± 866	1.542	$1,53 \pm 0,26$
Ti_800_1	2.744 ± 1.531	10.916	$1,48 \pm 0,24$
Ti_800_4	2.613 ± 2.517	28.797	$1,52 \pm 0,34$
Ti_850_1	8.495 ± 3.653	12.944	$1,48 \pm 0,29$
Ti_850_4	9.813 ± 4.007	37.043	$1,44 \pm 0,24$
Ti64_NT	$31,9 \pm 28,0$	31,9	$1,61 \pm 0,34$
Ti64_850_1	$24,6 \pm 17,2$	3.687	$1,69 \pm 0,36$
Ti64_850_4	$24,4 \pm 29,2$	13.373	$1,73 \pm 0,42$
Ti64_900_1	$22,1 \pm 19,9$	5.543	$1,69 \pm 0,39$
Ti64_900_4	$32,0 \pm 26,5$	20.477	$1,67 \pm 0,39$



Figura 3.21 Formación de granos de fase α secundaria por crecimiento de placas de Widmanstätten en fase β .

Tabla 3.19 Tamaño de grano y esfericidad de la fase α primaria las muestras de Ti6Al4V.

	área [μm^2]	área calculada [μm^2]	esfericidad [1=esférico]
Ti64_NT	33,72 ± 21,18	34	1,64 ± 0,32
Ti64_850_1	34,06 ± 20,62	3.687	1,68 ± 0,41
Ti64_850_4	71,35 ± 36,68	13.373	1,69 ± 0,38
Ti64_900_1	59,28 ± 30,49	5.543	1,61 ± 0,33
Ti64_900_4	86,88 ± 28,41	20.477	1,51 ± 0,25

Si sólo se considera el área de los granos de fase α primaria, los resultados son los mostrados en la tabla 3.19.

En este caso, el crecimiento de grano del Ti6Al4V, al igual que el titanio, debería seguir el modelo clásico de la ecuación de Beck de crecimiento de grano:

$$D - D_0 = Kt^n \quad [3.28]$$

donde D_0 es el diámetro de grano original, D es el diámetro de grano tras el tratamiento, K es la constante de crecimiento de grano, t el tiempo de tratamiento y n el orden de crecimiento. Como puede comprobarse al comparar los resultados experimentales con los calculados, las muestras estudiadas no cumplen la ecuación de Beck con parámetros dados por las referencias para el crecimiento de grano del titanio [Gil95]. Esto puede ser debido a un efecto de restauración causado por la acritud presente en el material base, como se ha comentado en el apartado 2.3.2.

Capa modificada de Ti6Al4V

La relación de fases α y β presentes en el Ti6Al4V es la nominal en el interior de las muestras tratadas, pero dicha relación se ve modificada en la zona donde el material, sin formarse nitruros, presenta un enriquecimiento en nitrógeno debido a la difusión. En dicha zona, que presenta un espesor entre los 5 y los 50 μm , la presencia de fase β es muy reducida, y desaparece prácticamente cerca de la capa nitrurada, como se aprecia en la figura 3.22.

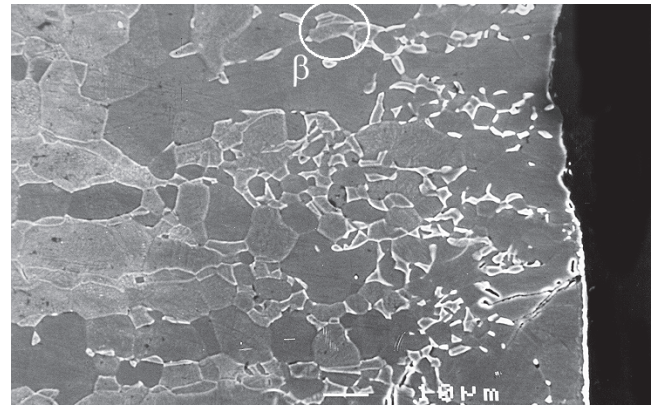


Figura 3.22 Desaparición de la fase β en la zona enriquecida con nitrógeno en una muestra Ti64_900_1.

La fase mayoritariamente presente en esta zona modificada es la fase α del titanio. Para demostrarlo, se procedió a realizar una serie de difracciones de electrones en dicha zona, como la mostrada en la figura 3.23, a unos 5–10 μm de la superficie de la muestra. La indexación de los diagramas de difracción confirmaron que se trataba en todos los casos de granos de fase α del titanio.

Observaciones realizadas mediante TEM de la zona inmediatamente inferior a la capa de nitruros muestran la existencia de pequeños restos de fase β intergranular. Debido a su pequeño tamaño ha sido imposible tomar medidas de la composición química, pero se ha comprobado que es fase β mediante difracción de electrones (figura 3.24).

En las observaciones de muestras mediante TEM, también se observó la existencia de pequeñas agujas de martensita, que se muestran en campo claro y campo oscuro en la figura 3.25. El cambio de contraste existente demuestra que se trata de martensita.

La existencia de estas agujas de martensita se debe a la mayor velocidad de enfriamiento existente en las

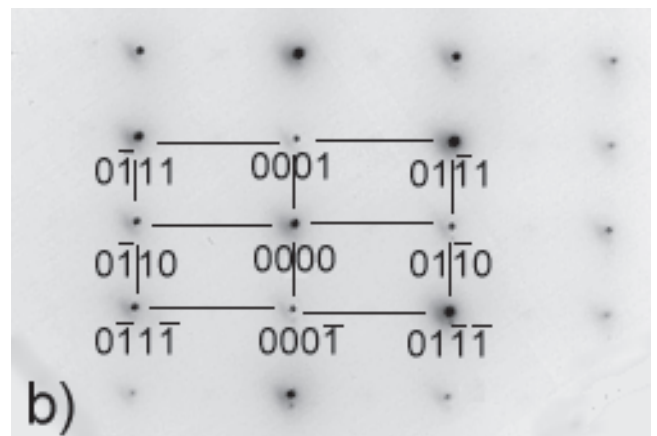


Figura 3.23 a) Matriz de fase α del titanio de una muestra Ti64_900_1; b) Diagrama de difracción de electrones con eje de zona $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

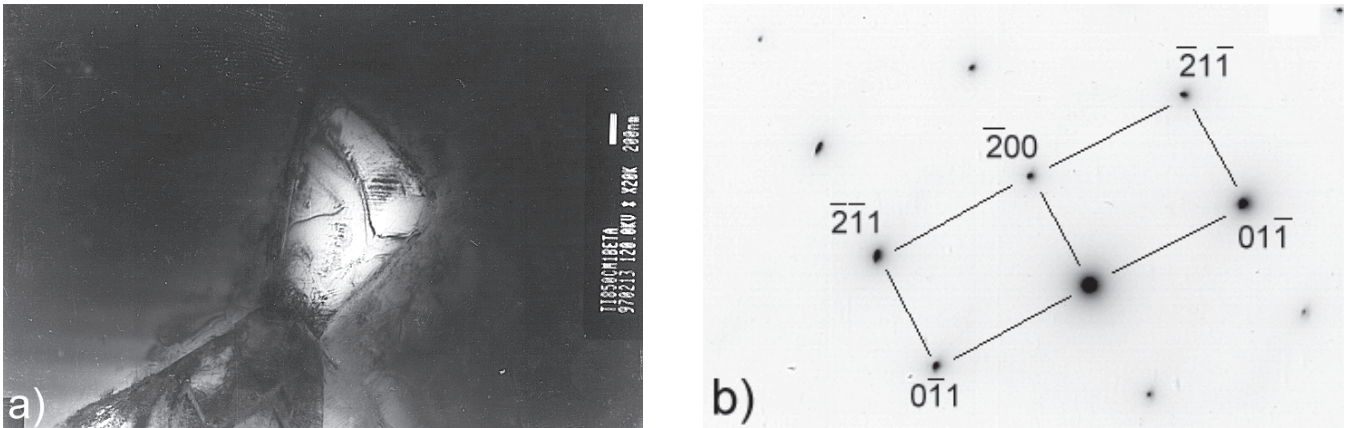


Figura 3.24 a) Fase β intergranular, a 5 μm de la superficie, en una muestra Ti64_900_1; b) diagrama de difracción de electrones del grano de fase β con eje de zona [011].

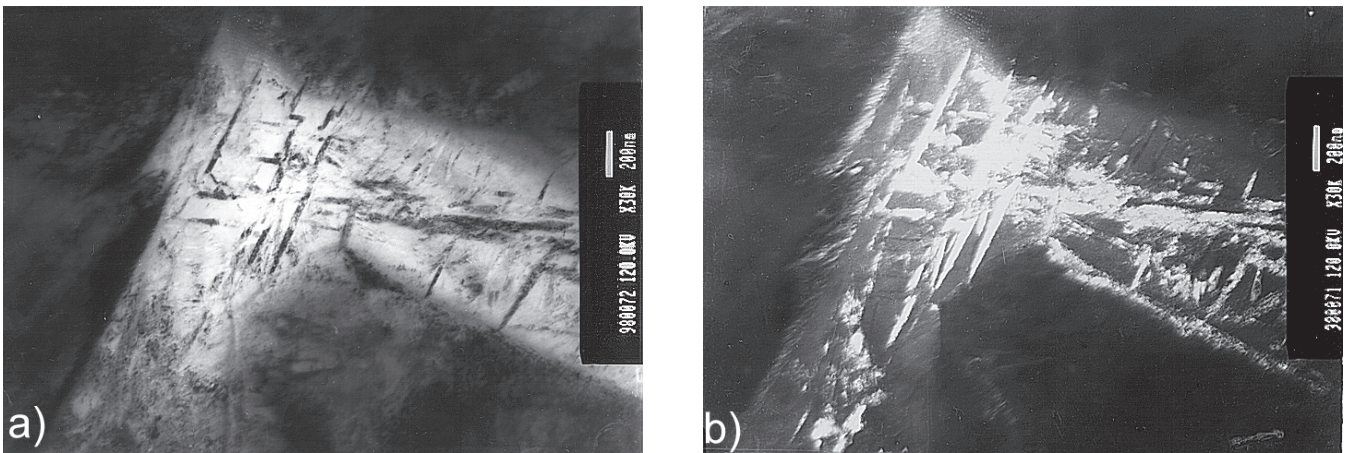


Figura 3.25 a) Campo claro con agujas de martensita en una muestra de Ti64_900_1; b) campo oscuro de la misma zona.

capas más superficiales de las muestras, lo que permite una retransformación de la fase β en agujas de martensita. Dada la relativamente elevada velocidad de enfriamiento, las agujas de martensita obtenidas son bastante pequeñas, tal y como se aprecia en la figura 3.25.

3.3.2 Caracterización química

3.3.2.1 Capa nitrurada

Composición elemental

El análisis de las fases presentes se realizó mediante diversas técnicas: XPS, difracción de rayos X y espectroscopia Auger.

En un primer estadio, se buscaron posibles contaminaciones por oxígeno en las muestras, ya que los efectos de endurecimiento producidos por el nitrógeno pueden ser simulados por el oxígeno. Tras diversos intentos con otras técnicas, se tuvo que recurrir a la elevada resolución de la técnica XPS para la determinación de la existencia de una capa de oxígeno superficial. Los análisis mostraron que el oxígeno sólo está presente en

una capa superficial muy delgada, de un máximo de 200 nm de espesor, tal y como se muestra en los perfiles de concentración de la figura 3.26. En posteriores análisis no se apreció la existencia de oxígeno en zonas no superficiales.

Dada la imposibilidad de la técnica XPS para trabajar con profundidades mayores de 300–500 nm, se procedió a continuar el estudio de la composición elemental mediante EDS y espectroscopia Auger.

Las mediciones EDS en puntos de la capa de nitruros dieron resultados similares tanto para el titanio como para el Ti6Al4V. En el Ti6Al4V aparece nitrógeno en la capa nitrurada, y casi no aparece oxígeno. En el caso de las muestras de titanio, se realizaron algunas medidas con la ventana de protección de berilio retirada, lo que posibilita la detección del nitrógeno, si bien sin mucha precisión, por lo que sólo sirvieron a título cualitativo. En dichas mediciones apareció nitrógeno en las capas superficiales, confirmando que se trataban de capas de nitruros de titanio.

La espectroscopia Auger presentó ciertas dificultades en el análisis de algunas muestras. En concreto, el análisis de las muestras de Ti6Al4V mediante la técnica Auger ha presentado una serie de problemas que

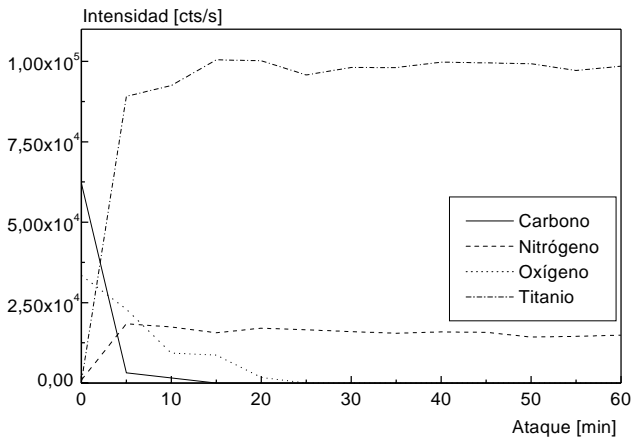


Figura 3.26 Análisis XPS de la zona superficial de una muestra Ti_800_1.

han hecho imposible la obtención de los datos deseados de dicho análisis. El problema principal del análisis mediante espectroscopia Auger del Ti6Al4V nitrurado es el solapamiento múltiple de los picos del espectro del titanio, del nitrógeno, del vanadio y del oxígeno en los datos obtenidos, como puede verse en la tabla 3.20.

Si bien existen métodos que permiten solventar esta dificultad en sistemas binarios, como se ha visto en el apartado 3.2.3.7.2, en el caso de solapamientos múltiples el problema es mucho más complicado, dada la dificultad de discernir si la variación en la intensidad de los picos no se debe sólo a la variación en composición de un solo elemento, como se ha visto para los casos binarios, sino que para los análisis del Ti6Al4V tratado se puede deber a la existencia de nitrógeno, al empobrecimiento en vanadio o incluso a otros factores como la geometría o el estado superficial. Este hecho complica enormemente incluso la interpretación cuantitativa de los espectros Auger, como se puede apreciar en la figura 3.27.

Además, dada la sensibilidad de la técnica, que se ha cifrado anteriormente en un 5% para sistemas binarios, se comprueba la gran dificultad de determinar, por ejemplo, un posible empobrecimiento de la cantidad de vanadio presente en la zona superficial, dada su composición nominal del 4%, inferior al error sistemático. Por todo ello ha sido imposible obtener datos fiables, tanto cualitativos como cuantitativos, a partir de los espectros Auger obtenidos del Ti6Al4V.

A diferencia del caso del Ti6Al4V, el estudio del sistema binario Ti-N, si bien con cierta complejidad matemática, permite obtener datos tanto cualitativos como cuantitativos a partir de la técnica Auger.

Los espectros Auger obtenidos de puntos cercanos a la superficie (0,5 µm) muestran claras diferencias entre el espectro de la muestra no tratada y los espectros de las cuatro muestras tratadas, como se puede apreciar en la figura 3.28.

Tabla 3.20 Picos derivativos Auger de los diferentes elementos estudiados, ordenados de mayor a menor intensidad.

	Ti	N	Al	V	O
Más intenso	385	378	1.393	422	514
a	420			475	489
Menos intenso				511	473

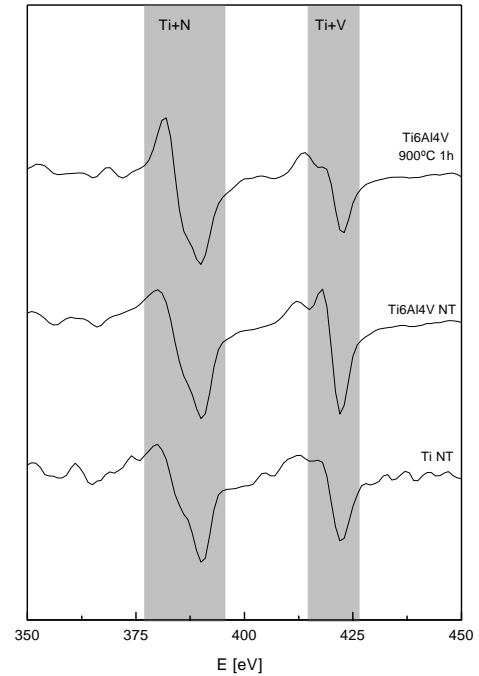


Figura 3.27 Comparación de los espectros Auger de la zona superficial de Ti_NT, Ti64_NT y Ti64_900_1.

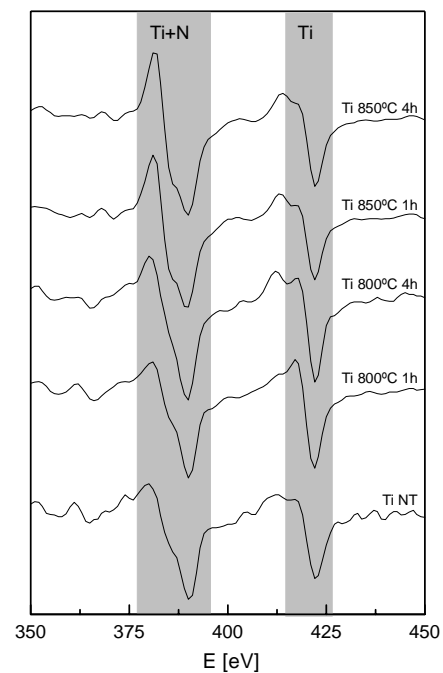


Figura 3.28 Comparación de los espectros Auger de las muestras Ti_850_1 y Ti_NT a 0,5 µm de la superficie.

La variación de la ratio de los picos 385eV/420eV, con un incremento relativo evidente del pico a 385 eV, suma de los picos del titanio (385 eV) y del nitrógeno (378 eV), indica claramente la incorporación de nitrógeno a las muestras tratadas. También es posible comprobar la existencia de un incremento relativo en la intensidad del pico a 385 eV en los espectros de las cuatro muestras tratadas, más intenso cuanto mayor ha sido el tratamiento de la muestra. Este hecho parece indicar una cierta similitud en la concentración de nitrógeno a la profundidad de medición, si bien con mayor concentración en nitrógeno de las muestras tratadas más tiempo o a más temperatura. Esto puede ser debido a que se haya alcanzado una concentración de nitrógeno tal que permita la formación de un compuesto estequiométrico, sea TiN, sea Ti₂N, momento a partir del cual la composición permanece estable. Para verificar este punto es necesario realizar un análisis cuantitativo.

También se observa que la profundidad a la cual la ratio de los picos 385 eV/420 eV se asemeja al medido en una zona no tratada es cada vez mayor. Este efecto es explicable por la difusión del nitrógeno hacia el interior de la muestra, proceso que se ve favorecido por el incremento de la temperatura y el tiempo de tratamiento. Según el apartado 3.2.3.7.2, se ha usado el método de la calibración interna, por dar unos resultados aceptables sin necesidad de recurrir al método más complicado de la simulación de espectros. Tal y como se ha descrito en dicho apartado, se ha tomado una muestra tratada Ti_800_1 y se ha hecho un análisis mediante XPS, atacando la superficie con un haz de iones durante 60 minutos. Este ataque permite tomar medidas a diferentes profundidades, si bien la velocidad de penetración con el haz de iones del XPS es más lenta que la del haz de iones de la técnica Auger, por ser cañones de menor energía (una velocidad típica de ataque para un material como el titanio es de 0,8 nm/min). A partir de las calibraciones de sensibilidad para cada elemento estudiado indicadas en la tabla 3.21, se obtuvieron las com-

posiciones en función del tiempo de ataque indicadas en la figura 3.29.

Una vez obtenidos estos valores de composición, se usaron para calibrar el valor del factor de sensibilidad relativa (P_{rel}) siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.2.3.7.2. Para ello es necesario obtener una medición de superficie mediante análisis Auger, similar a la obtenida con XPS, y una medición de la relación de intensidad entre los picos de titanio (k_{Ti}), a partir de una medición realizada en el interior de la muestra, como la que se muestra en la figura 3.30. Como su valor es conocido, puesto que se ha medido en la muestra:

$$k_{Ti} = \frac{P_{Ti(385)}^x}{P_{Ti(420)}^x} = \frac{P_{Ti(385)}^{Ti}}{P_{Ti(420)}^{Ti}} = 0,766 \quad [3.29]$$

y se dispone de la relación mostrada en la ecuación [3.30], que liga (k_{Ti}), la relación observada entre picos (R_x), el factor de sensibilidad relativa (P_{rel}) y la concentración de nitrógeno (x):

$$x = \frac{(R_x - k_{Ti})}{P_{rel}}, \quad \text{con } R_x = P_{(385)}^x / P_{Ti(420)}^x \quad [3.30]$$

se puede obtener P_{rel} . Tomando como punto de calibración el *plateau* de composición indicado en la medida de XPS, el valor calculado de P_{rel} es:

$$x = 0,62 = \frac{(R_x - k_{Ti})}{P_{rel}} = \frac{(34800/24840 - 0,766)}{P_{rel}} \quad [3.31]$$

resolviendo, se obtiene que:

$$P_{rel} = 1,54$$

valor similar al dado por la literatura [Daw85].

Tabla 3.21 Calibración de sensibilidad.

	Sensibilidad relativa
Carbono	0,314
Oxígeno	0,733
Nitrógeno	0,499
Titanio	2,077

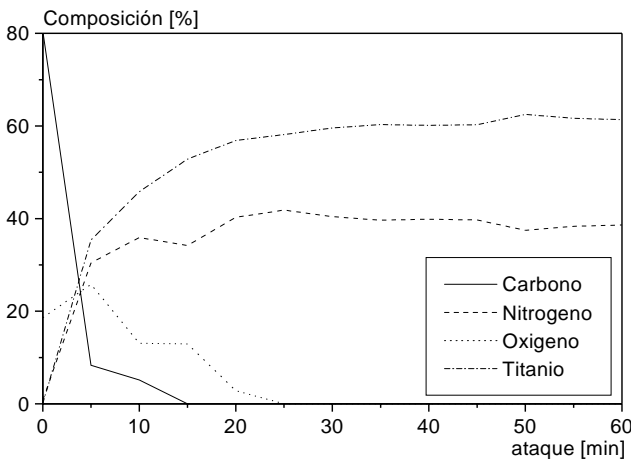


Figura 3.29 Composición atómica de la muestra Ti_800_1 según profundidad de ataque.

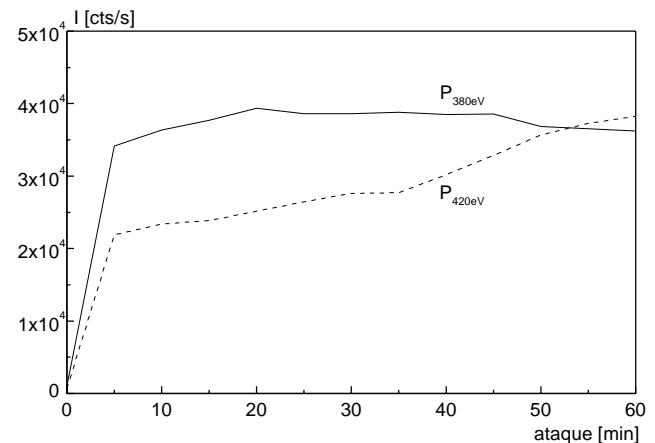


Figura 3.30 Intensidades de los picos del titanio y del nitrógeno para una medida Auger en superficie de una muestra Ti_800_1.

Aplicando este valor del parámetro P_{rel} se obtienen las composiciones mostradas en la figura 3.31 para el perfil Auger mostrado en la figura 3.30.

Se puede comprobar la buena concordancia que hay, a pesar del hecho de que la velocidad de ataque del haz de iones en Auger ataca más rápido que el de XPS. Por eso, en la medida Auger se puede observar el inicio de la caída en composición de nitrógeno.

A partir de la calibración hecha en el apartado anterior, y la medición del parámetro k_{Ti} para cada muestra estudiada (Tabla 3.22), se puede establecer el perfil de concentración de nitrógeno para cada muestra mediante una mediciones con técnica Auger en sección transversal.

La disparidad de valores está influenciada por multitud de parámetros, desde la rugosidad superficial de la muestra hasta la geometría de trabajo, incluyendo las condiciones de medición. Por ello, se ha tomado un valor de k_{Ti} específico para cada muestra estudiada justo antes de realizar las mediciones en perfil. En el caso de la muestra Ti_850_4, sólo fue posible tomar un valor.

Una vez establecidos los valores de k_{Ti} y de P_{rel} para cada muestra, ya se puede determinar la concentración de nitrógeno a partir de los espectros en perfil obtenidos con la técnica Auger. Los resultados se muestran en la figura 3.32 con la profundidad en abscisas y con su origen en la superficie.

Al comparar los perfiles de concentración obtenidos con los correspondientes al perfil del titanio no tratado (figura 3.32e) se observa inmediatamente la existencia de una capa superficial con una concentración de nitrógeno próxima e incluso superior al 33at% en las

Tabla 3.22 Valores de k_{Ti} (n = 4).

	k_{Ti}	σ_n
Ti_NT	1,122	$\pm 0,112$
Ti_800_1	0,869	$\pm 0,091$
Ti_800_4	0,809	$\pm 0,027$
Ti_850_1	0,995	$\pm 0,025$
Ti_850_4	0,803	—

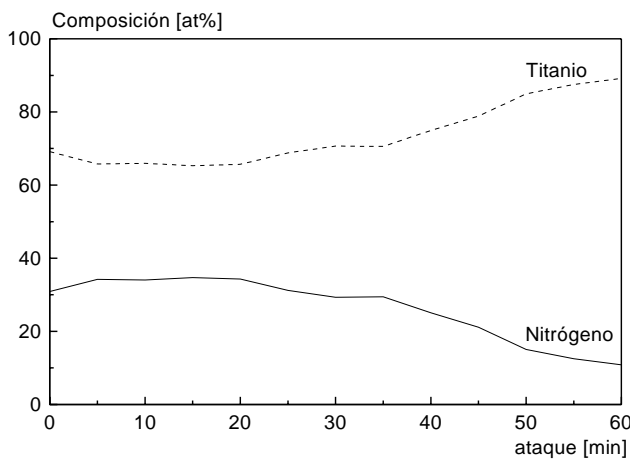


Figura 3.31 Perfil de composiciones para la medida Auger superficial de la muestra Ti_800_1.

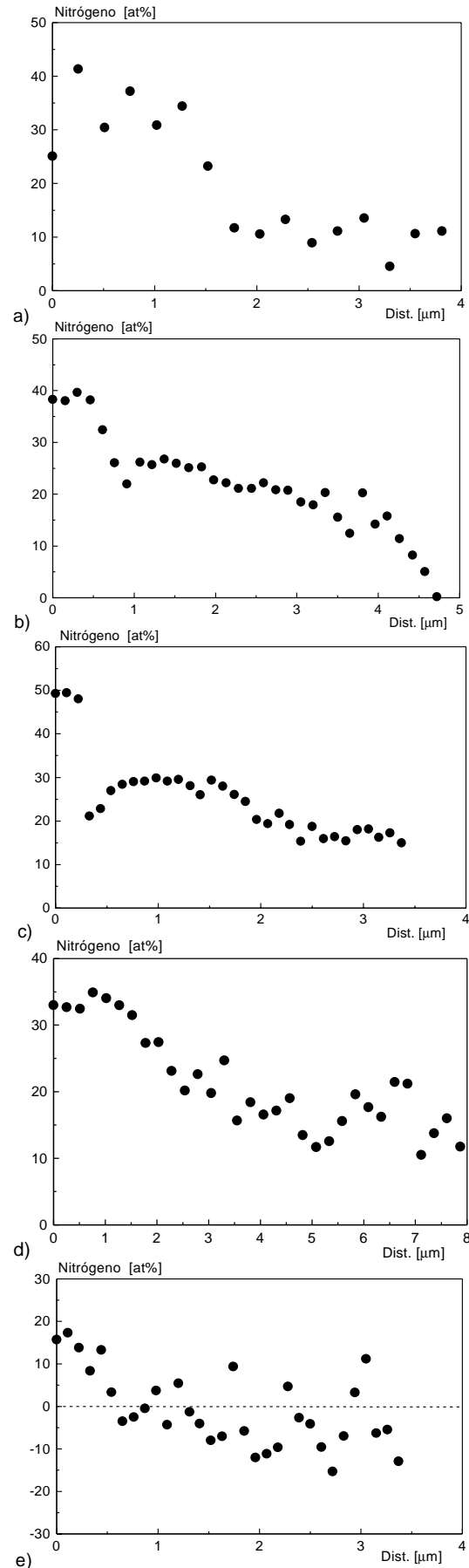


Figura 3.32 Perfil de concentraciones de las muestras: a) Ti_800_1; b) Ti_800_4; c) Ti_850_1; d) Ti_850_4; e) Ti_NT.

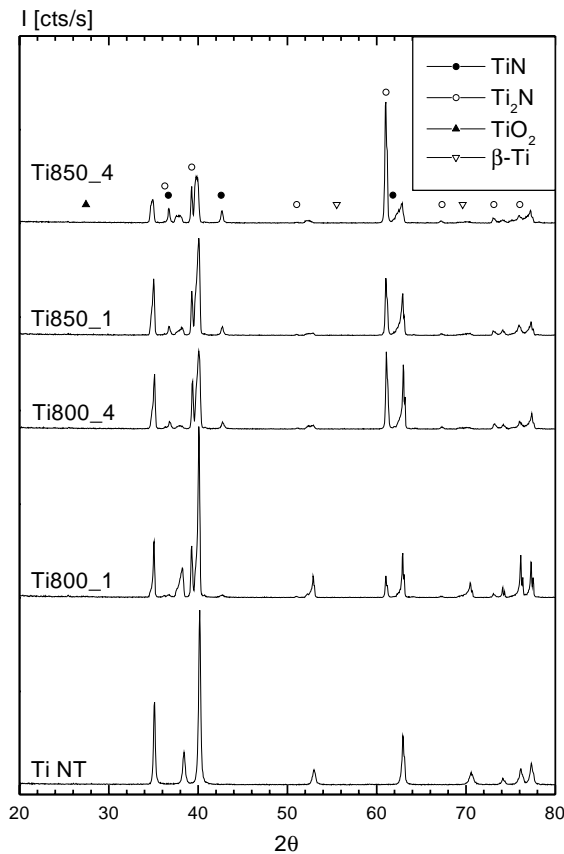


Figura 3.33 Espectros de rayos X de las muestras de titanio tratadas y del Ti_NT.

muestras tratadas. Por el contrario, si se intenta calcular la concentración de nitrógeno en la muestra no tratada, se obtiene una dispersión de puntos entorno de cero.

En algunos casos, se puede observar que la concentración de nitrógeno en algunas muestras tratadas supera el valor estequiométrico del Ti_2N del 33at% de nitrógeno. Esto es indicativo de la existencia de TiN , que tiene una composición estequiométrica del 50%.

La comprobación de las fases presentes se tuvo que realizar mediante difracción de rayos X, ya que la resolución de los espectros Auger no permitía determinar directamente el estado químico de los elementos estudiados.

Fases químicas presentes

Los espectros obtenidos de difracción de rayos X de las muestras tratadas presentaban picos no indexados por las fichas del titanio α . La comparación de estos picos con las fichas de los nitruros de titanio demostraron la existencia de nitruros δ (TiN) y nitruros ϵ (Ti_2N) en la capa formada por el tratamiento termoquímico, así como la no existencia (o no detección) de óxidos u oxinitruros de titanio. La existencia de compuestos con aluminio o vanadio en la capa más superficial también fue descartada por las difracciones de rayos X, ya que se consiguieron indexar todos los picos presentes.

En la figura 3.33 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras de titanio, tanto una muestra control no tratada como de cuatro muestras tratadas.

Además de la aparición de picos de difracción debidos a la existencia de Ti_2N y de TiN , con mayor intensidad de los primeros, en las muestras tratadas la relación de la intensidad de los picos de difracción del titanio α con la temperatura y el tiempo de tratamiento mostraron una clara regresión negativa.

Los nitruros formados con el tratamiento termoquímico presentan orientación preferencial, evidente por la diferencia en las intensidades relativas de los picos de difracción de los respectivos nitruros y los indicados por las fichas cristalográficas, tal y como se muestra en el ejemplo de la figura 3.34.

En la figura 3.35 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras de la aleación Ti6Al4V, tanto la muestra control no tratada como las muestras tratadas.

Al igual que en el caso del titanio, en las muestras tratadas también aparecen los picos de difracción debidos a la existencia de Ti_2N y de TiN . La intensidad de los picos de difracción del titanio α disminuye de forma evidente con la temperatura y tiempo de tratamiento. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, la intensidad de los picos de difracción debidos al TiN son más evidentes, llegando incluso, en el caso de la muestra Ti_900_1, a equipararse su intensidad promedio con la de los picos de difracción debidos al Ti_2N . Esto puede ser debido a la mayor temperatura de

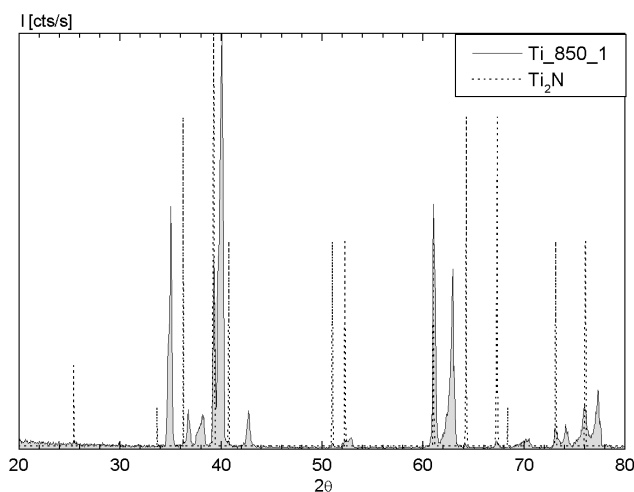


Figura 3.34 Comparación entre el espectro indexado del Ti_2N y el espectro de la muestra Ti_850_1.

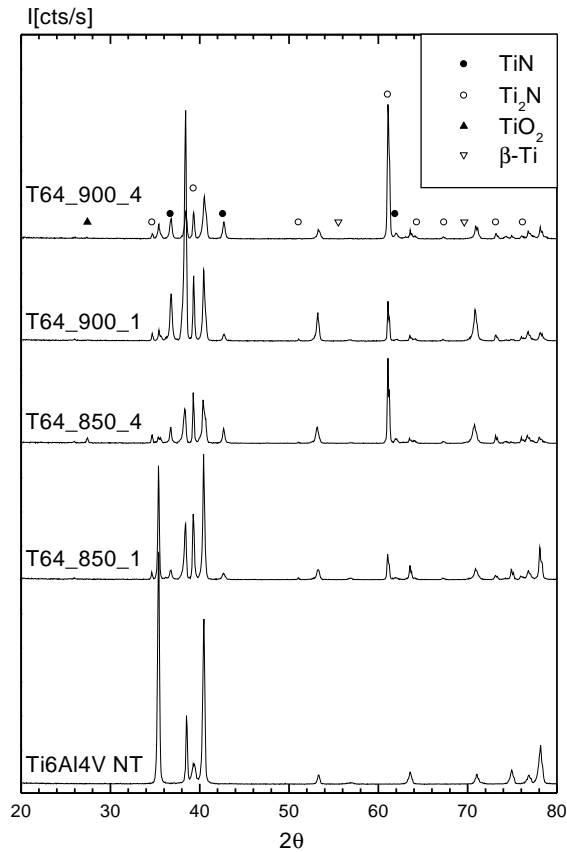


Figura 3.35 Espectros de rayos X de las muestras de Ti6Al4V tratadas y del Ti64_NT.

tratamiento, que puede favorecer la formación de una capa superficial muy enriquecida en nitrógeno, llegando a alcanzarse las concentraciones necesarias para la formación de TiN, con mediciones de la concentración de nitrógeno realizadas mediante espectroscopia Auger superiores al 40at%.

Los nitruros formados en el Ti6Al4V por el tratamiento termoquímico presentan orientación preferencial, al igual que en el caso anterior, fácilmente comprobable por comparación con las fichas standard JCPDS.

Si bien es siguiente paso a realizar sería la cuantificación de los nitruros presentes, aparecieron dificultades que complicaron la cuantificación de la composición química de una muestra mediante difracción de rayos X, que se resumen en los dos puntos siguientes:

- Texturización: la ecuación [3.1] de la intensidad de los picos de difracción se deriva de la hipótesis de la orientación aleatoria de los constituyentes cristalinos de la muestra. Por tanto, dicha ecuación sólo es válida si no existe una orientación preferencial. Si bien existen métodos matemáticos para solventar este problema, tales como el promediado de intensidades [Cul78], en el caso de estudio no aparecen suficientes líneas de difracción en los espectros para aplicarlo.

- No homogeneidad: Otra premisa de la que se deriva la ecuación [3.1] es que la muestra sea homogénea. En el presente caso, esto no parece ser cierto, ya que mediciones realizadas con difracción de rayos X sugieren la existencia de dos capas de nitruros: una capa, muy superficial, de TiN, y otra segunda capa de Ti₂N de alrededor de 1 µm de espesor. Este hecho complica de forma notable la correcta cuantificación de los nitruros presentes.

Debido a los dos problemas citados, no ha sido posible cuantificar los nitruros presentes en las muestras estudiadas mediante difracción de rayos X, si bien se ha realizado una aproximación, a partir de la intensidad del pico de difracción principal de cada nitruro, que se muestra en la tabla 3.5.

3.3.2.2 Matriz enriquecida

Modificación de la composición química

Las limitaciones encontradas en la obtención de valores cuantitativos en las concentraciones de los elementos presentes en las muestras de Ti6Al4V se pudo resolver mediante análisis con EDS. Se tomaron mediciones de los elementos presentes tanto en la superficie nitrurada como en sección transversal de las muestras estudiadas mediante EDS. Dada la limitación de detección que presenta esta técnica frente a los elementos ligeros como el nitrógeno, su uso se ha limitado al estudio cualitativo del efecto de la nitruración en la concentración de aluminio y vanadio en la aleación Ti6Al4V.

A fin de estudiar la distribución de la concentración de vanadio y aluminio, se tomaron diversas medidas mediante EDS a diversas muestras de Ti6Al4V en sección transversal, en las posiciones indicadas en la figura 3.36.

Los análisis mediante EDS de una muestra de Ti6Al4V tratada a 850° C durante 4 horas mostraron la existencia de un fenómeno de expulsión del vanadio y aluminio de la capa de nitruros y de la zona más enriquecida con nitrógeno. El vanadio se concentra en los

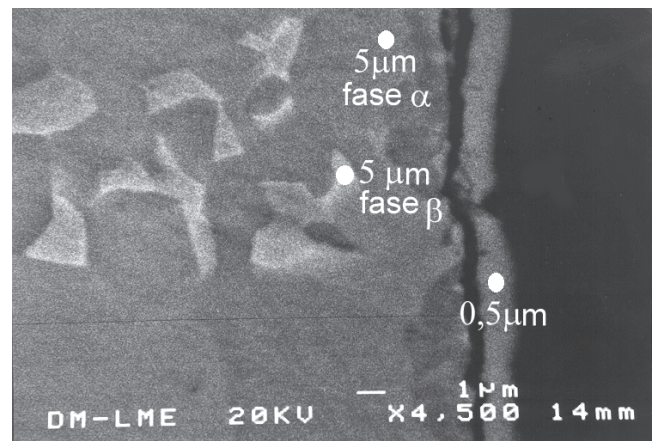


Figura 3.36 Posición de los puntos analizados mediante EDS indicados en la tabla 3.24.

Tabla 3.23 Análisis EDS en los puntos indicados en la figura 3.36.

	Concentración [at%] e incremento [%]												
	capa superficial				zona modificada						zona no modificada		
	superficie		0,5 μm		5 μm		grano α		grano β		promedio	grano α	grano β
	media	incr.	media	incr.	media	incr.	media	incr.	media	incr.	media	media	media
Ti	99,7	+5,3	99,0	+4,5	93,8	-0,9	95,3	+0,7	87,3	-3,6	94,7	94,6	90,6
V	<0,4	-87,2	<0,3	-92,5	2,8	-7,6	2,5	-20,8	3,1	+42,9	3,1	3,1	7,6
Al	0,1	-95,5	0,7	-70,1	3,4	+50,3	2,2	-0,8	2,2	+18,2	2,2	2,3	1,8

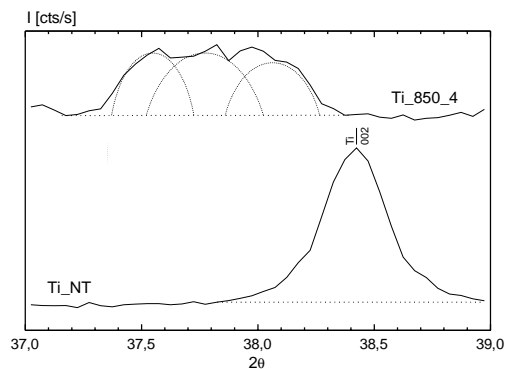
pocos granos de beta existentes, en elevadas concentraciones, que superan en casi el 50% la concentración nominal del V en la fase beta, mientras que el aluminio se concentra en la fase subsuperficial de la capa, lo que fue confirmado mediante un análisis EDS realizado en una muestra de Ti6Al4V tratado a 900°C durante 1 hora en TEM. Un resumen de los diferentes análisis realizados mediante EDS se muestran en la tabla 3.23.

Los datos muestran claramente el efecto de expulsión que se produce en el aluminio y el vanadio. El primero se concentra en una delgada capa subsuperficial a la capa de nitruros, mientras que el vanadio se concentra en los pocos granos de fase beta que se hallan en la zona enriquecida con nitrógeno. En la zona interior de las muestras, donde la difusión de nitrógeno es despreciable, las concentraciones de aluminio y vanadio son las nominales de la aleación.

Variación de los parámetros de red

Siguiendo los pasos indicados en el apartado 3.2.3.6.4, se midió la posición del pico de difracción de la fase α del titanio producido por los planos [002] en las muestras de titanio y de Ti6Al4V. Debido a la distorsión producida en el pico por el hecho de estar formado por la superposición de difracciones de redes con diferentes concentraciones de nitrógeno (figura 3.37), y por tanto, diferentes deformaciones de la red, es necesario deconvolucionar el pico para medir cual es la posición del pico que lo compone más extremo (hacia ángulos más pequeños) y hallar a partir de su posición la concentración límite de saturación del nitrógeno.

Se ha optado por descartar los datos obtenidos de la muestra de la aleación Ti6Al4V para limitar los efectos debidos a la existencia de vanadio y aluminio sobre las medidas.

Figura 3.37 Deconvolución del pico de titanio- α [002] del difractograma de una muestra.

Una vez realizado el proceso descrito con los difractogramas obtenidos de las muestras de titanio, se han obtenido los resultados mostrados en la tabla 3.24.

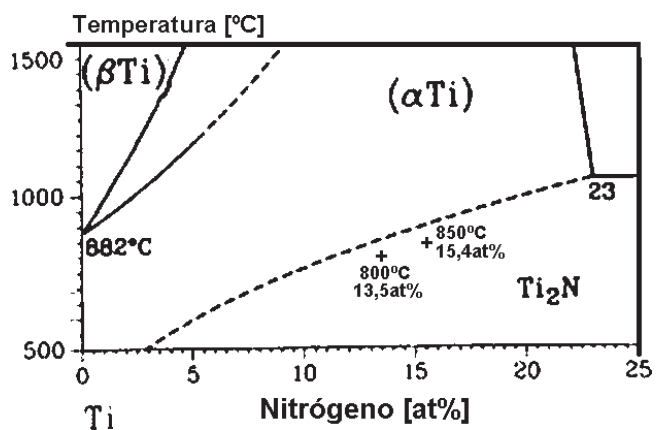
En la figura 3.38 se muestran los resultados medios obtenidos para las dos temperaturas estudiadas en comparación con los valores supuestos por la literatura. Los valores obtenidos se mueven en valores ligeramente superiores al rango esperado, probablemente debido a la gran sensibilidad del método a la variación de la posición del pico de difracción.

3.3.2.3 Existencia de nitruros en el titanio modificado

Se estudió la existencia de precipitados de nitruros en la interfaz entre la capa nitrurada y la zona no modificada de las muestras nitruradas mediante observación con microscopía electrónica de transmisión. Dada la relación existente entre la cantidad de fase α y de nitruros de titanio presentes en la zona enriquecida en nitrógeno, fueron requeridas la observación de un ele-

Tabla 3.24 Concentración calculada de saturación del nitrógeno en la transformación $\text{Ti}(\alpha) \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$ para diferentes temperaturas a partir de la posición del pico de difracción $\text{Ti}(\alpha)$ [002].

Muestra	Posición pico $\text{Ti}(\alpha)$ [002] (2θ)	nitrógeno [at%]	Parámetro c de la fase α
Ti_800_1	37,695	13,4	0,4770
Ti_800_4	37,691	13,6	0,4771
Ti_850_1	37,690	13,6	0,4771
Ti_850_4	37,638	17,2	0,4779

Figura 3.38 Composición de saturación de nitrógeno at% en la transición $\text{Ti}(\alpha) \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$.

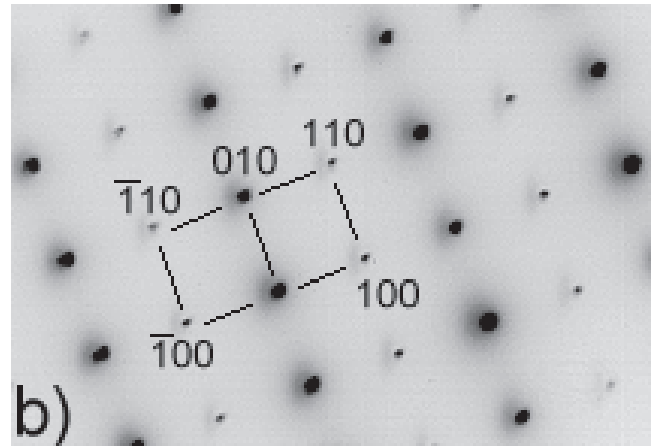
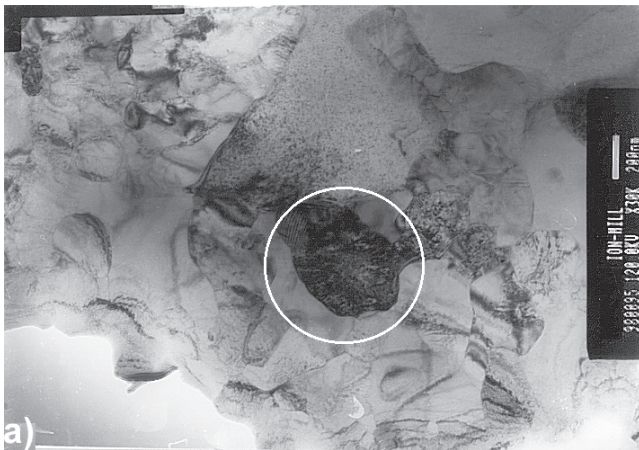


Figura 3.39 a) Nitruro ε de titanio inmerso en la matriz de fase α de titanio; b) diagrama de difracción del nitruro con eje de zona [001].

vado número de muestras hasta encontrar un nitruro presente en la matriz de fase α.

En la figura 3.39 se muestra la matriz de fase α de titanio presente en una muestra de Ti6Al4V tratado a 900° C durante 1 hora, a una distancia aproximada de la superficie de 4 μm. Dados los valores de la tabla 3.24, parecía posible la existencia de algún nitruro. Este extremo fue confirmado mediante difracción de electrones del grano en contraste situado en el centro de la micrografía mostrada en la figura. Se pudo comprobar que este suceso no era un hecho aislado, al encontrar más nitruros en muestras de Ti6Al4V tratado a 900° C durante 4 horas.

3.3.3 Cinética de nitruración

El tipo de cinética de difusión presente en el tratamiento termoquímico de nitruración estudiado es descrito por la ley de difusión de Fick. La expresión de dicha ley es, en el caso de interfaces móviles en un medio semiinfinito:

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \quad [3.32]$$

donde C_N es la concentración de nitrógeno por unidad de volumen del titanio, x la distancia desde el origen de coordenadas (la superficie) y D es el coeficiente de difusión del titanio (figura 3.40).

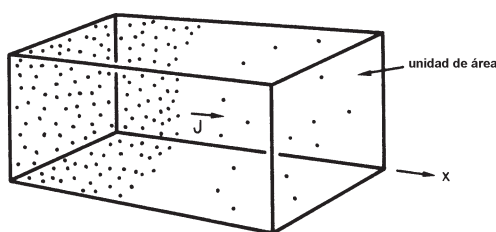


Figura 3.40 Gradiente de concentración en una difusión.

En el caso estudiado, una vez se ha formado la capa de nitruros superficiales, hay que proceder a cambiar la descripción matemática del fenómeno difusivo por otra, en la que se suceden dos procesos difusivos, uno en la capa de nitruros, con un espesor de difusión finito, y una segunda difusión en el material tratado, con recorrido infinito, tal y como se representa en la figura 3.41.

Dadas las dificultades inherentes a la operación con ecuaciones diferenciales, fue necesario hallar la solución analítica de la ley de Fick [Por92]:

$$C = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [3.33]$$

siendo C_s la concentración de nitrógeno para $x=0$, C_0 la concentración de nitrógeno en $x=\infty$, x la distancia al origen en metros, t el tiempo en segundos y D la constante de difusión en m^2s^{-1} . La función "erf" representa la función estadística de error definida por la ecuación [3.34].

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad [3.34]$$

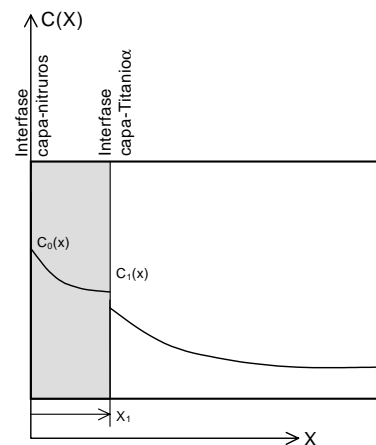


Figura 3.41 Esquema del proceso difusivo en presencia de una capa de nitruros.

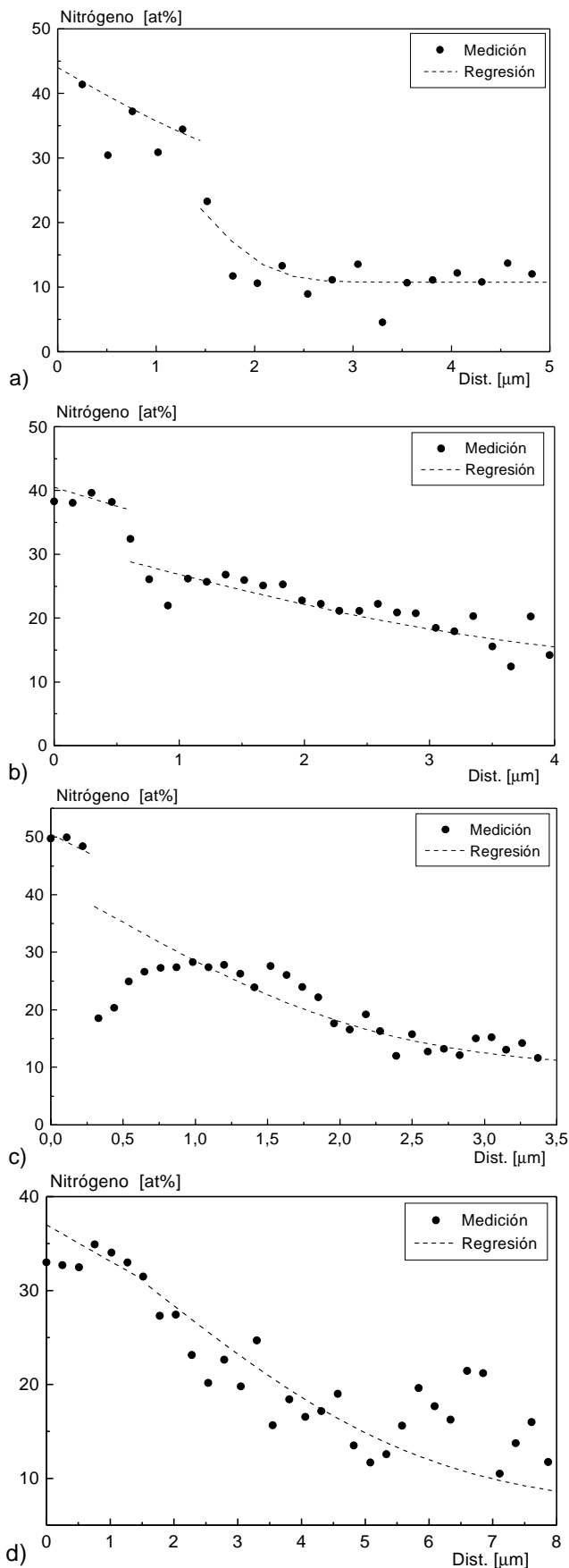


Figura 3.42 Evolución de la concentración de nitrógeno medida y calculada para las muestras: a) Ti_800_1; b) Ti_800_4; c) Ti_850_1; d) Ti_850_4.

La solución hallada es adecuada para describir la difusión del nitrógeno en el titanio durante la nitruración, en el caso en que se cumplan diversas hipótesis, como la existencia de equilibrio termodinámico en la interfaz y la no variabilidad del coeficiente de difusión en una fase con la concentración.

Existen diversos estudios que han tratado de establecer el valor de los coeficientes de difusión, pero la dispersión de resultados es muy elevada [Enf97]. Estas discrepancias pueden deberse a muchas causas, como variaciones en las muestras de material, en el mecanismo de nitruración y en las variaciones experimentales y de medición. Por ello, se decidió tomar los datos de concentración atómica del nitrógeno en las muestras tratadas de titanio, recogidos mediante espectroscopia Auger, para determinar a partir de ellos los coeficientes de difusión.

El conocimiento de los valores precisos de los coeficientes de difusión es importante, ya que según el comportamiento difusivo del nitrógeno en la capa de nitruros, la difusión de nitrógeno hacia el interior de la muestra puede verse bien favorecida o bien prácticamente impedida, pasando de estar en una situación de difusión fickiana a tener una difusión controlada por la interfaz. Esto dificultaría el crecimiento de la capa de nitruros, lo que provocaría la necesidad de prolongar el tratamiento para prolongar el crecimiento de la capa de nitruros, una vez ésta se haya formado.

Las fases consideradas para la aplicación de la ecuación [3.33] son el nitruro δ y el nitruro ϵ , los cuales se han tomado como un todo de cara al cálculo del coeficiente de difusión, y la fase α del titanio, con los límites determinados según el diagrama de fases del Ti-N (figura 1.16). Una vez determinados los límites de la capa en cada muestra siguiendo este esquema, se procedió a realizar una regresión no-lineal de los perfiles de concentración de nitrógeno obtenidos mediante espectroscopia Auger, a fin de ajustar la ecuación [3.33] a dichos perfiles. Los resultados de los ajustes se muestran en la figura 3.42.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.25. Se puede comprobar que los coeficientes de difusión para la capa de nitruros es superior al de la capa de fase α del titanio.

A partir de estos valores, se calculó la energía de activación de la nitruración de las diferentes capas, a partir de la conocida relación:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad [3.35]$$

donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura en K , D_0 el coeficiente de difusión teórico para la temperatura $1/T = \infty$ y Q la energía de activación. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.26.

Tabla 3.25 Coeficientes de difusión de nitrógeno para la capa de nitruros y la fase α del titanio.

Temperatura [K]	Tiempo [s]	D (TiN + Ti ₂ N) [m ² s ⁻¹]	D (α -Ti) [m ² s ⁻¹]
1073	3600	4,2·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁵
1073	14400	6,0·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
1123	3600	7,0·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴
1123	14400	1,5·10 ⁻³	4,3·10 ⁻⁴

3.4 DISCUSIÓN

3.4.1 Caracterización microestructural

Rugosidad superficial

Los datos de rugosidad obtenidos demuestran que se produce un incremento de rugosidad al aplicar el tratamiento termoquímico de nitruración a las muestras estudiadas. La modificación de la rugosidad de las muestras, vista la figura 3.12b, se debe probablemente al crecimiento estocástico de los granos de nitruros de titanio. La posibilidad de que fuera causada por variación del volumen de la celda básica de los nitruros de titanio comparados con el volumen de celda del titanio α quedó descartada con los cálculos indicados en el apartado 3.2.3.6.3, donde se muestra que la variación de la densidad es menor del 5%. Tampoco parece existir relación con el espesor de la capa de nitruros, ya que, por ejemplo, la rugosidad de las muestras de Ti6Al4V tratadas a 900° C era la más elevada de todas las muestras (figura 3.13), y sin embargo el espesor de su capa de nitruros se situaba en un valor intermedio (tabla 3.18).

Los valores medidos de rugosidad de las muestras tratadas no alcanzaban el valor $R_a = 0,08 \mu\text{m}$ en algunos tratamientos, y de hecho son mucho menores que los obtenidos con otros tratamientos de nitruración a excepción de la implantación iónica [Bor96]. Dado que la rugosidad máxima admitida en una prótesis es de $0,05 \mu\text{m}$ (ISO 7206-2), sería necesario hacer un ligero pulido del material, o bien encontrar un punto de tratamiento donde este incremento fuera más reducido. Por otro lado, el valor de rugosidad superficial obtenido es más que correcto para aplicaciones en que no se produzca fricción, como implantes dentales.

Espesor de la capa de nitruros

Los resultados obtenidos relativos al espesor de las capas de nitruros son similares para las tres técnicas empleadas, si bien han aparecido discrepancias en algunos valores obtenidos.

De los tres métodos aplicados al estudio del espesor de las capas de nitruros, el que se ha revelado menos preciso es la técnica Auger. Partiendo de la imposibilidad práctica del uso de esta técnica en el estudio de la aleación Ti6Al4V (apartado 3.3.2.1), los problemas se

Tabla 3.26 Parámetros de la difusión del nitrógeno en las muestras estudiadas.

Rango de temperatura [K]	fase TiN + Ti ₂ N		fase α -Ti	
	D ₀ [m ² s ⁻¹]	Q [KJ mol ⁻¹]	D ₀ [m ² s ⁻¹]	Q [KJ mol ⁻¹]
1073–1123	1,7·10 ⁻⁸	154	1,4·10 ⁻⁶	205

agravaron debido al grado de error de la detección de los elementos presentes en la muestra estudiada, a lo que hay que añadir el complejo sistema de cálculo necesario para deslindar la respuesta del titanio y del nitrógeno. Si a este hecho se suman las dificultades derivadas de definir exactamente cual es la concentración de nitrógeno a partir de la cual se tiene una capa de nitruros, el procedimiento pierde más sensibilidad. De hecho, el rango de espesor proporcionado por esta técnica indica que dicho espesor es similar para todas las muestras estudiadas, independientemente de la temperatura o del tiempo de tratamiento.

Para obtener una medida más exacta del espesor de la capa, es necesario tomar bien los resultados calculados a partir de la difracción de rayos X o bien los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica más análisis de imagen.

En los cálculos del espesor de la capa realizados a partir de los datos de rayos X, las diferencias de los valores obtenidos con las medidas obtenidas mediante microscopía electrónica se deben, básicamente, a que las hipótesis de trabajo no se cumplen totalmente. En concreto, la existencia de texturización en la capa superficial, mostrada por las diferencias en el espectro de rayos X obtenido respecto al estándar, y la presencia de una mezcla de granos de titanio fase α con nitruros en la zona subsuperficial de la capa dan lugar a espesores inferiores a los reales. En cualquier caso, las diferencias con los valores obtenidos mediante microscopía óptica son mínimos y básicamente debidos al error experimental, como se muestra en la figura 3.43.

Respecto a las medidas realizadas mediante microscopía electrónica y análisis de imagen, los datos obtenidos son los más fiables, si bien la definición de los límites de las capas presentes mediante este método es bastante difícil, como se puede comprobar en la figura 3.16. Aún así, es la medida obtenida más fiable del espesor, dando unos resultados comparables a los obtenidos en muestras tratadas mediante nitruración por plasma [Bel94]. Si bien no se produce un incremento lineal con la temperatura y tiempo de tratamiento, se observó un incremento del espesor de la capa.

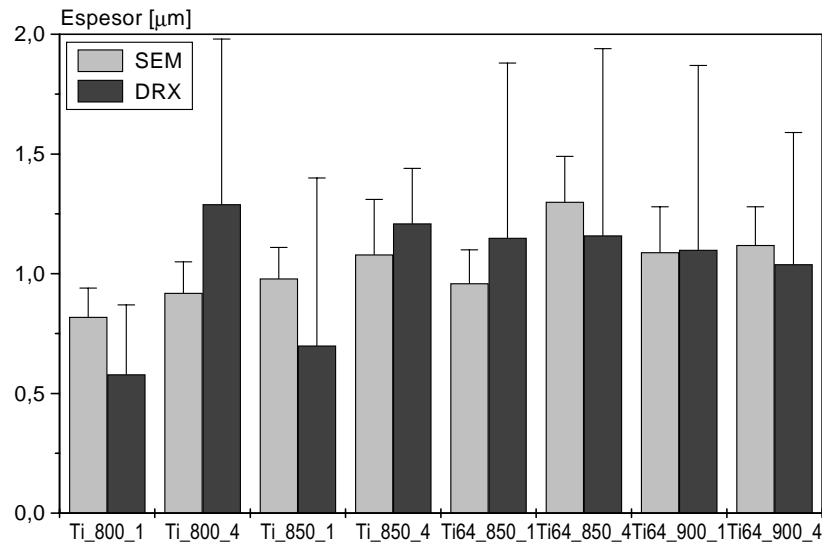


Figura 3.43 Comparación de las medidas de espesor obtenidas.

Morfología y tamaño de grano en la capa

La morfología observada en la capa presenta diferencias significativas respecto a los otros métodos de nitruración, ya que no se aprecian signos de crecimiento columnar de granos, como se ve en la figura 3.17. Esta diferencia se debe a que este método de nitruración se base en la difusión del nitrógeno en el titanio, y no en el crecimiento hacia el exterior de una capa de nitruros por proyección de material.

Otro punto interesante respecto a la morfología de la capa es el pequeño tamaño de los granos observados, lo que sugiere que la formación de los granos se debe a nucleación del nitruro en un punto, con un crecimiento posterior.

Tamaño de grano en el núcleo

En un tratamiento superficial, es importante mantener intactas las propiedades del interior del material. Los datos obtenidos sobre el crecimiento de grano muestran que, si bien se produce un incremento del tamaño de grano en conformidad con la ley de Beck, éste es reducido, con un coeficiente de crecimiento inferior al citado en las referencias [Gil95].

En todos los casos estudiados, la microestructura sigue cumpliendo la normativa existente respecto a morfología y tamaño de grano tras el tratamiento.

Capa modificada

Las variaciones microestructurales de la capa modificada, al ser éstas causadas por del enriquecimiento en nitrógeno y por su efecto alfégeno, son sólo observables en el Ti6Al4V y no en el titanio.

El nitrógeno estabiliza la fase α del titanio y desestabiliza la fase β , creando una zona de 5–50 μm de espesor en la que prácticamente ha desaparecido la fase β , como se puede observar en la figura 3.22, y como ya había sido constatado por diferentes autores [Bar88, Gui88]. Sólo se han encontrado pequeños restos inter-

granulares de fase β mediante TEM, con un diámetro de 1 μm . Otras observaciones mostraron la existencia de pequeños granos de estructura martensítica, formados a partir de granos de fase β que, al enfriarse rápidamente, transformaron a una fase martensítica.

3.4.2 Caracterización química

Composición elemental

La presencia de una capa de oxígeno puede deberse al oxígeno presente en la muestra antes de iniciarse el proceso de nitruración. Dado el reducido espesor de dicha capa (200 nm) y la ausencia de oxígeno en zonas más interiores de las muestras, su formación puede deberse a la expulsión del oxígeno por parte de la muestra, el cual formaría una capa de óxido muy ligera en la superficie.

Respecto a la composición en la capa nitrurada, los datos obtenidos muestran que la capa tiene una composición titanio–nitrógeno, con una concentración media de nitrógeno del 40%. Esta concentración, según el diagrama de fases Ti–N (figura 1.16), corresponde a una mezcla de TiN y Ti₂N, con preponderancia de éste último, si bien la determinación final de las fases químicas presentes se hizo mediante difracción de rayos X.

Fases químicas presentes

La determinación de las fases presentes confirmó la presencia de una capa de nitruros, mayoritariamente nitruro ϵ (Ti₂N), si bien aparecían nitruros δ (TiN) en la ratio mostrada en la tabla 3.5, tanto en las muestras de titanio como en las de Ti6Al4V.

Un aspecto importante es la no detección de óxidos u oxinitruros, lo que significa que no se produjo contaminación de las muestras con oxígeno durante el tratamiento, a diferencia de otros tratamientos estudiados [Gui88]. Esto tiene una gran importancia, dada la

capacidad del oxígeno de simular las propiedades de los nitruros, y la fragilidad producida por los óxidos de titanio.

Al comparar las fichas cristalográficas con los espectros de rayos X obtenidos, se pudo comprobar que los nitruros presentaban orientación preferencial en el plano [002]. Esto podría deberse a la presencia de un gradiente de nitrógeno en el material debido al proceso difusivo, lo que podría favorecer el crecimiento de los granos en la capa de nitruros en un plano determinado, dando lugar a la orientación preferencial observada.

Modificación de la composición química en la capa enriquecida

La baja resolución en la medición de la concentración del nitrógeno en capa superficial obtenida mediante espectroscopia Auger no se cumple para la capa de difusión que se halla justo por debajo de la capa superficial. La técnica Auger permite apreciar de forma clara que la concentración en dicha capa de difusión varía según las muestras, así como su espesor. En la tabla 3.27 se muestra el espesor necesario para medir una concentración de nitrógeno inferior al 10%.

El espesor de la capa de titanio enriquecida con nitrógeno está muy relacionado con la temperatura y tiempo de tratamiento, tal y como se comenta en el apartado 3.4.3. Dada la importancia de tener un soporte suficientemente endurecido bajo la capa de nitruros para evitar el efecto “capa de hielo” (figura 2.22), es importante conocer cómo se produce el enriquecimiento en nitrógeno de dicha capa subsuperficial, a fin de garantizar una base firme a la capa de nitruros.

Además de producirse un efecto de expulsión de la fase β, el análisis químico de esta zona mostró una segregación del aluminio y del vanadio. El aluminio se concentró en una zona inmediatamente inferior a la capa de nitruros, mientras que el vanadio fue expulsado hacia el interior del material o bien hacia los pocos granos restantes de fase β, con incrementos en la concentración de casi el 50%, en línea con otras observaciones existentes [Bar88]. Este fenómeno es debido al efecto alfégeno del nitrógeno, que produce la expulsión del vanadio de esta zona y la concentración del aluminio en una fina capa.

Tabla 3.27 Espesor con una presencia de nitrógeno superior al 10at%.

Muestra	Espesor [μm]
Ti_800_1	2,5
Ti_800_4	4,4
Ti_850_1	> 3,5
Ti_850_4	> 8

Precisión en los cálculos del límite de solubilidad del nitrógeno (variación de los parámetros de red)

Los valores del límite de solubilidad del nitrógeno para las dos temperaturas estudiadas están dentro de los valores supuestos, si bien son ligeramente superiores a los teóricamente esperados [Wri87]. Sin embargo, otro valor experimental existente en la literatura para una temperatura de 900° C también proporciona un valor superior al teóricamente calculado [Hol62].

Hay que tener presente, sin embargo, que la medida del límite de solubilidad por este método supone implícitamente que las muestras estudiadas, o bien han sido templadas para fijar la estructura presente a alta temperatura, o bien la estructura es metaestable para la velocidad de enfriamiento aplicada.

En el presente caso, la situación encontrada es la segunda, ya que la velocidad de enfriamiento es casi la de enfriamiento en aire, y es suficiente para fijar la estructura.

A partir de estos valores, se pueden revisar los datos obtenidos mediante espectroscopia Auger, a fin de determinar el espesor de material en el que se pueden encontrar nitruros. Los diferentes espesores se detallan en la tabla 3.28.

Estos resultados parecen sugerir que, además de la formación de nitruros en la capa superficial, también se forman nitruros en una franja más amplia de la muestra.

Existencia de nitruros en la zona enriquecida

Una observación de la que no se han encontrado referencias es la existencia de nitruros en esta zona en las proximidades de la capa nitrurada. Sin embargo, el hecho de que la concentración de nitrógeno en esta zona sea inferior al 30at% no implica que no existan nitruros, ya que pueden formarse nitruros con una relación subestequiométrica, tal y como sugiere el cálculo del espesor del material con una concentración de nitrógeno superior al punto de transus Ti(α) <-> Ti₂N (tabla 3.28).

En el presente caso, los parámetros de red calculados para los nitruros observados son similares a los encontrados en las referencias [Wri87], si bien la baja resolución de la difracción de electrones dificulta la obtención de una medida precisa, por lo que es imposible distinguir si se trata de nitruros ε o bien de algún tipo de subnitruro. En cualquier caso, los espectros de rayos X no presentan ninguna evidencia de existencia de subnitruros, si bien la profundidad a la que éstos se encontrarían dificultaría su detección.

Tabla 3.28 Espesores con concentraciones superiores al 13,5at% (800° C) y al 15,4at% (850° C) para las muestras tratadas de titanio.

Muestra	Espesor [μm]
Ti_800_1	2,4
Ti_800_4	4,3
Ti_850_1	> 3,5
Ti_850_4	> 8

Tabla 3.29 Comparación de los parámetros de difusión de nitrógeno publicados [Enf97].

Rango de temperatura [K]	fase TiN + Ti ₂ N		fase α-Ti	
	D ₀ [m ² s ⁻¹]	Q [KJ mol ⁻¹]	D ₀ [m ² s ⁻¹]	Q [KJ mol ⁻¹]
1623–1973	0,2·10 ⁻⁴	238	2,0·10 ⁻³	376
1173–1843	1,2·10 ⁻⁶	189		
1273–1773			5,4·10 ⁻⁷	217
1573–1943	1,5·10 ⁻⁶	184	2,3·10 ⁻⁷	210
1523–1773	6,5·10 ⁻⁶	217		
1353–1843	6,5·10 ⁻⁶	217	2,7·10 ⁻⁷	180
1073–1123				
(presente trabajo)	1,7·10⁻⁸	154	1,4·10⁻⁶	205

3.4.3 Cinética de nitruración

La comparación de los parámetros de cinética de nitruración obtenidos con los existentes en la bibliografía (tabla 3.29) muestra una buena correlación de las energías de activación de difusión de la fase α del titanio. Por el contrario, se han obtenido diferencias de un factor cinco en el cálculo del coeficiente de difusión del nitrógeno en la fase α del titanio y de más de un orden de magnitud en los cálculos de difusión en la capa de nitruros. La diferencia de resultados en el caso del coeficiente de difusión se debe probablemente a la dificultad de obtener una buena regresión a partir de las pocas medidas tomadas en la zona de las capas, así como a la variabilidad observada en la zona más superficial de las muestras. Esto se debe probablemente a problemas en la preparación y pulido de las muestras, que pudieron modificar o eliminar inadvertidamente esa zona.

Dado que la difusión del nitrógeno en el titanio es de un orden de magnitud menor que la del oxígeno ($D_0=3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) [Sai90] es muy importante realizar el proceso de nitruración en un entorno lo más purgado posible de trazas de oxígeno o vapor de agua [Cha86, Mak91].

Otra discrepancia observada es la presencia en los datos de concentración del nitrógeno en las muestras nitruradas de mesetas para composiciones del 10–15% (figura 3.32d), e incluso de pequeñas zonas puntuales, cerca de la interfaz de la fase α del titanio con la capa de nitruros, donde la composición desciende bruscamente (figuras 3.32b y 3.32c). Estos fenómenos podrían deberse sencillamente al error experimental, dado el elevado número de manipulaciones matemáticas que ha requerido su obtención. Si estos efectos son reales, podrían ser debidos a un incremento en el flujo de nitrógeno en la muestra o bien a un efecto barrera en la interfaz, el cual podría reducir o impedir una difusión más profunda del nitrógeno en el sustrato. En el último caso, este fenómeno dificultaría el incremento del espesor de la capa de nitruros con el incremento del tiempo de tratamiento, efecto que no se ha detectado en las mediciones del espesor de la capa de nitruros expuestas en el apartado 3.3.1.2.

REFERENCIAS

- [Bar77] Bars J.P., Etchessahar E., Debuigne J., Kinetic diffusional and morphological study of the nitriding of titanium by nitrogen at high temperature, *Journal of Less-Common Metals*, **52**, pp. 51-76 (1977).
- [Bar88] Bars J.P., Guillou A., Debuigne J., Nituration du TA6V4 à haute température dans l'azote pur, *Proceedings of the 6th World Conference On Titanium*, Cannes, France, pp. 1981-1986 (1988).
- [Bel94] Bell T., Morton P.H., Bloyce A., Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components, *Materials Science and Engineering*, **A184**, pp. 73-86 (1994).
- [Cha86] Chaze A.M., Coddet C., The role of nitrogen in the oxidation behaviour of titanium and some binary alloys, *Journal of Less-Common Metals*, **124**, pp. 73-84 (1986).
- [Cul78] Cullity B.D., *Elements of X-ray diffraction* (2nd edition), ISBN 0-201-01174-3, Addison-Wesley Publishing, Reading, USA, pp. 417-419 (1978).
- [Daw83] Dawson P.T., Burke N.A., Auger-spectrum simulation techniques for surface analysis of alloys with overlapping peaks: sputtered and annealed W-Mo alloys, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **31**, pp. 355-368 (1983).
- [Daw85] Dawson P. T., Tzatzov K.K., Quantitative Auger electron analysis of titanium nitrides, *Surface Science*, pp. 106-118 (1985).
- [Enf97] L'Enfant H., Laurens P., Sainte Catherine M.C., Dubois T., Amouroux J., *Kinetics of titanium nitriding under CW CO₂ laser radiation*, *Surface and coatings technology*, **96**, 169-175 (1997).
- [Gil95] Gil F.X., Rodríguez D., Planell J.A., Grain growth kinetics of pure titanium, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33** (8), pp. 1361-1366 (1995).
- [Gui88] Guillou A., Debuigne J., Oxynitriding of titanium and TA64V at high temperature in dry air at low pressure, *Proceedings of the 6th World Conference On Titanium*, Cannes, France, pp. 1829-1834 (1988).
- [Hol62] Holmberg B., Structural studies on the titanium-nitrogen system, *Acta Chemica Scandinavia*, **16** (5), pp. 1255-1261 (1962).
- [Mak91] Maksimovich G.G., Fedirko V.N., Pogrelyuk I.N., Mechanism of surface hardened layer formation on titanium alloys in a rarefied nitrogen atmosphere, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, **27**, pp. 38-42 (1991).
- [Pal54] Palty A.E., Margolin H., Nielsen J.P., Titanium-nitrogen and titanium-boron systems, *Transactions of the ASM*, **46**, pp. 312-328 (1954).
- [Por92] Porter D.A., Easterling K.E., *Phase transformations in metals and alloys*, ISBN 0-412-45030-5, Chapman & Hall eds., Londres, UK, pp. 73-74 (1992).
- [Rod95] Rode H., Hlavacek V., Detailed kinetics of titanium nitride synthesis, *AIChE Journal*, **41** (2), pp. 377-388 (1995).
- [Sai90] Saillard P., Gicquel A., Amouroux J., Moncoffre N., Tousse J., Role of oxygen contamination on titanium nitriding, *Surface and interface analysis*, **16**, pp. 530-534 (1990).
- [Sai93] Sailer R., McCarthy G., *JCPDS 44-1294 (α-titanium)*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1993).
- [She82] Shepard S.R., Suh N.P., The effects of ion implantation on friction and wear of metals, *Journal of Lubrication Technology*, **104**, pp. 29-38 (1982).
- [Sio90] Sioshansi P., Improving the properties of titanium alloys by ion implantation, *Journal of Metals*, **3**, pp. 30-31 (1990).
- [Wri87] Wriedt H.A., Murray J.L., The N-Ti system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **8** (4), pp. 378-388, (1987).
- [Yil95] Yilbas B.S., Sahin A.Z., Ahmad Z., Abdul Aleem B.J., A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrated Ti6Al4V, *Corrosion Science*, **37**, pp. 1627-1636 (1995).
- [Zha95] Zhang Q.Y., Quantitative-determination of titanium nitride films by high-energy resolution Auger-electron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, **13** (5), pp. 2384-2389 (1995).