

# TiB<sub>2</sub>-n oinarritutako bi zerneten oxidazioa

M. G. Barandika, J. J. Echeberria eta F. Castro

CEIT eta Donostiako Industri Injineruen Goi Mailako Eskola  
Manuel Lardizabal pasealekua, 15. PK 1555. 20009-Donostia

## Abstract

Two TiB<sub>2</sub>-based cermets were oxidized between 700 and 1000 °C by cyclic thermal treatments. These cermets were constituted by a (Fe, Ni, Ti Al)-ferritic phase (20% and 30% volume fraction, respectively). From the kinetic point of view, two oxidation-rates were found: between 700 and 750 °C a parabolic kinetics with an activation energy of  $Q = 170-185 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and between 775 and 1000 °C a lineal kinetics with an activation energy of  $Q = 109-123 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Besides, the oxide-layer characterization showed that the reaction between the oxidation products of both TiB<sub>2</sub> and the ferritic phase controls the appearance of the lineal rate.

## Laburpena

TiB<sub>2</sub>-n oinarritutako bi zerneti, 700-1000 °C bitarteko oxidazio-tratamendu ziklikoak aplikatu zitzaizkien. Bi zernetek, Fe, Ni, Al eta Ti elementuz osatutako fase ferritiko bat zuten; lehenengo zernetaren bolumenaren % 20 eta bigarrenaren bolumenaren % 30 betetzen duen fasea, hain zuzen. Oxidazio-zinetikaren ikuspuntutik, bi temperatura-tarte aurkitu dira: 700-750 °C delakoan, zinetika parabolikoa da (aktibazio-energia,  $Q = 170-185 \text{ kJ.mol}^{-1}$  delarik) eta 775-1000 °C delakoan, zinetika lineala da (aktibazio-energia,  $Q = 109-123 \text{ kJ.mol}^{-1}$  delarik). Bestalde, oxidazio-geruzaren karakterizazioari dagokionez, TiB<sub>2</sub> eta fase ferritiko direlakoan oxidazioaren produktuen elkarren arteko erreakzioak, zinetika linealaren sorrera kontrolatzen duela ondorioztatu da.

## 1. SARRERA

Azken urteotan, TiB<sub>2</sub> konposatuan oinarritutako zeramiken arloan, ikerketa nabaria egin da [1-6]. Material hauen zenbait propietate, hausturarekiko erresistentzia, gogortasuna eta zurruntasuna, hain zuzen, oso interesgarriak dira mozteko eta meatzerako aplikazioen ikuspuntutik. Hala ere, zeramika guzkiekin gertatzen den bezala, TiB<sub>2</sub>-n oinarritutako

zailtasun kaskarrak, nabarmen murrizten ditu aplikazio-arloak. Hori dela eta, material hauetako azken lanen helburua, propietate hau hobetzea izan da. Ahalgaitzak diren ondorioz [7-12], **zernet** motako konposatuak garatu dira.

Zernetek, fase gogorra (zeramikoa) inguratzen duen fase estekatzaile metaliko bat dute, WC-Co materialak adibiderik ezagunena delarik. Garatu berriak diren TiB<sub>2</sub>-an oinarritu-

tako zernetik arraskastatsuenek, Fe-Ni aleazioak dituzte fase estekatzaila gisa [7,11-12]. Zailtasunaren ikuspuntutik, TiB<sub>2</sub>-(Fe-Ni) zernetekin lortutako hobekuntza, nabarmena da; hain zuzen, TiB<sub>2</sub>-aren zeramiken K<sub>IC</sub> = 2-6 MPa  $\sqrt{m}$ -etatik [1,5], zernet hauen K<sub>IC</sub> = 9-15 MPa  $\sqrt{m}$ -etarainokoa [12]. Hobekuntza hau dela kausa, material hauetaz egindako ebaketa-erremintak dagoeneko produzitzen ari dira industrialki.

Material hauen aplikazio-arlo berezia tenperatura altuetakoa dela eta, beren ahalmena finkatzeko, propietate mekanikoak ezezik, oxidazioarekiko erresistentzia ere ezagutu behar da. Horretarako, artikulu honetan, garatu berriak diren bi TiB<sub>2</sub>-tan oinarritutako zerneten oxidazioarekiko portaera aztertu da. Erabilitako material batean, FN20 delakoan, bolumenaren % 20, fase estekatzaila osaturik dago. Bestean, FN30 materialean, aldiz, fase estekatzailak, bolumenaren % 30 betetzen du. Bi materialetako fase estekatzaila, ferritikoak da, Fe, Ni, Al eta Ti elementuak dituelarik (56Fe: 24Ni: 14Al: 6Ti proportzio atomikoan). Material hauen hausturarekiko erresistentzia ( $\sigma_F$ ), tentsioen intentsitate-faktorea (K<sub>IC</sub>), Young-en modulua (E) eta Vickers gogortasuna (H<sub>V</sub>), ondokoak dira [12]:

- FN20 materialari dagozkionak,

$$\sigma_F = 1189 \pm 50 \text{ MPa}, K_{IC} = 9,7 \pm 0,7 \text{ MPa } \sqrt{m}, \\ E = 383 \pm 26 \text{ GPa eta } H_V = 1710 \pm 52 \text{ kg.mm}^{-2}$$

- FN30 materialari dagozkionak,

$$\sigma_F = 1221 \pm 93 \text{ MPa}, K_{IC} = 14,4 \pm 0,8 \text{ MPa } \sqrt{m}, \\ E = 396 \pm 27 \text{ GPa eta } H_V = 1607 \pm 12 \text{ kg.mm}^{-2}.$$

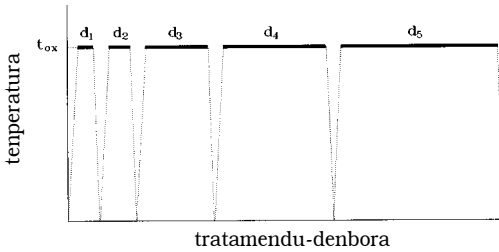
## 2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

Oxidazio-laginen prestaketa, ondoko prozedurari jarraitu zitzaion. Lehenbizi, 1. taulan adierazita dauden konposizioak prestatu ziren, hauts komertzialak erabiliz. Horren ondoren, hautsak nahastu eta txikitu egin ziren TURBULA motako errota batean. Hautsen ezpurutasunei dagokienez, elementu poluitzaileena, oxigenoa da, nagusiki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modura dagoelarik. Nahasduraren oxigeno-edukina baxua izatea oso inportantea dela eta [3-4], nahasketa isopropanolezko inguru likidoan burutu zen. Hots, alkohol honek eta diboro trioxidoak, elkarrekin erreakzionatzen dute, B(O-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ester hegazkorra eratzen dutelarik. Honela lortutako hauts-nahasteak erabilia, zilindro trinkoak prestatu ziren. Horretarako, 100 MPa-eko presio uniaxiala aplikatu zitzairen laginei. Trinkotzearen bidez, dentsitate teorikoaren % 65eko zilindroak lortu ziren. Lagin hauek, sinter-HIP teknikaren bidez sinterizatu ziren (1500 °C-tan eta 100 MPa-etan). Sinterizazioaren ondorioz, ≈13 mm-ko diametroa eta ≈3 mm-ko altuera zituzten zilindro erabat dentsoak lortu ziren. Laginak oxidatu baino lehen, diamantez leundu ziren, erabilitako diamante-partikularik txikiena 1 μm-koa zelarik. Jarraian, laginen masa eta gainazalaren azalera neurtu ziren.

Laginak, presio atmosferikoan zegoen haize estatikoan oxidatu ziren 700-1000 °C bitarteko tenperaturetan. Oxidazio-tratamenduak, ziklikoak izan ziren, 1. irudian adierazita dagoelarik. Lagin bakoitza, 5 bider sartu zen oxidazio-labera, tenperatura finko batean. Al-di bakoitzari, denbora-tarte ezberdin bat (d<sub>i</sub>) zegokion, guztira 70 orduko oxidazio-tratamendua osatu arte.

	TiB <sub>2</sub>	Fe	Fe, 50Al	Fe, 50Ti	Ni, 41Al
<b>FN20</b>	71,60	10,54	1,60	5,92	10,34
<b>FN30</b>	64,3	13,35	1,90	7,40	13,05

**1. taula. Oxidatutako laginen sinterizazioan erabili diren hauts-nahasteen konposizioak (pisuzko proportzioan).**



- $d_1 = 3$  ordu;
- $d_1 + d_2 = 7$  ordu;
- $d_1 + d_2 + d_3 = 20$  ordu;
- $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 = 40$  ordueta
- $d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 = 70$  ordu

**1. irudia. Oxidazio ziklikoaren eskema.**

“ $d_i$ ” denboran zehar oxidatutako lagin bakoitzak jasan zuen azalera-unitateko masa-aldaketa neurtu zen. Bestalde, oxidazio-geruza, X izpien difraktometria eta mikroskopia elektronikoko direlakoen bidez aztertu zen. Azkeneko teknikarekin batera, energiaren banaketan oinarritutako analisiak ere burutu ziren; EDS analisiak, alegia.

X izpien difraktogramak,  $d_i$  tratamenduen ondoren egin ziren. Difraktograma hauen bidez, oxidoen kontzentrazio erlatiboak,  $K_i^*$ , kalkulatu ziren, 1. adierazpena erabiliz. Neurtutako kontzentrazio erlatiboak, hurrengo oxidoei dagozkie:  $TiO_2$ ,  $M_4O_7$  eta  $M_6O_{10}$ . Beraz, oxidazio-geruza eratuz zihoala, fase kristalinoei buruzko informazioa eskuratu zen. Arakatzeko mikroskopia elektronikoa erabiliz, geruzen kanpo-gainazalaren mikroegitura ikertu zen. Oxidazio-geruza elektroi-eroalea ez zela eta, teknika hau erabili ahal izateko gainazalean urrea ezartzea beharrezkoa zen.

$$K_i^* = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \quad (1)$$

non

$A_i$ ,  $i$  oxidoan aukeraturako difrakzio-gailur bati dagokion azalera den

(aukeratutako gailurrak ondokoak ziren,  $\{101\}$ - $TiO_2$ ,  $\{112\}$ - $M_4O_7$  eta  $\{230\}$ - $M_6O_{10}$ ) eta

$\sum_j A_j$ , neurtutako oxido guztien difrakzio-gailurrei dagozkien azaleren batuketaren

**3. EMAITZAK**

**3.1. Oxidazio-zinetika**

Laginek jasan zituzten azalera-unitateko masa-aldaketaaren oxidazio-denborarekiko menpekotasuna, 2. eta 3. irudietan adierazi da; hau da,

$$\frac{\Delta m}{s} \text{ vs } d_{ox}$$

Ikus daitekeenez, bi temperatura-tarte bereiz daitezke. Lehenengoan, 700-750 °C delakoan, oxidazio-zinetika parabolikoa da (2. adierazpena) eta bigarreanean, 775-1000 °C delakoan, lineala (3. adierazpena).

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = A_p + K_p d_{ox} \quad (2)$$

non

$K_p$ , temperatura bakoitzari dagokion konstante parabolikoa den eta

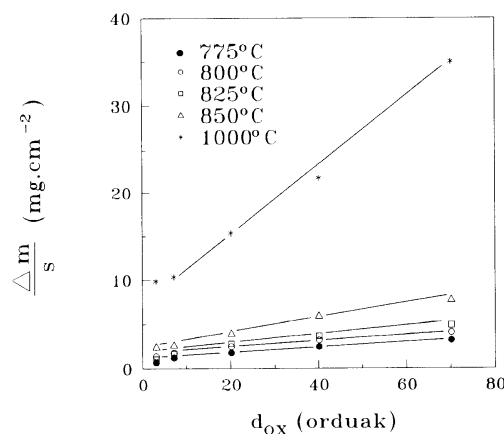
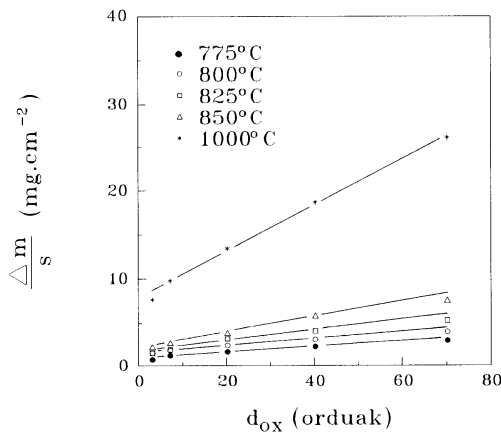
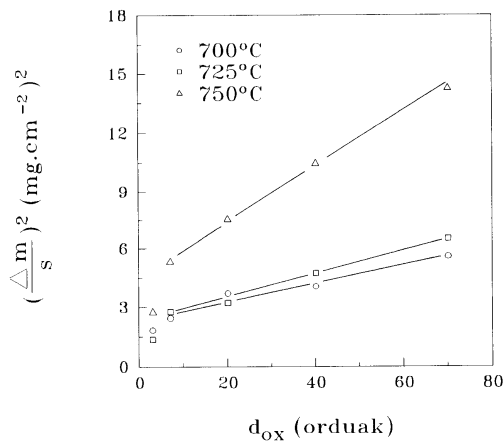
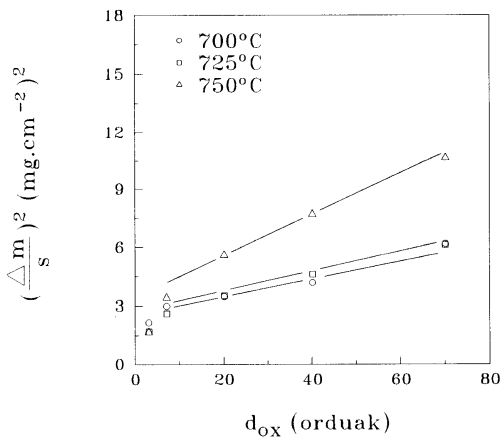
$A_p$ , beroketan zehar gertatzen den masa-aldaketaarekin erlazionatuta dagoen.

$$\frac{\Delta m}{s} = A_l + K_l d_{ox} \quad (3)$$

non

$K_l$ , temperatura bakoitzari dagokion konstante lineala den eta

$A_l$ , beroketan zehar gertatzen den masa-aldaketaarekin erlazionatuta dagoen.



## 2. irudia. FN20 materialak jasan dituen masa-aldaketak vs oxidazio-denbora.

2. eta 3. irudietan adierazi diren zuzenei dagozkien minimo karratuen bidez egindako doiketaren balioak, 2. taulan ikus daitezke.  $K_p$  eta  $K_i$  direlako tenperaturarekiko menpekotasuna, Arrhenius-en ekuazio orokorren bidez (4. adierazpena) aztertu da (4. irudia). Ekuazio honen bidez,  $Q$ , aktibazio-energiak, kalkulatu ziren, hain zuzen (3. taulan).

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

non

## 3. irudia. FN30 materialak jasan dituen masa-aldaketak vs oxidazio-denbora.

$K_0$ , tenperaturarekiko termino independentea den,  
 $R$ , gas perfektuen konstantea den eta  
 $T$ , tenperatura absolutua den.

### 3.2. X izpien difrakzioa

X izpien difraktogrametan, ondoko lau oxidak identifikatu ziren:  $TiO_2$ ,  $M_4O_7$ ,  $M_6O_{10}$  eta  $M_2O_3$ . Azken hau, 1000 °C-tan oxidatutako laginetan bakarrik aurkitu zen. Oxido hauen ezaugarriak, 4. taulan adierazi dira. Oxidazio-

	700 °C	725 °C	750 °C	MATER.	775 °C	800 °C	825 °C	850 °C	1000 °C	
$K_p \times 10^3$	1,012	1,512	2,808	FN20	0,862	1,001	1,557	2,252	7,506	$K_1 \times 10^4$
$A_p$	271	231	358		7,8	14,4	15,4	19,8	75,2	$A_1$
$r_2$	0,999	0,99	0,999		0,96	0,98	0,96	0,98	0,99	$r_2$
$K_p \times 10^3$	1,276	1,710	3,892	FN30	0,945	1,084	1,501	2,280	10,5654	$K_1 \times 10^4$
$A_p$	236	219	455		9,2	15,1	13,3	22,1	79,7	$A_1$
$r_2$	0,95	0,99	0,99		0,95	0,97	0,96	0,99	0,99	$r_2$

2. taula. FN20 eta FN30 materialen oxidazio-konstante zinetikoak,  $A_p$  ( $\text{kg}^2 \text{m}^{-4}$ ),  $A_1$  ( $\text{kg m}^{-2}$ ),  $K_p$  ( $\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) eta  $K_1$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )

Tarte parabolikoa			MATERIALA	Tarte lineala		
$K_o$ ( $\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$ )	$g$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$r^2$		$K_o$ ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$g$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$r^2$
$12,47 \times 10^5$	170	0,98	FN20	23,69	109	0,98
$97,03 \times 10^5$	185	0,92	FN30	121,27	123	0,99

3. taula. Arrhenius-en ekuazioaren bidez ateratako doiketaren balioak.

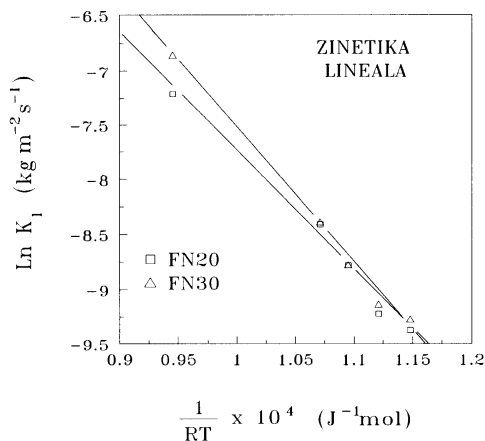
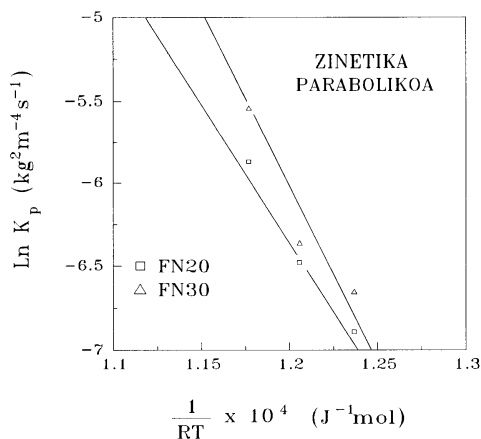
Oxidoa	Egitura-mota	Sistema kristalinoa	Talde espaziala
$\text{MO}_2$	Errutiloa- $\text{TiO}_2$	Tetragonala	$\text{P4}_2/\text{mmm}$
$\text{M}_4\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Monoklinikoa	$\text{P2}_1$
$\text{M}_6\text{O}_{10}$	Kennedyita- $\text{Fe}_2\text{MgTi}_3\text{O}_{10}$	Ortorronbikoa	Bbmm
$\text{M}_2\text{O}_3$	Korindoia- $\text{Al}_2\text{O}_3$	Trigonala	$\text{R}\bar{3}\text{c}$

4. taula. Oxidazio-geruzetan aurkitutako oxidoen egitura-ezaugarriak.

-tratamenduaren arabera, lau oxido hauen kontzentrazio erlatibo ezberdinak aurkitu ziren. 5. irudian tratamendu ezberdinei dagozkien hiru difraktograma ikus daitezke adibide modura.

$\text{M}_2\text{O}_3$  oxidoaren kontzentrazioa izan ezik, aurkitutako beste hiru oxidoen kontzentrazio-aldaketa aztertu da. Oxidatutako material bietarako, ondokoa nabarmendu behar da: zenbat eta oxidazio-denbora handiagoa izan,  $\text{TiO}_2$ -aren kontzentrazioa hainbat eta baxua-

goa da.  $\text{M}_6\text{O}_{10}$ -ri dagokionez, kontrako portaera aurkitu da; hau da, denbora luzatu ahala, oxido honen kontzentrazioa handiagotuz doa. Bestalde,  $\text{M}_4\text{O}_7$  delakoaren kontzentrazio-aldaketak, hurrengo bi joerei jarraitzen zaizkie. Zinetika parabolikoari dagokion tenperatura-tartean, kontzentrazioaren denbora-erikiko menpekotasuna gorakorra da. Zinetika linealari dagokionez, ordea, menpekotasun beherakorra aurkitu da. Esandako hau guztia, 6. irudian ikus daiteke, FN30 materiala-

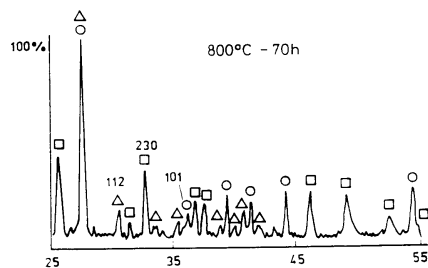
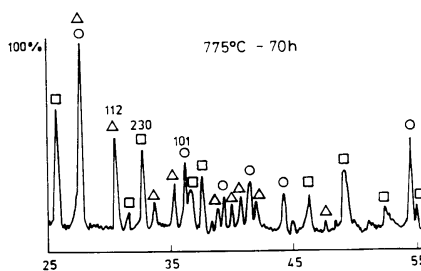
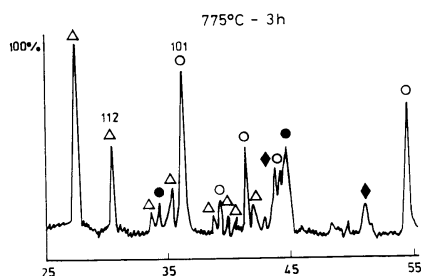


#### 4. irudia. Arrhenius-en adierazpena.

ren oxidazioari dagozkien zenbait tenperatura-ratako datuak adierazi direlarik.

### 3.3. Arakatzeko mikroskopia elektronikoa

Bi zinetiken existentzia kontutan harturik, materialaren oxidazio-geruzen mikroegitura aztertzearren, bi oxidazio-tenperatura ezberdinei dagozkien laginak aukeratu ziren: 725 eta 850 °C-ri dagozkienak, hain zuzen. Bestalde, arakatzeko mikroskopia elektronikoa- ren bidez aztertutako material guztiak, 70



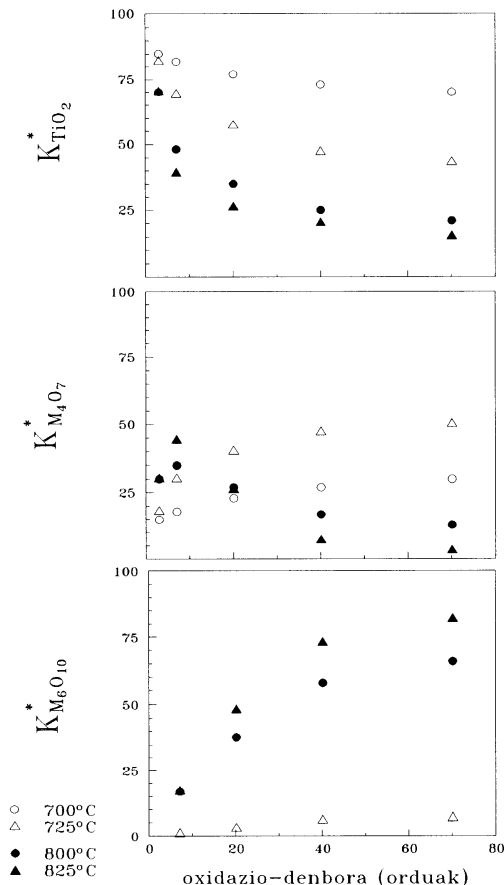
- TiO<sub>2</sub>
- △ M<sub>4</sub>O<sub>7</sub>
- M<sub>6</sub>O<sub>10</sub>
- TiB<sub>2</sub>
- ◆ fcc

### 5. irudia. FN20 materialaren oxidazio-geruzaren gainazalari dagozkien difraktogramak.

orduko oxidazio-tratamendua jasan zutela gogoraraztea komeni da.

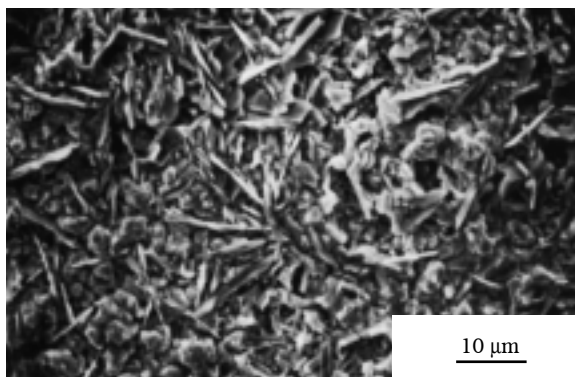
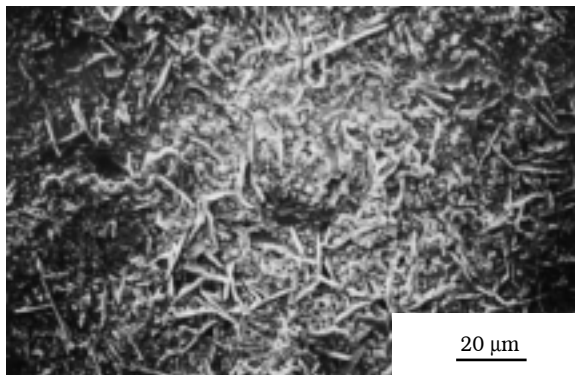
725 eta 850 °C-tan oxidatutako laginen oxidazio-geruzen gainazalen mikroegiturek, ondokoa dute amankomunean. Hots, bietan, oxidoz osatutako matrize jarrai baten gainean, zenbait oxido-ale bereiz daiteke. Hala ere, mikroegituren ezaugarriak, aleen tamaina, natura eta morfologia direlakoetan dautza, 7. eta 8. irudietan ikus daitekeenez.

Temperatura baxuenean oxidatutako laginen gainazalaren matrizeak, Ti, Fe eta Al elementu metalikoak ditu, Ti-aren proportzio atomi-



**6. irudia. FN30 materialaren oxidazio-geruzaren gainazalean aurkitutako  $TiO_2$ ,  $Mn_4O_7$  eta  $Mn_6O_{10}$  direlako oxidoen kontzentrazio erlatiboak ( $K_i^*$ ) vs oxidazio-denbora.**

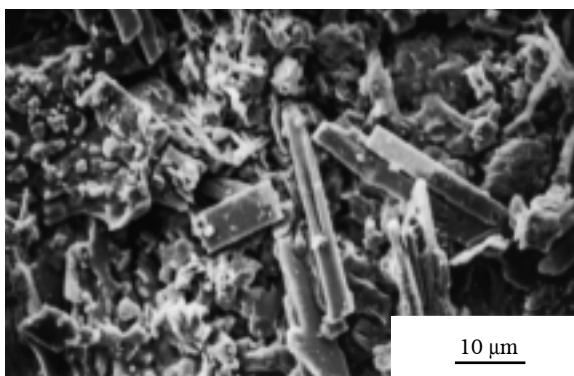
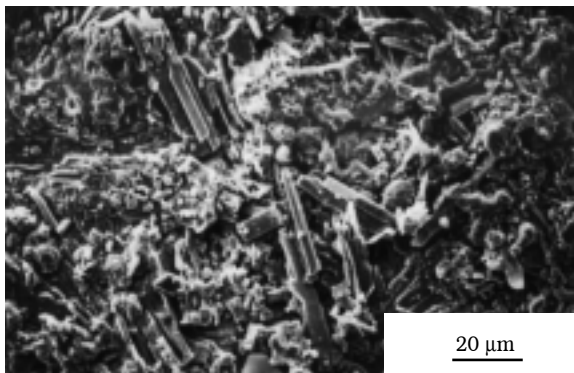
koa, % 90 baino handiagoa delarik. Matricearen gainean banaturik dauden oxidoetan, aipatutako hiru elementuak ere aurkitu dira, beren arteko proportzio erlatiboak ondokoak direlarik: 50-70 Fe: 25-50 Ti: 2-10 Al. 7. irudian dauden mikrografietan ikus daitekeenez, azken oxido hauen morfologiak, bi motakoak dira. Orratz-itxurakoek,  $\approx 12 \mu\text{m}$ -ko luzeera eta  $\approx 3 \mu\text{m}$ -ko lodiera dituzte. Bestalde, ale ekiaxikoak, orratz-itxurakoak baino txikiago-



**7. irudia. 725 °C-tan oxidatutako FN30 materialaren oxidazio-geruzaren gainazalaren mikrografiak.**

ak dira,  $0,5 \mu\text{m}$ -ko batezbesteko tamaina dutelarik. Gainazal osoaren analisietan, ondoko proportzio atomikoak adierazi ziren: 63 Ti: 27 Fe: 10 Al (FN20 laginetan) eta 57 Ti: 31 Fe: 12 Al (FN30 laginetan).

Tarte linealari dagokion  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ -ko tenperaturaren oxidatutako laginen gainazalen analisi orokorrean, Fe eta Ti elementuen arteko 1:1 proportzio atomikoa adierazi zuten aztertutako bi materialetan. Fe nagusiki, matricearen kontzentratu dago, ondoko proportzio atomikoetan: 35 Ti: 53 Fe: 7 Al: 5 Ni. Beraz, Ti, matricearen gaineko aleetan dago nabarmen. 9. irudian dauden mikrografietan ikus daitekeenez, ale hauek, bi morfologiatan banaturik daude:  $\approx 35 \mu\text{m}$ -ko luzera eta  $\approx 8 \mu\text{m}$ -ko lodiera dituzten plaka eta  $2 \mu\text{m}$ -ko batezbesteko

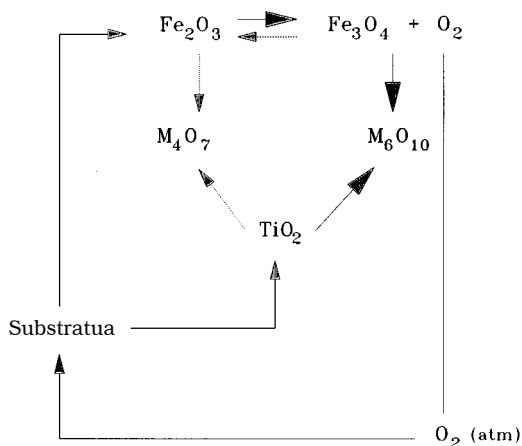


**8. irudia.** 850 °C-tan oxidatutako FN30 materialaren oxidazio-geruzaren gainazalaren mikrografiak.

tamaina duten ale ekiaxiko direlakoetan, hain zuzen. Bi motako aleetan neurtutako kontzentrazio atomikoak, ondokoak dira: 49 Ti: 23 Fe: 22 Al: 6 Ni (plaketan) eta 81 Ti: 10 Fe: 6 Al: 3 Ni (ale ekiaxikoetan).

#### 4. EZTABAIDA

FN20 eta FN30 materialen arteko ezberdintasun bakarra, fase estekatzaile eta gogor direlakoen bolumen-frakzioan datza, bestelako mikroegitura-ezaugarriak berberak direlarik. Hau dela eta, bi materialen oxidazioarekiko portaerak hain parekoak izatea ez da harritzekoa. Ez zinetikaren ikuspuntutik eta ez oxidazio-geruzarenetik, bi materialen emai-



#### 9. irudia. Zinetika linealari dagozkion temperaturetan gertatzen den prozesu ziklikoa.

tzek ez dute aditzera eman portaerarik onena zein den. Bestalde, FN30 materialaren oxidazioari dagozkion aktibazio-energiak FN20-aren oxidazioari dagozkionak baino altuagoak badira ere, bien arteko ezberdintasunak ez dira batere determinagarriak.

Beraz,  $TiB_2$ -n oinarritutako bi zernet hauen oxidazioarekiko erresistentzia aztertzearen,  $TiB_2$ -n oinarritutako zeramiken portaera, erreferentzia modura jaso da. Ihardundako temperatura-tartean, 700-1000 °C delakoan,  $TiB_2$ -n oinarritutako zeramiken oxidazioak lege parabolikoari jarraitzen zaizkio [13-18]. Hala ere, 900-950 °C bitarteko temperaturan, zinetika kubikoa aurkitu da, ez-jarraitasun honek oxidazio-geruzaren iragarkortasunarekin zerikusia duelarik.

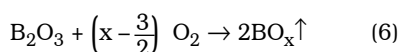
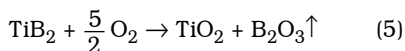
Bibliografian aurkitutako aktibazio-energien balioak, ezberdinak dira ikertzailearen arabera [13-18]. Hots, 900 °C baino temperatura baxuagoetako oxidaziorako, 163-188 kJ.mol<sup>-1</sup> tarteko balioak proposatu dira eta 950 °C baino temperatura altuagotarako, 92-129 kJ.mol<sup>-1</sup> tartekoak. Beraz, aktibazio-energien arabarera,  $TiB_2$ -n oinarritutako zeramikek, zernetek baino erresistentzia hobea dute. Tarte parabolikoan zerneten aktibazio-energiak zeramikoenak bezalakoak badira ere,



zemeten tarte honetako goiko muga, oso tenperatura baxua da: 750 °C delakoa, hain zuzen. Hau dela eta, aipatutakoa baino tenperatura altuagoetan, zemeten oxidazio-zinetika lineala zeramiken zinetika parabolikoarekin konparatu behar da. Zer esanik ez, material estrukturalak ez dira baliagarriak beren oxidazio-zinetika linealari dagozkion tenperaturetan; erabat desagertuko bailirateke.

Zemeten oxidazioarekiko portaera ulertzeko, zinetika lineala agertzeko zergatia aurkitu behar da. Horretarako, kontutan hartu behar den lehenengo puntua, oxidazio-geruzan gertatutako konposizio-aldaketa da. Aldaketa honen garrantzia, ondoko bi ikuspuntuetan datza. Alde batetik, zinetika-aldaketarekin, konposizioaren joera ere aldatzen da. Hain zuzen ere, tarte parabolikoan nahasitako oxidorik ugariena,  $M_4O_7$  eta linealan,  $M_6O_{10}$  dira. Bestetik, konposizio-aldaketaren abiadura, oxidazioaren abiadurarekin erlazionatuta dago. Hots, tenperatura goraka doala, oxido guztien kontzentrazio erlatiboak, azkarrago aldatzen dira. Beraz, zinetikaren ikuspuntutik suertatutakoa ulertzeko, oxidazio-geruzan agertutako oxidoen arteko elkarrekintza aztertu da. Azken hau egitearren, zeramikoen oxidazio-geruzaren ezaugarriak hartu behar dira lehenbizi kontutan.

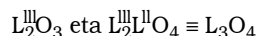
Ikuspuntu kimikotik,  $TiB_2$ -zeramiken oxidazioa, oso sinplea da,  $TiO_2$  eta  $B_2O_3$  eratzen direlarik (5. adierazpena) [18]. Azken oxido hau ez dago oxidazio-geruzan; lurrindu egiten baita.  $B_2O_3$ -rentzat lurrintze-tenperatura lortzen ez bada ere, oxido hau gehiago oxidatzen da,  $BO_x$  motatako oxido hegazkorak eratzen dituelarik (6. adierazpena) [19].



$TiB_2$ -ko zemeten oxidazioari dagozkion erreakzioek, konplexu xamarrak dirudite. Jarraian adieraziko denez, fase estekatzaila eta

gogor direlakoan oxidazioaren bidez eratutako oxidoek, elkarrekin erreakzionatzen dute. Halaber, zinetika aldaketa, fase estekatzailean gertatzen den oso aldaketa garrantzitsu batean datza.

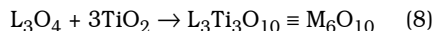
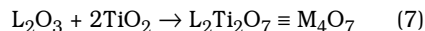
Fase estekatzaile ferritikoa, Fe, Ni, Ti eta Al elementuz osaturik dago. Fe, Ni eta Al direlakoan oxidazioaren bidez,



motako oxidoak eratzea, oso probalea da. Ti-aren oxidazioaren bidez,  $TiO_2$  era dadila espero daiteke. Oxidazio-geruzetan agerturako  $M_4O_7$  eta  $M_6O_{10}$  oxidoen egitura-mota kontutan harturik



7. eta 8. erreakzioak proposa daitezke, non  $TiO_2$  eta aipatutako  $L_2O_3$  eta  $L_3O_4$  oxidoak kontsumitzen diren eta  $M_4O_7$  eta  $M_6O_{10}$  direlakoak, erreakzioaren produktuak diren.



$M_4O_7$  nahasitako oxidoek, III eta IV oxidazio-egoeretan dauden katioientzat hutsune kristalografikoak dituzte;  $M_6O_{10}$  oxidoek, ordea, II, III eta IV delakoetan daudenentzat dituzte leku aproposak. Beraz, elementu bakoitzaren oxidazio-egoerarik probaleena kontutan harturik, hau da,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  eta  $Fe^{2+, 3+}$ ,  $M_4O_7$  oxidoek, Ni-a izan ezik, gainerako katioiak kokatuko lituzkete. Horrela, tarte parabolikoari dagozkion oxidazio-geruzetan Ni ez egotea uler daiteke, elementu honen oxidazioaren produktua, NiO, geruzaren barruan izan dadila espero daitekeelarik.  $M_6O_{10}$  oxidoek, aldiz, katioi guztientzat izango lituzkete hutsune kristalografikoak. Horregatik, Ni-a, gainazelan ere aurki daiteke.

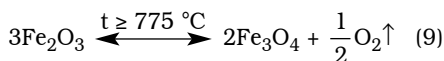
Halaber, 7. eta 8. adierazpenen bidez,  $TiO_2$  laster desagertzea uler daiteke. Hau da, denbora pasatzen den heinean  $TiO_2$ ,  $L_2O_3$  eta  $L_3O_4$  oxidoen kantitateak handiagoak dira,

eta  $L_2O_3$  zein  $L_3O_4$ , berehala desagertzen dira.  $TiB_2$  eta  $Ti$  direlakoan oxidazioaren ondorio den  $TiO_2$ , ez da guztiz desagertzen; baizik eta beraren kontzentrazioa gero eta txikiagoa da.

Bestalde, 7. edo 8. erreakzioetatik, preferenteena zein denaren arabera, zinetika parabolikoa edo lineala suertatuko dela ondorioztatu da. Oxidazioa aire estatikoan gertatzen dela kontutan harturik,  $L_2O_3$  motako  $Fe_2O_3$  oxidoa ugariena izatea espero daiteke ( $TiO_2$ -tik aparte, noski). Hain zuzen ere,  $Fe^{+3}$  katioiaren kantitate erlatiboak,  $Fe^{+2}$  delakoarenak baino handiagoa izan behar du; III oxidazio-egoera altuena baita. Zer esanik ez, nahiz eta kantitate txikiagoan,  $L_3O_4$  oxidoa ere eratzen da. Horrela, aipatutako bi erreakzioak gertatzen direnean, 6. irudian adierazi diren tarte parabolikoari dagozkion konposizio-aldaketak uler daitezke. Hots, zenbat eta oxidazio-denbora luzeagoa izan, bai  $M_4O_7$ -ren kontzentrazioa eta bai  $M_6O_{10}$ -arena ere, hainbat eta altuagoak dira, lehenengoarena handiagoa delarik.

Deskribatutako prozesuak, atmosferatik datorren oxigenoaren barrurantzako difusioa behar du, atmosfera oxigeno-iturri bakarra delako. Oxigenoaren difusioa, zinetika parabolikoari jarraitzen zaizkion oxidazio-prozesuen mekanismo kontrolagarri tipikoa da [20]. Oxidazio-geruza lodituz doan heinean, oxigenoari gehiago kostatzen zaio geruza zeharkatzea; hau da, prozesua desazeleratuz doa, zinetika parabolikoari dagokionez.

Orain arte planteatutakoa,  $775\text{ }^\circ\text{C}$ -ren inguruan baliogabeko bihurtzen da. Ondo finkaturik ez dagoen tenperatura batean,  $L_2O_3$  motako  $Fe_2O_3$  oxidoak deskonposatzen hasten dira,  $O_2$  eta  $L_3O_4$  motako  $Fe_3O_4$  ematen dituelarik (9. adierazpena) [21]. Beraz,  $L_2O_3$  oxido-taldearen osagarri nagusia  $Fe_2O_3$  dela kontutan harturik, deskonposatze-oreka honek ondorio garrantzitsu bat sortarazten du.



$Fe_2O_3$ -ren deskonposatze-orekaren eragina garatu baino lehen, oxidazio-geruzaren gainazalean neurtutako  $Fe:Ti$  proportzioak gogoratzeari komeni da. Hots, tarte parabolikoari dagokion gainazaleko proportzioak eta bi materialenak (oro har), berberak dira. Bestalde, tarte linealari dagozkion bi materialen gainazalean,  $Ti$ -arekiko  $Fe$ -aren proportzioa ( $1:1$ ) materialetakoa baino handiagoa da ( $FN20$  materialekoa  $7\text{ }Ti:3\text{ }Fe$  eta  $FN30$ -ekoa  $11\text{ }Ti:6\text{ }Fe$ ). Beraz,  $Fe$  substratutik gainazalera hedatu dela ondorioztatu behar da. Jarraian adieraziko denez,  $Fe$ -ren difusioak eta oreka egoteak zerikusi handia dute (9. irudia). Fase estekatzailearen oxidazioak sortarazitako oxidorik ugariena,  $Fe_2O_3$  da. Oxido honen eta  $TiO_2$  oxidoaren arteko erreakzioaren bidez,  $M_4O_7$  oxidoa eratzen da. Baldin eta  $Fe_2O_3$ -aren deskonposatze-tenperatura lortzen bada,  $Fe_3O_4$  agertu orduko  $M_6O_{10}$  berehala eratzen da, oreka eskuinalderantz behartuz. Orekaren desplazamendu hau dela medio, oxigenoa oxidazio-geruzan bertan askatzen da. Askatutako oxigenoak, arin oxida dezake substratua, atmosferatik datorrenarekin nahasten delarik. Horrela,  $Fe_2O_3$  berria eratzen da,  $Fe_3O_4$  berria eratzea behartzen duelarik. Lehen esan denez, azken oxido honek, agertu eta, berehala erreakzionatzen du. Prozesu hau ziklikoa izan dadin,  $Fe$ -aren kanporantzko difusioa beharrezkoa da; bestela oreka desagertu egingo bailitzateke,  $Ti$  eta  $Fe$ -ren benetako proportzioen arabera. Hots, prozesu dinamikoa mantentzearen, gainazaleko  $Fe:Ti$  proportzioa  $1:1$  izatea oso egokia da (8. adierazpena). Bestalde, prozesu honek, 5. eta 6. irudietan adierazi diren tarte linealari dagozkion konposizio-aldaketak uler daitezke. Hain zuzen, oxidazioaren lehenengo garaietan  $M_4O_7$ -ren kontzentrazioa igo arren, prozesu dinamikoan sartutakoan oxido hau ez da gehiago eratzen.  $M_6O_{10}$ -ren kontzentrazioa, ordea, gero eta handiagoa da. Azken hau dela kausa,  $K_1^*$  vs oxidazio-denbora grafikoei  $M_4O_7$ -ren kontzentrazioa gero eta txikiagoa dela adierazten dute.

Beraz, deskribatutako prozesu honetan, oxidazio-mekanismoa,  $Fe_2O_3$ -aren deskonposatze-

tze-orekarekin erlazionaturik dago; oreka hau, bai askatutako oxigenoa eta bai atmosferatik datorrena direlakoentzat, oso difusio-bide azkarra baita. Oreka geruza osoan zehar gertatzen dela eta, oxidazio-difusioak zein geruzaren lodierak zerikusirik ez dutela erraz uler daiteke. Beraz, prozesuaren abiadura konstantea, zinetika linealean suertatzen da [21].

## ONDORIOAK

Adierazi den guztitik atera daitezkeen ondorioarik garrantzitsuenak, ondokoak dira:

- $TiB_2$ -(Fe, Ni) motako zermetek,  $TiB_2$ -n oinarritutako zeramiketik baino erresistentzia txarragoa dute oxidazioarekiko.
- Fase metalikoa dela kausa,  $\approx 775$  °C baino tenperatura altuagoetan,  $TiB_2$ -(Fe, Ni) motako zermeten erabilera oso mugatua dago, linealki oxidatzen direlako.

## Bibliografia

- [1] BAUMGARTNER, H. R. & STEIGER, R. A.; J. Am. Cer. Soc., 67, 207, (1984).
- [2] OUABDESSELMAM, M. & MUNIR, Z. A.; J. Mat. Sci., 22, 1799, (1987).
- [3] FINCH, C. B., BECHER, P. F., ANGELINI, P., BAIK, S., BAMBERGER, C. E. & BRYNESTAD J.; Adv. Cer. Mat., 1, 50, (1986).
- [4] BAIK, S. & BECHER, P. F.; J. Am. Cer. Soc., 70, 527, (1987).
- [5] ITOH, H., NAKA, S., MATSUDAIRA, T. & HARAMOTO, H.; J. Mat. Sci., 25, 533, (1990).
- [6] AXELBAUM, R. L., BATES, S. E., BUHRO, W. E., FREY, C., KELTON, K. F., LAWTON, S. A., ROSEN, L.J. & SASTRY, S. M.; Nanostructured Mat., 2, 139, (1993).
- [7] SANCHEZ, J. M., BARANDIKA, M. G., GIL-SEVILLANO, J. & CASTRO, F.; Scrip. Met. Mat., 26, 957, (1992).
- [8] OTTAVI, L., CHAIX, J. M., ALLIBERT, C. H. & PASTOR, H.; Solid State Phenomena, 25-26, 543, (1992).
- [9] GETTA, V., GAYRAUD, N. & EUSTATHOPOULOS, N.; Solid State Phenomena, 25-26, 105, (1992).
- [10] OTTAVI, L., SAINT-JOURS, C., VALIGNANT, N. & ALLIBERT, C. H.; Z. Metallk., 83, 80, (1992).
- [11] BARANDIKA, M. G., SANCHEZ, J. M. & CASTRO, F.; P. M. I., 49, 10, (1994).
- [12] SANCHEZ, J. M.; Doktorego Tesia, ESII-GMIE, Nafarroako Unibertsitatea, (1993).
- [13] SAMSONOV, G. V. & GOLUBEVA, N. K.; Zhur. Fiz. Khim., 30, 1258, (1958).
- [14] NESHPOR, V. S. & SAMSONOV, G. V.; Zhur. Prikl. Khim., 30, 1584, (1957).
- [15] MÜNSTER, A.; Z. Elektrochem., 63, 807, (1959).
- [16] MÜNSTER, A. & SCHLAMP, G.; Z. Phys. Chem., 25, 1960, (1960).
- [17] IRVING, R. J. & WORSLEY, I. G.; J. Less Common Metals, 16, 103, (1968).
- [18] MEYER, R. & PASTOR, H.; Bulletin de la Société Française de Céramique, 59, (1969).
- [19] JANNEY, M. A.; Am. Cer. Soc. Bull., 66, 322, (1987).
- [20] SCULLY, J. C.; "The Fundamentals of Corrosion", Pergamon Press, Ltd., Oxford, 1975.
- [21] KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O. & HESSELMAN, K.; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1991.