

# Beira metalikoak: Korrosioarekiko sendoak diren aleazio metaliko berriak

**Ainhoa Altube, Angel R. Pierna eta Florencio F. Marzo**

Donostiako E.U.I.T.I.

Euskal Herriko Unibertsitatea. 2001 | DONOSTIA

## *Abstract*

*The discovery of the metallic glasses, as a consequence of using of the rapid quenching technique, has constituted a challenge about the theories of solid state physic already established. After several years of intensively hard research, either the microstructure as the kinetic relaxation processes remain ever unknown. Nevertheless, some properties, such magnetoelastic and chemical ones, have made a reascuably way for devoting of these materials in technical devices as strain stress sensors, transducers... In this work, some consequences due to the non-periodic spacial distribution of the atoms on the electrochemical behaviour are reviewed, and we have attempted to make evident the interconexion of this behaviour with some microscopic aspects of these new materials.*

## *Laburpena*

*Egoera solidoaren fisikaren teoria klasikoek erronka berria dute: hozte ultraazkarrez sortzen diren beira metalikoen ikerketa. Zientzilariek zenbait urtez ikerketa sakonean ihardun arren, material hauen relaxazio kinatika eta mikroestruturara oraindik ezezagunak dira. Dena den, beren ezaugarri magnetoelastiko eta kimikoei esker, zenbait tresna elektronikoen osagaitzat erabiltzeko oso egokiak dira. Lan honetan, jokaera elektrokimikoan eragina duen atomo-banaketa ez periodikoa iker-tzen da; horretaz gain, material hauen jokaera eta egitura mikroskopikoaren arteko harremana agerian jarri nahi izan da.*

## Sarrera

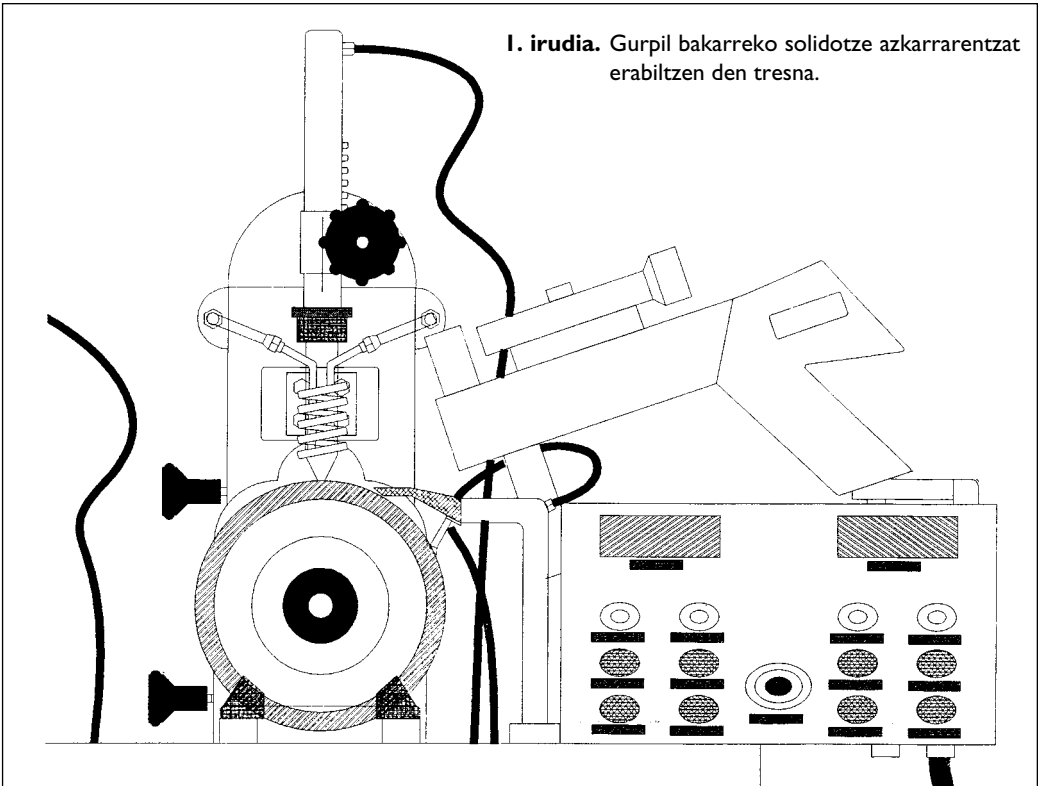
Beira metalikoak hozte ultraazkarraren bidez lortzen diren aleazio metaliko amorfok dira. Ekoizpen-prozesu honen ondorioz propietate mekaniko, elektriko eta kimiko garrantzitsuak dituzte. Material hauek metalen harikortasunarekin eta eroankortasunarekin batera, beiren sendotasuna eta inertzia kimikoa aurkezten dituzte.

Egitura, ezaugarri eta tratamendu termikoetan zehar gertatzen diren erreakzioetan eragina duten aldaketa garrantzitsuak, solidotze azkarreko teknikaren (SAT) bidez lortzen dira. Teknika honek sortzen dituen aldaketa nagusiak ondoko hauek dira:

- Disolbagarritasuna egoera solidoan handiagotzea.
- Fase amorfo edo ezegonkorak eratzea.
- Bikor-neurria fintzea.
- Segregazio-eskemaren aldaketa.
- Korrosioarekiko sendotasuna.

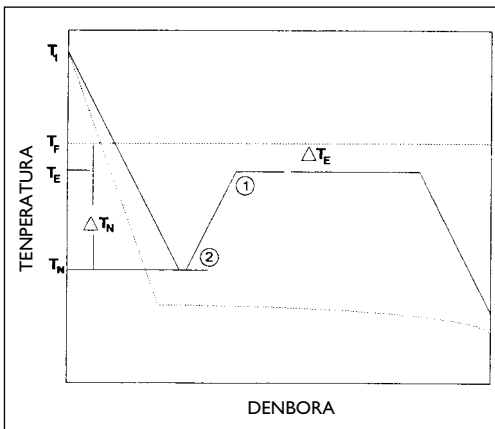
Teknika honek likidoari beroa abiadura handiz kentzea eskatzen du. Horretarako zenbait prozedura garatu da. Teknika bat fusio-temperaturan dagoen nahaste metaliko likidoa, higitzen ari den kobrezko gurpil bat (1. irudia) edo biren gainean proiektatzean datza, honela  $10^5$  edo  $10^6$  Kelvin segundoko hozte-abiadura lortzen delarik.

Solidotzea hain azkar gertatzen da, ezen atomoak beren konfigurazio likidoan izotzuta



gelditzen baitira. Hori gerta dadin beira-trantsiziozko tenperatura ( $T_v$ ) nukleatze-tenperaturaren ( $T_n$ ) gainetik egotea behar-beharrezkoa da. Beira-trantsiziozko tenperatura nukleaziokoaren gainetik egon dadin, oso hozte-abiadura handiak erabiltzen dira. Honez gain, lotura kimikoetan nolabaiteko norabidetasuna sartzen duten elementu ez-metalikoak gehi diezaizkiokegu aleazioari, kristaltze-prozesua eragotziz.

Bigarren irudian denbora/tenperatura diagrama ikus dezakegu, non aleazio amorfoaren kasuan tenperaturak denborarekiko duen aldaketa puntuzko lerroaz eta SATAren bidez lortutako aleazio kristalinoak lerro jarraiaz irudikatzen baitira.



2. irudia. Tenperatura vs denbora diagrama.

Solidotu baino lehen hozte-prozesua gertatzen da  $T_n$  tenperatura lortu arte ( $\Delta T_n = T_f - T_n$ ); une horretan solidotzea hasten da eta solido/likido aurpegi artean sortzen den beroak likidoaren tenperatura solidotzearenetik hurbil dagoen  $T_E$  baliora igorazten du. Solidotze-prozesua tenperatura honetan osatzen da; beraz, prozesua materialak kanpora askatzen duen beroaz kontrolatzen da.

Bada aleazio amorfoak lortzeko beste zenbait teknika ere, hala nola “sputtering”a, elektrojalkiera eta hutsean egindako jalkiera kimikoa. Hala ere, garrantzitsuena SAT da.

## Sailkapena eta ezaugarriak

Beira metalikoetan mota ugari dago; nagusiak hiru talde handitan sailka ditzakegu:

- Ez-metal-trantsiziozko metal-aleazioak, % 80 metalez (Fe, Co, Ni, Pb, Au) eta beste % 20 ez-metalez (B, Si, P, C, Ge) osatuta. Hau da talderik garrantzitsuena.
- Lur arraro-trantsiziozko metal-aleazioak.
- Zirkonio edo hafnio-trantsiziozko metal-aleazioak.

Material hauek oso ezaugarri interesgarriak dituzte: propietate mekaniko bikainekoak, gogortasun handikoak eta malgutasun altukoak dira. Ohizko burdin eta burdina/nikel-aleazioena baino hiru edo lau magnitude-ordena handiagokoa den beren erresistibitate elektrikoak (tenperaturaren eragina nulua izanik), egonkortasun handia ematen die material hauei kristaltzekoaren azpiko tenperaturetan lan egiteko.

Garrantzi berezia dute magnetikoki bigunak eta, ondorioz, anisotropiakorrak diren beira ferromagnetikoen, oso magnetostrikzio eta magnetoelastikotasunaren arloan ezaugarri onak dituztelarik (1). Hau guztia dela eta, teknologian erabilera ugari dute: transformadorentzako nukleoak, sentsore magnetikoak...

Zenbait beira metaliko kimikoki geldoa da. Ezaugarri hau beren izaera amorfo, konposizio eta homogeneotasunari zor zaio. Ondorioz, aleazio metaliko amorfoek ez dute akats kristalinerik ezta dislokaziorik ere. Horrez gain homogeneoak direlako ez dute fase anitzeko egiturei lotutako akats galba-

nikorik; fase bakarreakoak baitira. Aleazio hauen ekoizpenaren hozte azkarrak, hozte-prozesuan gertatzen diren egoera solidoaren difusio-fenomenoak eragozten ditu, horrela eraturako solidoak bigarren fase, hauspeaketa, segregazio edota antzerako akatsetatik libre gelditzen direlarik.

Solido amorfoen ikerketak abantaila nagusi bat du: konposizio ezberdineko aleazio homogeenak prestatu eta tenperatura eta konposizioaren arabera azter daitezke, fase-trantsizioekin batera agertzen den interferentziarik gabe.

### Beira metalikoen osagaiak

1974.ean Nakak eta bere lankideek (2), azido klorhidrikotan zenbait beira metaliko altzairu herdoilgaitz kristalinoak baino askoz erresistenteagoak zirela ondorioztatu zuten. Aleazio amorfoa osatzen duen metal garbiak baino erresistentzia txikiagoa duten osagai metaliko bakarreako metal/ez-metal aleazio amorfoek kasu berezia osatzen dute. Honela, bigarren elementu metalikorik gabeko Fe/ez-metal aleazio amorfoen korrosio-abiadura burdina kristalino hutsarena baino altuagoa da. Korrosio-abiadura txikiagotzeko Ti, Cr edo Mo bigarren elementu metaliko gisa gehitu behar da (3). Korrosioarekiko inertzia kimikozko propietate bikainak dituzten eta Fe oinarritzat duten Cr eta Mo-zko aleazioak bereziki garrantzitsuak dira korrosioaren ikuspegitik.

Osagai ez-metalikoak pasibazio-zinetikan eta mintz pasiboaren konposizioan du eragina, hau da, bere babes-ahalmenean (4). Mintz pasiboaren babes-ahalmena gehitzen duten ez-metalak P, C, Si eta B dira (ordena honi jarraituz):

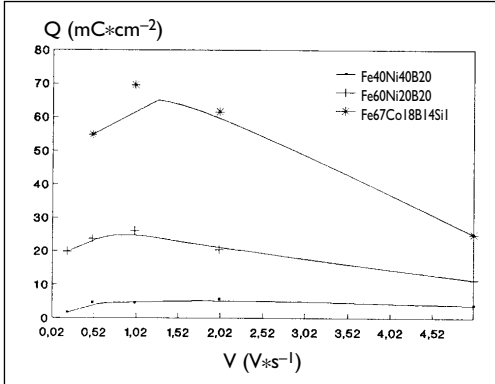
– P duten aleazio amorfoek mintz pasiboan espezie ezberdinak pilatzeko ahalmen

handiagoa dute; ondorioz, beirak korrosioarekiko erresistentzia handiagoa du; baita oxihidroxido hidratatuzko mintz-pasibazioak eraginkortasun handiagoa ere (5).

- Karbonoak ez du mintz pasiboaren eraketa bizkortzen, ez eta mintzaren gainazalean ur disoluzioetan disolbagarri izan ohi diren karburo metalikorik sortzen ere. Karbonoa korrosioarekiko erresistentzia handiagotzeko dagoen bigarren ez-metalik eraginkorra da.
- Silizioak eta boroak ere ez dute mintz pasiboaren eraketa bizkortzen eta gainazalean, silikato- edota borato-eran, egoteko joera dute. Gainazalean kromo-ioirik egotekotan derrigorrezkoa da kromo borato edota silikatoak eratzea (6).

Bigarren mailako elementu gisa, aleazio amorfoei gehitzen zaizkien trantsiziozko metalek korrosioarekiko erresistentzia hobetzen dute. Cr, Ti, Zr, Mo eta V metalak dira mintz pasiboak sortzeko eraginkorrenak. Hiru taldetan sailka ditzakegu beren eraginaren arabera:

- a)  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  beira metalikoari Cr edo Ti ekimolekularki gehitzeak, aleazioaren korrosioarekiko erresistentzia eta pasibazio-ahalmena hobetzen ditu. HCl 1N-etan propietate horiek gehien hobetzen dituen metala Cr da (3).
- b) Bigarren taldean, aleazio amorfoarena bezain erresistenteak ez diren elementu metalikoak sartzen dira. Fe/ez-metal amorfoetan V, Mo edo W gehitzeak, aleazio amorfoen pasibazioa hobetzen du; hauen pasibazio potentziala Fe edo Cr-arena baino eraginkorragoa baita.
- c) Osagai metaliko nagusia baino nobleagoak diren metalak (Cu, Ni, Cu) hirugarren taldean aurki daitezke. Metal hauek gehi-



**3. irudia.** Oxidazio-kargaren aldaketa ekorketa-abiadurarekin KOH 1N-etan. Baldintzak: 200 zikloko tratamendua; potentzial-mugak -1.800 eta +100 bitartean; 25° zentigradutan.

tuta iharduera katodikoa eta disolbatze-abiadura moteldu egiten dira, iharduera katodikoa bizkortu egiten delarik.

**Emaitza esperimentalak**

Burdina oinarritzat duten ondoko aleazio metalikoen jokabide elektrokimikoa aztertu da: Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>, Fe<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>20</sub>, Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>B<sub>18</sub>Mo<sub>4</sub>, Fe<sub>67</sub>Co<sub>18</sub>B<sub>14</sub>Si<sub>1</sub> eta Fe<sub>81</sub>B<sub>13.5</sub>Si<sub>3.5</sub>B<sub>2</sub>. Ikerketa, ingurune alkalinetan oxido-geruzak sortu eta haziaraztean datza. Mintz hauen hazkuntzaren parametro zinetikoak aztertzearen, erre-pikatuzko voltametria ziklikoz aldagai kimiko eta elektrikoaren eragina neurtu da. Bestalde, matrize metalikoa eta elektrokimikoki sortutako oxido-mintzak, X izpizko espektroskopia fotoelektroniko (ESCA) eta ultramore/

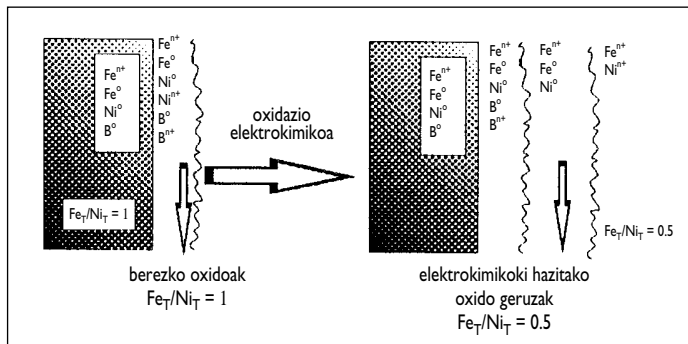
/ikuskor ispilu-erreflektantziazko espektroskopiaz aztertzen dira.

Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> aleazio ferromagnetiko amorpho garrantzitsua da. Oso zehatz aztertu dira bere egitura eta propietate fisikoak, baina ez korrosioarekiko duen jokaera. Zenbait lanek, beira honen gainazalean (airetan eta tenperatura ezberdinetan) sortzen diren oxidoen alderdi metalografiko eta estrukturalaz dihardu (7,8).

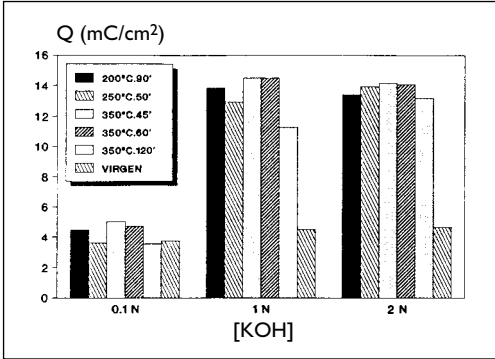
3. irudiko emaitza elektrokimiko esperimentalak ikusirik, korrosioarekiko erresistentzia burdin edukierarekiko alderantziz proportzionala dela ondorioztatzen da; bestalde, nikela kobalto bano pasibatzaileagoa dela ikusten da. Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>-ari egindako azterketa espektroskopikotik honakoa lortzen dugu:

- a) Matrize metalikoa ez da homogenea maila lokalean.
- b) Oxido-geruza nikel eta burdin oxidoz osaturik dago (4. irudia).

Beira hauek erabiltzean sortzen den ozto-poetako bat, egitura ezegonkorak direlako denbora luzez berotan edukitzen badira kristaltze- eta lasaikutza-prozesuak gertatzea da, materialaren propietateak aldatu egiten direlarik (9). Askorik ez dakigu egi-



**4. irudia.** Oxido-geruzen eskema.

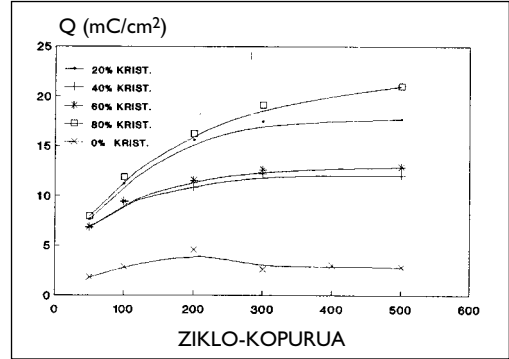


**5. irudia.** Kargaren aldaketa KOH kontzentrazio-arekiko lagin ezberdinentzat. Baldintzak: Potentzial-mugak  $-1.600$  eta  $+100$  mV bitartean; ekorketa-abiadura:  $2$  V/s;  $200$  zikloko tratamendua;  $25^\circ$  zentrigradutan.

tura hauei buruz, baina 5. irudian jokaera elektrokimikoa aldatu egiten dutela ikus daiteke (10). 6. irudiak adierazten duenez, aleazio hauen kristaltzeak propietate kimiko, mekaniko eta fisikoen galera dakar. Aipatzekoa da kristalinitatea bolumeneko % 20koa baino handiagoa denean, kristalinitate-maila handiagotzeak ez duela jokaera elektrokimikoan eraginik (11).

## Ondorioa

Arestian aurkeztutakoaren arabera, propietate ezberdinak dituzten beirak fabrikatzeko aukerak irudimenak jartzen duen muga besterik ez dutela esan dezakegu. Dena dela, erabileraren ikuspuntutik begiratuta, bada mugarik. Lehenengoa, tenperatura altutan



**6. irudia.** Oxidazio-kargaren aldaketa ziklo-kopuruarekiko. Baldintzak:  $-2.200$  eta  $+200$ , eta  $-2.200$  eta  $+100$  mV bitartean; KOH  $0.1$  eta  $1$  N-etan; ekorketa-abiadura  $2$  V/s;  $25^\circ$  zentrigradutan.

lan egiteko balio ez izatea da. Bigarrena, fabrikatutako materialaren dimentsio fisiko-ei dagokie; hozte-abiadura handiak behar direnez, aleazioaren lodierak  $25$  eta  $40$  mikra bitartekoa izan behar du derrigorrez. Hirugarren muga, fabrikazio-prozesuak motelak eta garestiak izatea da.

Azaldutakoaren laburpen gisa honakoa esan dezakegu: bada normalki lortutako edozein aleazio baino askoz inerteagoak diren beirak. Beira horiek jalkiera bidez industri mailan lortzean datza etorkizuna.

## ESKER ONEZ

Lan honen egileok eskerrak eman nahi dizkiogu Gipuzkoako Foru Aldundiari bere laguntza ekonomikoagatik.

## BIBLIOGRAFIA

1. M.D. ARCHER, C.C. CORKE eta J. HARJI. *Electrochemica Acta* (1987)
2. M. NAKA, K. HASHIMOTO eta T. MASUMOTO. I. *Japan Inst. Met.* (1974)
3. F.E. LUBORSKY. *Amorphous Metallic Alloys* pp 447 (1983)
4. K. HASHIMOTO, K. ASAMI, M. NAKA eta T. MASUMOTO. *Corrosion Eng.* 28, 271 (1979)
5. K. HASHIMOTO, M. NAKA eta T. MASUMOTO. *J. Non. cryst. solids* 30, 29 (1978)
6. M. MIYAKE, M. MAEDA eta kol. *Scripta Metallurgica* (1983)
7. GAO WEI eta B. CANTOR, . *Acta Metall.* 36, 167 (1988)
8. GAO WEI eta B. CANTOR. *Acta Metall. Scriptie Metallurgica* 23.alea, 649-654, (1989)
9. A. R. PIERNA, T.F. OTERO: 40th. Meeting ISE, 1.alea, 637-638 (1989)
10. V.S. RAJA, KISMORE eta S. RANGAATHAN. *Procd. 5th. Rapidly Quenched Metals.* Edit. S. STEBB eta H. WARLIMONT (1985)
11. A. R. PIERNA, T.F. OTERO y A. LORENZO. *Procd. XI reunión del Grupo Electroquímico de la R.S.E.Q.* 2-15 (1989)