

# Corrosion de Aleaciones Amorfas del Sistema Ni-B-Sn en Soluciones de Cloruro.

S. M. Vazquez (1)\*, M. G. Alvarez (2), F. Audebert (1)\*, H. Sirkin (1)\*\*.

(1) Laboratorio de Sólidos Amorfos. Depto. de Física. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires (UBA). Paseo Colón 850, Capital Federal (1063).

(2) Gerencia de Desarrollo. Depto. de Materiales. Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. del Libertador 8250, Capital Federal (1429)

## Resumen

En el presente trabajo, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión de aleaciones amorfas del sistema Ni-B-Sn, con contenido de Sn variable entre 0% y 6,9 %, en solución de NaCl 1M a pH 10 mediante el trazado de curvas de polarización anódicas potenciodinámicas. Dichas curvas fueron comparadas con las correspondientes a las mismas aleaciones al estado cristalino.

## Abstract

The corrosion susceptibility of Ni-B-Sn (0%-6,9% Sn) metallic glasses in NaCl 1M solution was evaluated by means of potentiodynamic polarization techniques. Results have been compared with those for crystalline alloys of the same composition.

## INTRODUCCION

Los vidrios metálicos son sustancias que sólo poseen un orden de corto rango que se pierde al cabo de unas pocas distancias atómicas. En general, se caracterizan por una gran elasticidad y resistencia mecánica. Además, su inercia química y alta homogeneidad hace que carezcan de problemas galvánicos.

Es conocido el hecho de que la incorporación de pequeñas proporciones de Sn a sistemas binarios, tanto del tipo Metal-Metal<sup>1</sup>, como del tipo Metal Transición-Metaloide<sup>2</sup>, mejora la capacidad de amorfización de dichos sistemas. No obstante, aún no ha sido estudiada su influencia en las propiedades químicas y mecánicas. Con tal motivo en este trabajo se analizó el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones amorfas del sistema Ni-B-Sn en soluciones de cloruro.

## METODO EXPERIMENTAL

Las probetas ensayadas correspondieron a aleaciones amorfas de Ni<sub>80</sub>B<sub>20</sub>; Ni<sub>78,8</sub>B<sub>18,8</sub>Sn<sub>2,4</sub>; Ni<sub>77,4</sub>B<sub>17,4</sub>Sn<sub>5,2</sub> y Ni<sub>72,4</sub>B<sub>20,7</sub>Sn<sub>6,9</sub>, (concentraciones expresadas en % atómico), producidas por la técnica de "Melt Spinning" en forma de cintas de 0,4 a 1 mm de ancho y 16 a 25 µm de espesor. La estructura amorfa de las mismas fue confirmada por difracción

de rayos X. Estas cintas tienen dos caras perfectamente diferenciadas debido al método de fabricación; la cara que enfría contra el cilindro tiene aspecto rugoso y opaco mientras que la que enfría al aire es lisa y brillante. Además, la superficie se encuentra cubierta por una película de óxidos formados al aire en forma no controlada durante el enfriamiento.

En un trabajo previo<sup>[3]</sup>, se evaluaron distintos tratamientos para la eliminación de estos óxidos superficiales, encontrándose resultados comparables entre sí.

En este trabajo, se utilizó una reducción catódica previa durante 5 minutos a un potencial de -0,76 Venh.

Para su comparación con las aleaciones cristalinas, se procedió a un recocido de cristalización de las respectivas cintas amorfas, encapsuladas bajo un vacío de 6. 10<sup>-5</sup> mbars durante 5 hs., a una temperatura de 500°C. La técnica empleada fue el trazado de curvas de polarización anódica potenciodinámica, con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s, a temperatura ambiente. Al finalizar las experiencias se procedió a la observación de las probetas al microscopio óptico y electrónico de barrido. El detalle experimental fue descrito en una publicación reciente<sup>[3]</sup>.

## Resultados y Discusión

Con el objeto de evaluar el efecto de la rugosidad de la superficie sobre el comportamiento electroquímico de estas aleaciones, se compararon curvas de polarización anódica obtenidas para la aleación  $Ni_{77,4}B_{17,4}Sn_{5,2}$ , exponiendo al medio corrosivo la cara brillante, la cara opaca y ambas caras de la cinta de aleación amorfa. Los resultados obtenidos (Figura 1) mostraron que las diferentes rugosidades de la superficie no influyen sobre el comportamiento anódico de la aleación. Esto coincide con los resultados obtenidos para la misma aleación pero sin reducción catódica previa<sup>3</sup>, por lo cual se trabajó con ambas caras de las cintas.

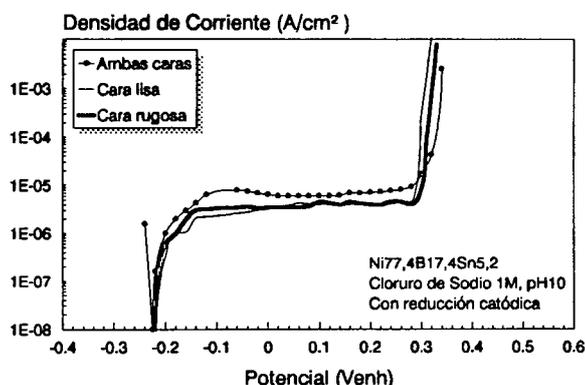


Figura 1: Curvas de polarización de la aleación amorfa  $Ni_{77,4}B_{17,4}Sn_{5,2}$ .

La Figura 2 muestra las curvas de polarización obtenidas para las aleaciones amorfas con diferentes contenidos de Sn, luego de reducir los óxidos superficiales, en solución de NaCl 1M pH 10.

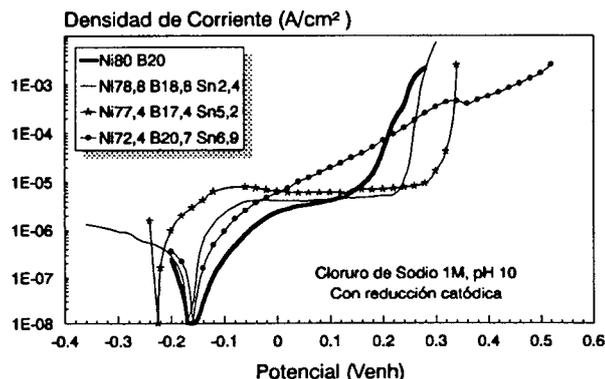


Figura 2: Curvas de polarización de aleaciones amorfas con diferentes contenidos de Sn.

Las aleaciones con contenido de Sn variable entre 0% y 5,2% muestran la existencia de una

zona pasiva, en la cual la densidad de corriente es del orden de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, y de un valor crítico de potencial, denominado potencial de ruptura de la pasividad o potencial de picado, por encima del cual se produce un brusco aumento de la densidad de corriente asociado a la iniciación de picado sobre la superficie del material. La observación microscópica de las probetas al finalizar las experiencias mostró la existencia de picaduras sobre la superficie de las mismas, lo que indica que se ha producido la ruptura de la pasividad. Por otra parte, la Figura 2 muestra que para contenidos de Sn de hasta 5,2% la presencia de Sn produce un desplazamiento del potencial de picado en soluciones de cloruros hacia valores más altos, siendo este resultado coincidente con el previamente encontrado para las aleaciones sin tratamiento de reducción catódica<sup>3</sup>. La ruptura de la pasividad se produce a potenciales más bajos que los obtenidos en las mismas condiciones experimentales para el material sin reducción de los óxidos superficiales. Este corrimiento en el valor del potencial de picado puede asociarse al efecto del estado superficial sobre la facilidad de nucleación de picaduras. La presencia de los óxidos formados durante el enfriamiento parece conducir a un incremento en el tiempo de inducción para el picado y, al aplicarse la técnica potenciodinámica de trazado de curvas de polarización, es necesario alcanzar valores más altos de potencial para que se produzca un incremento significativo de la densidad de corriente.

A diferencia de lo encontrado en la aleación  $Ni_{80}B_{20}$ <sup>3</sup>, donde el material cristalino presenta una mayor resistencia al picado en solución de cloruro que la misma aleación con estructura amorfa, en las aleaciones con Sn se observó una diferencia significativa entre el comportamiento de las aleaciones amorfas y cristalinas correspondientes, en todos los casos la aleación amorfa presenta una mejor resistencia al picado en este medio corrosivo que la aleación cristalina, hecho que coincide con lo encontrado para numerosos sistemas Metal-Metaloides<sup>4</sup>.

En el caso del  $Ni_{78,8}B_{18,8}Sn_{2,4}$  y el  $Ni_{77,4}B_{17,4}Sn_{5,2}$  con reducción catódica, (Figura 3), las aleaciones amorfas presentan una zona pasiva y un potencial de picado de 0,2 Venh y

0,27 Venh respectivamente. Estas mismas aleaciones con estructura cristalina no pasivan.

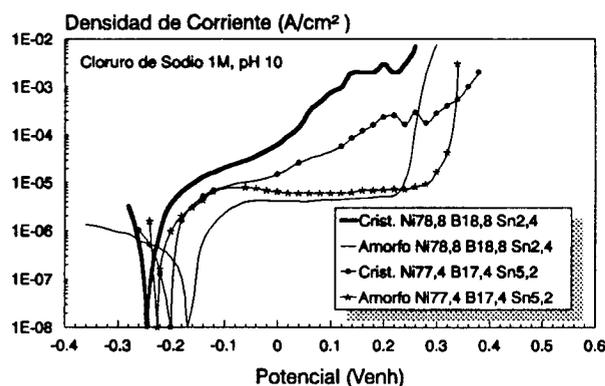


Figura 3: Curvas de polarización correspondientes a las aleaciones  $Ni_{78,8}B_{18,8}Sn_{2,4}$  y  $Ni_{77,4}B_{17,4}Sn_{5,2}$  al estado amorfo y cristalino.

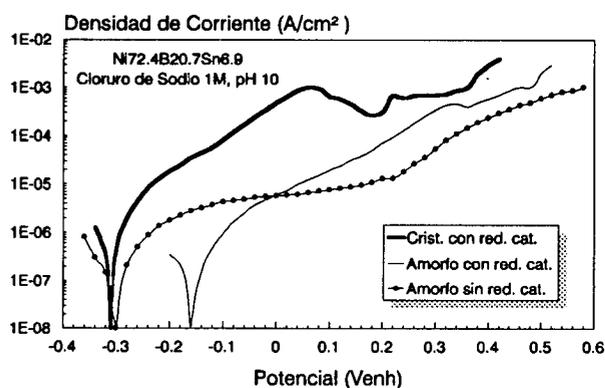


Figura 4: Curvas de polarización correspondientes a la aleación  $Ni_{72,4}B_{20,7}Sn_{6,9}$  al estado amorfo y cristalino.

Finalmente, en la Figura 4, se representaron los resultados obtenidos en el caso de la aleación  $Ni_{72,4}B_{20,7}Sn_{6,9}$ . Ni las probetas cristalinas ni las amorfas pasivaron, pero para un mismo valor de sobrepotencial la densidad de corriente en las probetas amorfas es siempre más baja que en las probetas cristalinas. La curva de polarización correspondiente a la aleación sin reducción de óxidos tampoco muestra un potencial de ruptura definido, aún cuando para valores de potencial superiores a 0.22 Venh el efecto del potencial sobre la densidad de corriente es más marcado que a potenciales inferiores. Esta aleación que presenta un comportamiento diferente al de las aleaciones con menor contenido de Sn, corresponde a la composición estequiométrica del boruro estable:  $Ni_{21}Sn_2B_6$  (fase  $\tau$ ), que como fue observado por Boudard et al<sup>2</sup> amorfiza debido a la complejidad de su estructura cristalina (D84) tipo  $Cr_{21}W_2B_6$ , que necesita los

átomos de Sn en posiciones muy definidas para poder estabilizarse.

### Conclusiones:

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten aportar las siguientes conclusiones:

- La aleación vítrea  $Ni_{72,4}B_{20,7}Sn_{6,9}$  (compuesto:  $Ni_{21}Sn_2B_6$  amorfo) presenta un comportamiento diferente respecto a las que tienen menores contenidos de Sn.

- Sometiendo a reducción catódica previa a las distintas probetas, se repite el comportamiento hallado al realizar las experiencias sin reducción de los óxidos superficiales<sup>3</sup>, tanto en lo referente al contenido de Sn como al efecto de la rugosidad de la superficie.

- A diferencia de lo encontrado para la aleación amorfa sin Sn, las aleaciones con Sn presentan mejor resistencia al picado en soluciones de cloruros que la aleación cristalina correspondiente.

### Referencias:

- 1- Arcondo, B.; F. Audebert y H. Sirkin. Proc. II Jornadas Argentinas en Ciencia de los Materiales, 137, La Plata. (1993).
- 2- Boudard, M., B. Arcondo and H. Sirkin. Journal of Mat. Sci., 26, 6517 (1991).
- 3- Vazquez, S. M.; M. G. Alvarez; F. Audebert; I Maier y H. Sirkin. Proc. Jornadas de la Soc. Arg. de Mat.'94, 217, Bahia Blanca (1994).
- 4- Diegle, R. B., N.R. Sorensen, T. Tsuru and R.M. Latanision. in "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 23, Scully, J.C., Ed., Academic Press, New York (1983).