

# CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL SISTEMA NI-B-SN

M. A. Ureña<sup>\*</sup>, F. Audebert y H. Sirkin

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

e-mail: vidrios@aleph.fi.uba.ar

Se realizó un trazado experimental del campo de amorfización del sistema ternario Ni-B-Sn, con muestras obtenidas por enfriamiento rápido desde el estado líquido, que se extiende en torno al boruro  $Ni_{21}Sn_2B_6$ . La caracterización de las correspondientes muestras cristalinas permitió una mejor interpretación del diagrama ternario de equilibrio de fases. Finalmente se discute la influencia de los valles eutécticos y del boruro ternario en la capacidad de amorfización del sistema.

An experimental tracing of the amorphization field in the ternary system Ni-B-Sn which extends around the  $Ni_{21}Sn_2B_6$  borure was made with samples obtained by rapid quenching from the liquid state. The characterization of the previously referred crystalline samples allowed a better interpretation of the ternary diagram of the equilibrium phases. The influence of the eutectic valleys and the ternary borure on the glass forming ability of the system is discussed at the end.

## INTRODUCCION

Boudard et. al. [1] observaron que la fase  $\tau$  ( $Ni_{21}Sn_2B_6$ ), con una estructura (D84) tipo Cr<sub>21</sub>W<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, posee capacidad de amorfización por enfriado rápido desde el estado líquido. Estudios complementarios permitieron proponer un campo de amorfización dentro del sistema ternario, que se extiende alrededor de dicha fase, uniendo las zonas de vitrificación del sistema binario Ni-B (fig.: 1), determinados por Inoue et al., [2].

El diagrama ternario de equilibrio de fases, fue estudiado parcialmente, en la esquina rica en Ni hasta un 25% de Boro, por Stadelmaier [3], quien estudió la estructura de la fase  $\tau$ .

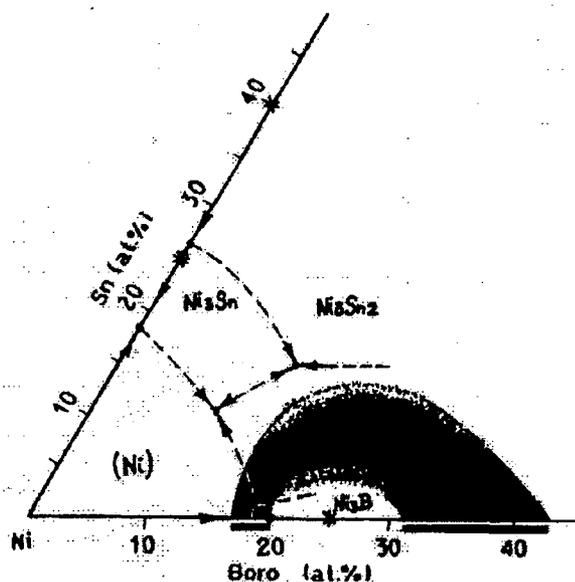


Figura 1: Mapa de amorfización propuesto por Boudard et al. [1].

En diversos sistemas se ha verificado una influencia favorable del Sn (como tercer elemento) en la capacidad de amorfización de aleaciones binarias [4,5]. Por lo tanto resulta de interés definir con precisión la región de amorfización del sistema Ni-B-Sn por enfriamiento rápido desde el líquido, y

comprender el mecanismo por el cual la incorporación de Sn juega ese rol favorable. Esto hace necesario el análisis del equilibrio de fases en el sistema ternario cristalino.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las aleaciones se prepararon con materiales de alta pureza utilizando un horno de inducción, en crisol de cuarzo, bajo atmósfera de argón previo vacío de difusora. La composición química de las mismas se muestran en la tabla I.

Aleación	Comp. química(% at.)
A	Ni72.5 B25 Sn2.5
B	Ni80 B15 Sn5
C	Ni70 B25 Sn5
D	Ni65 B30 Sn5
E	Ni60 B35 Sn5
F	Ni55 B40 Sn5
G	Ni75 B15 Sn10
H	Ni65 B25 Sn10

Tabla I

Las muestras fueron analizadas por metalografía, difracción de rayos X con radiación de  $\text{Cu } \alpha$ , y complementariamente por análisis dispersivo en energía de rayos X (EDS).

Para la obtención de muestras por enfriado rápido desde el líquido se utilizó un equipo del tipo "Melt Spinning", que produjo cintas con anchos de 1 mm y espesores entre 17 y 27  $\mu\text{m}$ . La estructura de las mismas también fue analizada mediante difracción de rayos X.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### A) Muestras obtenidas por enfriado lento:

Las muestras A, B, C y G presentan una estructura metalográfica acorde a la superficie de liquidus parcialmente trazada por Stadelmaier.

En la aleación G se observan granos primarios de la fase  $\tau$ , el eutéctico: ( $\tau + \text{Ni}_3\text{Sn}$ ) y el eutéctico ternario e2.

La C, además de la fase  $\tau$ , presenta un eutéctico formado por: ( $\tau + \text{Ni}_3\text{B}$ ), y en la muestra A sólo se observa dicho eutéctico.

La figura 2 muestra la estructura eutéctica de la aleación B, confirmando el trazado del valle eutéctico entre el Ni y el  $\text{Ni}_{21}\text{Sn}_2\text{B}_6$ , realizado por Stadelmaier.



Figura 2: Aleación B. Estructura eutéctica: (Ni + Fase  $\tau$ ). (Aumento: 500 x).

Las muestras D, E, F y H se encuentran en una zona más rica en boro, donde el diagrama de equilibrio de fases aún no está determinado.

Tanto la aleación D como la H muestran granos primarios de  $\text{Ni}_2\text{B}$  y una fina estructura eutéctica. El análisis por difracción de rayos X reveló sólo la presencia de las fases:  $\text{Ni}_2\text{B}$  y  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ . Estos resultados sugieren la existencia de un valle eutéctico entre las fases  $\text{Ni}_{21}\text{Sn}_2\text{B}_6$  y el  $\text{Ni}_2\text{B}$ , separando las zonas de precipitación primaria de ambos compuestos.

La aleación E presenta placas primarias de la fase ortorrómbica  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  y una estructura de coprecipitación eutéctica. Mediante difracción de rayos X se identifican, además de la fase o- $\text{Ni}_4\text{B}_3$ , en menor proporción los compuestos  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  y el  $\text{Ni}_2\text{B}$ . Esto indicaría que se está en la zona de precipitación primaria del o- $\text{Ni}_4\text{B}_3$ , lo cual predice la extensión del valle eutéctico entre las fases  $\text{Ni}_2\text{B}$  y o- $\text{Ni}_4\text{B}_3$  del sistema binario correspondiente.

La aleación F (Fig.: 3), presenta una estructura caracterizada por grandes placas del compuesto m- $\text{Ni}_4\text{B}_3$ , y un eutéctico interdendrítico. Los espectros obtenidos del análisis dispersivo en energía de rayos X (EDS), no indican disolución de Sn en las placas primarias del m- $\text{Ni}_4\text{B}_3$ .

Mediante difracción de rayos X se identifica mayoritariamente la fase m-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> y en menor cantidad las fases Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> y β-Sn. Por lo tanto puede pensarse que entre las aleaciones E y F se extiende el valle eutéctico entre los compuestos o-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> y el m-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>.



Figura 3: Aleación F. Placas de m-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> y eutéctico interdendrítico. (Aumento: 200 x).

En conclusión, estos resultados indicarían que la zona donde se encuentran las muestras D, E, F y H se halla recorrida por múltiples valles eutécticos que se extienden desde el sistema binario Ni-B, como se propone en la figura 5.

### B) Muestras obtenidas por enfriado rápido:

Los difractogramas de rayos X, de las muestras producidas por Melt Spinning se representan en la figura 4, y el resultado de su análisis se resume en la tabla II.

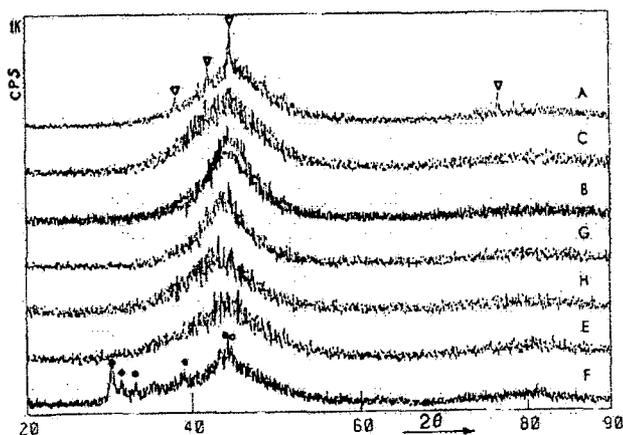


Figura 4: Espectros de difracción de rayos X de las muestras producidas por enfriamiento rápido. ∇: Ni<sub>21</sub>Sn<sub>2</sub>B<sub>6</sub> (fase τ). o: Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>.

Todas las muestras presentan fase amorfa, caracterizada por un halo principal en  $2\theta = 44,5^\circ$  y un segundo halo en  $2\theta = 80,5^\circ$ . Sólo las muestras A y F resultaron parcialmente amorfas, observándose en sus difractogramas, además de la fase amorfa, la presencia de trazas del boruro ternario Ni<sub>21</sub>Sn<sub>2</sub>B<sub>6</sub> en el caso de la aleación A, y del compuesto Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> en la F.

La muestra A fue la de mayor espesor, es posible entonces, que para una mayor velocidad de enfriamiento pueda evitarse la formación de la fase τ.

Aleación (N°)	Espesor medio <e> μm	Estructura
A	27	Amorfo+trazas
C	17	Amorfo
B	17	Amorfo
G	17	Amorfo
H	20	Amorfo
E	25	Amorfo
F	17	Amorfo+trazas

Tabla II

En la figura 5 se resumen, la propuesta del recorrido de los tres valles eutécticos que se extienden desde el sistema binario Ni-B, así como la correspondiente a los nuevos límites del campo de amorfización por enfriamiento rápido desde el estado líquido para muestras entre 15 y 25 μm.

O: Muestras amorfas.  
 B: Muestras parcialmente amorfas.  
 V: Muestra no enfriada rápidamente.

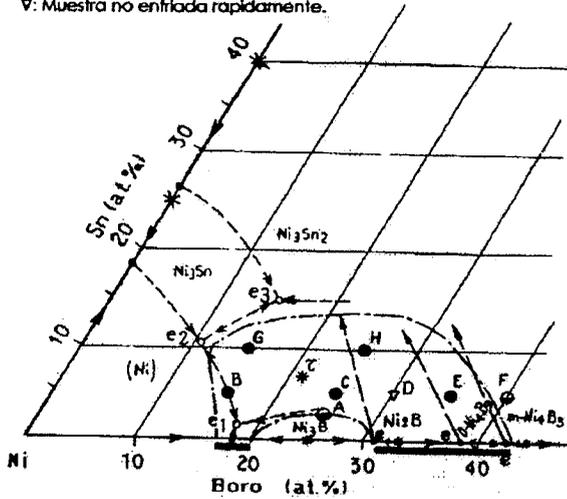


Figura 5: Propuesta de extensión del campo de amorfización proyectado por Boudard et al., y del recorrido de los valles eutecticos.

## CONCLUSIONES

- 1) La estructura metalográfica de las aleaciones más ricas en Ni (A, B, C y G) verifican la sección de la proyección de la superficie de liquidus trazada por Stadelmaier.
- 2) En la zona no determinada del diagrama ternario de equilibrio de fases, puede concluirse que:
  - La región de precipitación primaria de la fase  $\tau$  queda restringida por la existencia de un valle eutectico entre dicha fase y el boruro Ni<sub>2</sub>B.
  - El eutectico entre el Ni<sub>2</sub>B y el o-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> se extiende en el diagrama ternario entre las aleaciones (D y E) y (H y E).
  - El eutectico formado por los dos compuestos o-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> y el m-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, también se extiende en el diagrama ternario, entre las aleaciones E y F.
- 3) El límite izquierdo del campo de vitrificación propuesto por Boudard et al., podría ser ampliado hacia el eutectico ternario e<sub>2</sub> siguiendo el valle eutectico entre el Ni y la fase  $\tau$  (fig.: 5).
- 4) El límite inferior también podría ser extendido levemente hasta el valle eutectico entre el Ni<sub>3</sub>B y la fase  $\tau$ .

5) En la región de mayor contenido de Boro podría concluirse que no se debe sólo a la capacidad de amorfización de la fase  $\tau$ , sino que se ve influenciada por la disminución de la superficie de liquidus y a la competencia en la formación de los diferentes compuestos de Ni-B.

## REFERENCIAS:

- 1 - M. Boudard, B. Arcondo and H. Sirkin. *J. of Mat. Scie.*, 26, 6517-6521 (1991).
- 2 - A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto. *J. Mater. Scie.*, 16, 1895 (1981).
- 3 - H. H. Stadelmaier and L. T. Jordan. *Z. Metallkde.*, 53, 719 (1962).
- 4 - H. Sirkin, N. Mingolo, E. Nassif and B. Arcondo. *J. of Non-Cryst. Sol.*, 93, 323-330 (1987).
- 5 - B. Arcondo, A. Lorenzo, F. Audebert, H. Sirkin. *Hyperfine Interaccions*, 83, 281-288 (1994).