



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***Resistencia a la corrosión en vidrios
metálicos base Cu***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO EN:

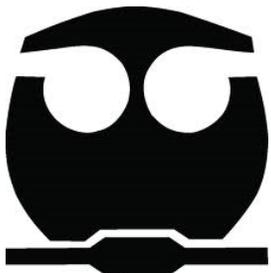
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

GARCÍA CUETO LUIS JERÓNIMO

DIRECTOR DE TESIS:

OCTAVIO LOZADA FLORES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

VOCAL: DR. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS

SECRETARIO: DR. OCTAVIO LOZADA FLORES

1er. SUPLENTE: TANIA GEORGINA NUÑEZ VELAZQUEZ

2do. SUPLENTE: M. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

**FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO “D”, DEPARTAMENTO DE
METALURGIA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. OCTAVIO LOZADA FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SUSTENTANTE:

LUIS JERÓNIMO GARCÍA CUETO

ÍNDICE.

JURADO ASIGNADO:.....	1
1. RESUMEN.....	9
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Aleaciones metálicas vítreas.....	10
2.1.1 Definición y clasificación.	10
2.1.2 Propiedades de los vidrios metálicos.....	13
2.1.3 Procesos de fabricación de las aleaciones vítreas.	16
2.1.4 Aplicaciones de los vidrios metálicos.....	18
2.2 Corrosión en vidrios metálicos.	19
2.2.1 Corrosión en vidrios metálicos base cobre.	21
2.2 Métodos experimentales.	23
2.3.1. Proceso “Melt-Spinning”.	23
2.3.2 Tratamiento térmico de cristalización.....	25
2.3.3 Evaluación electroquímica a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	26
2.3.4 Resistencia a la polarización (Rp).....	30
2.3.5 Difracción de rayos-X.....	33
2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	35
3. HIPÓTESIS.....	39
4. OBJETIVOS.....	40
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	41
5.1 Fabricación de las aleaciones.	41
5.2 Fabricación de las cintas vítreas.	44
5.3 Pruebas de vitrificación en las aleaciones por DRX.....	45
5.4 Encapsulado y tratamiento térmico de las aleaciones vítreas.....	46
5.5 Prueba de microscopía electrónica de barrido (MEB).....	47
5.6 Pruebas de corrosión para las aleaciones vítreas y cristalinas.	48
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	50
6.1 Obtención de cintas vítreas.....	50
6.2 Prueba de vitrificación de cintas por DRX.....	51

6.3 Tratamiento térmico de cristalización.....	52
6.4 Caracterización superficial y composición atómica por MEB.	53
6.5 Pruebas de corrosión.	64
6.5.1 Resistencia a la polarización.	64
6.5.2 Impedancia electroquímica	66
7. CONCLUSIONES.....	71
8. PERSPECTIVAS	72
9. BIBLIOGRAFÍA.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc): (a) modelo de bolas; (b) celda unitaria, y (c) monocristal con muchas celdas unitarias. [2].....	10
Figura 2.2 Comparación de una estructura cristalina (izquierda) a una estructura vítrea (derecha) [3].....	11
Figura 2.3 Relación a través del módulo de Young (E) y la resistencia a la fractura por tracción ($\sigma_{t,f}$) o dureza Vickers (H_v) para aleaciones vítreas para cuyos valores de resistencia a la fractura por tracción han sido reportados previamente. [6]	14
Figura 2.4 Curvas de polarización de aleaciones vítreas base Cu en NaCl 0.5 M a aire abierto a 298 K reportadas en la literatura.[9, 10]	22
Figura 2.5 Representación gráfica del proceso “Melt-Spinning”. [14].....	24
Figura 2.6 Mufla típica empleada para realizar tratamientos térmicos de cristalización.....	26
Figura 2.7 Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente.[19].....	28
Figura 2.8 Representación de un gráfico Nyquist típico de una prueba de impedancia para $R_e = 10 \Omega\text{cm}^2$, $R = 100 \Omega\text{cm}^2$ y $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20]	29
Figura 2.9 Representación de un gráfico Bode típico. Se observa que la variable independiente en el gráfico tiende a cambiar siendo a) magnitud y b) ángulo de fase.[20]	30
Figura 2.10 Gráfica de resistencia de polarización hipotética.[21]	32
Figura 2.11 Representación gráfica de la Ley de Bragg de difracción. [24]	34
Figura 2.12 Comparación de difractogramas de a) una aleación vítrea [25] y b) una aleación cristalina [26] base magnesio.....	35
Figura 2.13 Componentes típicos de un microscopio electrónico de barrido [27] 37	
Figura 2.14 Tipos de señales emitidos por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico. [29]	38
Figura 5.1 Balanza analítica Velab, modelo VE-300.	42
Figura 5.2 Horno de arco eléctrico MAM-1, marca Edmund Bühler.	43
Figura 5.3 “Melt-Spinning” utilizado en la experimentación.....	44
Figura 5.4 Difractómetro Siemens D5000 utilizado en el análisis.....	45

Figura 5.5 Equipo utilizado para el encapsulamiento de las aleaciones.	47
Figura 5.6 Microscopio electrónico de barrido BENCHTOP SEM, modelo JCM6000.....	47
Figura 6.1 Cinta vítrea de $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ obtenida por el método de fusión “Melt Spinning”	50
Figura 6.2 Patrón de DRX de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	51
Figura 6.3 Patrón de DRX de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$	51
Figura 6.4 Patrón de DRX de la aleación vítrea $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$	52
Figura 6.5 Cintas cristalinas después de realizar tratamiento térmico.	53
Figura 6.6 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones vítreas Cu-Hf tomadas a x500 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si	54
Figura 6.7 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones vítreas Cu-Hf tomadas a x500 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si	55
Figura 6.8 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones cristalinas Cu-Hf tomadas a x50 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si.....	56
Figura 6.9 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones cristalinas Cu-Hf tomadas a x100 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si.....	57
Figura 6.10 Diagrama de fases binario Cu-Hf. [30]	58
Figura 6.11 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	59
Figura 6.12 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	60
Figura 6.13 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$.60	
Figura 6.14 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$.61	
Figura 6.15 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ tomadas a x1000.....	62
Figura 6.16 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ tomadas a x1000.....	62

Figura 6.17 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$ tomadas a x1000.....	63
Figura 6.18 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ tomadas a x1000.....	63
Figura 6.19 Electronegatividades de Pauling típicas para cada elemento. [31]	64
Figura 6.20 Resultados de resistencia a la polarización de las aleaciones vítreas a diferentes porcentajes de silicio.	65
Figura 6.21. Resultados de resistencia a la polarización de las aleaciones cristalinas a diferentes porcentajes de silicio.....	65
Figura 6.22 Diagrama de Nyquist de impedancia de las aleaciones vítreas.	66
Figura 6.23 Diagrama de Nyquist de impedancia de las aleaciones cristalinas. ...	67
Figura 6.24 Gráfico Bode de impedancia de las aleaciones vítreas.....	68
Figura 6.25 Gráfico Bode de impedancia de las aleaciones cristalinas.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Sistemas típicos de vidrio metálico a granel en base de metal de transición tardía (MTT) que contienen más de 50% de LTM reportados hasta la fecha. [5]	13
Tabla 2.2 Valores de conductividad y resistividad que presentan algunas aleaciones vítreas. [7].....	15
Tabla 2.3 Comparación de las propiedades y características comunes de un metal y vidrio tradicional con un vidrio metálico. [8]	15
Tabla 2.4 Algunas aplicaciones investigadas de los vidrios metálicos.[6].....	19
Tabla 2.5 Resumen de los parámetros de corrosión de aleaciones vítreas base Cu reportadas en diversas literaturas. [12]	23
Tabla 5.1 Aleaciones preparadas y su composición química.	41
Tabla 5.2 Masas pesadas para la preparación de lingotes de cada aleación.....	41
Tabla 5.3 Peso real de cada elemento obtenido de la medición en balanza para fabricar las aleaciones.	42
Tabla 6.1 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	59
Tabla 6.2 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	59
Tabla 6.3 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$	60
Tabla 6.4 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$	61
Tabla 6.5 Comparativo del log de la resistencia de aleaciones amorfas y cristalinas.....	69

GLOSARIO

DRX.....Difracción de Rayos X

MEB.....Microscopía Electrónica de Barrido

MTT.....Metal de Transición Tardía.

PSR.....Proceso de Solidificación Rápida

T_x.....Temperatura de cristalización

T_g.....Temperatura de transición vítrea

Z.....Impedancia

Z'.....Impedancia real

Z''.....Impedancia imaginaria

R_p.....Resistencia a la polarización

mV.....Milivolts.

1. RESUMEN

A partir de la segunda mitad del siglo XX y en la actualidad se han estudiado diversos materiales en los que se encuentran los vidrios metálicos, los cuales son materiales metálicos que no presentan una estructura cristalina, la cual es muy común en los metales que se usan cotidianamente. En su lugar, se tiene una estructura amorfa, cuyos átomos están distribuidos de forma aleatoria. En los diversos estudios que se han realizado, se ha visto que estos materiales presentan mejores propiedades mecánicas, magnéticas, etc. frente a los materiales de estructura cristalina. Sin embargo, para aleaciones en vidrios metálicos base Cu no se tiene un estudio completo de resistencia a la corrosión con respecto a su estructura y el efecto que pudiese tener el agregar microadiciones de ciertos elementos a su estructura. Es por eso que se quiere comprobar si al agregar pequeñas adiciones de silicio e ir variando su composición a una aleación de Cu-Hf se ve un efecto en su resistencia a la corrosión y comprobar si ese efecto se ve reflejado en su estructura tanto para las aleaciones vítreas y en su contraparte cristalina.

Para esta tesis, se fabricaron 4 aleaciones vítreas con la siguiente relación ($\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$, donde $x= 0, 0.5, 1$ y 2% at.) bajo el método de *"Melt Spinning"*, comprobando su estructura vítrea bajo un análisis de DRX, para posteriormente llevarlas a pruebas de resistencia a la corrosión por Rp e Impedancia Electroquímica, comprobando que sí existe un efecto de la variación del Si en esta propiedad. Con los resultados, se realizó un tratamiento térmico de cristalización a 4 aleaciones y se llevaron a MEB para tomar imágenes a distintos aumentos, realizando por igual análisis químico y mapeo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Aleaciones metálicas vítreas.

2.1.1 Definición y clasificación.

En la actualidad, para tener un estudio amplio sobre los materiales, se han clasificado de acuerdo a su composición, estructura, etc., con el fin de que se pueda tener un estudio amplio sobre su comportamiento en la naturaleza. Los metales y las aleaciones metálicas se consideran tradicionalmente de naturaleza cristalina. Es decir, sus átomos constituyentes están dispuestos de manera periódica en tres dimensiones, con la advertencia de que no es necesario que la periodicidad sea la misma en el átomo de tres direcciones en el cristal, y el tamaño y la forma de la celda unitaria (es decir, la periodicidad en las tres direcciones), entonces es posible predecir la posición de otros átomos. [1]

Los tres arreglos atómicos básicos en los metales son:

1. Estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc): hierro alfa, cromo, molibdeno, tantalio, tungsteno y vanadio.
2. Estructura cúbica centrada en las caras (fcc): hierro gama, aluminio, cobre, níquel, plomo, plata, oro y platino.
3. Estructura hexagonal compacta (hcp): berilio, cadmio, cobalto, magnesio, titanio alfa, zinc y zirconio.

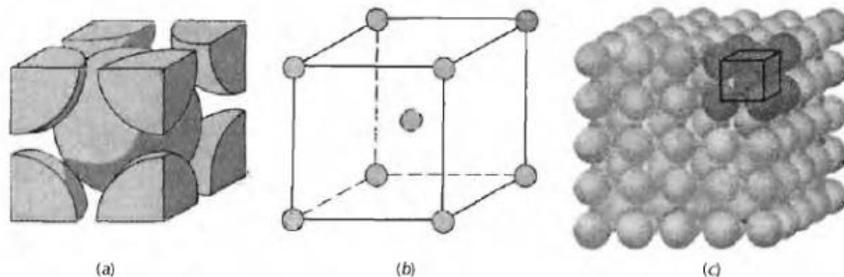


Figura 2.1 Estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc): (a) modelo de bolas; (b) celda unitaria, y (c) monocristal con muchas celdas unitarias. [2]

Sin embargo, a partir de un descubrimiento de los años 60, se demostró que los materiales metálicos podrían presentar una estructura amorfa, es decir, que no presentaban un arreglo cristalino como anteriormente se mencionó. Es por eso que este descubrimiento ayudó a empezar otro campo de estudio a estos materiales metálicos vítreos.[1]

Los vidrios metálicos se diferencian de los metales convencionales en que carecen de estructura cristalina. Los átomos en la estructura amorfa están dispuestos al azar, como en un líquido, en lugar de presentarse en una red repetible y ordenada (Fig. 2.1). Esta falta de estructura cristalina significa que los vidrios metálicos también carecen de defectos cristalinos, como los límites de granos y las dislocaciones.[3]

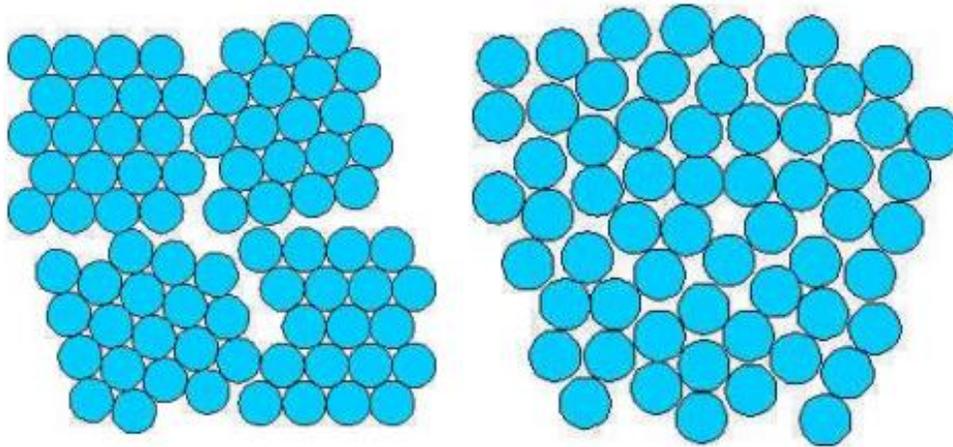


Figura 2.2 Comparación de una estructura cristalina (izquierda) a una estructura vítrea (derecha)
[3]

Cualquier sólido en el que la distribución regular de átomos, es decir, la periodicidad, esté ausente se considera de carácter "no cristalino". Es decir, estos materiales no poseen cristalinidad. "Amorfo" y "vítrea" son los otros términos que normalmente se usan para describir tal disposición de átomos. Dado que la disposición atómica es aleatoria (es decir, no hay periodicidad) en estos materiales no cristalinos, será difícil definir el átomo más cercano distancias vecinas.

Para entender entre los conceptos de metales “amorfos” y “vítreos”, se pueden definir de la siguiente manera:

- **Vítreo:** es cualquier sólido no cristalino obtenido por enfriamiento continuo del estado líquido.
- **Amorfo:** es cualquier material no cristalino obtenido por cualquier otro método, excepto por el enfriamiento continuo del líquido.[4]

Debido a que la estructura de equilibrio para una aleación de metal es siempre cristalina, los metales amorfos solo pueden producirse mediante enfriamiento rápido desde el estado líquido. Hasta hace poco, las velocidades de enfriamiento requeridas eran del orden de 10^5 - 10^6 K/s, lo que limita el espesor de una aleación completamente amorfa a fracciones de un milímetro (alambres, cintas, láminas).[3]

Una gran variedad de vidrios metálicos se ha desarrollado durante los últimos casi 50 años. Estos podrían clasificarse ampliamente en metal-metaloide o metal-metal, aunque también existen otras clasificaciones.

- **Metal-metaloide:** los átomos de metal constituyen aproximadamente el 80% y los átomos de metaloide (típicamente B, C, P y Si) alrededor del 20%. Los átomos de metal pueden ser de un tipo o una combinación de diferentes metales, pero la cantidad total de los átomos de metal es aproximadamente del 80%. De forma similar, los átomos de metaloide pueden ser de un tipo o una combinación de diferentes átomos de metaloide, y de nuevo la cantidad total de los átomos de metaloide es aproximadamente del 20%.
- **Metal-metal:** El segundo componente de metal debe ser tan pequeño como 9-10% o tan grande como del 50% de su composición. [1]

A continuación, la siguiente tabla muestra algunos ejemplos de aleaciones más comunes para fabricar vidrios metálicos, basándose de la definición anterior:

Tabla 2.1 Sistemas típicos de vidrio metálico a granel en base de metal de transición tardía (MTT) que contienen más de 50% de LTM reportados hasta la fecha. [5]

Metal base	Metal-Metaloide	Metal-metal
Fe	Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) Fe-Ga-(P,C,B,Si) Fe-Ga-(Nb,Cr,Mo)-(P,C,B) Fe-(Cr, Mo)-(B,C) Fe-Ln-B, Fe-(Zr,Hf, Nb,Ta)-B	Fe-Nd-Al
Co	Co-Ga-(Cr,Mo)-(P,C,B) Co-(Zr,Hf,Nb,Ta)-B Co-La-B	Co-Nd-Al Co-Sm-Al
Ni	Ni-(Nb,Cr,Mo)-(P,B) Ni-(Ta,Cr,Mo)-(P,B) Ni-Zr-Ti-Sn-Si Ni-Pd-P	Ni-Nb-Ti, Ni-Nb-Zr, Ni-Nb-Hf Ni-Nb-Zr-Ti Ni-Nb-Zr-Ti-M (M:Fe,Co,Cu) Ni-Nb-Hf-Ti Ni-Nb-Hf-Ti-M Ni-Nb-Sn
Cu	Cu-Pd-P Cu-Ni-Pd-P	Cu-Zr-Ti, Cu-Hf-Ti Cu-Zr-Ti-Ni, Cu-Hf-Ti-Ni Cu-Zr-Ti-Be, Cu-Hf-Ti-Be Cu-Zr-Al, Cu-Hf-Al Cu-Zr-Al-M, Cu-Hf-Al-M (M: Ni, Co, Pd, Ag) Cu-Zr-Ga, Cu-Hf-Ga Cu-Zr-Ga-M, Cu-Hf-Ga-M Cu-Zr-Al-Y
Pt	Pt-Cu-P Pt-Cu-Co-P Pt-Pd-Cu-P	
Pd	Pd-Cu-Ni-P	

2.1.2 Propiedades de los vidrios metálicos.

Al tratarse de un material que aporta la investigación científica, los vidrios metálicos tienen múltiples propiedades físicas y químicas que les favorecen frente a otro tipo de materiales, por lo cual se irá describiendo poco a poco dichas propiedades de acuerdo a su naturaleza física o química que presenten.

- Propiedades mecánicas.

Se puede resumir que los vidrios metálicos tienen una resistencia a la tracción mucho mayor y un módulo de Young mucho más bajo.

La diferencia en estos valores entre el vidrio metálico y las aleaciones cristalinas es tan grande como el 60% (Fig. 2). Se cree que la diferencia significativa en las propiedades mecánicas es un reflejo de la diferencia en los mecanismos de deformación y fractura entre los vidrios metálicos y las aleaciones cristalinas. La deformación plástica en vidrios metálicos se asocia generalmente con un flujo no homogéneo en bandas de corte altamente localizada.

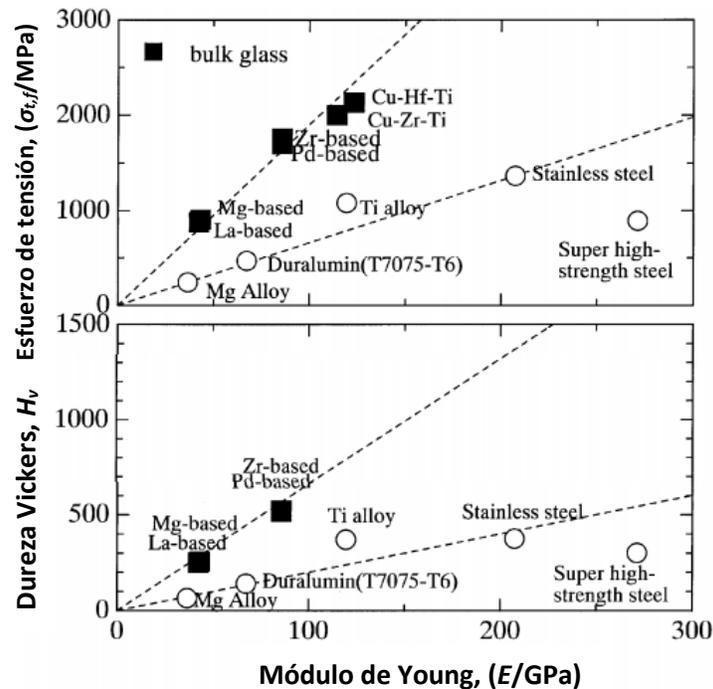


Figura 2.3 Relación a través del módulo de Young (E) y la resistencia a la fractura por tracción ($\sigma_{t,f}$) o dureza Vickers (H_v) para aleaciones vítreas para cuyos valores de resistencia a la fractura por tracción han sido reportados previamente. [6]

Además de la alta resistencia mecánica estática, los vidrios metálicos basados en Zr exhiben altas energías de fractura por impacto de Charpy que varían de 110 a 140 kJ/m² y un límite de alta resistencia a la fractura. El límite de fatiga es casi el mismo que el de las aleaciones cristalinas. Teniendo en cuenta que la resistencia a la fractura por tracción del vidrio metálico es aproximadamente el doble que la de las aleaciones cristalinas, el nivel de resistencia a la fatiga también es mucho mayor para los vidrios metálicos. También se encontró que la diferencia en el vidrio metálico y la estructura cristalina no juega un papel dominante en la velocidad de propagación de las grietas por fatiga, aunque la deformación y el

comportamiento de la fractura bajo una carga aplicada uniaxial son marcadamente diferentes de las de las aleaciones cristalinas. [4]

- Propiedades físicas

Estos materiales poseen una densidad más baja que las aleaciones cristalinas, aproximadamente entre un 0.5 y un 1.0%. Sin embargo, la densidad de un material vítreo está muy cerca de su densidad en el estado cristalino, lo que indica la formación de la estructura atómica densamente empaquetada.

La relajación estructural al calentar hasta la temperatura de vitrificación/desvitrificación conduce a un aumento en la densidad y viscosidad del vidrio metálico, su fragilidad (con ciertas exclusiones) y una variación en muchas otras propiedades. El coeficiente de expansión térmica (TEC) de los vidrios metálicos es cercano al de las estructuras cristalinas correspondientes que se forman durante la cristalización. Es aproximadamente $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para aleaciones basadas en paladio y basadas en zirconio y lo excede en aleaciones con una temperatura de líquido inferior, por ejemplo, para aleaciones basadas en magnesio.

Debido a su estructura no cristalina, los vidrios metálicos poseen una resistividad considerablemente mayor ($1-3 \mu\Omega \cdot \text{m}$) que las aleaciones cristalinas. Los valores típicos de conductividad eléctrica se muestran en la Tabla 2. La mayoría de los vidrios metálicos muestran una dependencia de la conductividad eléctrica moderadamente negativa, aunque tienen un enlace de tipo metálico. [7]

Tabla 2.2 Valores de conductividad y resistividad que presentan algunas aleaciones vítreas. [7]

Aleación	κ, ($\mu\Omega \text{ m}$)⁻¹	a, mm²/s	λ, W/(m K)
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	0.826	2.16	7.03
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	0.53	2.2	5.02
Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu ₁₂ Ni ₁₀ Be ₂₃	0.438	2	4.59

La tabla que se presenta a continuación muestra un comparativo en las propiedades de un vidrio metálico respecto a otros materiales.

Tabla 2.3 Comparación de las propiedades y características comunes de un metal y vidrio tradicional con un vidrio metálico. [8]

	Metal tradicional	Vidrio tradicional	Vidrio Metálico
Estructura	Cristalina	Amorfa	Amorfa
Enlace	Metálico	Covalente	Metálico
Esfuerzo de tensión	No ideal	Casi ideal	Casi ideal
Dureza	Baja a alta	Muy alta	Muy alta
Trasmisión óptica	Opaco	Transparente	Opaco
Conductividad térmica	Muy buena	Pobre	Muy buena
Resistencia a la corrosión	Pobre a buena	Muy buena	Muy buena
Propiedades magnéticas	Variable	No posee	Variable

2.1.3 Procesos de fabricación de las aleaciones vítreas.

Para formar una aleación vítrea, investigaciones de la Universidad de Tohoku, en Sendai, Japón han arrojado algunos parámetros o reglas que rigen en la formación de aleaciones vítreas y que consideran de suma importancia para alcanzar el estado amorfo de las aleaciones.[6] Estas reglas que se estipularon proponen lo siguiente:

1. Qué las aleaciones contengan más de 3 elementos para que pueda alcanzar el estado vítreo.
2. Que tengan tamaño atómico distinto aproximadamente al 12% entre los elementos presentes.
3. Que al momento de mezclarse los elementos en la aleación exista un calor negativo.

Cuando se cumple la regla 1 en las aleaciones vítreas tienen un nuevo tipo de estructura vítrea con un mayor grado de configuraciones atómicas densas y aleatorias, nuevas configuraciones atómicas locales y homogeneidad de largo alcance con interacciones atractivas. Los materiales no cristalinos se han preparado por una variedad de métodos, a partir de los estados de vapor, líquido o sólido. Ahora describiremos brevemente las diferentes técnicas disponibles para preparar los materiales no cristalinos (o vítreos).

a) Procesos de estado de vapor.

El primer informe de la formación de una fase amorfa en un metal es por métodos de deposición de vapor. Los físicos produjeron metales amorfos por la vía de deposición de vapor para estudiar sus propiedades superconductoras.

En la actualidad se usan varias variantes del método de deposición de vapor para sintetizar aleaciones amorfas. Estos incluyen, por ejemplo, pulverización catódica, deposición química de vapor y evaporación por haz de electrones. Uno de los más populares entre ellos es el método de pulverización catódica, en el que los átomos de la superficie del material se eliminan mediante el uso de iones de alta energía, y los átomos que se eliminan de la superficie posteriormente se dejan depositar sobre un sustrato frío. [1]

b) Procesos en estado líquido.

Los vidrios metálicos generalmente se preparaban mediante la solidificación rápida de sus derretimientos metálicos a tasas de solidificación de alrededor de 10⁶ K/s, utilizando técnicas como el hilado por fusión y sus variantes. El producto del procesamiento rápido de solidificación (PSR) está en forma de cintas delgadas, aunque también se han producido alambres, polvos y otras formas. La formación de una estructura vítrea en fundidos metálicos requiere que la masa fundida se enfríe a velocidades de solidificación muy altas para evitar que se formen núcleos de cristal. En consecuencia, la velocidad de enfriamiento mínima requerida para formar el vidrio (velocidad de enfriamiento crítica) fue de aproximadamente 10⁵-10⁶ K/s, ya que se utilizaron principalmente aleaciones binarias y ternarias. Un logro de tales altas tasas de solidificación es posible solo cuando el calor se elimina de la masa fundida rápidamente, y como resultado, el grosor de la sección se limita a unas pocas decenas de micrómetros.[1]

c) *Procesos de estado sólido.*

La preparación de fases amorfas a partir del estado sólido ha sido otra técnica popular, al lado de los métodos PSR. Se encuentran disponibles varios métodos diferentes en esta categoría principal, y el método más comúnmente usado entre ellos es la aleación mecánica / fresado.

La aleación mecánica se refiere al proceso cuando uno comienza con una mezcla de polvos elementales y la aleación se produce debido a la interdifusión en los elementos constituyentes, lo que resulta en la formación de una variedad de fases. Por otro lado, en el fresado mecánico, se comienza con polvos homogéneos prealeados. Es decir, mientras que la transferencia de material está involucrada en la aleación mecánica, no ocurre tal transferencia durante el fresado mecánico. En resumen, el método consiste en colocar las cantidades requeridas de los polvos elementales o prealeados en un recipiente de acero endurecido junto con bolas de acero endurecido y agitar toda la mezcla durante el tiempo requerido.

La aleación se produce entre los polvos metálicos y puede dar como resultado la formación de una solución sólida supersaturada, una fase intermetálica, una fase cuasicristalina o una aleación amorfa, dependiendo de la composición del polvo y las condiciones de molienda. La elección de la fase formada depende de la estabilidad termodinámica de las diferentes fases competitivas. Las partículas de polvo molido experimentan una gran deformación plástica que conduce a la generación de una variedad de defectos de cristal, tales como dislocaciones, límites de grano y fallas de apilamiento. Estos defectos elevan la energía libre del sistema cristalino a un nivel más alto que el de una hipotética fase amorfa y, en consecuencia, la fase cristalina se desestabiliza y se forma una fase amorfa.[1]

2.1.4 Aplicaciones de los vidrios metálicos.

En la actualidad, al tratarse de nuevos materiales, se han buscado múltiples formas de adaptar los vidrios metálicos al campo de la ingeniería. Como se describió anteriormente, las aleaciones vítreas a granel tienen varias propiedades únicas que no se pueden obtener en las aleaciones cristalinas convencionales. Debido a estas ventajas únicas, las aleaciones vítreas a granel ya se han utilizado como materiales de matriz (aleaciones Pd – Cu – Ni – P), materiales de artículos deportivos (aleaciones Zr – Al – Ni – Cu) y materiales de electrodos (Pd – Cu – Si – P aleaciones). Además, las aleaciones vítreas basadas en Fe han llegado a la etapa final de su desarrollo para su aplicación como materiales magnéticos blandos para bobinas de choque de modo común. La tabla que aparece a continuación indica las propiedades que cuentan estos materiales y de qué forma pueden ser aprovechadas en algún campo industrial.

Tabla 2.4 Algunas aplicaciones investigadas de los vidrios metálicos.[6]

Característica fundamental.	Campo de aplicación.
Alta resistencia a la tracción	Maquinaria de materiales estructurales
Alta dureza	Materiales de precisión óptica
Alta resistencia a la fractura	Materiales de sacrificio
Energía de fractura de alto impacto	Materiales de herramientas
Alta resistencia a la fatiga	Materiales de corte
Alta energía elástica	Materiales de electrodo
Alta resistencia a la corrosión	Materiales resistentes a la corrosión
Alta resistencia al desgaste	Materiales de almacenamiento de hidrógeno
Alta fluidez viscosa	Materiales de ornamenta
Alta relación de reflexión	Materiales compuestos
Buen magnetismo suave	Materiales de escritura
Permeabilidad de alta frecuencia	Materiales de artículos deportivos
Alta magnetoestricción	Materiales de unión
Electrodo eficiente (gas cloro)	Materiales magnéticos suaves
Alto almacenamiento de hidrógeno	Materiales de alta magnetoestricción

2.2 Corrosión en vidrios metálicos.

En la parte anterior, al analizar las diferentes propiedades que presentan los vidrios metálicos, se puede observar que estos materiales presentan muy buena resistencia a la corrosión. El estudio de estos materiales en esta rama es de suma importancia debido a que estos materiales pueden estar expuestos en algún

momento cuando se encuentran en entornos agresivos y hostiles, tales como son altas temperaturas o atmosferas altamente oxidantes.

El conocimiento del comportamiento de la corrosión se vuelve crucial cuando estos materiales se consideran para aplicaciones biomédicas y decorativas, o cuando el aspecto de la superficie adquiere importancia. Por lo tanto, es imperativo evaluar el comportamiento de corrosión de estas aleaciones en diferentes entornos.[1]

Los vidrios metálicos se encuentran en un estado de alta energía ya que se han solidificado a velocidades mucho más rápidas que las tasas de solidificación de equilibrio. En consecuencia, se espera que exhiban mayores tasas de corrosión. Pero, la resistencia a la corrosión mejorada y superior de las aleaciones vítreas, en comparación con las aleaciones cristalinas de una composición similar, se ha atribuido a los siguientes factores:

1. Dado que las cintas de aleación vítrea metálica se producen por métodos PSR, no hay tiempo suficiente para que tenga lugar una difusión apreciable de estado sólido y se produzca una división de solutos. En consecuencia, el vidrio exhibe homogeneidad química.
2. En segundo lugar, la fase vítrea no contiene ningún defecto cristalino, como los límites de los granos, las dislocaciones y los precipitados de la segunda fase, que podrían actuar como celdas galvánicas para iniciar la corrosión localizada.
3. Tercero, dado que las películas pasivas se forman uniformemente sobre las superficies de aleación vítrea, se necesita menos cantidad de elementos de aleación pasivantes que en una aleación cristalina para lograr una estabilidad similar de la película pasiva.

Ciertos elementos que se identifican son bastante efectivos para mejorar la resistencia a la corrosión. Se puede lograr que la resistencia a la corrosión de la mayoría de los vidrios metálicos después de cristalizarse disminuirá, como se muestra que el potencial de corrosión disminuye y la densidad de la corriente de corrosión aumenta relativamente, lo que sugiere que las películas pasivas

formadas en la superficie de la aleación vítrea en el proceso anódico es más protector y más denso que los de las aleaciones de cristal. En general, la disminución es la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos, mientras que el aumento es la agresividad de la solución, especialmente para la concentración de ión cloruro.[9]

Los vidrios metálicos se han sintetizado en varios sistemas de aleación basados en Au, Ca, Ce, Co, Cu, Fe, La, Mg, Nb, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Sm, Ti, Y y Zr. Pero, dado que es poco probable que todas estas aleaciones de vidrio se utilicen en un ambiente corrosivo o agresivo, no se ha investigado el comportamiento a la corrosión de todas estas aleaciones. Los resultados de diferentes grupos de investigación están disponibles sobre el comportamiento a la corrosión de los vidrios metálicos basados en Cu, Fe, Mg, Ni, Ti, Zr y algunos otros.

2.2.1 Corrosión en vidrios metálicos base cobre.

Las aleaciones base de cobre se han usado tradicionalmente para aplicaciones marinas debido a su excelente resistencia a la corrosión. Entre los tres grupos principales de aleaciones investigadas, Cu – Hf – Ti, Cu – Zr – Al y Cu – Zr – Ti, los vidrios de aleación Cu – Hf – Ti correspondientes a la composición $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ parecen tener las tasas de corrosión más bajas. Pero, una observación común fue que la resistencia a la corrosión de estas aleaciones vítreas se mejora sustancialmente al unirlos con elementos adicionales como Mo, Nb o Ta.

La mayoría de las investigaciones en esta categoría se han trabajado bajo un cambio en el medio corrosivo y su concentración en el que se sumergieron las aleaciones para evaluar su comportamiento a la corrosión. En una investigación que se realizó para la aleación $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ se observó que en soluciones que contenían cloruro se corroía más gravemente [1].

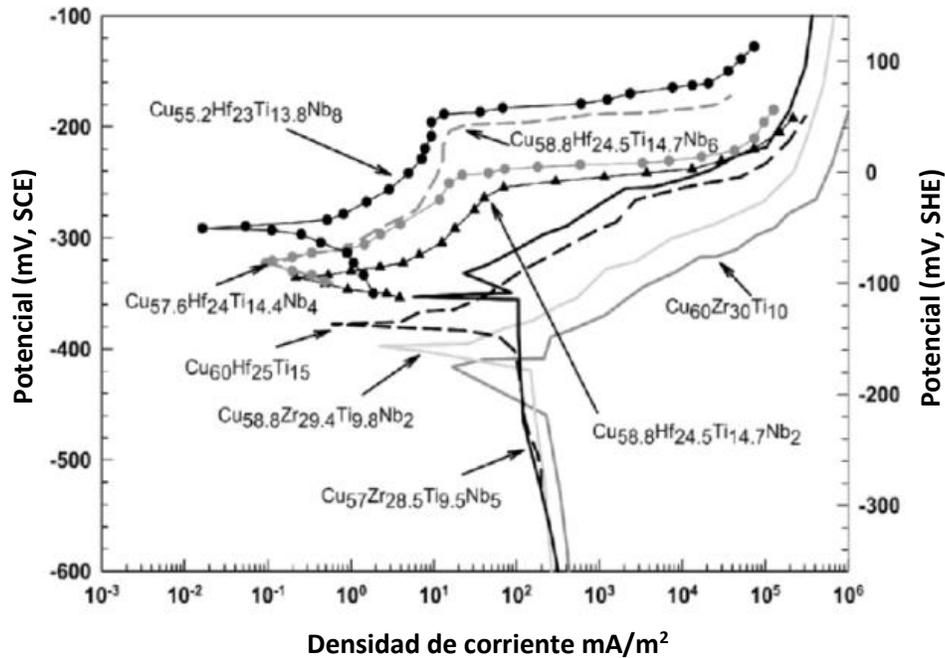


Figura 2.4 Curvas de polarización de aleaciones vítreas base Cu en NaCl 0.5 M a aire abierto a 298 K reportadas en la literatura.[9, 10]

Incluso cuando la concentración de HCl se redujo, la tasa de corrosión fue todavía sustancial en comparación a otros medios como H₂SO₄ o HNO₃, los cuales mostraron tasas de corrosión que fueron aproximadamente un orden de magnitud más bajo que en el medio que contiene cloruro, incluso cuando las concentraciones de estos medios eran muy grandes. Estos resultados demuestran de manera concluyente que las aleaciones de vidrios metálicos base cobre se corroen gravemente en un medio que contiene cloruro con una tasa de corrosión de típicamente 100–300 $\mu\text{m año}^{-1}$.

Como se mencionó anteriormente, la adición de elementos como Hf, Ti y Nb favorecen a que la resistencia a la corrosión se vea favorecida debido a que, al estar expuesto en primera instancia la aleación al aire, el Hf y Ti favorecen la aparición de una capa pasiva más enriquecedora que en aleaciones que solo contienen Cu o Nb. Sin embargo, al agregar Ti, Hf y Nb, la resistencia a la corrosión en medios de inmersión con iones cloruro se ve favorecida por igual gracias a la formación de una estable y enriquecedora capa pasiva.

Tabla 2.5 Resumen de los parámetros de corrosión de aleaciones vítreas base Cu reportadas en diversas literaturas. [12]

Material (at. %)	T (K)	Electrolito	η_{pic} (mV)	CPR ($\mu\text{m/año}$)
Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅	298	0.5 M NaCl	-435	200
Cu ₅₀ Zr ₄₅ Al ₅	298	0.5 M NaCl	-435	120
Cu ₅₅ Zr ₄₀ Al ₅ Nb ₅	298	0.5 M NaCl	-335	13
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	298	0.5 M NaCl	-	290
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Nb ₁	298	0.5 M NaCl	-	120
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Mo ₁	298	0.5 M NaCl	-	140
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Ta ₁	298	0.5 M NaCl	-	200
Cu ₆₀ Hf ₂₅ Ti ₁₅	298	0.5 M NaCl	A	100
Cu _{58.8} Hf _{24.5} Ti _{14.7} Nb ₂	298	0.5 M NaCl	70	6
Cu _{57.6} Hf ₂₄ Ti _{14.4} Nb ₄	298	0.5 M NaCl	80	<1
Cu _{55.2} Hf ₂₃ Ti _{13.8} Nb ₈	298	0.5 M NaCl	100	<1
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	298	1 M HCl	-	660
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Nb ₁	298	1 M HCl	-	350
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Mo ₁	298	1 M HCl	-	360
Cu _{59.4} Zr _{29.7} Ti _{9.9} Ta ₁	298	1 M HCl	-	410
Cu ₆₀ Hf ₂₅ Ti ₁₅	298	1 M HCl	A	340
Cu _{58.8} Hf _{24.5} Ti _{14.7} Nb ₂	298	1 M HCl	A	170
Cu _{57.6} Hf ₂₄ Ti _{14.4} Nb ₄	298	1 M HCl	A	76
Cu _{55.2} Hf ₂₃ Ti _{13.8} Nb ₈	298	1 M HCl	50	<1

A - Disolución activa

2.2 Métodos experimentales.

2.3.1. Proceso “Melt-Spinning”.

El proceso de Melt Spinning consiste en la conformación de una fina lámina de aleación metálica sobre una superficie plana. En este proceso, un chorro (jet) de metal líquido es expulsado por sobrepresión de un gas inerte a través de una boquilla para luego impactar sobre la superficie de una rueda de cobre giratoria para, de esta manera, formar una capa delgada de material fundido que solidifica rápidamente como una cinta continua que luego es colectada y enrollada (Fig. 1)[13] Si el orificio en el extremo del tubo de cuarzo es de forma rectangular la variante se conoce como *planar flow casting*, facilitando así el procedimiento de manufactura del material en forma de largas cintas.[14]

El calor de la aleación fundida se extrae de un solo lado (alrededor de 1×10^6 K/s) y solidifica rápidamente en una delgada cinta de 20 μm de espesor que es expulsada tangencialmente al cilindro giratorio a velocidades de hasta 30 m/s. El ancho de la cinta está limitado a unos pocos milímetros.[15]

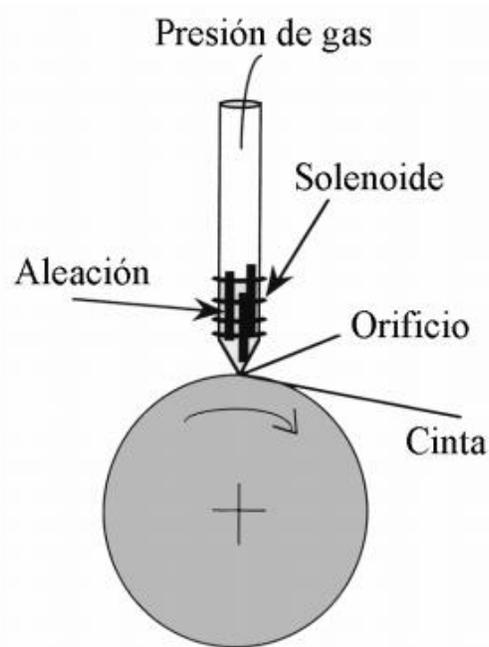


Figura 2.5 Representación gráfica del proceso "Melt-Spinning". [14]

Factores como la velocidad de la rueda, la temperatura del metal fundido expulsado, el grosor de la boquilla o la presión de eyección afectan a la viscosidad del fluido y al grosor de la cinta. Otras variables como el material de la rueda, su temperatura, y la distancia entre ésta y el orificio de salida influyen en la adhesión y calidad de la cinta. El sobrecalentamiento del metal fundido es uno de los principales factores y uno de los parámetros más sensibles que afectan a la calidad de las cintas y su subsecuente comportamiento mecánico, posiblemente debido a la variación de la viscosidad del fluido en función de la temperatura. [14]

El horno *Melt-Spinning* es ideal para preparar especímenes de laboratorio de vidrios metálicos, pero no lo es para la producción en masa de formas útiles. Debido a las aplicaciones prácticas previstas de los vidrios metálicos, se le ha dado mucha dedicación a encontrar diversos métodos de enfriamiento súbito de una masa fundida metálica en una cinta continua.[15]

2.3.2 Tratamiento térmico de cristalización.

Cuando un vidrio metálico (o cualquier otra cosa) pasa por un recocido (se calienta a temperaturas más altas, se mantiene a esa temperatura durante un período de tiempo determinado, llevando un enfriamiento a temperatura ambiente), se pueden producir varias reacciones diferentes en el vidrio. Con el aumento de la temperatura de recocido, el vidrio puede exhibir relajación estructural, separación de fases y luego cristalización.

La cristalización de los vidrios metálicos comienza cuando el vidrio se calienta a una temperatura T_x o superior. Esta T_x es una temperatura cinética y su valor depende de la velocidad de calentamiento empleada para determinarla. Cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento, mayor será el valor T_x . La temperatura de cristalización, T_x se identifica en la curva DSC como la temperatura inicial del primer pico exotérmico.

Pero, la cristalización de los vidrios metálicos también puede ocurrir a temperaturas inferiores a T_x , por ejemplo, por encima de T_g , es decir, en la región líquida sobreenfriada en exceso o, en principio, a temperaturas incluso por debajo de T_g . Teóricamente, es posible que un vidrio metálico se cristalice incluso a temperatura ambiente, pero para todos los propósitos prácticos, la mayoría de los vidrios metálicos pueden considerarse "estables", es decir, no sufrir ninguna transformación a temperatura ambiente.[1]

Para realizar este tipo de tratamiento se hace uso comúnmente de dispositivos que tengan una atmosfera controlada o se hace previamente un encapsulamiento con el fin de que el material con las altas temperaturas no presente oxidación. Estos dispositivos también deben tener una estabilidad térmica, de tal manera de que logre alcanzar la T_x y posteriormente cristalizar mayormente la estructura vítrea sin que haya gradientes internos de temperatura. Muchas veces se ocupan instrumentos como muflas que pueden o no controlar la atmosfera dentro de ellas. La figura 10 muestra algunos ejemplos de muflas que son empleadas para llevar a cabo este proceso.



Figura 2.6 Mufla típica empleada para realizar tratamientos térmicos de cristalización.

2.3.3 Evaluación electroquímica a través de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio

procesos de interés tecnológico y científico como los de electro catálisis, la obtención de productos electro depositados, la corrosión entre otros.[16]

En dicha técnica, se aplica a dos electrodos sumergidos en un electrolito, una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de los milivoltios y cuya frecuencia f se hace variar, generalmente entre varios milihertz y algunos megahertz. Se detecta la corriente que circula por el circuito formado para analizar e interpretar la impedancia compleja Z^* del sistema.[16]

El dispositivo que permite aplicar un potencial programado al circuito y detectar su corriente se denomina potencióstato el cual tiene un modulador de frecuencia. Para estudiar solo una de las interfaces electrolito-electrodo (denominado éste electrodo de trabajo), el otro electrodo conviene que sea un dispositivo estándar, conocido como electrodo de referencia [17], [18]. Generalmente se introduce un tercer electrodo, de platino o grafito y denominado contraelectrodo, para que por él circule la mayor parte de la corriente aplicada a la interface de interés y no por el electrodo de referencia; esto permite que las variaciones o lecturas de voltaje, correspondan solo a la interface del electrodo de trabajo.

La corriente en el circuito, se debe a la circulación de electrones en los electrodos metálicos y de iones en electrolito. Para interpretar la corriente de iones conviene distinguir dos procesos en la superficie del electrodo de trabajo: uno que incluye reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodo-solución y que puede llamarse proceso faradaico, por cuanto se cumple la ley de Faraday. El otro proceso no faradaico y sin reacciones de transferencia de carga a través de la interface, se debe a adsorciones y desorciones iónicas que generan en el circuito señales de corriente alterna.[16]

La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito. Ilustrando el modelo de la interfase electrificada, se tienen diferentes componentes que se asemejan a elementos eléctricos como resistores, capacitores e inductores. [19]

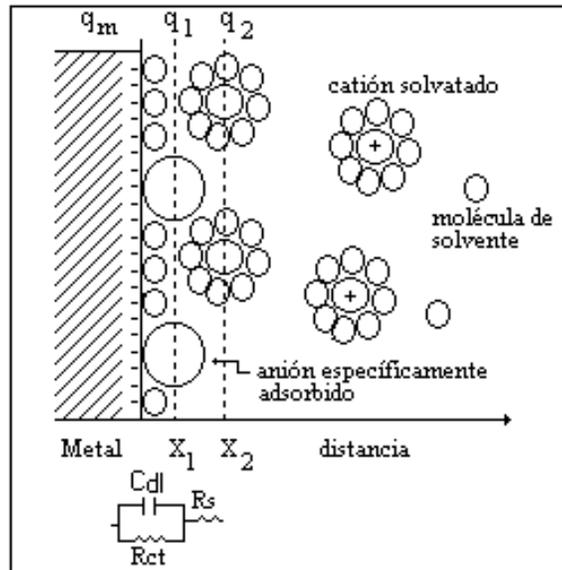


Figura 2.7 Similitud de la interfase electrificada con un circuito eléctrico equivalente.[19]

En este caso, el más simple, la zona compacta tiene similitud con un capacitor (C_{dl}); el electrolito (zona difusa) una resistencia al paso de corriente y la resistencia característica de un metal a las reacciones, se representa con la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Es necesario para el análisis de un diagrama generado con datos de corriente alterna, conocer las respuestas de un elemento, sabiendo que una impedancia (Z) es una oposición al paso de la señal eléctrica.[19]

Los datos de impedancia se presentan en diferentes formatos para enfatizar clases específicas de comportamiento. El formato de impedancia enfatiza los valores a baja frecuencia, que normalmente son de mayor importancia para los

sistemas electroquímicos que están influenciados por la transferencia de masa y la cinética de reacción.

Los datos de impedancia a menudo se representan en formato de plano de impedancia complejo o Nyquist, como se muestra en la figura 12. Los datos se presentan como un lugar de puntos, donde cada punto de datos corresponde a una frecuencia de medición diferente. Una desventaja del formato de plano de impedancia compleja es que la dependencia de la frecuencia está oculta. Esta desventaja se puede mitigar un poco al etiquetar algunas frecuencias características. De hecho, las frecuencias características siempre deben etiquetarse para permitir una mejor comprensión de las constantes de tiempo de los fenómenos subyacentes. Además, los ejes real e imaginario deben tener la misma escala de modo que la trama de un semicírculo tenga la apariencia de un semicírculo. La adherencia a la convención de los ejes ortonormales facilita la interpretación de los espectros.[20]

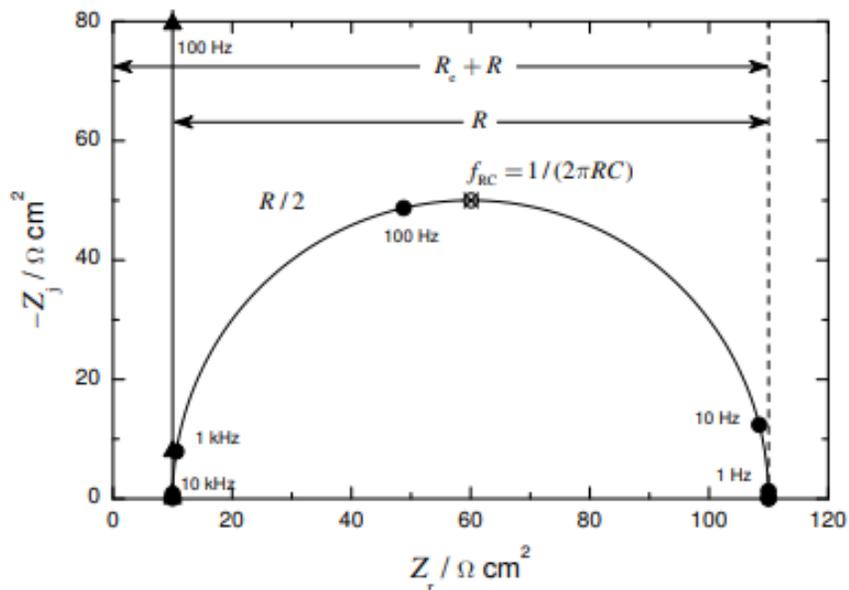


Figura 2.8 Representación de un gráfico Nyquist típico de una prueba de impedancia para $R_e = 10 \Omega\text{cm}^2$, $R = 100 \Omega\text{cm}^2$ y $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20]

La funcionalidad con respecto a la frecuencia se ve más claramente en la representación de Bode que se muestra en la figura 12 para la magnitud y el

ángulo de fase, respectivamente. La frecuencia generalmente se presenta en una escala logarítmica para revelar el comportamiento importante que se observa en las frecuencias más bajas.

La representación de Bode tiene inconvenientes para los sistemas electroquímicos. La influencia de la resistencia electrolítica confunde el uso de gráficos de ángulo de fase como se muestra en la figura 13 para estimar las frecuencias características. Además, la figura 13 muestra que la corriente y el potencial están en fase a altas frecuencias; mientras que, a altas frecuencias, la corriente y el potencial de superficie están exactamente fuera de fase. Este resultado se ve porque, a altas frecuencias, la impedancia de la superficie tiende a cero y la resistencia óhmica domina la respuesta de impedancia.[20]

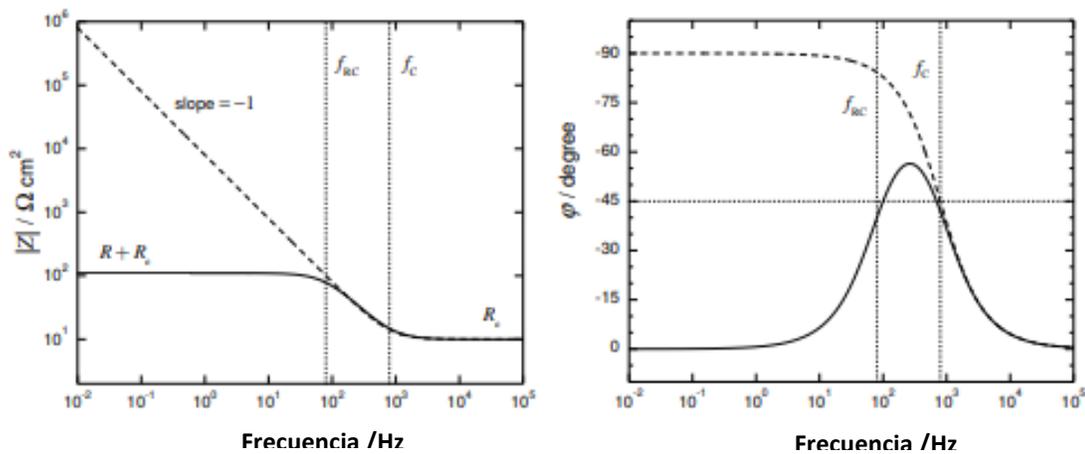


Figura 2.9 Representación de un gráfico Bode típico. Se observa que la variable independiente en el gráfico tiende a cambiar siendo a) magnitud y b) ángulo de fase.[20]

2.3.4 Resistencia a la polarización (Rp)

El potencial de una reacción electroquímica proporciona una indicación de la tendencia de los metales a corroerse, pero no proporciona información sobre la

velocidad de reacción de corrosión. La velocidad de corrosión es proporcional a la velocidad de los electrones transferidos entre el electrodo y el electrolito. La tasa de transferencia de electrones se representa como corriente (I).

Hay varios métodos por los cuales se establece la relación del potencial y la corriente en una reacción electroquímica. Estos implican la aplicación de una excitación electroquímica a un electrodo y miden la respuesta del electrodo a esa excitación. Cuando se proporciona la excitación, debido a que el electrodo se aleja del potencial de corrosión, se dice que el electrodo está polarizado y, por lo tanto, existen métodos que se denominan métodos de polarización para determinar las tasas de corrosión.[21]

Hace aproximadamente 50 años, Stern y Geary [22] descubrieron que la pendiente de la gráfica de potencial de corriente alrededor del potencial de corrosión es lineal; la pendiente de esa gráfica se llama resistencia de polarización (R_p). R_p se define matemáticamente como:

$$R_p = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{E_{\text{corr}}} \dots\dots\dots(\text{Ec. 1})$$

donde ΔV es el cambio de potencial y ΔI es el cambio de corriente al momento de llevar a cabo la técnica.

Las mediciones de R_p pueden obtenerse mediante el método potenciodinámico o mediante el método de polarización potencioestática paso a paso. En ambos métodos, el potencial de corrosión se mide primero, generalmente durante una hora (durante el cual se estabilizan los potenciales de corrosión de la mayoría de los electrodos) o hasta que se estabiliza. Después de eso, se aplica un paso de potencial, en incrementos de ± 5 o ± 10 o ± 20 mV (método de paso de potencial) o el potencial se obtiene a una velocidad constante (generalmente 60 mV / h) (método potenciodinámico). En ambos métodos, el experimento se inicia en el potencial negativo, pasando al potencial positivo a través del potencial de

corrosión. A partir de la pendiente de un intervalo de la corriente-potencial, se determina R_p . [21]

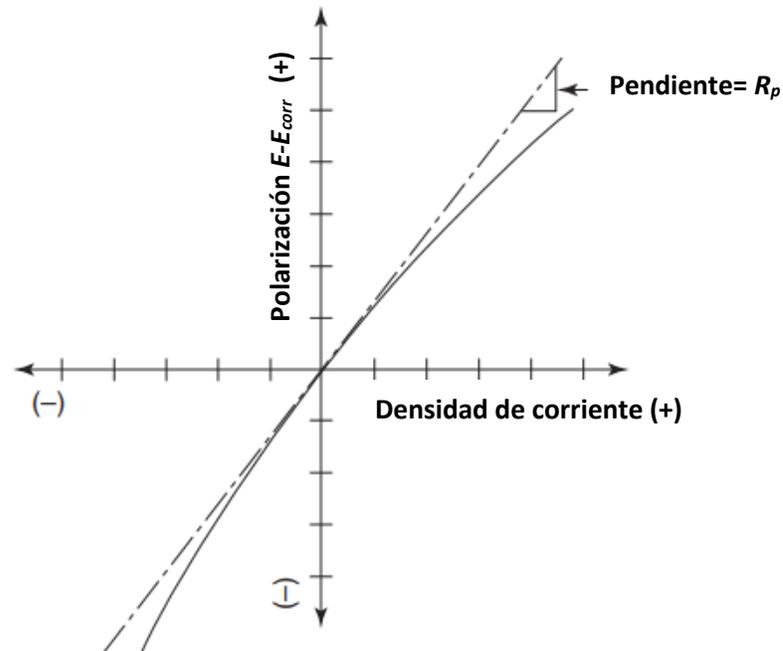


Figura 2.10 Gráfica de resistencia de polarización hipotética. [21]

Las ventajas del método de resistencia a la polarización incluyen:

- La corriente de corrosión se mide rápidamente, generalmente en unos pocos minutos y, por lo tanto, esta técnica se puede utilizar como una técnica de monitoreo en línea.
- Solo se aplican cantidades muy pequeñas de potencial (menos de ± 30 mV, típicamente menos de ± 10 mV), por lo que la tasa de corrosión no se ve afectada debido a las mediciones.
- Esta técnica se puede utilizar para medir bajas tasas de corrosión (menos de 0.1 mil / año ($2.5\mu\text{m/año}$)).
- Las mediciones se pueden tomar repetidamente. [21]

2.3.5 Difracción de rayos-X.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos \AA). [23]

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.[24]

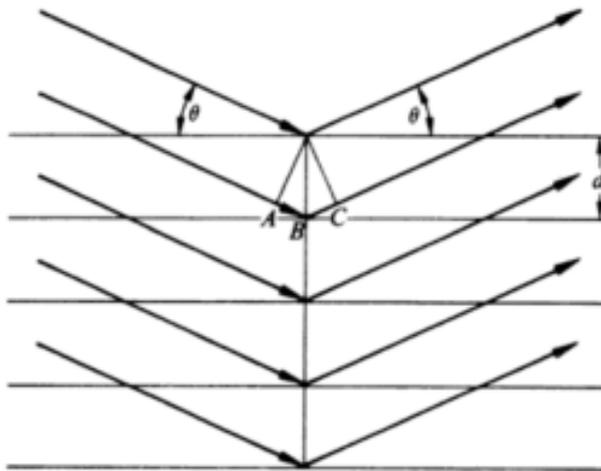


Figura 2.11 Representación gráfica de la Ley de Bragg de difracción. [24]

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta. \dots\dots(\text{Ec. 2})$$

Donde:

λ : Longitud de onda

n : Número entero

d : Distancia de separación

θ : Ángulo de incidencia-reflexión.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un n° entero consistente con $\text{sen}\theta$ menor o igual que 1. [24]

A continuación, la figura 7 muestra los difractogramas que se presentan para un mismo tipo de aleación pero cambiando su estructura atómica. Los difractogramas de una aleación vítrea, al presentar como única fase, solo va a presentarse un pico de difracción a diferencia de las aleaciones cristalinas cuyas fases se van a encontrar comúnmente a lo largo de toda su estructura.

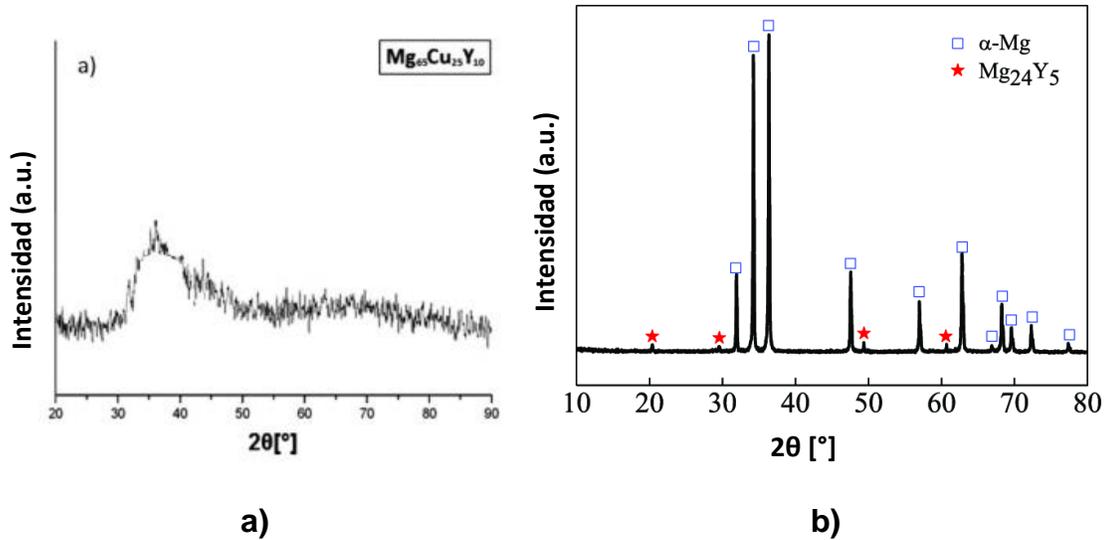


Figura 2.12 Comparación de difractogramas de a) una aleación vítrea [25] y b) una aleación cristalina [26] base magnesio.

2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1930 en Alemania, en 1949 en Estados Unidos y finalmente en Inglaterra en 1950. El primer modelo comercial fue presentado en 1964 por "The Cambridge Scientific Instrument Company"; posteriormente muchos otros fabricantes han desarrollado nuevos modelos.[27]

En un microscopio electrónico de barrido la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). Esta zona es la que se visualiza ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada y ampliada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente.[28]

La imagen se visualiza en un tubo de rayos catódicos donde las bobinas de deflexión del haz están sincronizadas con el barrido del haz de electrones en el microscopio. Modulando la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos se obtiene finalmente un registro punto a punto en la pantalla que es precisamente la imagen electrónica proporcionada por el microscopio.[28]

Los componentes principales del microscopio de barrido SEM son los siguientes:

Fuente de energía

La fuente de energía del microscopio electrónico de barrido depende de varios factores, siendo los más importantes el voltaje de aceleración, la intensidad de la corriente y al diámetro de haz. Para usos prácticos debe asegurarse una alta estabilidad de la corriente.

Portamuestras

La muestra montada sobre un soporte puede moverse en tres direcciones, ser calentada, enfriada, estirada, etc. dentro del instrumento. Para el estudio de ciertos tipos de muestras tales como, metales, minerales, semiconductores, etc., se requiere calefacción de la muestra

Sistema de amplificación

El sistema de amplificación recoge las señales y procesa la información procedente de la muestra, al mismo tiempo que el haz de electrones barre la muestra. El generador de barrido está conectado al tubo de rayos catódicos (CRT) para que el haz de electrones en este tubo sea barrido en la misma forma que, el haz principal.[27]

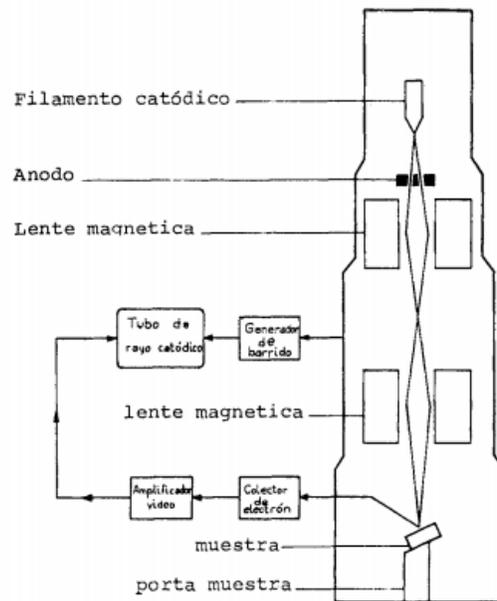


Figura 2.13 Componentes típicos de un microscopio electrónico de barrido [27]

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos con arreglo a su categoría:

- a) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- b) Señales compuestas por e^- , que incluyen e^- reflejados ("backscattered"), e^- secundarios, transmitidos y absorbidos.
- c) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

De estos tres tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por, en particular, las debidas a los e^- secundarios y a los reflejados ya que son éstos los que serán recogidas por el detector y, finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla. [29]

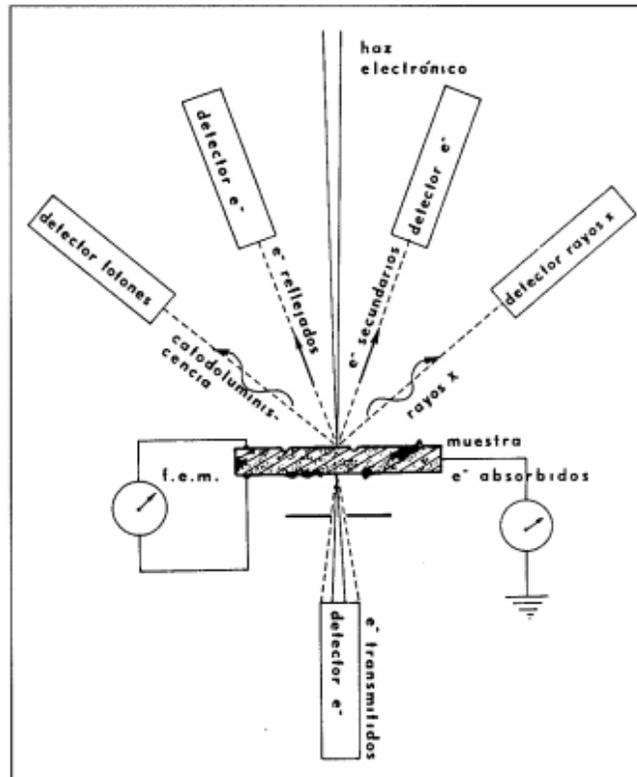


Figura 2.14 Tipos de señales emitidos por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico. [29]

Es importante resaltar que la microscopía electrónica de barrido ha tenido un lugar muy importante en la caracterización de materiales, por lo que una de sus aplicaciones consiste en la posibilidad de hacer análisis cuantitativos de los componentes de la muestra, lo que se realiza mediante el análisis de los rayos X emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico.[29]

3. HIPÓTESIS

Tomando en cuenta las anteriores investigaciones, se ha observado una mejora en la resistencia a la corrosión en aleaciones base cobre con elementos aleantes como Nb, Ti y Hf. Sin embargo, el presente trabajo pretende usar un sistema ternario de Cu-Hf-Si, por lo que se pueden atribuir las siguientes hipótesis:

- Se espera que la adición de Si al sistema Cu-Hf mejore la resistencia a la corrosión del sistema binario.
- Se espera que al ir variando la composición de Si en la aleación binaria Cu-Hf, se aumente de igual manera su resistencia a la corrosión.

También se espera que la microestructura de las aleaciones tenga una relación con la cantidad de silicio que se le agregue y que de igual forma esto se vea reflejado en los resultados de corrosión que se obtengan, ya sea teniendo en ellas una estructura vítrea o cristalina.

4. OBJETIVOS.

- **Objetivo general.**

Determinar el efecto del Si en la resistencia a la corrosión, así como en su estructura en vidrios metálicos Cu-Hf y en su contraparte cristalina.

- **Objetivos específicos.**

1. Establecer una relación entre la estructura y la resistencia a la corrosión tanto en las aleaciones cristalinas como en las vítreas.
2. Observar el comportamiento de las muestras vítreas posterior a un tratamiento térmico.
3. Comparar la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos, con la que presentan las aleaciones cristalinas.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

5.1 Fabricación de las aleaciones.

En total fueron cuatro aleaciones vítreas base cobre las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.1 Aleaciones preparadas y su composición química.

Aleación	Composición (at%)
1	Cu ₅₅ Hf ₄₅
2	Cu _{54.5} Hf ₄₅ Si _{0.5}
3	Cu ₅₄ Hf ₄₅ Si ₁
4	Cu ₅₃ Hf ₄₅ Si ₂

Se hicieron los cálculos estequiométricos ocupando las masas atómicas de los elementos y se determinó la masa de cada elemento para formar aleaciones de 5 gramos cada una. La tabla que se muestra a continuación contiene las masas teóricas empleadas para cada elemento.

Tabla 5.2 Masas pesadas para la preparación de lingotes de cada aleación.

Aleación	M_{Cu} (g)	M_{Hf} (g)	M_{Si} (g)	M_{Total} (g)
Cu ₅₅ Hf ₄₅	1.510	3.495	0	5.005
Cu _{54.5} Hf ₄₅ Si _{0.5}	1.509	3.490	0.007	5.006
Cu ₅₄ Hf ₄₅ Si ₁	1.497	3.495	0.013	5.005
Cu ₅₃ Hf ₄₅ Si ₂	1.475	3.506	0.025	5.005

Tomando los elementos en su estado puro, se pesaron en una balanza analítica (con una incertidumbre de 0.001 g) las cantidades que se calcularon en la tabla anterior. Los pesos obtenidos de la balanza fueron un aproximado de las masas pesadas ya que la incertidumbre es un factor que debe de considerarse al momento de emplear este tipo de instrumentación.



Figura 5.1 Balanza analítica Velab, modelo VE-300.

A continuación se muestra la tabla 8 con los pesos reales ya considerando los registros que arrojó la balanza. Se observa que el peso de los lingotes que se querían obtener se sigue respetando, variando solo en algunos elementos aleantes el peso.

Tabla 5.3 Peso real de cada elemento obtenido de la medición en balanza para fabricar las aleaciones.

Aleación	M_{Cu} (g)	M_{Hf} (g)	M_{Si} (g)	M_{Total} (g)
Cu ₅₅ Hf ₄₅	1.510	3.495	0	5.005
Cu _{54.5} Hf ₄₅ Si _{0.5}	1.509	3.490	0.007	5.006
Cu ₅₄ Hf ₄₅ Si ₁	1.497	3.495	0.013	5.005
Cu ₅₃ Hf ₄₅ Si ₂	1.475	3.506	0.025	5.005

Con los metales ya pesados y clasificados, se llevó a cabo su fundición para obtener sus lingotes en un horno de arco eléctrico modelo MAM-1, de la marca Edmund Büler (Fig. 5.2). Dichos metales se colocaron con un lingote de titanio,

cubierta por una platina de cobre la cual estaba refrigerada con agua para evitar que se fundiera.



Figura 5.2 Horno de arco eléctrico MAM-1, marca Edmund Bühler.

Para cualquier tipo de fundición, es importante evitar que las materias primas se oxiden y más este tipo de materiales que se estaban trabajando ya que son muy reactivos con gases oxidantes, por lo que con ayuda de una bomba se aplicó vacío para evitar esto. Se utilizó gas argón para que el arco eléctrico pudiera funcionar, además de que el lingote de titanio ayudaría a eliminar dentro del horno el oxígeno residual que pudiese haber presente.

Posteriormente se comenzó la fundición para la obtención de los lingotes, primero fundiendo al lingote de titanio con el arco hasta que estuviera al rojo vivo. Después se pasó el arco para fundir al hafnio y el silicio. Ya que ambos metales estuvieron finalmente fundidos y ya en forma de lingote, se regresó el arco al titanio para fundir un poco y permitir que se apagara.

Por último, se juntaron con el electrodo el lingote de hafnio y silicio con el lingote de cobre para obtener finalmente un único lingote con la aleación deseada. Este proceso se repitió 5 veces más para todas las aleaciones deseadas con el fin de garantizar una homogeneidad, aunque cabe destacar que la de CuHf se repitió el mismo procedimiento sin el silicio.

5.2 Fabricación de las cintas vítreas.

Para fabricar las cintas y obtener una estructura vítrea, se requirió el uso de un horno de tipo “*Melt-Spinning*” modelo SC de la marca Edmund Bühler (Figura 17), el cual consta de un disco de cobre giratorio refrigerado con agua la cual ayuda a que el metal fundido se enfríe con ella y salga en forma de cintas. Este horno también contó con la ayuda de un sistema de purgado de gas helio y al vacío, con una bomba.



Figura 5.3 “Melt-Spinning” utilizado en la experimentación.

En un crisol cilíndrico con una abertura de aproximadamente 0.8 mm (por donde salió el metal fundido) se montó el lingote previamente fabricado, poniendo el lingote a una distancia de 0.5 cm del disco giratorio de cobre. El crisol se colocó dentro y a la misma altura del lingote en una bobina de cobre.

Se utilizó gas helio comprimido inyectado en la parte superior del crisol con el fin de que el chorro de metal fundido que saliera del crisol impactara en el disco giratorio y pudiera formarse la cinta. Cuando terminó la fusión de los lingotes, se retiraron las cintas. Se ajustaron los siguientes parámetros para garantizar la vitrificación de las aleaciones:

- 0.8 mm de diámetro en la abertura del crisol

- 0.4 bar de presión de inyección para inyectar la aleación.
- 25 rev/min como velocidad para el disco rotatorio.

Al final de la fabricación las cintas fueron empaquetadas y etiquetadas en pequeñas bolsas para su siguiente uso en las pruebas.

5.3 Pruebas de vitrificación en las aleaciones por DRX

Para comprobar que las aleaciones fabricadas tienen una estructura totalmente vítrea se analizaron las cintas por medio de difracción de rayos X (por sus siglas DRX). El equipo ocupado fue un difractómetro de marca Siemens, modelo D5000 (Figura 18)



Figura 5.4 Difractómetro Siemens D5000 utilizado en el análisis.

Para preparar las muestras, se siguió este procedimiento:

1. Se seleccionó una aleación cuyas cintas fueran lo más uniformemente posible, es decir que no tuvieran dobleces o alguna ruptura.
2. Se cortó la cinta en varios pedazos de aproximadamente 1.5 cm de largo y se adhirieron con cinta a un porta muestras de 1.5 x 1.5 cm, orientando la parte más brillante de las cintas ya cortadas hacia arriba y no dejando espacios entre cinta y cinta, con el fin de que no interfiriera la cinta en el análisis.
3. Se colocó el portamuestras a una base metálica de aluminio con la ayuda de plastilina para que la muestra quedara fija y alineada a la

base, ya que si no queda alineada se puede tener un desprendimiento del portamuestras.

4. La base metálica con el portamuestras posteriormente de acomodó en el equipo de DRX y se apretó para que la base no pudiera desprenderse al momento del análisis.
5. Se configuró con la ayuda de una computadora que controla al equipo el tiempo y la dirección del difractómetro en el que se iba a llevar a cabo el análisis, el cual fue de un tiempo de aproximadamente hora y media.
6. Se repitió el procedimiento para todas las aleaciones.

5.4 Encapsulado y tratamiento térmico de las aleaciones vítreas.

Para evaluar el comportamiento que tienen las aleaciones en estructura cristalina bajo las condiciones de corrosión y poder realizar un comparativo, se realizó un tratamiento térmico para cristalizar las aleaciones vítreas, realizando primero un encapsulado para garantizar que la aleación no tenga una oxidación superficial.

El encapsulamiento se realizó poniendo las pruebas en tubos de vidrio que fueron sellados herméticamente con un soplete de acetileno y oxígeno, realizando 3 purgas de vacío de 5 minutos cada uno, inyectando posteriormente gas argón, así asegurando que dentro del tubo quedaría una atmosfera totalmente inerte.

Es recomendable la realización del encapsulado debido a que, al tratarse de pruebas de corrosión, se necesita que la parte superficial quede totalmente libre de óxidos, ya que, al tratarse de una prueba de resistencia a la polarización, una capa de óxido alteraría los resultados esperados.

El total de las capsulas fueron cuatro, cada una con varias cintas de igual composición. El tratamiento térmico fue posteriormente realizado en un horno Behrup, modelo TC 40, las cuales se colocaron cuando la temperatura de la mufla tenía una temperatura de 990 K, ya que a esta temperatura se garantiza totalmente su cristalización, ya que por anteriores estudios se garantiza de que

a los 973 K la muestra comienza su crecimiento de grano y ha cristalizado por completo, dejando las muestras en un tiempo de 30 minutos.



Figura 5.5 Equipo utilizado para el encapsulamiento de las aleaciones.

5.5 Prueba de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para garantizar que las aleaciones fabricadas cumplen con la composición y estructura deseadas, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (por sus siglas MEB). El equipo empleado fue un microscopio BENCHTOP SEM, modelo JCM6000 (Figura 5.5).



Figura 5.6 Microscopio electrónico de barrido BENCHTOP SEM, modelo JCM6000.

Para preparar las muestras se siguió esta metodología:

1. Para las muestras vítreas se lijó un poco la superficie de contacto donde se iba a obtener la imagen con una lija de agua, de 1000 micras, con el fin de quitar la superficie oxidada. Para las aleaciones cristalinas esto no fue posible, debido a que presentaban una gran fragilidad que no permitía que la lija pasase sobre su superficie.
2. Se cortaron todas las cintas ya preparadas con una longitud de 1 cm, aproximadamente.
3. En el portamuestras, con ayuda de cinta, se fijaron las cintas de acuerdo a la cantidad de silicio que tenían, haciendo primero el análisis a las muestras vítreas y luego a las aleaciones cristalinas.
4. Para la toma de imagen de las aleaciones se utilizaron dos tipos de emisión a un voltaje de 15 kV, usando primero electrones retrodispersados y luego con electrones secundarios para cada una de las muestras. Se enfocó la zona en la que se quería obtener la imagen y se guardó en una computadora.
5. Para ambos tipos de aleación, se tomaron fotografías a x100 y x500.
6. En el caso de las aleaciones vítreas se realizó un análisis de composición química por emisión de rayos X seleccionando una zona puntual de las cintas. Sin embargo no se realizó este análisis para las aleaciones cristalina ya que el realizar un análisis de composición era inútil ya que provenían del mismo lote de fabricación de las aleaciones vítreas y solo se les aplicó un tratamiento térmico.
7. Se realizó de igual forma un mapeo químico para cada una de las aleaciones vítreas, haciendo por cada elemento (Cu, Hf y Si), seleccionando una zona de las cintas a x1000.

5.6 Pruebas de corrosión para las aleaciones vítreas y cristalinas.

Para realizar las pruebas de corrosión de las aleaciones vítreas se utilizó como medio una solución de borato de sodio (Na_2BO_4) 0.1M, a temperatura ambiente

(25°C). El equipo utilizado se trata de un potencióstato galvanostato marca ACM Instruments, modelo Gill A.C., ocupando un software llamado Parallel Instruments programando al software para que realizara primero una prueba de impedancia y después realizara una prueba de resistencia a la polarización (R_p). El procedimiento para montar las pruebas consiste en:

1. Se tomó un vaso de precipitados de 50 ml y vaciar aproximadamente 40 ml de Na_2BO_4 0.1 M
2. Se colocó una tapa con orificios donde se coloca el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata contra electrodo de barra de grafito y las cintas metálicas como electrodo de trabajo.
3. La secuencia de las pruebas electroquímicas fue la siguiente:
 - Primero se monitoreo el potencial en función del tiempo durante 5 minutos.
 - Después se realizó una impedancia electroquímica con una amplitud de señal de 20 mV en intervalo de frecuencia de 10^4 a 10^{-2} Hz, tomando 10 mediciones por frecuencia.

Cada análisis por aleación se llevó a cabo por duplicado con el fin de tener una confiabilidad y un respaldo de los resultados. Al terminar de analizarse las aleaciones con estructura amorfa, se repitió el mismo procedimiento anterior, bajo las mismas condiciones ahora con las aleaciones ya con estructura cristalina a las que previamente se les realizó un tratamiento térmico.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

6.1 Obtención de cintas vítreas.

De cada aleación se obtuvieron cintas (Fig. 6.1) las cuales presentan dos lados, uno que presenta un brillo particularmente visible y otro lado ya más opaco. El lado brillante tiene esa característica debido a que ese lado al momento de la solidificación fue el que estuvo en contacto con la rueda de cobre. Esto se debe a que la rueda al fungir un papel como molde, la solidificación que se produce allí no es tan significativa, permitiendo la formación de una superficie más lisa y brillante, mientras que el otro lado de la cinta presenta esa opacidad debido a que la solidificación al estar en contacto con una atmósfera convectiva se vio favorecida más rápida, formando esa superficie.

También se observó que las cintas contenían ciertos “defectos” como discontinuidad de la cinta en ciertas partes o que a veces les faltaban ciertos pedazos. Esto se debe a que el chorro que impactaba en el disco de cobre no tenía un flujo constante como se creía. Es por eso que solo se tomaron las cintas que contenían una forma bien definida, homogénea y constante para que las siguientes pruebas no tuvieran resultados desfavorables o sesgados.



Figura 6.1 Cinta vítrea de $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$ obtenida por el método de fusión “Melt Spinning”

6.2 Prueba de vitrificación de cintas por DRX.

Una de las características de las aleaciones vítreas es que cuando son analizadas por este método no presentan ningún pico indicando alguna fase que sea cristalina. Como se puede observar en las figuras 6.2, 6.3 y 6.4, los patrones de difracción de las tres aleaciones presentan un patrón de colina difusa, que es característico de las aleaciones vítreas y que confirman dicha naturaleza amorfa.

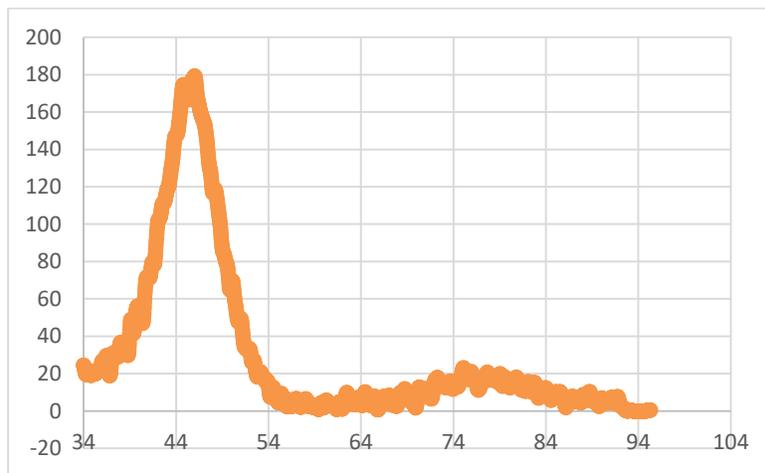


Figura 6.2 Patrón de DRX de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$

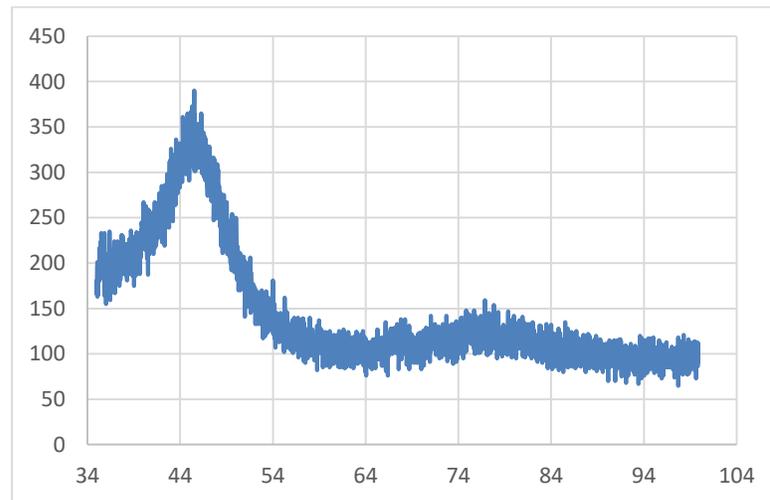


Figura 6.3 Patrón de DRX de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$

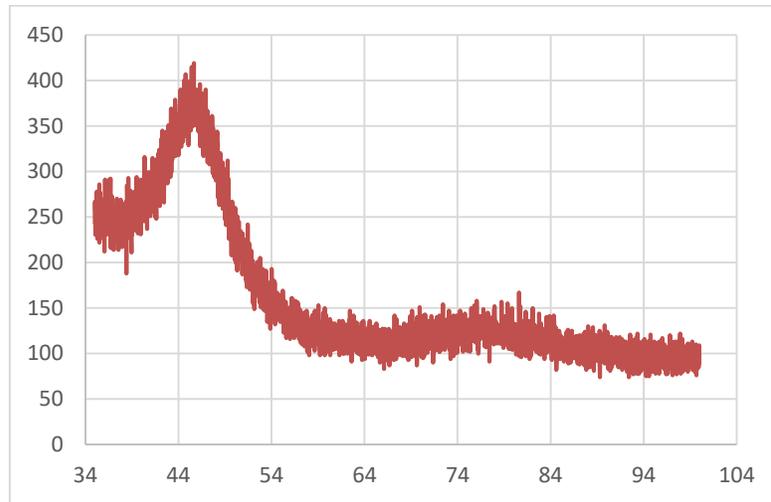


Figura 6.4 Patrón de DRX de la aleación vítrea $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$

Los patrones presentados reflejan que las aleaciones son de diferentes composiciones de silicio debido a que existe una pequeña desviación entre cada una, además de que cada colina difusa de cada aleación presenta una elevación característica. Este desfase se presentó debido a al efecto que tiene el silicio en la estructura vítrea. Esto sucedió debido a que la incidencia preferencial del haz que generó el silicio, ocasionó que para cada una de las muestras difractara antes que cualquier otro haz, ya que se tienen diferentes planos cristalográficos en la muestra analizada. Esta mayor intensidad de difracción igual justifica el por qué cada colina de los difractogramas se posicionara más alta en cada uno.

Que se presente una sola colina garantiza totalmente la vitrificación de las aleaciones, ya que una orientación aleatoria permitió que solo la incidencia de los rayos se acumulara al ángulo de difracción en el único pico de mayor intensidad que era el de la fase amorfa en las aleaciones.

6.3 Tratamiento térmico de cristalización.

Después de realizar el encapsulado y tratamiento térmico de las muestras, se rompió el encapsulado y se observó que las cintas contenían en su superficie un color café-negro oscuro, producto de una posible oxidación en las cintas que no pudo evitarse en el encapsulado (Fig. 6.5). Esto pudo deberse a que al momento del encapsulamiento las mangueras tuvieras algún tipo de fuga muy pequeña que

fuera detectable y que no permitiera generar de manera homogénea la atmosfera inerte. También otra razón pudo haber sido en el momento de encapsular la aleación, al momento de hacerlo con el soplete se pudiera haber abierto un poco y dejado entrar un poco de oxígeno en el sistema.

También se percató que el tratamiento térmico fragilizó las cintas, por lo que al tomarse se tuvo que hacer con mucho cuidado, debido a que si no se hacía así se rompían con facilidad. Se creyó por un momento que era la capa de óxido quien le daba la fragilidad a estas cintas, pero al verse que no todas contenían esa capa de óxido, se dedujo que esa propiedad la adquirió el material hacer el cambio de estructura vítrea a cristalina.

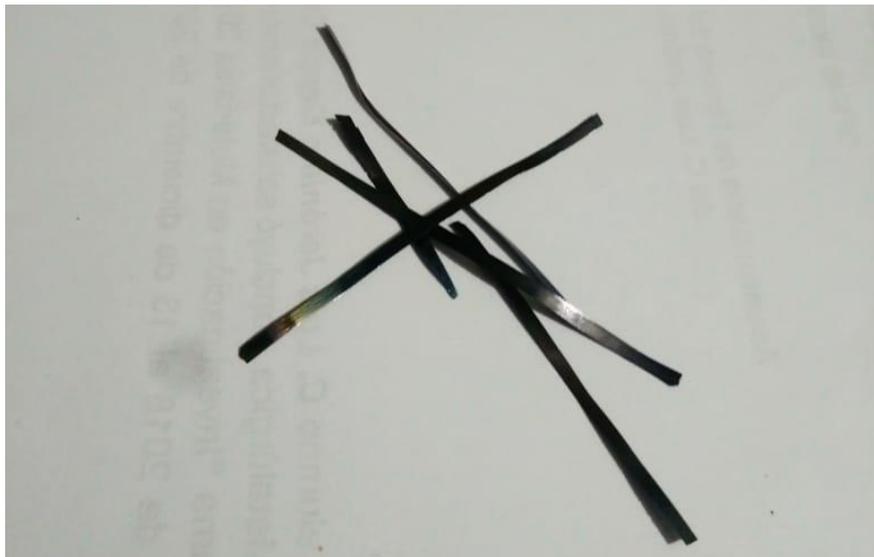


Figura 6.5 Cintas cristalinas después de realizar tratamiento térmico.

6.4 Caracterización superficial y composición atómica por MEB.

Para obtener una buena caracterización del material, se tomaron imágenes de las aleaciones vítreas como se muestran a continuación en la figura 6.6 las cuales corresponden a una emisión con electrones secundarios. Mientras que la figura 6.7 corresponden a una emisión con electrones retrodispersados.

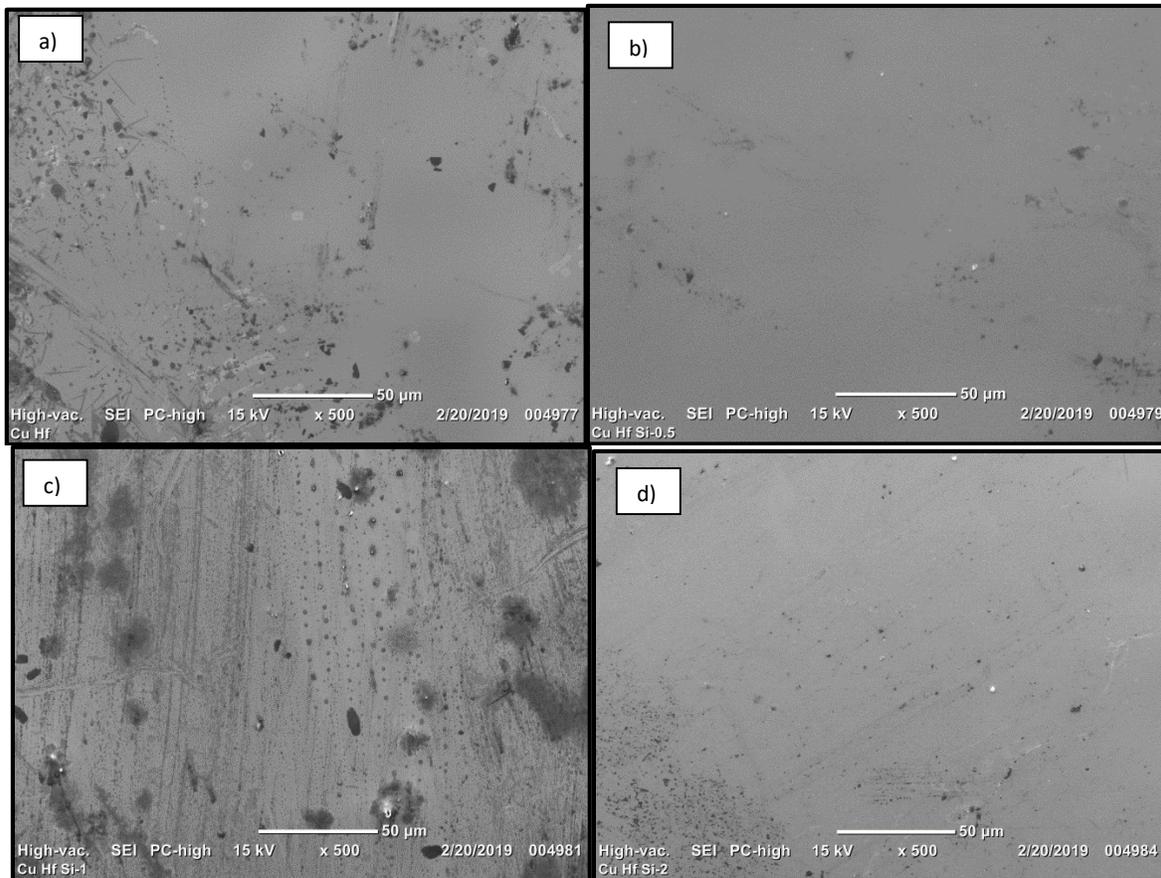


Figura 6.6 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones vítreas Cu-Hf tomadas a x500 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si

Las imágenes con electrones secundarios muestran la superficie que tienen las aleaciones vítreas en cuanto a sus diferentes composiciones de silicio. Se puede observar que aparecen algunos defectos como son rayaduras, algunas inclusiones y se aprecian zonas completamente oscuras las cuales podemos asumir que puede deberse a que había un poco de óxido en la superficie de las cintas. Sin embargo, hay marcas que son más oscuras, las cuales se cree que es un tipo de fase vítrea que forma el Hf y el Cu. Dicha fase aparece de forma más significativa y en mayor proporción en la aleación vítrea que no contiene silicio. Sin embargo, se observa que al ir agregando cierta cantidad de Si a la red vítrea, la cantidad de dicha nueva fase tiende a disminuir, además de que cambia su morfología a ser más redondeada y de mayor tamaño.

Se puede observar de igual manera, unas marcas verticales que muestran la dirección en que se fue formando la laminación, así como la dirección en que se

dio la solidificación en las aleaciones, la cual tiende ser en dirección paralela en que el disco de cobre iba girando, lo cual es coherente porque ese fue el sentido en que se formó la cinta.

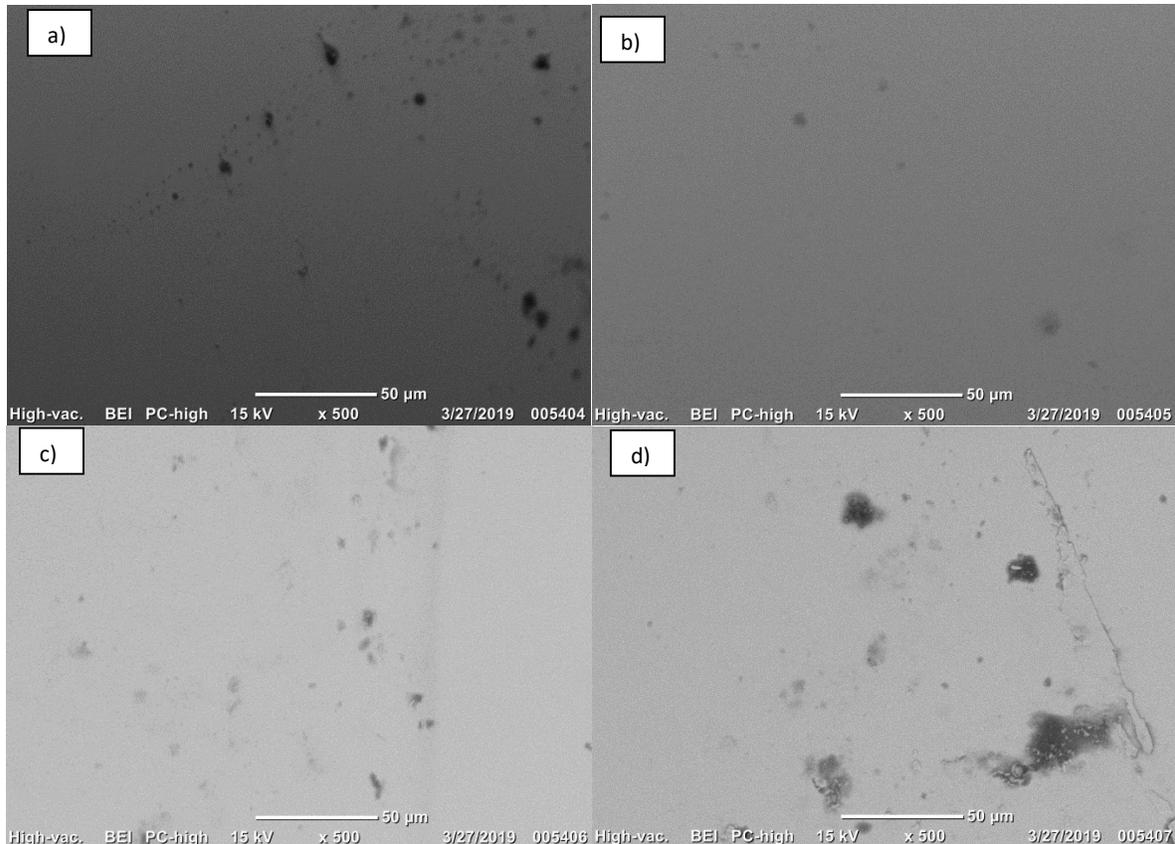


Figura 6.7 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones vítreas Cu-Hf tomadas a x500 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si

Las imágenes tomadas con electrones retrodispersados muestran con más detenimiento la verdadera naturaleza química de la superficie, así como su verdadero comportamiento haciendo esclarecer que las manchas oscuras que se muestran en mayor cantidad pero de menor tamaño en la aleación ausente de Si si se refieren a otro tipo de fase vítrea como se mencionó anteriormente; mientras que en las aleaciones que contienen Si, esas pequeñas manchas tienden a cambiar su sentido direccional y pareciera que se van aglomerando cambiando más el tamaño de esas mancha. Esto puede deberse a que el Si al alojarse en la red amorfa del Cu-Hf, puede que no logre acomodarse completamente en ella y el Si residual se una con mayor facilidad al Hf y formen juntos una nueva fase vítrea

más estable que la anterior, o que el Si sea un agente aglomerador de las fase nueva que se mencionó anteriormente. Para hacer un contraste y verificar que la morfología tiende a cambiar en las aleaciones cristalinas, se obtuvieron imágenes de cada una de las aleaciones como se presenta en las siguientes figuras.

A continuación se presentan en las figuras 6.10 y 6.11 las imágenes obtenidas de las aleaciones cristalinas las cuales corresponden a una emisión con electrones secundarios, a diferentes aumentos.

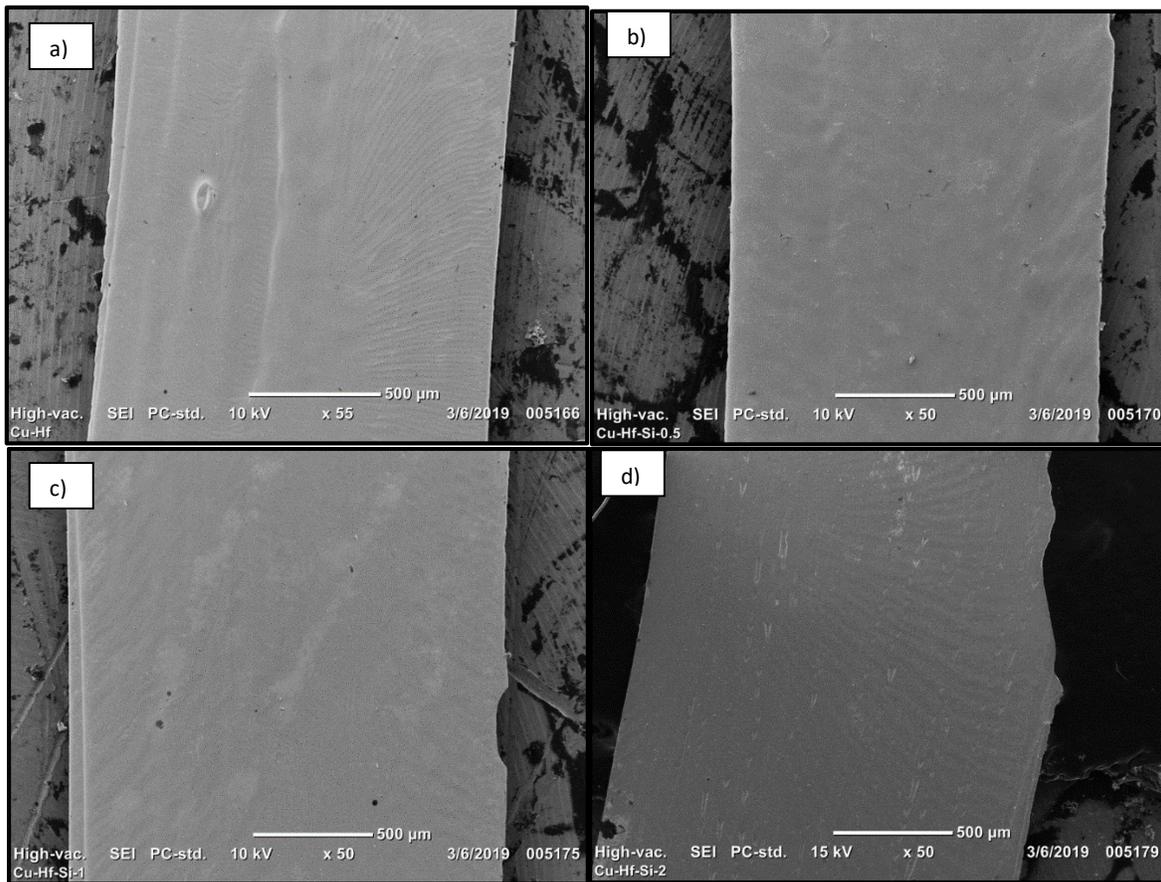


Figura 6.8 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones cristalinas Cu-Hf tomadas a x50 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si

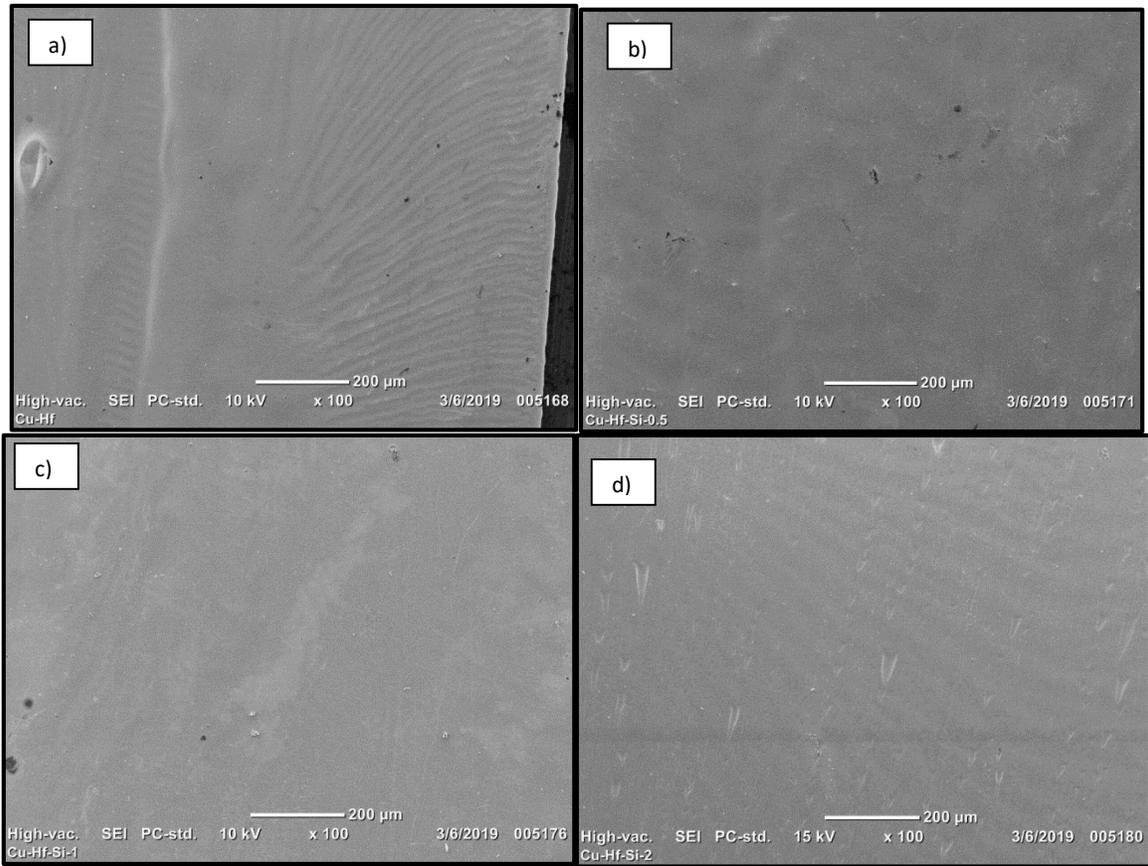


Figura 6.9 Imágenes obtenidas del MEB de las aleaciones cristalinas Cu-Hf tomadas a x100 con a) 0% Si, b) 0.5% Si, c) 1% Si y d) 2% Si

Las imágenes muestran la predominancia de diversas fases en la estructura cristalina. Se puede observar que la aleación que no contiene silicio se presenta varios granos columnares con orientación hacia el centro de la cinta que por su morfología y obedeciendo a la composición que tienen y que se aprecia en el diagrama de fases de la figura 6.10, se refiere a una fase eutéctica y que se presenta en mayor proporción a lo largo de la estructura cristalina. La orientación de estos granos nos dice de igual forma el sentido en que estos granos crecieron, que fue desde la parte de los extremos de la cinta hacia el centro de ella.

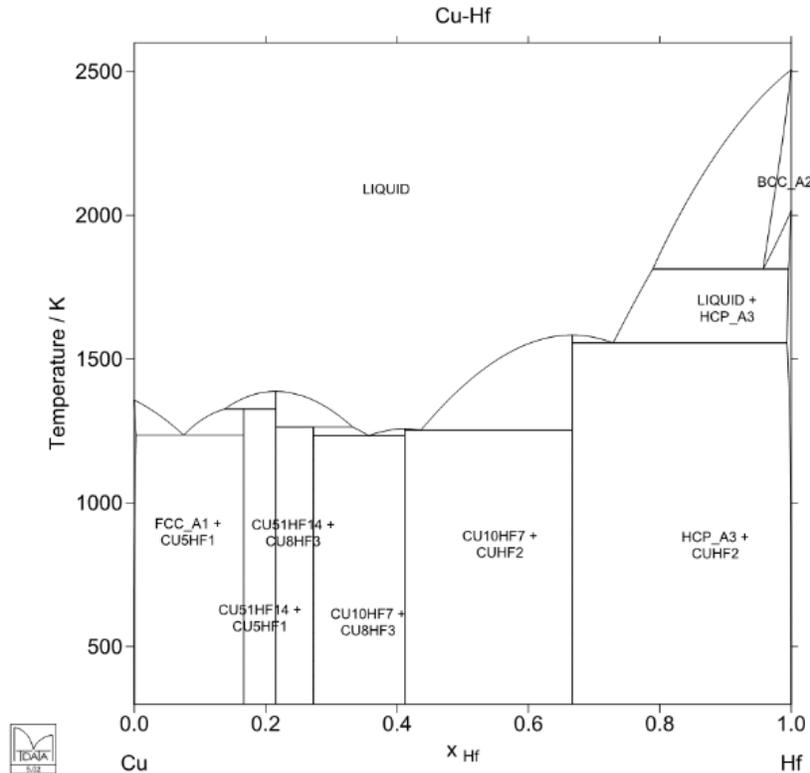


Figura 6.10 Diagrama de fases binario Cu-Hf. [30]

Se observa de igual manera que la adición de Si como elemento adicional ocasiona que la aleación ternaria presente menor cantidad de la fase eutéctica hasta un porcentaje de 0.5% de Si, y al ir aumentando la cantidad de este elemento mayor a ese porcentaje, la fase eutéctica vuelve a predominar en la estructura en gran proporción. Esto puede deberse a que al ser ya una aleación ternaria, existe solo un cierto rango de composición de Si en que la fase eutéctica incluso no exista y entonces al sobrepasar ese rango de composición, se presente de nuevo tal fase.

Para determinar que las composiciones de dichas aleaciones entran en el rango deseado, se realizó un análisis de composición en las cintas. Dichos análisis se tomaron de manera puntual y no de manera más amplia debido a que al hacerlo, el Si no aparecía como parte de la composición. Además de que se percató de que solo en las zonas oscuras que se mencionaron con anterioridad, el Si era detectado en el análisis.

Tabla 6.1 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $Cu_{55}Hf_{45}$

Elemento	keV	Wt%	At%
Cu	8.040	16.7	36.02
Hf	1.644	83.30	63.98

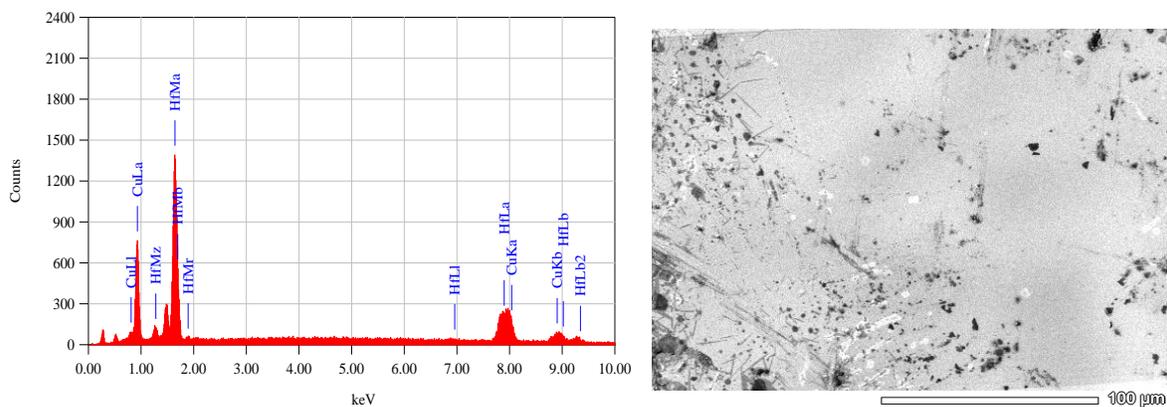


Figura 6.11 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $Cu_{55}Hf_{45}$

Tabla 6.2 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$

Elemento	keV	Wt%	At%
Cu	8.040	19.76	40.89
Hf	1.644	80.24	59.11
Si	-	-	-

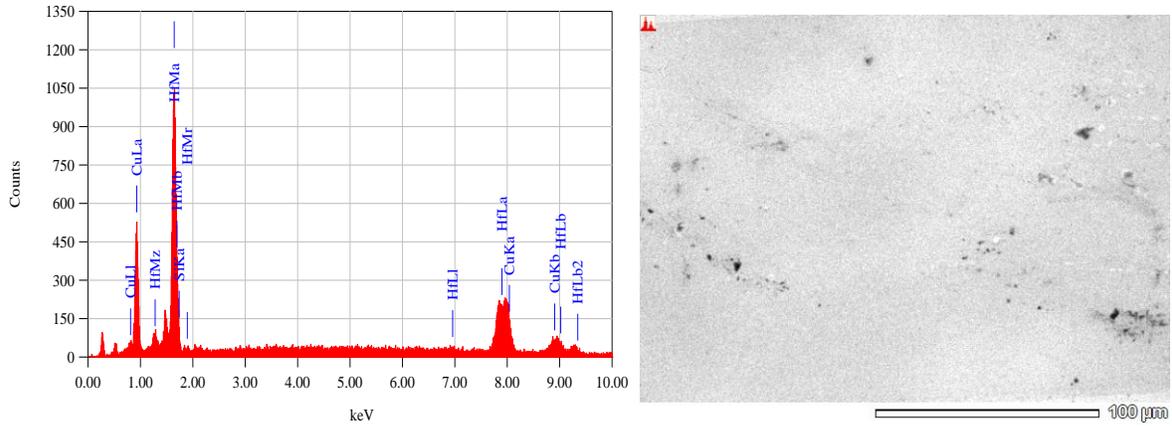


Figura 6.12 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $Cu_{54.5}Hf_{45}Si_{0.5}$.

Tabla 6.3 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$

Elemento	keV	Wt%	At%
Cu	8.040	12.54	27.14
Hf	1.644	86.14	66.39
Si	1.739	1.32	6.47

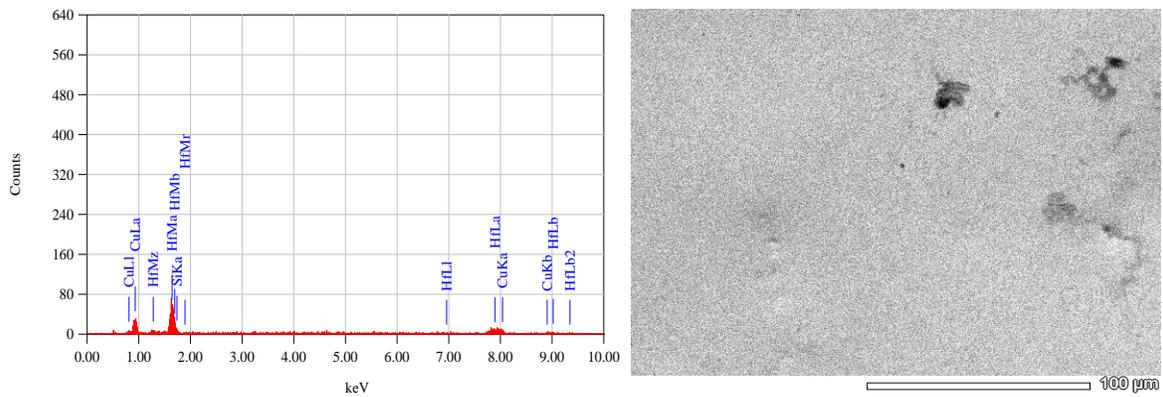


Figura 6.13 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $Cu_{54}Hf_{45}Si_1$.

Tabla 6.4 Composición química por emisión de rayos X de la aleación $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$.

Elemento	keV	Wt%	At%
Cu	8.040	23.92	44.25
Hf	1.644	74.47	49.04
Si	1.739	1.62	6.72

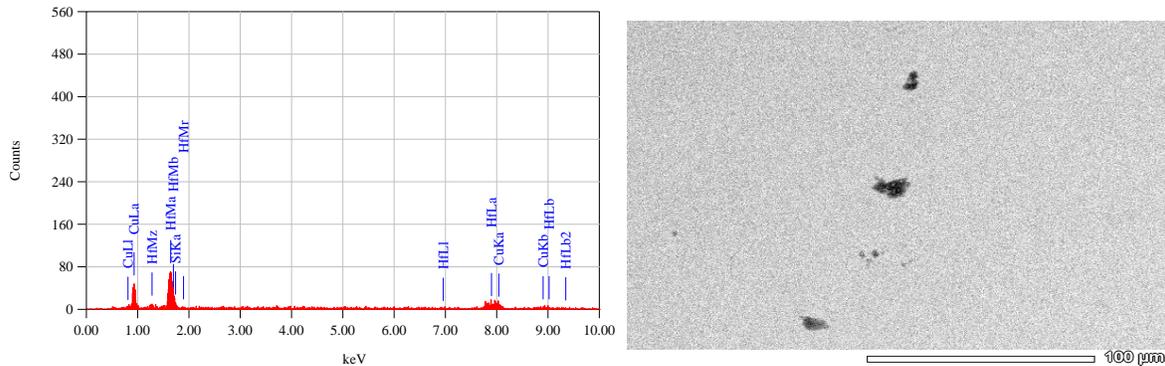


Figura 6.14 Espectro de emisión (imagen izquierda) obtenido del análisis químico y zona donde se realizó el análisis (imagen derecha) de la aleación $Cu_{53}Hf_{45}Si_2$.

Los análisis mostrados con anterioridad muestran la existencia de los elementos aunque no en las composiciones deseadas. Esto puede deberse a que el análisis realizado fue de manera puntual en las zonas oscuras como se muestran en las imágenes de la zona de análisis. Con esto se corrobora que dichos puntos o zonas oscuras representan una nueva fase que en su mayoría predomina el Hf para las 4 aleaciones. La aleación con 0.5% de Si no detectó dicho elemento debido a que la sensibilidad del MEB es muy pequeña aun para detectarlo, además de que no se tiene gran cantidad de este elemento como sucede en las otras aleaciones con mayor cantidad de Si. Las aleaciones con 1% y 2% de Si definen la presencia de este elemento de forma residual en las zonas oscuras y confirma lo anteriormente dicho en las imágenes obtenidas con anterioridad. De hecho la cantidad de Si no aumenta en gran medida de una aleación a otra, lo que define perfectamente la composición que tiene dicha fase vítrea nueva.

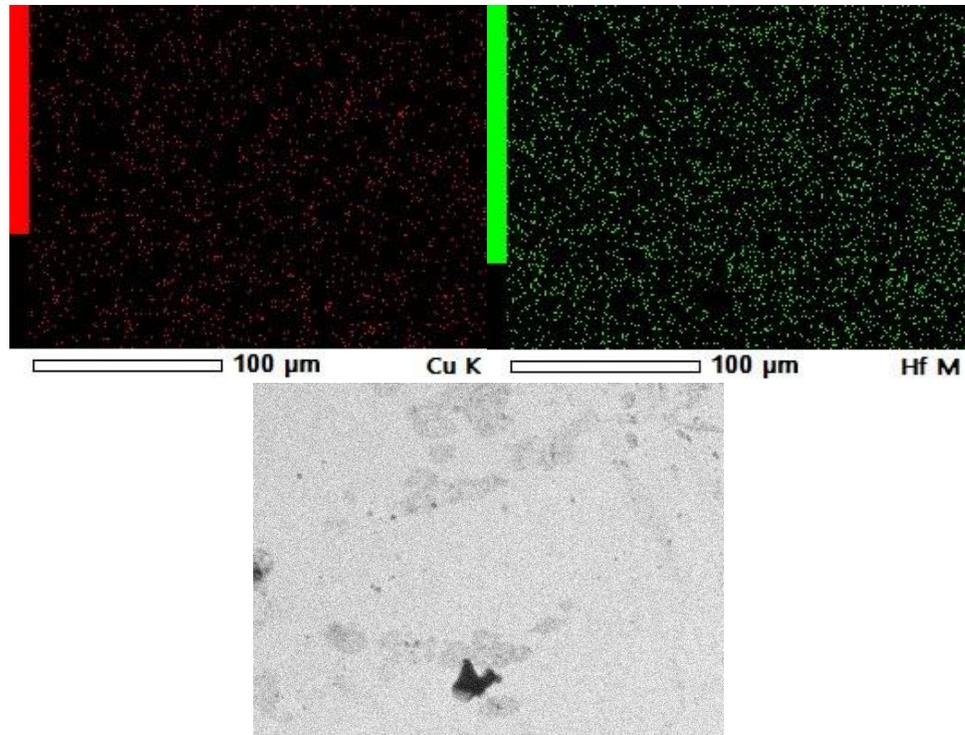


Figura 6.15 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ tomadas a $\times 1000$.

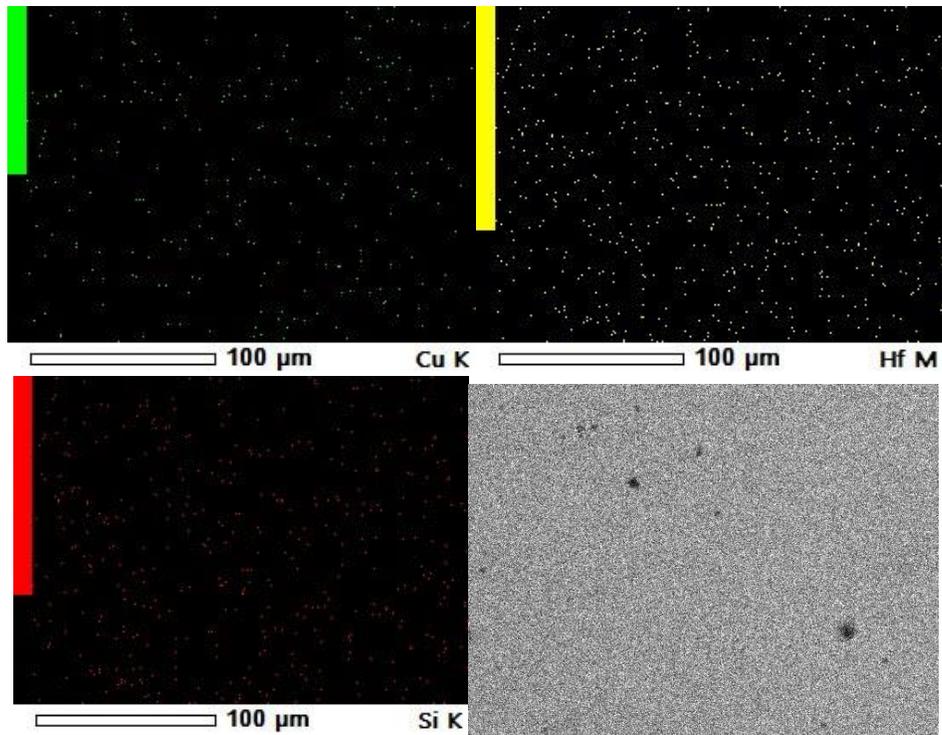


Figura 6.16 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$ tomadas a $\times 1000$.

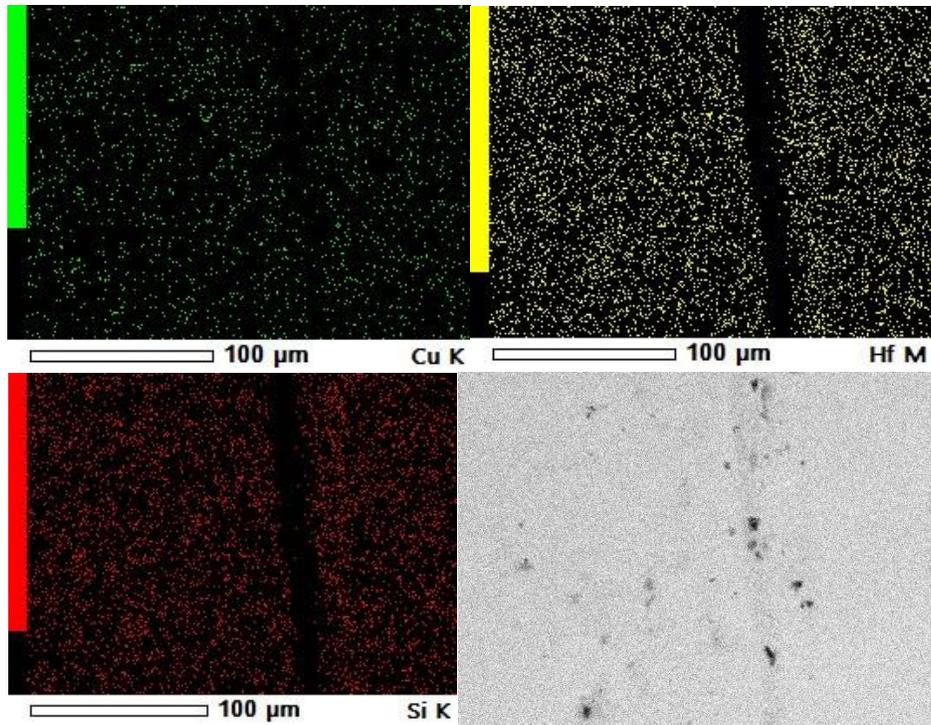


Figura 6.17 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$ tomadas a $\times 1000$.

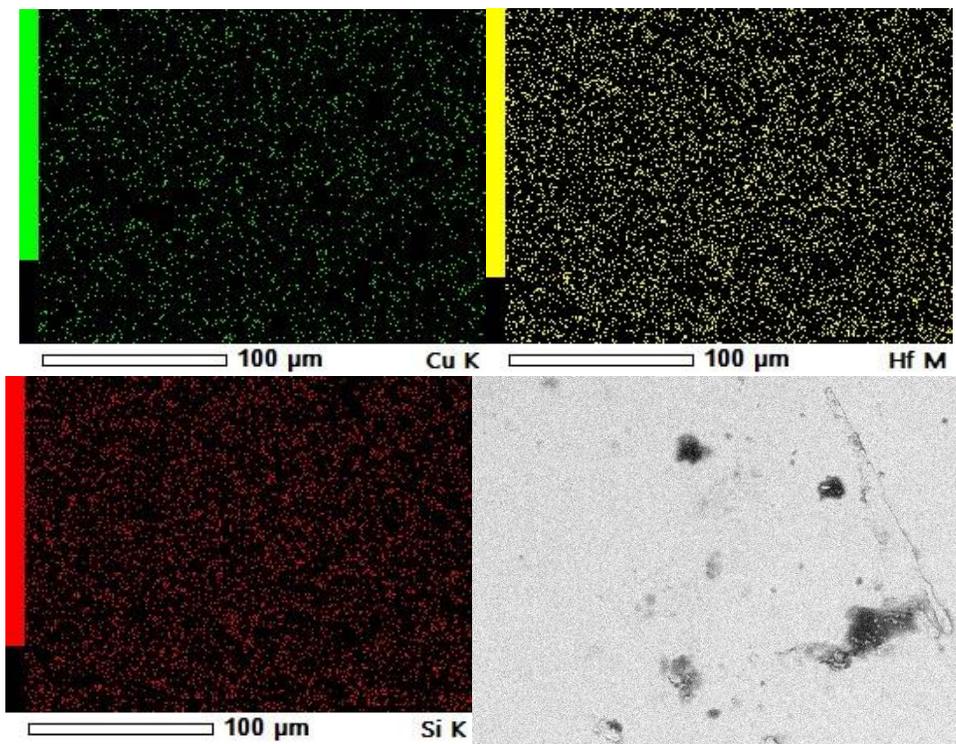


Figura 6.18 Imágenes obtenidas del mapeo por MEB de la aleación vítrea $\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$ tomadas a $\times 1000$.

Las imágenes anteriores muestran el mapeo químico realizado con el objetivo de revisar ahora la distribución de Si en la red vítrea. Con esto se puede apreciar que hay ciertas zonas donde el Hf se concentra en mayor parte y se presenta con puntos más coloreados. Si se hace el contraste con la imagen que da el MEB se puede apreciar que efectivamente corresponde a las zonas oscuras. Ahora, en las aleaciones que contienen Si se puede apreciar el mismo fenómeno, incluso dicho elemento tiene el mismo patrón de mapeo que el Hf, lo que indica que el Si se une más fácilmente a éste elemento para crear esa nueva fase vítrea. Este comportamiento puede explicarse de manera sencilla a nivel atómico ya que si observamos los valores de electronegatividad de Pauling (Fig. 6.19), el Hf es menos electronegativo que el Cu y que el Si, lo que hace primero que forme fases estables con el Cu y al no quedar dicho elemento, el Hf comienza a unirse con el Si residual, formando otra fase distinta que representa a esas zonas oscuras.

Aumento de la electronegatividad →

1A												3A					4A	5A	6A	7A	8A				
H	2.1											B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0				
Li	1.0	Be	1.5											Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5	Cl	3.0		
Na	0.9	Mg	1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Zn	1.6	Ga	1.8	Ge	2.0	As	2.4	Se	2.8	Br	3.0	
K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.5	V	1.6	Cr	1.6	Mn	1.5	Fe	1.8	Co	1.9	Ni	1.9	Cu	1.9	Zn	1.6	Ga	1.8
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.4	Nb	1.6	Mo	1.8	Tc	1.9	Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.8
Cs	0.7	Ba	0.9	La-Lu	1.0-1.2	Hf	1.3	Ta	1.5	W	1.7	Re	1.9	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	1.8
Fr	0.7	Ra	0.9											Pb	1.9	Bi	1.9	Po	2.0	At	2.2				

← Aumento de la electronegatividad

Figura 6.19 Electronegatividades de Pauling típicas para cada elemento. [31]

6.5 Pruebas de corrosión.

6.5.1 Resistencia a la polarización.

En el caso de las pruebas de resistencia a la polarización que se realizaron a los vidrios metálicos, arrojaron una tendencia de incremento a la resistencia a la polarización al aumentar la cantidad de silicio en la aleación (Fig. 6.20). De igual forma, al ser la resistencia a la polarización inversamente proporcional a la

velocidad de corrosión, se puede observar que la adición de silicio a la aleación vítrea reduce la velocidad de corrosión si el porcentaje de silicio aumenta.

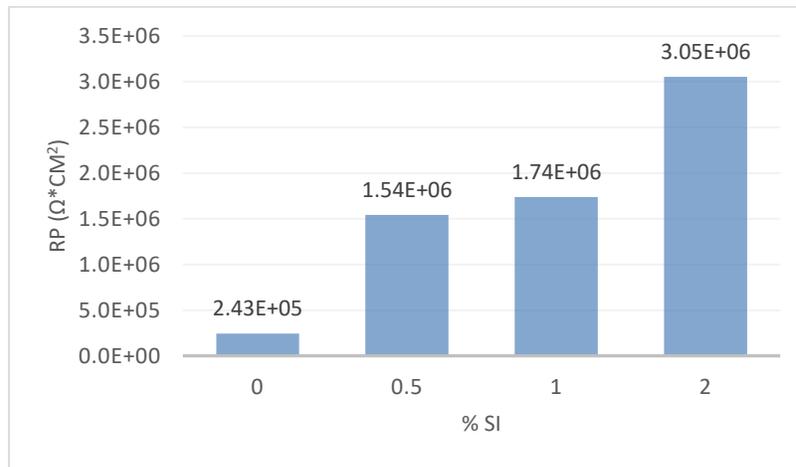


Figura 6.20 Resultados de resistencia a la polarización de las aleaciones vítreas a diferentes porcentajes de silicio.

Para el caso de estas mismas aleaciones con estructura cristalina (Fig. 6.21) se puede observar que existe un crecimiento de la resistencia a la polarización hasta cierto valor de 0.5% de Si y luego tiende a disminuir conforme la cantidad de este elemento tiende a incrementarse. Eso quiere decir que existe un rango de porcentaje de Si en que hay un máximo en resistencia a la corrosión y que luego tiende ésta a disminuir. Para saber qué valor representa ese máximo se tendrían que hacer más pruebas variando la composición de Si en un rango de 0 a 1%.

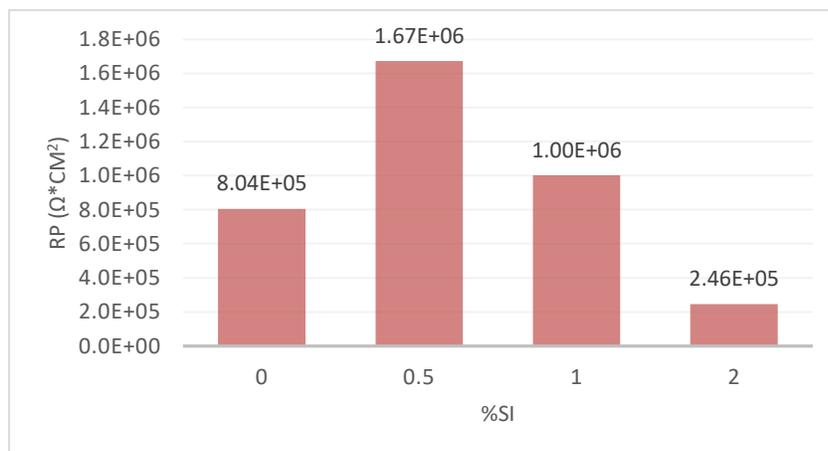


Figura 6.21. Resultados de resistencia a la polarización de las aleaciones cristalinas a diferentes porcentajes de silicio.

6.5.2 Impedancia electroquímica

En la figura 6.22 y 6.23 se muestra los resultados obtenidos de la evaluación por espectroscopia a través del gráfico Nyquist para las aleaciones vítreas y cristalinas, respectivamente.

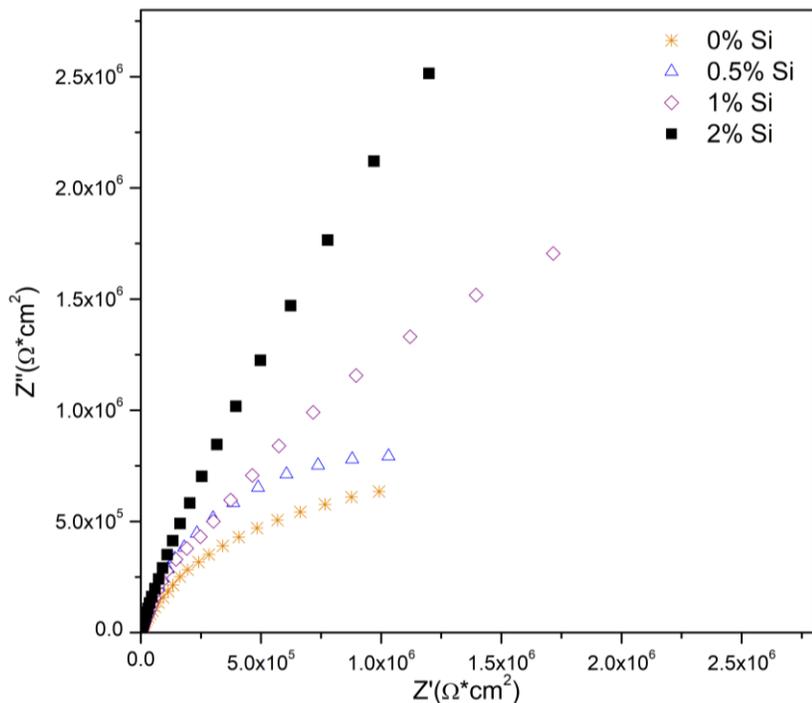


Figura 6.22 Diagrama de Nyquist de impedancia de las aleaciones vítreas.

En la figura anterior se verifica el comportamiento anterior de resistencia a la polarización en las aleaciones vítreas; un incremento en la adición de silicio a la aleación aumenta su resistencia a la corrosión, incluso una pequeña adición de silicio a la aleación vítrea favorece totalmente su resistencia a la corrosión, siendo la aleación de 2% de Si la que mayor resistencia a la corrosión presenta. Se observa un aumento de la impedancia con respecto al aumento del porcentaje en peso de silicio, dando una mayor respuesta en impedancia la aleación vítrea con 2 % de Si.

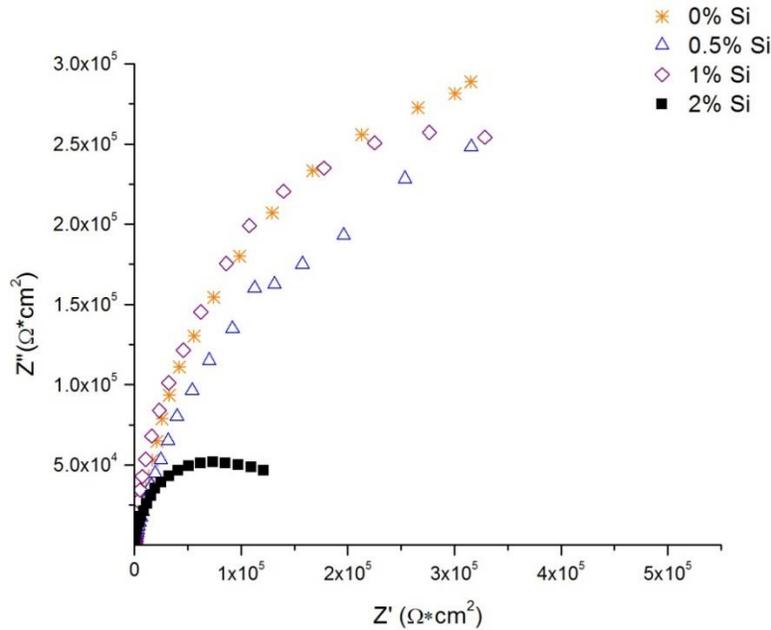


Figura 6.23 Diagrama de Nyquist de impedancia de las aleaciones cristalinas.

En la figura 6.23 se observa que en las aleaciones cristalinas no se tiene el mismo comportamiento que en las aleaciones vítreas ya que conforme aumenta la adición de silicio en el sistema, la impedancia tiende a disminuir, dando una menor respuesta de impedancia la aleación que contenía 2% Si.

La respuesta de las aleaciones con mayor concentración de silicio se puede ver con mayor claridad en un diagrama de Bode, ya que al presentarse en escala logarítmica se observan claramente los cambios cuando son muy grandes en magnitud, como sucede en las aleaciones vítreas que muestra el gráfico Bode en la figura 6.24, corroborando que un aumento en la cantidad de silicio se tiene una mayor respuesta de impedancia, además de que la mayor resistencia a la corrosión la sigue teniendo el que presenta 2% de silicio.

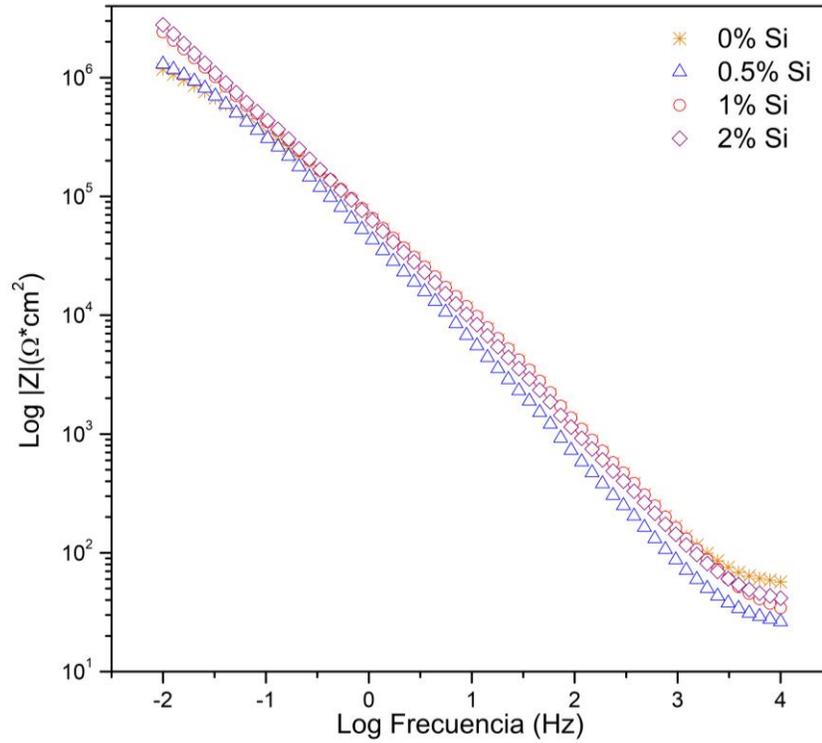


Figura 6.24 Gráfico Bode de impedancia de las aleaciones vítreas

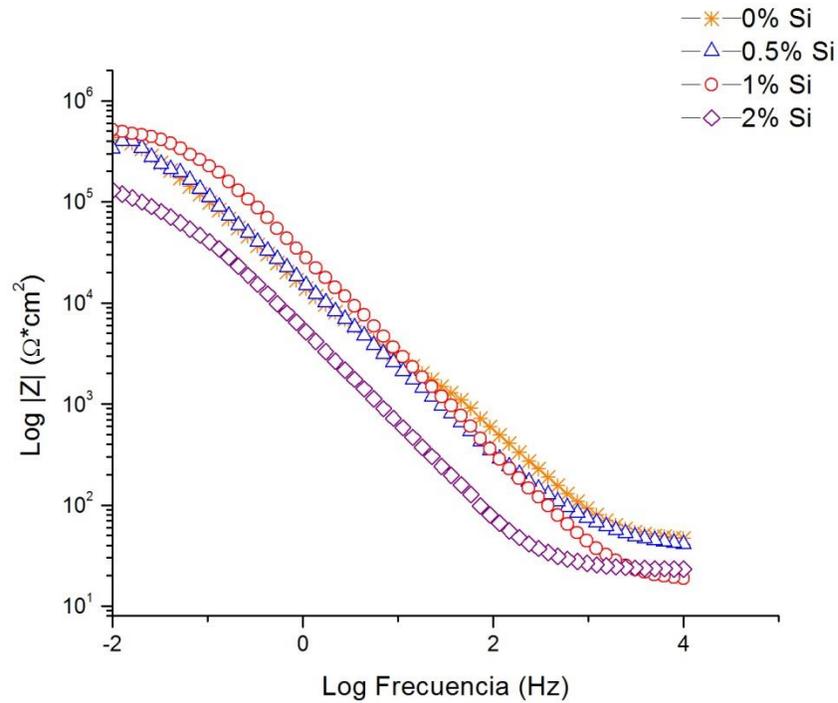


Figura 6.25 Gráfico Bode de impedancia de las aleaciones cristalinas.

En cuanto a las aleaciones cristalinas, se observa en la figura 6.25 que la aleación que contiene la mayor cantidad de silicio es la que menor respuesta de impedancia arroja, siendo su mayor resistencia a la corrosión con 1% de silicio. Por lo tanto, en las aleaciones cristalinas un aumento de silicio tiende a incrementar su impedancia hasta un máximo y tiende a decrecer después.

La tabla 6.5 presenta las resistencias obtenidas a través de la evaluación por espectroscopia de impedancia electroquímica los resultados obtenidos se muestran en la gráfica de Bode que se muestra en las figuras 6.24 y 6.25. Estos datos obtenidos de la tabla logran hacer el comparativo entre las muestras cristalinas y las muestras vítreas en cuando a resistencia a la corrosión. Se vuelve a corroborar que la adición de silicio a las aleaciones vítreas aumenta su resistencia a la corrosión.

Tabla 6.5 Comparativo del log de la resistencia de aleaciones amorfas y cristalinas.

Aleación	Log $Z _{\text{vítrea}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Log $Z _{\text{crist.}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$	1.17×10^6	3.4×10^5
$\text{Cu}_{54.5}\text{Hf}_{45}\text{Si}_{0.5}$	1.3×10^6	4×10^5
$\text{Cu}_{54}\text{Hf}_{45}\text{Si}_1$	2.41×10^6	4.5×10^5
$\text{Cu}_{53}\text{Hf}_{45}\text{Si}_2$	2.79×10^6	0.5×10^5

Sin embargo, se puede hacer un comparativo entre las aleaciones cristalinas y vítreas, siendo evidente que las de estructura vítrea presentan mayor resistencia a la corrosión en comparación con las aleaciones con estructura cristalina, en las cuales no se presenta este efecto en la adición con silicio.

Esto puede explicarse, primero, al tipo de arreglo atómico que presentan las aleaciones. Una estructura vítrea metálica aún no se sabe bien como están acomodados los átomos, pero se tienen teorías de que los átomos se conglomeran para formar *clusters* [6] que son un conjunto de átomos o moléculas que tienen un tamaño intermedio entre una molécula y un sólido masivo. Al ser una estructura plenamente amorfa en la microestructura no

existen límites de grano, defectos cristalinos, etc. en los que pudiese haber un tipo de corrosión localizada, lo que modifica el mecanismo de corrosión. Además, con los resultados obtenidos de MEB se puede constatar que el Si, al unirse con el Hf crea una nueva fase vítrea que es más estable y que un aumento en la cantidad de Si, permite que esta fase se presente en mayor proporción que cualquier otra fase, no permitiendo tan fácilmente la corrosión.

Otra posibilidad puede ser que, el silicio, al ser un elemento con una electronegatividad alta estabiliza aún más la red de *clusters* como lo hace el Cu en el material, haciendo que al estar en contacto con medios corrosivos sea más difícil romper esa estabilidad atómica.

Finalmente, en el caso de las aleaciones cristalinas, se aprecia que un aumento en la cantidad de Si es favorable en las aleaciones hasta cierto porcentaje. Esto puede deberse a la relación que se tienen con los resultados del MEB, ya que se observa que al tenerse una composición de Si de 0.5%, la fase eutéctica ya no aparece en gran proporción y conforme se aumenta más la cantidad de Si, ésta fase tiende a incrementarse. El saber esto es primordial ya que se sabe por diversos estudios de electroquímica que metales de estructura cristalina al contener fases eutécticas tienden a disminuir su resistencia a la corrosión debido a que ésta fase crea pares galvánicos que facilitan más la corrosión en los materiales.

Recordemos que la fase eutéctica está compuesta por dos especies químicas de diferente composición y que presentan diferentes propiedades una de la otra. Para que coexista un par galvánico se necesita dos especies químicas distintas y un medio en el que puedan circular los electrones a través de él, lo que da pauta a afirmar claramente esta explicación al fenómeno que sucede con dicha aleación estudiada ya que presenta todos los elementos que se han mencionado con anterioridad.

7. CONCLUSIONES.

El silicio tiene un efecto microestructural en las aleaciones vítreas formando una nueva fase que se ve modificada favorablemente con el aumento de este elemento, mientras que en las aleaciones cristalinas favorece la formación de una fase eutéctica después de un rango de composición que va de 0.5 a 1% atómico de este elemento.

Otro efecto que presenta el silicio en su resistencia a la corrosión para las aleaciones vítreas es que se ve favorecida mientras más sea la cantidad de este elemento en su composición, mientras que en las aleaciones cristalinas, este elemento presenta una mala resistencia a la corrosión cuando se aumenta la cantidad de silicio mayor a 1% atómico.

Por último, un cambio de estructura atómica favorece a las aleaciones base Cu debido a que los resultados demostraron que las aleaciones con estructura vítrea presentan mayor resistencia a la corrosión frente a las aleaciones con estructura cristalina porque existe algún tipo de fase estable o debido al tipo de arreglo atómico que presentan las aleaciones en su estructura.

8. PERSPECTIVAS

Con estos resultados obtenidos se planea la realización de un análisis complementario por Microscopía Electrónica de Trasmisión para analizar la morfología superficial de las fases vítreas presentadas y corroborar totalmente los resultados obtenidos en esta tesis. De igual forma queda por estudiar el mecanismo de corrosión que rige principalmente en este tipo de aleaciones vítreas base Cu, ya que complementaria los estudios mostrados a lo largo de éste trabajo. Por otra parte, sería bueno saber la composición que rige en cada una de las fases vítreas para poder entender más la fenomenología de la corrosión en los vidrios metálicos.

Por último, al obtenerse resultados favorables de las aleaciones vítreas frente a las cristalinas, sería recomendable del estudio de la aplicación de este material en más sectores de la industria metalúrgica, ya que se han aplicado estos materiales en la industria del deporte para algunos instrumentos. Podría incluso estudiarse la manera en que estas aleaciones aumenten su diámetro crítico de fabricación para un uso meramente más cotidiano y que tenga mejores aplicaciones en sectores donde se demande.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Inoue and C. Suryanarayana, *Bulk Metallic Glasses*. USA, 2011.
- [2] D. W. Callister, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3rd ed. Barcelona: Reverté, 2007.
- [3] S. Rajendran, "ISSN Online : 2395-7018 Corrosion Resistance of Metallic Glasses," no. April, 2016.
- [4] W. H. Wang, C. Dong, and C. H. Shek, "Bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 44, no. 2–3, pp. 45–90, 2004.
- [5] and K. H. K. Asami, H. Habazaki, A. Inoue, "Recent development of highly corrosion resistant bulk glassy alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 502, pp. 225–230, 2005.
- [6] I. Akihisa and T. Akira, "Recent progress in bulk glassy alloys : Bulk amorphous, nano-crystalline and nano-quasicrystalline alloys IV," vol. 43, no. 8, pp. 1892–1906, 2002.
- [7] D. V. Louzguine-Luzgin and V. I. Polkin, "Properties of bulk metallic glasses," *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 58, no. 1, pp. 80–92, 2017.
- [8] A. Moya, *Vidrios Metálicos y Aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada*. Cuadernos de la Facultad, 2009.
- [9] S. Wang, "Corrosion Resistance and Electrocatalytic Properties of Metallic Glasses," *Intech open*, vol. 4, p. 35, 2016.
- [10] C. L. Qin, W. Zhang, and A. Inoue, "Corrosion behavior of Cu–Zr– Ti–Nb bulk glassy alloys," *Alma Mater (Baltimore)*, vol. 4, no. 44, pp. 749–753, 2003.
- [11] C. L. Qin, W. Zhang, and A. Inoue, "Glass formation, corrosion behavior and mechanical properties of bulk glassy Cu–Hf–Ti–Nb alloys," *Acta Mater*, vol. 14, no. 53, pp. 3903–3911, 2005.
- [12] M. Miller and P. Liaw, *Bulk Metallic Glasses*. USA: Springer, 2008.
- [13] M. Barone, F. Barceló, J. Useche, A. Larreteguy, and P. Marcelo, "Análisis y simulación del modelo térmico y viscoso del proceso de Melt Spinning," *Rev. UIS Ing.*, vol. 17, no. 1, pp. 185–190, 2018.
- [14] R. S. Martínez, "Caracterización de Aleaciones de base NiTi producidas por solidificación rápida," 2001.
- [15] R. L. Romales Magaña, "Identificación de fases después de cristalización de una aleación vítrea Cu55Hf45 con microadiciones de Silicio," UNAM, 2018.
- [16] U. P. Morales, E. V. López, and C. O. Otálora, "BASIC ASPECTS IN THE INTERPRETATION OF THE DIAGRAMS OF ELECTROCHEMICAL

- IMPEDANCE,” *Dyna*, vol. 77, no. 162, pp. 13–19, 2010.
- [17] S. Douglas and J. J. A. Leary, *Análisis Instrumental*, 4th ed. España: McGraw-Hill, 1994.
- [18] A. J. Bard and F. Larry R., *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: John Wiley & sons Inc., 2001.
- [19] T. Perez, “Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto.,” Campeche, 2001.
- [20] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- [21] L. Yang, *Techniques for Corrosion Monitoring*. USA: Woodhead Publishing, 2008.
- [22] S. M. and G. A.L., “Electrochemical Polarization,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 1, p. 56, 1957.
- [23] A. Mazuelas Esteban, “Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si,” Universidad Complutense de Madrid, 1992.
- [24] D. E. Sands, *Introduccion a la cristalografia*. Barcelona: Editorial Reverté, 1993.
- [25] A. Kiljan, R. Nowosielski, and R. Babilas, “Properties and structures of bulk metallic glasses based on magnesium,” vol. 51, no. 4, pp. 563–567, 2017.
- [26] D. Zhang, X. Yang, H. Sun, Y. Li, J. Wang, and Z. Zhang, “Dynamic recrystallization behaviors and the resultant mechanical properties of a Mg-Y-ND-Zr alloy during hot compression after aging Materials Science & Engineering A Dynamic recrystallization behaviors and the resultant mechanical properties of a Mg – Y ,” no. July, 2015.
- [27] A. Naik, “Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil VTGLT-,” 1926.
- [28] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, “Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,” 1920.
- [29] J. Renau-piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” pp. 73–92, 1965.
- [30] MTDATA, “Calculated Cu-Hf phase diagram,” 2010. [Online]. Available: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/cuhf.htm>. [Accessed: 20-May-2019].
- [31] R. Chang, *Química*, 9th ed. México, D.F.: Mc Graw-Hill, 2007.