



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**INGENIERÍA MECÁNICA – DISEÑO MECÁNICO**

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE COBRE EN LA MICROESTRUCTURA Y**  
**PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPÍA**  
 **$(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
PABLO EMILIO GALINDO RAMÍREZ

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. ALBA COVELO VILLAR, FACULTAD DE INGENIERÍA

CDMX

Octubre  
2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**TUTOR:**

Dra. Alba Covelo Villar

**ESTUDIANTE:**

Pablo Emilio Galindo Ramírez

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría y al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102319" por el financiamiento parcial otorgado para la realización del presente proyecto.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, A. Tejeda, A. López, C. Ramos, R. Reyes, F. García, J. Romero y F. Silvar.

## RESUMEN

Las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) que se componen de más de cuatro elementos metálicos con igual o casi igual relación atómica, han propiciado un gran interés científico y se han convertido en una clase de materiales estructurales emergentes con mayor potencial de desarrollo debido a su excelente resistencia mecánica, resistencia al desgaste y propiedades electromagnéticas y electroquímicas únicas. En el presente trabajo se fabricaron cinco aleaciones, de alta entropía, a saber:  $(\text{TiZrNbNi})_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25$  y  $30$  % atómico). Dichas aleaciones se fundieron en un horno eléctrico de arco, y también se colaron mediante *melt spinning*, -un método de solidificación rápida-, ambos procesos en una atmósfera controlada. Estas aleaciones tanto con estructura cristalina (lingotes) como vítrea (cintas metálicas) se analizaron mediante las técnicas electroquímicas ruido electroquímico (*EN*), espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*), y voltametría cíclica (*CV*). A partir de dichos ensayos se analizó la variación del comportamiento electroquímico con respecto al tiempo de inmersión en una disolución de NaCl al 3.5% en peso. Se encontró la formación de una fase en solución sólida, Nb (bcc), y dos intermetálicos, así como también que el aumento del contenido de cobre en estos sistemas fue un factor importante para un incremento en la formación de óxidos de cobre en la superficie de aleación.

En este trabajo se encontró que un aumento en el contenido de cobre aumenta la velocidad de corrosión, disminuyendo la resistencia eléctrica del material. Las aleaciones que se vieron más afectadas por el fenómeno de corrosión fueron las fabricadas mediante fundición de arco eléctrico, ya que se formó una microestructura compuesta por Nb (bcc),  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  y  $\text{Ni}_{48}\text{Zr}_{52}$ .

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Entropía configuracional ideal en términos de R para aleaciones equiatómicas con hasta 13 elementos constituyentes.

Tabla 2. Resultados VC lingotes y cintas metálicas de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

Tabla 3. Resultados EIS a baja frecuencia para las HEAs después de 576h de inmersión.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución histórica de la ciencia de materiales – marcando el nacimiento de las HEAs.

Figura 2. Diagrama esquemático de una transición en la estructura cristalina.

Figura 3. Configuración Bragg-Brentano.

Figura 4. Espectro de Nyquist. Donde el eje ordenado es imaginario y el de abscisas real.

Figura 5. (a) Diagrama de Bode de impedancia, (b) Diagrama de Bode para ángulo de fase.

Figura 6. Parametros típicos de una curva de voltametría cíclica.

Figura 7. Representación gráfica de la doble capa eléctrica.

Figura 8. Diagrama de fase Ni-Nb.

Figura 9. Muestras sumergidas en la disolución NaCl 3.5% en peso.

Figura 10. Arreglo utilizado para la técnica de ruido electroquímico.

Figura 11. Imágenes MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  antes de las pruebas de corrosión: a)  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ , b)  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ , c)  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , d)  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$  y e)  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Figura 12. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

Figura 13. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ .

Figura 14. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

Figura 15. Análisis puntual representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , atacada con  $6\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$ .

Figura 16. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

Figura 17. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Figura 18. Imagen MEB representativa de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$  en forma de cinta metálica.

Figura 19. Mapeo representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

Figura 20. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Lingotes antes del estudio de corrosión.

Figura 21. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Cintas metálicas antes del estudio de corrosión.

Figura 22. Diagramas de voltametría cíclica para la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ : a) lingotes y b) cintas metálicas.

Figura 23. Resultados de RE para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

Figura 24. Resultados de RE para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

Figura 25. Resultados de resistencia al ruido electroquímico para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

Figura 26. Resultados de resistencia al ruido electroquímico para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ , a) general, b) acercamiento de zona lineal (parte inferior fig. 26a).

Figura 27. Diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  a las 0 horas de inmersión.

Figura 28. Diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  a las 576 horas de inmersión.

Figura 29. Diagramas de Nyquist de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

Figura 30. Diagramas de Bode de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

Figura 31. Diagramas de Bode de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

Figura 32. Imágenes MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  después de las pruebas de corrosión: a)  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ , b)  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ , c)  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , d)  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$  y e)  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Figura 33. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

Figura 34. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

Figura 35. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

Figura 36. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

Figura 37. Imagen representativa MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ : a) después de las pruebas de corrosión, y b) visualización de otra zona ocupando señal LEI a mayores aumentos (2500X). (R: Residuos de la disolución de NaCl 3.5% en peso, P: Micropicaduras).

Figura 38. Mapeo representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

Figura 39. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Lingotes después de la inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso.

Figura 40. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Cintas metálicas después de la inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso.

# ÍNDICE

## Tabla de contenido

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	ii
Lista de tablas.....	iii
Lista de figuras.....	iv
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b><i>Hipótesis y Objetivos</i>.....</b>	<b>2</b>
Capítulo 1.....	3
<b><i>Marco Teórico</i>.....</b>	<b>3</b>
1.1 Termodinámica.....	3
1.1.1 Aleaciones de Alta entropía (HEAs).....	3
1.1.2 Estabilidad termodinámica en HEAs.....	9
1.2 Formación vítrea en Aleaciones de Alta Entropía.....	10
1.2.1 Vidrios metálicos masivos (BMGs).....	10
1.2.2 Factores que influyen en la formación vítrea.....	13
1.2.3 Caracterización de las aleaciones.....	15
1.2.3.1 Preparación Metalográfica.....	15
1.2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	15
1.2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	17
1.2.3.4 Espectroscopia de rayos X de Dispersión de Energía (EDS).....	17
1.2.3.5 Ruido electroquímico (RE).....	18
1.2.3.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	21
1.2.3.7 Voltametría cíclica (VC).....	25
1.2.3.8 Doble capa electroquímica.....	30
1.2.3.9 Propiedades electroquímicas de las HEAs.....	31

Capítulo 2 .....	33
<b>Metodología Experimental</b> .....	33
2.1 Síntesis de las aleaciones.....	33
2.1.1 Preparación y fabricación de las aleaciones mediante FAE.....	33
2.1.2 Fabricación de cintas metálicas mediante MS.....	35
2.2 Preparación metalográfica .....	36
2.3 Difracción de rayos X.....	36
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	37
2.4.1 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) .....	38
2.5 Pruebas electroquímicas.....	38
2.5.1 Ruido Electroquímico (RE).....	38
2.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímicas (EIS) .....	40
2.5.3 Voltametría cíclica (VC).....	40
Capítulo 3 .....	41
<b>Resultados y Discusión</b> .....	41
3.1 Caracterización de las aleaciones después de su fabricación.....	41
3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	41
3.1.2 Difracción de rayos X.....	49
3.2 Pruebas electroquímicas.....	51
3.2.1 Voltametría cíclica (VC).....	51
3.2.2 Ruido Electroquímico (RE).....	56
3.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímicas (EIS) .....	66
3.3 Caracterización de las aleaciones después de las pruebas electroquímicas.....	74
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	74
3.3.2 Difracción de rayos X.....	81
Capítulo 4 .....	84
<b>Conclusiones</b> .....	84
<b>Trabajo futuro</b> .....	86
<b>Referencias</b> .....	87

Anexo a. Patrones de difracción de rayos X

Anexo b. Resultados de espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDS).

Anexo c. Resultados de ruido electroquímico (RE).

Anexo d. Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales avanzados ha sido la mayor preocupación de los científicos que estudian a los materiales durante los últimos años. Las investigaciones recientes se han centrado en la mejora de las propiedades y el rendimiento de los materiales existentes, la síntesis y el desarrollo de materiales completamente nuevos [1]. Se han logrado mejoras significativas en las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los materiales mediante la adición de elementos de aleación, modificación microestructural y exponiendo los materiales a métodos de procesamiento térmico, mecánico o termomecánico [1].

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) son una nueva clase de aleaciones desarrolladas que ofrecen un gran potencial en el mejoramiento de la resistencia a la corrosión, por ejemplo. Estas aleaciones fueron definidas por Yeh *et al.* [1, 2] como sistemas que se componen de al menos cuatro elementos metálicos con igual o casi igual relación atómica, en una proporción entre el 5 y 35 por ciento atómico. Este tipo de sistemas de alta entropía tienen la ventaja de formar un fase en solución sólida a pesar del número de elementos involucrados. La formación de soluciones sólidas en las HEAs es la principal razón por la que estas aleaciones presentan excelentes propiedades [2]. Por lo tanto, la relación entre la elección de la composición y el análisis de propiedades de las HEAs se ha convertido en un foco importante en los últimos años [2].

En el presente trabajo se usaron técnicas electroquímicas tales como Ruido Electroquímico (EN), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), y Voltametría cíclica (CV) con el fin de mostrar el comportamiento de la aleación de alta entropía (HEA)  $(\text{TiZrNbNi})_{100-x}\text{Cu}_x$ ,  $x = 10, 15, 20, 25$  y  $30$  % atómico de Cu, en un medio salino, en particular en una disolución de NaCl 3.5% en peso por un mes. Estos resultados electroquímicos, en función del tiempo, se correlacionaron de manera adecuada la microestructura de dicha HEA.

## OBJETIVOS

### Generales

- Analizar cómo afecta el contenido de cobre al comportamiento electroquímico de los sistemas HEAs  $(\text{TiZrNbNi})_{100-x}\text{Cu}_x$ .
- Analizar si el tipo de fabricación, tanto fundición de arco eléctrico como “melt spinning”, afecta al desempeño electroquímico de las aleaciones  $(\text{TiZrNbNi})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

### Particulares

- Determinar cómo afecta el contenido de cobre (Cu) en la microestructura antes y después de la inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso.
- Analizar como afecta la microestructura a la respuesta electroquímica cuando el material se sumerge en una disolución de NaCl al 3.5% en peso, y determinar las zonas microestructurales afectadas debido a la inmersión.
- Analizar cómo el contenido de cobre modifica los productos de corrosión obtenidos sobre la superficie de las aleaciones tras el estudio electroquímico.

## HIPÓTESIS

- Con un mayor contenido de cobre se producirá un aumento en la resistencia a los procesos de corrosión en el sistema  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Así como también, una rapidez de enfriamiento más alta, durante el proceso de fabricación evitará la formación de una microestructura en el sistema y así aumentar la resistencia a la corrosión.

# Capítulo 1 Marco Teórico

## 1.1 Termodinámica

### 1.1.1 Aleaciones de Alta Entropía (HEAs)

Alear metales es el más grande de los regalos de la metalurgia para la humanidad. En el argot de algunos lenguajes como el inglés insisten en “placeres no aleados”, lo que implica que la sensación de placer debe ser pura y no mezclada con otras sensaciones. En la metalurgia es exactamente lo contrario, donde los metales puros tienen pocos usos, pero aleando hay muchas más aplicaciones. El poder de esta idea de alear no es exclusivo para metales, también se puede aplicar en polímeros y cerámicos. Se puede llevar más lejos mezclando dos clases de materiales para crear una amplia variedad de compuestos [1].

El avance de la civilización humana comenzó con el descubrimiento de metales nativos tales como el oro y el cobre. Hoy día se tiene acceso a una increíble variedad y un gran número de materiales. El diagrama de Ashby [1] mostrado en la Figura 1 da un panorama del desarrollo de las diferentes clases de materiales a lo largo de 10 milenios. Se muestra una representación gráfica de las diferentes clases de materiales, desde cerámicos hasta metales, polímeros y, más recientemente, compuestos y aleaciones multicomponente. En muchos sentidos, la historia o la evolución de alear va de la mano con la historia de la metalurgia y la ciencia de los materiales [1].

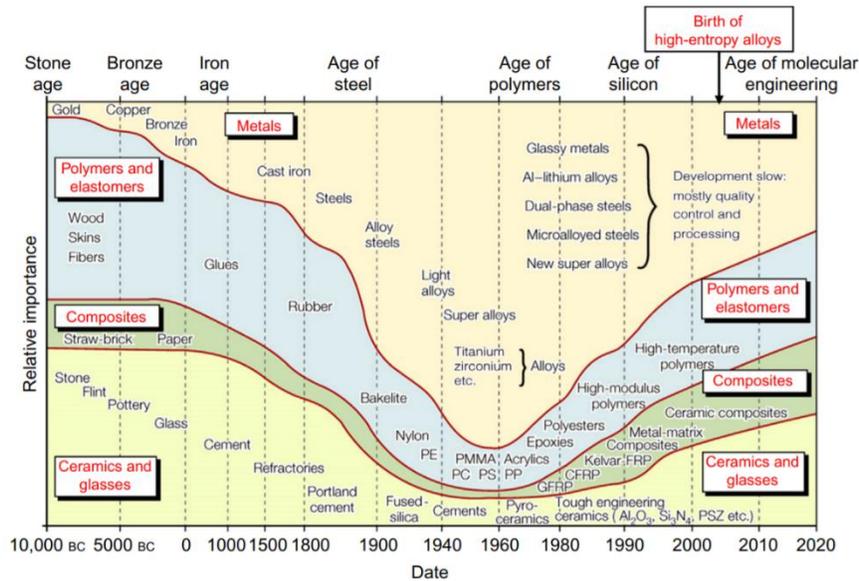


Figura 1. Evolución histórica de la ciencia de materiales – marcando el nacimiento de las HEAs [1].

### Definición de HEA

Antes de introducir la definición de HEA, se necesita un entendimiento sobre la entropía de mezcla y la entropía configuracional de las aleaciones, que surgen de la mezcla de componentes puros. A partir de la termodinámica estadística, la ecuación de Boltzmann calcula la entropía configuracional de un sistema:

$$\Delta S_{conf} = K_B \ln w \quad (1)$$

Donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $w$  es el número de maneras en que la energía disponible puede ser mezclada o compartida entre las partículas en el sistema. Para una solución sólida de componentes aleatorios, en la que el componente  $i$  tiene una fracción molar  $X_i$ , su entropía configuracional ideal por mol es:

$$\Delta S_{conf} = R \sum X_i \ln X_i \quad (2)$$

Donde  $R$  es la constante de gas ideal igual a 8.314 J/kmol.

En la Tabla 1 se enumeran las entropías configuracionales de las aleaciones equiatómicas como un factor que multiplica a la constante de los gases R (por ejemplo, si  $n = 5$  entonces  $\Delta S_{\text{conf}} = 1.61R$ ). La dependencia configuracional aumenta a medida que aumenta el número de elementos.

**Tabla 1.** Entropía configuracional ideal en términos de R para aleaciones equiatómicas con hasta 13 elementos constituyentes [2].

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{\text{conf}}$	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.57

Considerando una aleación equiatómica en su estado líquido o estado de solución sólida regular, su entropía configuracional por mol se calcula como [2]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = K_B \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} \\ = R \ln n$$

(3)

Aunque la entropía de mezcla total tiene cuatro contribuciones: 1) configuracional, 2) vibración, 3) dipolo magnético y 4) aleatoriedad electrónica, la entropía configuracional es la dominante sobre las otras tres contribuciones, de acuerdo con predicciones teóricas. Por lo tanto, la entropía configuracional representa la entropía de mezcla con el fin de evitar cálculos difíciles para determinar las otras tres contribuciones.

El cambio de entropía por mol,  $\Delta S_f$ , de un sólido a un líquido durante la fusión es aproximadamente una constante de gas R para los metales. Por otra parte, el cambio de entalpía o el calor latente por mol durante la fusión,  $\Delta H_f$ , se correlaciona con  $\Delta S_f$  mediante la Ecuación:

$$T_m * \Delta S_f = \Delta H_f \quad \text{de} \quad \Delta G_f = \Delta H_f - T_m * \Delta S_f \quad (4)$$

porque el cambio de energía libre  $\Delta G_f$  es cero, siendo  $T_m$  la temperatura de fusión o *solidus*. A partir de la diferencia de número de enlaces en el sólido y el líquido, se considera que  $\Delta H_f$  es la energía requerida para destruir aproximadamente un duodécimo de todos los enlaces en el sólido compactado en un mol. Por lo tanto,

$T_m \cdot R$  es aproximadamente igual a una duodécima parte de la energía de unión en el sólido compactado en un mol. Esto demuestra que la entropía de mezcla,  $R$  por mol, de una aleación es significativa y la  $R \cdot T$  es comparable con la entalpía de mezcla por mol que surge de la diferencia de energía de unión entre el estado aleado y el estado sin alear. Como resultado, el término de la entropía de mezcla,  $R$  por mol, es significativamente grande en comparación con el cambio de la energía libre de mezcla en una cantidad de  $R \cdot T$ , especialmente a altas temperaturas (por ejemplo,  $R \cdot T = 8,314 \text{ kJ / mol}$  a  $1000 \text{ K}$ ) [2].

Si no se considera el efecto de la energía de deformación debido a la diferencia de tamaño atómico, la entalpía de mezcla del enlace químico y la entropía de mezcla son los dos factores principales que determinan el estado de equilibrio. Por otra parte, con la entalpía de mezcla negativa (la fuerza motriz para formar compuestos) y la entalpía de mezcla positiva (la fuerza motriz para formar un estado segregado), la entropía de mezcla es la fuerza motriz para formar una solución sólida aleatoria. Así, el estado de equilibrio real depende de la competencia entre los valores relativos de los diferentes estados. Por ejemplo, dividiendo las entalpías de formación de dos compuestos intermetálicos estables, Ni-Al y Ti-Al, por sus respectivos puntos de fusión, se obtiene respectivamente  $1.38R$  y  $2.06R$ , esto significa que la fuerza motriz para formar compuestos estables, como los dos mencionados, es del orden de magnitud señalado. Por otra parte, la entalpía de formación de Cr-Cu y Fe-Cu son  $12$  y  $13 \text{ kJ / mol}$ , respectivamente, independientemente de que las entalpías de formación por el punto de fusión se obtiene  $1.06R$  y  $1.15R$ , respectivamente [2]. Por lo tanto, es razonable pensar que la entropía de mezcla de  $1.5R$  por mol es relativamente grande para compararla con la entalpía de mezcla, y existe una mayor probabilidad de formar soluciones sólidas. En la Tabla 1, la entropía configuracional ideal de una aleación de 5 elementos es  $1.61R$ . Por lo tanto, un sistema con al menos cinco elementos tendría mayor probabilidad de formar soluciones sólidas. Aunque una solución sólida al azar podría no formarse en la mayoría de los casos, las soluciones sólidas con un alto grado de aleatoriedad son más fáciles de obtener [2].

En este sentido, las HEAs fueron definidos por Gao *et al.* [3] como aleaciones que comprenden 5 o más componentes en proporciones aproximadamente equiatómicas (entre un 5% hasta un 35% atómico) y que poseen la capacidad para formar fases del tipo solución sólida simple, con estructuras tales como: cúbica simple (CS), cubica centrada en la cara (FCC), o cubica centradas en el cuerpo (BCC). Esta capacidad para formar soluciones sólidas simples en lugar de la mezcla compleja de fases intermetálicas fue observado por primera vez por Cantor en 2004 [2]. Yeh [4] más tarde introdujo la frase "aleación de entropía alta", para describir estos sistemas con su capacidad única para solidificar fases en solución sólida desde la fusión en vez de intermetálicos, lo que se esperaría de acuerdo con la regla de la fase de Gibbs y las reglas de Hume-Rothery para las aleaciones [4].

De este modo, una alta entropía de mezcla mejora la solubilidad mutua entre los elementos constituyentes y reduce eficazmente el número de fases, especialmente a altas temperaturas. Basándose en las consideraciones anteriores, hay dos definiciones para "aleaciones de alta entropía". Una se basa en la composición y la otra se basa en la entropía configuracional. Para los primeros, las HEAs son preferentemente definidas como aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales, cada uno con un porcentaje atómico entre 5 y 35%. El porcentaje atómico de cada elemento en menor proporción, si lo hay, no es mayor que 5%. Esta definición se expresa como [4]:

$$n_{mayor} \geq 5 \quad 5\% \leq X_i \leq 35\% \quad y \quad n_{menor} \geq 0 \quad X_j \leq 5\%$$

Donde  $n_{mayor}$  y  $n_{menor}$  son el número de elementos mayores y elementos menores, respectivamente.  $X_i$  y  $X_j$  son los porcentajes atómicos del elemento mayor  $i$  y del elemento menor  $j$ , respectivamente.

Para aspectos posteriores, las HEAs se definen como aleaciones que tienen entropías configuracionales en un estado aleatorio mayor que  $1.5R$ , independientemente de que sean monofásicas o multifásicas a temperatura ambiente. Esto se expresa como:

$$\Delta S_{conf} \geq 1.5R \quad (5)$$

Aunque cada definición abarca una amplia gama de aleaciones, ambas definiciones se superponen en su mayor parte. Las composiciones en regiones que no se superponen también se consideran como HEA. Por ejemplo,  $\text{CoCrCu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}$  en relación atómica (o relación molar) es HEA por la definición de la composición, también lo es  $\text{Co}_{29.4}\text{Cr}_{29.4}\text{Cu}_{5.9}\text{Fe}_{5.9}\text{Ni}_{29.4}$  en porcentaje atómico. Sin embargo, su entropía configuracional es aproximadamente  $1.414R$ , que no encaja en la definición de alta entropía. Bajo esta condición, esta aleación todavía se considera un HEA. Otro ejemplo es una aleación equimolar con 25 elementos, aunque cada elemento tiene una concentración de 4% en la composición, esta aleación sigue siendo un HEA puesto que la entropía configuracional es  $3.219R$ . Por lo tanto, una aleación con una composición que encaje sólo en una de las dos definiciones podría considerarse también como HEA. En cuanto a la aleación equimolar cuaternaria  $\text{CoCrFeNi}$ , a veces se considera un HEA en la literatura porque su composición y entropía configuracional están cerca de los límites inferiores de ambas definiciones. Por lo tanto, las definiciones de HEA son directrices (o reglas), no leyes [4].

De las dos definiciones de HEAs, se dice que el principio básico detrás de las HEAs con múltiples elementos principales es tener entropía de mezcla alta con el fin de potencializar la formación de fases de solución sólidas e inhibir la formación de compuestos intermetálicos. Este principio es, por lo tanto, muy importante para evitar una estructura complicada y frágil para las aleaciones. Además, garantiza que la mayoría de las HEA pueden ser sintetizados, procesados, analizados, manipulados y utilizados de forma factible. Entre los diversos factores termodinámicos tales como la entalpía de mezcla, entropía de mezcla, diferencia de tamaño atómico, concentración de electrones de valencia y electronegatividad, la entropía de mezcla es el único factor que aumenta con el incremento del número de componentes principales.

Como  $1.5R$  es un límite inferior para HEAs, se pueden definir además aleaciones de entropía media (MEAs) y aleaciones de baja entropía (LEAs) para diferenciar la potencia del efecto de entropía de mezcla. Aquí,  $1R$  es el límite entre la entropía media y aleaciones de baja entropía ya que se espera que una entropía de mezcla menor que  $1R$  sea mucho menos competitiva con una entalpía de mezcla más grande. Es decir:

$$MEAs: 1.0R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R \quad (6)$$

$$LEAs: \Delta S_{conf} \leq 1.0R \quad (7)$$

En casi todos los resultados experimentales disponibles si se forman soluciones sólidas en HEAs, éstas tienen estructuras FCC, BCC, o una mezcla de dichas estructuras. Sin embargo, también se han encontrado otros tipos de soluciones sólidas. Recientemente, Lilensten *et al.* [5] reportó una estructura ortorrómbica en la aleación  $Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Ta_5Nb_5$ , aunque es discutible si una aleación de tal composición puede clasificarse como HEA debido a que está en el límite superior señalado en la ecuación 6. Sin embargo, las soluciones sólidas de tipo HCP han sido observadas experimentalmente en sistemas teóricamente de aleación de alta entropía como  $DyGdHoTbY$ ,  $DyGdLuTbY$ ,  $DyGdLuTbTm$ ,  $CoFeMnTi_xV_yZr_z$ ,  $CrFeNiTiVZr$ ,  $CoFeNiTi$  y  $CoOsReRu$  [6-11].

### 1.1.2 Estabilidad termodinámica en HEAs

Las HEAs podrían estar en un estado de equilibrio si están suficientemente hibridados, es decir, si tienen un arreglo atómico similar. Sin embargo, esto es generalmente un proceso largo cuando se compara con aleaciones convencionales debido a su menor rapidez de difusión y rapidez de transformación de fase. Por el contrario, si las HEAs no están completamente recocidas, sus

fases y microestructura podrían estar en un estado metaestable de equilibrio. Este fenómeno también se encuentra en aleaciones convencionales.

Puesto que, en la práctica, un tiempo de procesamiento prolongado no es común, alcanzar una estructura en equilibrio es complicado. Por lo tanto, las estructuras metaestables podrían, también, tener un gran número de aplicaciones. De aquí que las HEAs podrían tener una amplia gama de composiciones, fases y microestructuras y generar así diferentes propiedades físicas, mecánicas y químicas. Ciertamente, el control de estructuras metastables para obtener el mejor rendimiento para aplicaciones específicas es un importante tema de investigación de las HEAs [12].

## 1.2 Formación vítrea en Aleaciones de Alta Entropía HEAs

### 1.2.1 Vidrios metálicos masivos (*BMGs*)

Desde el descubrimiento de la aleación vítrea  $Au_{75}Si_{25}$  en los años sesenta, se han realizado esfuerzos en el desarrollo de vidrios metálicos debido a sus excelentes propiedades tales como la alta resistencia mecánica (cercana a la predicción teórica), esfuerzo elástico y buena resistencia a la corrosión y al desgaste, en comparación con sus contrapartes cristalinas [12]. Las aleaciones vítreas se han estudiado ampliamente; lo que ha permitido adquirir una buena comprensión de las consideraciones esenciales para obtener la formación de una estructura del tipo vítreo con el uso de modelos computacionales para predecir las composiciones o arreglos atómicos que favorecen la formación de dicha estructura a partir de una alta densidad de empaquetamiento atómico [13]. Suryanarayana *et al.* [12] propuso cuatro condiciones que promueven la formación vítrea: fomentando el empaquetamiento aleatorio denso; una entalpía negativa grande de mezcla, tres o más componentes y grandes diferencias en radios atómicos entre las especies constituyentes. Los vidrios metálicos masivos (*BMGs*) tienden a

producirse con composiciones cercanas a la eutéctica, donde el punto de fusión disminuye y la diferencia de temperatura entre éste y el punto en el que se congela la estructura vítrea (denominada temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ) es mínima [13].

A través de la elección de la composición, se han desarrollado BMGs con una rapidez de enfriamiento crítica relativamente baja, de  $1-100\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ , con una excepcional capacidad de formación vítrea, o “Glass formation ability”, *GFA* por sus siglas en inglés. En la última década, se han fabricado muchos BMGs multicomponentes base Fe-, Zr-, Ti- y Cu- [13-15]. Los factores cruciales para la formación de BMG incluyen el número y el tamaño atómico de los elementos constituyentes, así como la entalpía de mezcla. En general, la estrategia para desarrollar BMGs es seleccionar un elemento como base y otros elementos que coincidan en propiedades fisicoquímicas con dicho elemento, para así tener una buena capacidad de formación vítrea. Esto puede limitar el desarrollo de más sistemas de vidrios metálicos. Para romper con la estrategia tradicional de diseño de aleación, se desarrollaron BMGs basados en múltiples elementos, tales como  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$  y  $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{40}(\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50})_{50}\text{Al}_{10}$  en forma de cinta por la técnica de *melt spinning*. Estos BMGs son aleaciones con una combinación de más de 2 elementos principales [13].

Zhou *et al.* [14] reportaron la formación de una serie de BMGs con una alta entropía de mezcla con base en múltiples elementos principales. Estudiaron la capacidad de formación de vidrio, características y propiedades mecánicas de las aleaciones con alta entropía de mezcla. Mostraron que la selección de los múltiples componentes principales es otra ruta efectiva para el diseño de nuevas aleaciones vítreas. En este sentido, de acuerdo con la hipótesis de Boltzmann sobre la relación entre la entropía y la complejidad del sistema, el cambio en la entropía configuracional durante la formación de una solución sólida de “n” elementos, con una relación equimolar, puede calcularse a partir de la Ecuación 1 [14].

La mayoría de las HEAs procesados a través de la ruta tradicional de fusión y colada son cristalinos, y sólo composiciones especiales podrían ser amorfas. Por ejemplo, se informó [15] que  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  era un vidrio metálico masivo de alta entropía (HE-BMGs). Procesos fuera del equilibrio, tales como aleación mecánica, solidificación rápida y deposición de película delgada, también aumentan fácilmente la formación de una estructura amorfa. Sin embargo, debe mencionarse que el aumento del número de elementos tiene una tendencia más fuerte a conducir a un trastorno morfológico, como una estructura amorfa [13].

En este principio, se estipula que más componentes que constituyen una aleación conducirán a una menor probabilidad de seleccionar estructuras cristalinas viables y, por lo tanto, tienen una mayor conformabilidad vítrea. Esto implica la manifestación de un efecto de alta entropía y un efecto de difusión lenta, que aumentan la tendencia a mezclar y aleatorizar los átomos componentes. Si la diferencia de tamaño atómico es suficiente para causar inestabilidad morfológica, una estructura amorfa es más fácil de formar con velocidades de enfriamiento relativamente más altas.

Para incluir el efecto de la diferencia de tamaño atómico en la formación de la fase, Li *et al.* [15] propusieron primero la tendencia de formación de soluciones sólidas desordenadas, solución sólida ordenada, fases intermedias y BMGs, comparando  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$  y la diferencia de tamaño atómico ( $\delta$ ). Las tres primeras fases mencionada arriba se encuentran comúnmente en las HEAs, en los que soluciones sólidas desordenadas y ordenadas (o parcialmente ordenadas) son aquellas con estructuras BCC, FCC o HCP, y las fases intermedias son aquellas con estructuras compuestas más complejas. Guo [14] también utilizó estos factores para establecer la regla de selección de fases para estos tipos de aleaciones. El punto principal es que las fases de tipo solución sólida tienden a formarse en aleaciones multicomponentes.

En resumen, el efecto de la alta entropía es un efecto importante para la producción de vidrios metálicos, porque puede inhibir la formación de muchos tipos de compuestos estequiométricos que tienen estructuras ordenadas y que son

usualmente frágiles. Esto hace que la microestructura sea más simple de lo esperado, con la expectativa positiva de mejorar las propiedades mecánicas, por ejemplo.

### 1.2.2 Factores que influyen en la formación vítrea

Durante mucho tiempo se ha creído que los BMGs difieren de los HEAs debido a ciertas características entre estas aleaciones. Por ejemplo, los BMGs difieren de las HEAs en términos de: (1) estructura cristalográfica, (2) estado termodinámico y (3) característica composicional. En primer lugar, los BMG se definen como sólidos metálicos no cristalinos en forma masiva que presentan la denominada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); por el contrario, las HEAs son materiales cristalinos. En segundo lugar, los BMGs se forman en un estado de no equilibrio a una rapidez de enfriamiento del orden de  $\sim 10^3$  K/s, evitando la nucleación y crecimiento de fases cristalinas durante la solidificación. Por otro lado, las HEAs son termodinámicamente estables en muchos casos, y hasta ahora las HEAs con estructuras BCC y FCC son reportados frecuentemente, y aquellas con las estructuras HCP han sido sugeridos o reportados recientemente [15]. En tercer lugar, los BMGs contienen uno o dos elementos principales como Zr, La, Fe, Mg, Pd, Cu y Ca, pero en las HEAs no hay elemento dominante, sino que se tiene una proporción cercana a la equimolar entre elementos; así, diferencias fundamentales entre los BMGs y las HEAs han promovido su frecuente desarrollo desde principios de los años noventa [14]. La concepción ampliamente aceptada con respecto a las diferencias entre BMGs y HEAs se ha roto debido al reporte de nuevas aleaciones que tienen tanto las características de las HEAs en su composición como las de vidrios metálicos en su estructura no cristalina [15]. Estas nuevas aleaciones se consideran como HE-BMGs o aleaciones vítreas de alta entropía. Se han desarrollado, varios HE-BMGs desde la primera publicación en 2002 de la aleación  $\text{Cu}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$  [16]. Curiosamente, algunos de los

BMG y HEAs se han desarrollado bajo los mismos principios de diseño de la aleación, incluyendo los siguientes factores:

1. El número de elementos (n)
2. Desigualdad de tamaño atómico (diferencia en el tamaño atómico)
3. Calor de mezcla (entalpía de mezcla,  $\Delta H_{mix}$ )

Como ejemplo del factor 1 (número n de elementos); en la Figura 2 se esquematiza la transición de una estructura cristalina que puede ser formada cuando el radio atómico de elementos como el Fe, Co, Ni y Cu es similar, y teniendo los elementos en un proporción similar o cercana a la equiatómica. Se observa cómo estos cuatro átomos ocupan posiciones atómicas aleatoriamente en un arreglo del tipo FCC [14]:

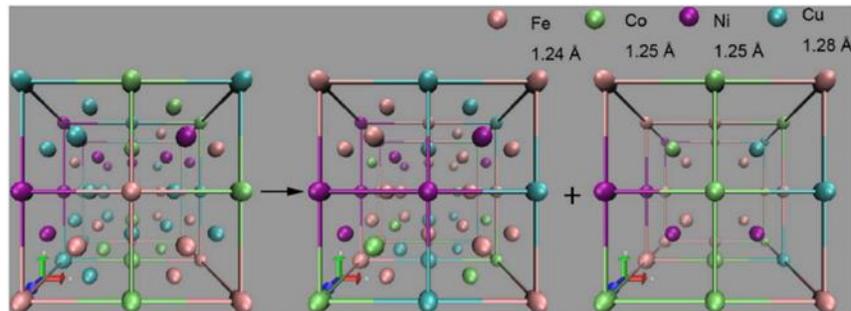


Figura 2. Diagrama esquemático de una transición en la estructura cristalina [14].

En este caso (fig. 2), cuando el contenido de Fe se aumenta hasta cierto valor es difícil mantener la estructura original del tipo FCC, así es probable que sea más favorable la formación de una estructura BCC mediante la disposición o incremento de un cuarto elemento, en este caso el Fe, en la aleación [14].

### 1.2.3 Caracterización de las aleaciones

#### 1.2.3.1 Preparación metalográfica

La caracterización microestructural es un factor crítico, ya que propiedades tales como mecánicas, electroquímicas, etc., son dependientes de la microestructura. La historia de procesamiento, el rendimiento y las propiedades de los materiales están interrelacionados con la microestructura. La microestructura puede describirse como la apariencia de un material en la escala de longitud nano/micrométrica para determinar la disposición de las fases y defectos dentro del material. Además de la apariencia de la superficie, las estructuras internas que distinguen un material de otro pueden ser definidas como microestructurales incluso a nivel atómico [17]. Por lo tanto, para entender las propiedades estructurales de un nuevo material, es importante analizar la estructura microscópica y extrapolarla a nivel mesoscópico y finalmente a nivel macroscópico.

Este tipo de caracterización de sistemas metálicos, es posible con la ayuda de la técnica de preparación metalográfica. Procesos de abrasión, pulido (a través de rutas mecánicas y/o electroquímicas) y ataque químico de la superficie, ayudan a visibilizar las características estructurales del material.

#### 1.2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El principio de funcionamiento de esta técnica es el siguiente: se emplea un haz monocromático de rayos X, el cual incide sobre un material. Este haz, interactúa con los átomos del material dando como resultado que éstos mismos sean difractados. Finalmente, el haz difractado se mide como función del ángulo  $2\theta$ .

Esta técnica es usada con frecuencia para identificar las fases de interés de una muestra, obtener su composición, conocer los parámetros de la red cristalina y su simetría, obtener los esfuerzos residuales, identificar su estructura cristalina,

conocer su textura u orientación, así como también para determinar el tamaño del cristal [18].

Esta técnica se rige por la ley de Bragg (Ecuación 8). La ley de Bragg calcula el ángulo en el cual las interferencias constructivas de los rayos X dispersados por el plano de átomos paralelos producirán un pico de difracción. Según la ley de Bragg, para obtener dicha interferencia constructiva, la diferencia de trayectorias,  $2d \cdot \sin\theta$ , tiene que ser un múltiplo  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ . La ley de Bragg da la relación entre la distancia interplanar,  $d$ , y el ángulo de difracción,  $\theta$ . A continuación, se muestra la ecuación de Bragg, así como la Figura 3 donde se muestra una configuración del tipo Bragg-Brentano [18].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (8)$$

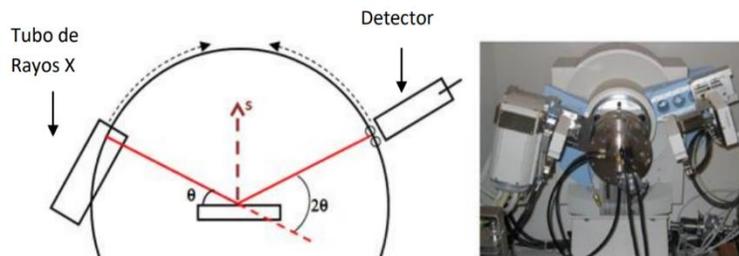


Figura 3. Configuración Bragg-Brentano [18].

Dicha configuración consiste en optimizar la focalización del haz difractado, es decir, se hace un barrido simétrico  $\theta/2\theta$  y así evitar fenómenos tal como ruido. En esta geometría, el detector y la fuente se encuentran en los puntos de intersección del círculo del goniómetro (radio fijo) y el círculo de enfoque, cuyo radio varía con el ángulo del goniómetro. La muestra se coloca tangencialmente al círculo de enfoque en el centro del goniómetro [18].

### 1.2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación que van desde 0.1 hasta 30 kV.

El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersos, emisión de rayosx) que son recolectadas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Esta técnica ofrece imágenes con una resolución que alcanza de 10 a 20 nm, así como también es capaz de formar imágenes con gran profundidad de foco.

Algunas de las aplicaciones más comunes de la técnica son: obtención de imágenes de alta resolución de objetos, variaciones espaciales de composición química, adquisición de mapeos químicos empleando EDS, identificación de fases, medición de objetos muy pequeños, identificación de estructuras cristalinas [19].

### 1.2.3.4 Espectrometría de rayos X de Dispersión de Energía (EDS)

La Espectrometría de rayos X de Dispersión de Energía (EDS) se utiliza para analizar los espectros de rayos X característicos midiendo las energías de los rayos X. Cuando los rayos X emitidos por la muestra ingresan al detector del semiconductor, se generan pares electrón-hueco cuyas cantidades corresponden a la energía de rayos X. La medición de estas cantidades (corriente eléctrica) permite obtener los valores de energía de rayos X. El detector se enfría con nitrógeno líquido para reducir el ruido eléctrico. La ventaja del EDS es que se puede detectar una amplia gama de elementos químicos desde B (Boro) hasta U (Uranio) que se pueden analizar simultáneamente [19].

Los espectros de rayos X nos permiten realizar un análisis cualitativo que identifica qué elementos están presentes en un área de muestra irradiada con un haz de electrones. Hay tres modos de análisis disponibles: a) análisis puntual, para obtener un espectro de un punto irradiado con un haz de electrones; b) análisis de línea, para mostrar distribuciones unidimensionales de elementos de interés en una línea específica; y c) mapeo, para mostrar distribuciones bidimensionales de elementos de interés en un área especificada. El mapeo de rayos X se usa para obtener distribuciones de elementos específicos (análisis cuantitativo) [19].

#### 1.2.3.5 Ruido Electroquímico (RE)

Como un campo relativamente joven y que cruza los límites de varias áreas, el ruido electroquímico ha tenido una variedad de nombres que se utilizan para el mismo fenómeno. Actualmente se han definido, dentro de la NACE y ASTM, una terminología consistente para el ruido electroquímico. Usualmente se ocupan cuatro definiciones, a saber [20]:

- 1) Potencial de ruido electroquímico: Una fluctuación en el potencial de un electrodo relativo o con relación a un electrodo de referencia.
- 2) Corriente de ruido electroquímico: Esta es una fluctuación en la corriente ya sea entre un electrodo o dos.
- 3) Resistencia al ruido electroquímico: Esta es una resistencia que es comparable con la resistencia a la polarización lineal, pero estimada a partir de parámetros del ruido electroquímico.
- 4) Impedancia de ruido electroquímico: Es una impedancia que es comparable con una impedancia electroquímica convencional, pero estimada con parámetros de ruido electroquímico.

Comúnmente el término ruido significa sonido no deseado; en términos científicos, es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información [21].

El valor fundamental medido con esta técnica es el potencial o la corriente con respecto al tiempo, identificandolos con los símbolos  $E(t)$  y  $I(t)$ , respectivamente.

El potencial o corriente total registrado puede considerarse que consta de dos partes:

- Un valor de corriente directa (dc)
- Un potencial de ruido variable en el tiempo con un valor medio de cero

Cabe mencionar que el valor de corriente directa (dc, por sus siglas en inglés) es simplemente el valor promedio registrado,  $I(t)$ . Los valores de  $E(t)$  y  $I(t)$  son valores promedio de la medición en un tiempo determinado. En la simbología, se podría omitir la dependencia temporal ( $t$ ) indicando el promedio en el tiempo; ya que el promedio a partir de la frecuencia (número de eventos en un tiempo determinado, 1/s) no tiene una aplicación real. Por lo tanto, podemos escribir  $\bar{E}$  y  $\bar{I}$ , es decir valores promedio.

Esencialmente hay dos métodos para medir el ruido de potencial:

- El potencial de un electrodo de trabajo es medido con respecto al electrodo de referencia a baja frecuencia.
- Se mide el potencial entre dos electrodos de trabajo equivalentes. En este caso los dos electrodos producirán una cantidad de ruido parecida.

El segundo es el método más común que puede tener un impacto significativo en la medición del potencial al ruido electroquímico. Cuando es usado únicamente un electrodo de trabajo junto con el electrodo de referencia, la diferencia potencial dc es usualmente grande, en el rango de 100 mV – 1 V, incluso más. Por otro lado, cabe destacar que el uso de dos electrodos de trabajo idénticos tiende a reducir

cualquier cambio transitorio al inicio del experimento en el potencial que es aplicado, debido a que el mismo tipo de electrodos tienden a sufrir el mismo cambio en potencial, por ejemplo, la aparición de productos de corrosión sobre la superficie. Esto es interesante, pero en cierto sentido inexplicable y surge la interrogante de si estos datos transitorios mencionados deberían ser incluidos en los valores de la resistencia al ruido electroquímico [22].

Así como para el potencial al ruido, para medir el ruido en la corriente hay dos maneras:

- El flujo de corriente que se hace pasar por un electrodo de trabajo puede ser medido con un potencióstato. Esto tiene ciertas ventajas en la interpretación, especialmente cuando se analizan fenómenos transitorios individuales. Debido a que el potencial de electrodo es constante, en ocasiones nada de corriente es involucrada en la carga o descarga de la capacitancia de la doble capa, es decir, algo de corriente puede ser registrada debido a cambios en el potencial local causados por altas densidades de corriente, tales como de picaduras o de características similares; por otro lado, el uso de un potencial controlado quiere decir que el potencial al ruido no puede ser medido en el mismo electrodo. El control en un potencial fijo puede causar problemas en la medición e interpretación de propiedades electroquímicas, además de mostrar un cambio en la corriente promedio. Para atacar este tipo de problemas usualmente se usan electrodos de trabajo con una amplia superficie [22].
- Midiendo la corriente que fluye entre los dos electrodos de trabajo. Esto tiene la ventaja de que el potencial de ambos electrodos encontrará su propio equilibrio. Se supone que el método de medición de la corriente es ideal, con una impedancia cero al inicio y por lo tanto, ambos electrodos están en el mismo valor de potencial. Es decir que, tanto la corriente como el potencial al ruido se están midiendo simultáneamente.

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto una señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones de baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de  $\mu\text{V}$  a  $\text{mV}$  para el ruido electroquímico en potencial, y de  $\text{nA}$  a  $\mu\text{A}$  para el ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad de la técnica, está determinado por el ruido del propio instrumento. El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la velocidad de corrosión a partir del cálculo de la resistencia al ruido ( $R_n$ ) con un análisis estadístico. De esta forma es posible la identificación del tipo de corrosión ya sea: uniforme, generalizada o localizada. La técnica detecta el tipo de corrosión, pero no existen reglas generales para su análisis [23].

Las aplicaciones de ruido electroquímico incluyen:

- Estudio de la corrosión uniforme
- Estudio de la corrosión localizada
- Recubrimientos metálicos
- Corrosión en películas delgadas
- Estudios mecanicistas (tipo de mecanismos involucrados con la corrosión del sistema)
- Estudios del caos.

#### 1.2.3.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se ha establecido que la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta muy versátil. Se utiliza para investigar diversos fenómenos como: mecanismos de reacciones electroquímicas, medir las propiedades dieléctricas y de transporte de los materiales, para explorar las propiedades de los electrodos

porosos y para investigar superficies pasivas. En general, se puede llevar a cabo en aquellos sistemas en donde la conductividad iónica es predominante. Ejemplos de estos materiales son: electrolitos sólidos o líquidos, sales fundidas, vidrios y polímeros conductores iónicos, así como, monocristales no estequiométricos unidos iónicamente donde la conducción está relacionada con el movimiento de vacancias o intersticios. La EIS es también valiosa en el estudio de celdas de combustible, baterías recargables, y en procesos de corrosión [24].

El poder de la técnica surge de las siguientes características:

- (i) La respuesta es lineal y, por lo tanto, los resultados se interpretan fácilmente en términos de la teoría de sistemas lineales.
- (ii) Si se mide en un rango de frecuencia infinito, la impedancia (o admitancia) contiene toda la información que se puede extraer del sistema mediante técnicas de respuesta/perturbación eléctrica lineal.
- (iii) La eficiencia experimental (cantidad de información transferida al observador en comparación con la cantidad producida por el experimento) es extraordinariamente alta.
- (iv) La validez de los datos se determina fácilmente utilizando técnicas de transformación integral (las transformadas de Kramers-Kronig) que son independientes de los procesos físicos involucrados [25].

Como en otras ramas de la ciencia, los datos experimentales se interpretan en términos de "modelos". Cabe destacar, que los modelos son simplemente nuestra percepción de la realidad y por lo tanto, todos los modelos son incompletos.

Las herramientas utilizadas para interpretar los datos de impedancia se dividen en dos clases: (i) análogos y (ii) modelos físicos [25]. Los análogos, que casi siempre toman la forma de circuitos eléctricos equivalentes, no pretenden describir las propiedades físico-electroquímicas del sistema. Sino que simplemente reproducen las propiedades observadas. Por otro lado, los modelos físicos apuntan no solo a reproducir el fenómeno de interés [en este caso la impedancia en función de la

frecuencia,  $Z(j\omega)$ ], sino también a explicar el mecanismo de los procesos que ocurren en la interfaz del sistema bajo estudio, en términos de conceptos físico-electroquímicamente válidos [25].

Esta técnica se basa en la aplicación de un voltaje sinusoidal,  $V(\omega, t)$  variando la frecuencia  $f$  ( $f = \omega/2\pi$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular) al sistema bajo estudio, para obtener una respuesta en forma de corriente  $I(\omega, t)$  de dicha perturbación [26]. La impedancia resultante  $Z(\omega, t)$  puede calcularse usando la Ley de Ohm, como:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = |Z(\omega)|e^{j\varphi} = |Z(\omega)|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (9)$$

Donde:  $|Z|$  es el modulo de impedancia,  $\varphi$  es la fase de la impedancia o ángulo de fase,  $j$  es una unidad imaginario o compleja, y  $Z' = |Z|\cos\varphi$  y  $|Z|\sin\varphi$  son las componentes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente.

Como generalmente en los sistemas electroquímicos, los procesos de transferencia y transporte de carga exhiben constantes de tiempo características bien definidas, es posible hacer un análisis detallado, mediante el empleo de esta técnica.

Para presentar los datos de la EIS, normalmente se ocupan dos diferentes representaciones. En la primera, se representa en un plano complejo,  $-Z''$  como función de un plano real,  $Z'$ . Dicho gráfico se llama diagrama o espectro de Nyquist. La segunda, llamada diagrama de Bode, consiste en un par de representaciones donde se grafican  $\log|Z|$  y  $\varphi$  como función de  $\log f$  [26].

Para tener una idea visual de las representaciones anteriores; a continuación se presenta la forma usual de dichos diagramas.

En la Figura 4 se muestra un ejemplo del espectro de Nyquist, donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente [27].

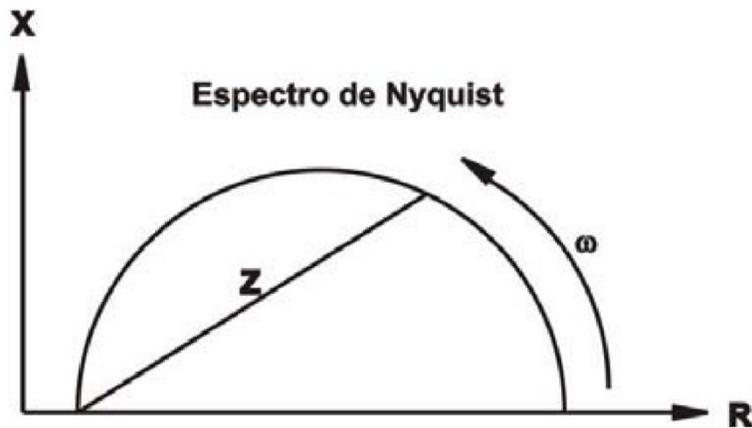


Figura 4. Espectro de Nyquist. Donde el eje ordenado es imaginario y el de abscisas real [27].

El diagrama de Bode, que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se representan los valores del logaritmo de la frecuencia,  $\log(f)$  y en el eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia o módulo de impedancia,  $\log(|Z|)$ , Figura 5a. Si se sustituye  $\log(|Z|)$  por el logaritmo del ángulo de fase,  $\log(\phi)$ , se obtiene el diagrama de Bode para el ángulo de fase, Figura 5b.

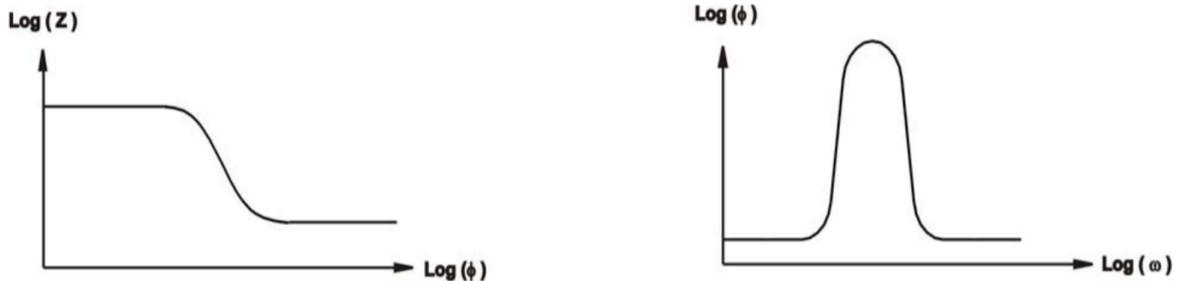


Figura 5. (a) Diagrama de Bode de impedancia,

(b) Diagrama de Bode para ángulo de fase [27].

A diferencia del diagrama de Nyquist, este tipo de gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia en un punto determinado [27].

Es importante resaltar, en la representación de Nyquist, es una buena práctica representar ambos ejes con la misma escala para no inducir deformaciones artificiales que puedan enmascarar el comportamiento electroquímico real del sistema bajo estudio [26].

#### 1.2.3.7 Voltametría cíclica (VC)

Antes de definir la voltametría cíclica, es conveniente explicar qué es la voltametría. La voltametría se refiere a cualquier experimento donde se expone un electrodo de trabajo a la acción de una disolución de cierto agente, al mismo tiempo que se cambia o perturba el potencial de electrodo para con ello observar la corriente que fluye en respuesta [28]. En otras palabras, se trabaja con un circuito electroquímico en donde se sumerge un electrodo de trabajo (aleación o metal) en un electrolito, se cambia el voltaje (potencial del electrodo) con respecto a un electrodo de referencia y se determina el potencial que se requiere para que haya transferencia de electrones (causando que la corriente fluya). Este circuito se conecta a un potencióstato, el cual es un instrumento que controla el voltaje (potencial) impuesto al electrodo. La voltametría es una técnica analítica sensible que provee de información acerca de la termodinámica y cinética de un sistema inmerso en una disolución [28].

Si solamente se hace un barrido de potencial en una dirección (ya sea dirección anódica o catódica) y se detiene el experimento; éste sería referido como “voltametría de barrido lineal”. Pero si se hace un barrido de potencial en ambas direcciones; es decir, cuando el potencial alcanza cierto valor y se regresa al potencial inicial, se estará haciendo una “voltametría cíclica” [28].

La cinética electroquímica estudia la velocidad en la que ocurre una reacción electroquímica. En corrosión esto se traduce en el estudio de la cantidad de un metal que se está disolviendo por unidad de tiempo en un electrolito dado. En

electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de densidad de corriente  $j$  (corriente por unidad de área) o simplemente en corriente  $i$ . Ambas magnitudes se relacionan por la ley de Faraday que se expresa como sigue [29]:

$$j = n * F * v \quad (10)$$

Donde:  $v$  es la velocidad de reacción y  $n$  es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol de la sustancia, para la cual se define la velocidad de reacción en el área real (efectiva)  $v$  por  $A$  (área del electrodo). Igualmente se cumple:

$$i = n * F * v * A \quad (11)$$

Cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interfase, la misma se encuentra bajo un equilibrio dinámico, que implica transporte de cargas en uno y otro sentido, a igual velocidad y simultáneamente. Por lo que, no habrá un flujo de corriente neta. La densidad de corriente en ambos sentidos es la misma y se llama densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ . Si bien la corriente neta es nula, cada una de ellas por separado tienen igual valor ( $j_0$ ) pero de sentido opuesto. La diferencia de potencial en la interfase tiene entonces su valor de equilibrio  $E_{j=0}$ . Estas son las condiciones de equilibrio electroquímico [29].

Un sistema en equilibrio electroquímico, puede ser apartado de esa situación por medio del suministro de energía eléctrica externa, que da lugar a una corriente neta que aparta al sistema del mencionado equilibrio. La diferencia de potencial adquiere un valor  $E_j$  que depende de la energía eléctrica aplicada, diferente del valor de equilibrio  $E_{j=0}$ . En dicha situación, los electrodos se dice que se polarizan. De esta manera se define como polarización al desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica [29]. La diferencia entre ambos potenciales se le denomina sobrepotencial  $\eta$ , Ecuación 12.

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (12)$$

El empleo de la polarización está relacionada con la baja velocidad de algunos de los procesos parciales que conforman el proceso global que tiene lugar sobre el electrodo. Si el proceso determinante de la velocidad de reacción es la transferencia de carga (propia de la reacción electroquímica) se habla de sobrepotencial de transferencia de carga  $\eta_t$ , mientras que si lo es la transferencia de masa se denomina sobrepotencial de transferencia de masa  $\eta_{con}$ . El sobrepotencial total está dado por la siguiente expresión, Ecuación 13:

$$\eta = \eta_t - \eta_{con} \quad (13)$$

Cuando se desplaza de un estado de equilibrio a un sistema electroquímico aplicándole una polarización, se obtiene una corriente externa resultante, que es la suma algebraica de las correspondientes corrientes parciales de cada reacción:

$$j = j_a + j_c = j_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\alpha nF\eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF\eta_c}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

Esta expresión (en donde  $\alpha$  es el factor de simetría, que es una medida de la contribución eléctrica a la energía de activación de la reacción) es conocida como ecuación de Butter-Volmer, describe la cinética de un proceso controlado únicamente por la transferencia de carga y es válida para un amplio rango de potenciales.

Existen soluciones o ecuaciones aproximadas y simplificadas, que pueden ser obtenidas sobre un rango restringido de potencial, de las que se derivan las ecuaciones para una aproximación de alto campo (extrapolación de Tafel) y bajo campo (resistencia a la polarización) [29].

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y tiene la forma siguiente:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (15)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (16)$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La Ecuación de Stern y Geary (ec. 14) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación es parecida a la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia [30].

La constante B en la Ecuación 14 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. A partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable [30].

En la Figura 6 se puede observar una curva típica de voltametría cíclica, en la cual se pueden identificar tanto parámetros relevantes para un estudio de corrosión, tales como  $E_{corr}$  y  $I_{corr}$  como las zonas de transición. En esta curva modelo se pueden identificar los siguientes parámetros:  $E_{corr}$ , potencial de corrosión;  $I_{corr}$ , densidad de corriente de corrosión;  $E_{rp}$ , potencial de regeneración de la capa pasiva;  $I_{rp}$ , punto máximo de corriente del barrido de potencial;  $E_b$ , potencial de transpasivación;  $E_p$ , potencial crítico de picadura; zona de pasivación y transpasivación, y la transición entre la zona anódica y catódica.

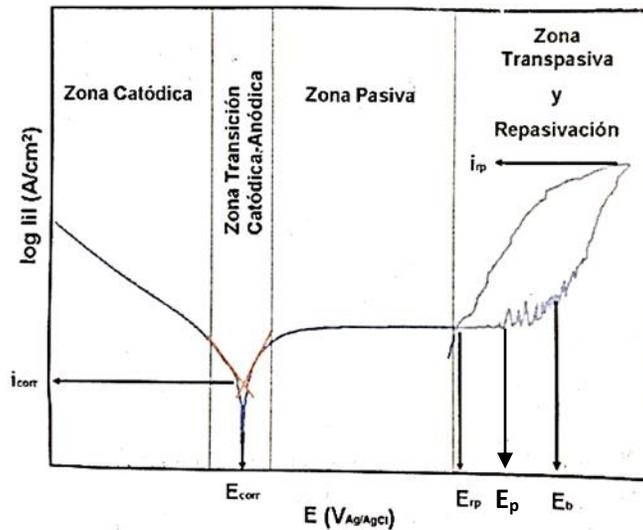


Figura 6. Parámetros típicos de una curva de voltametría cíclica [31].

Es generalmente aceptado, que la picadura es uno de los fenómenos más perjudiciales dentro de los procesos asociados a la corrosión. Varios investigadores han observado que algunos picos pequeños en corriente antes de la picadura ( $E_p$ ) en metales o aleaciones. Estos picos, son resultado de una nucleación, crecimiento y repasivación de “picaduras metaestables” en la superficie a estudio. Este fenómeno se define como picadura metaestable [31]. La formación de una picadura metaestable produce un pequeño pico en la corriente eléctrica de pocos segundos de duración, indicando una reacción anódica, y enseguida el pico desaparece. Este tipo de daño, juega un papel crucial en el proceso de corrosión localizada debido a que funcionaría como indicador de la iniciación de la formación del fenómeno de corrosión por picadura, es decir, podría funcionar como un factor o parámetro de seguridad [31].

### 1.2.3.8 Doble capa electroquímica

La frontera entre un metal o electrodo y un electrolito, recibe el nombre de interfase; y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. La doble capa eléctrica o electroquímica, es la interfase entre un electrodo y un electrolito, creada por la separación de cargas. En esta interfase, se produce una alineación de iones opuestamente cargados a la superficie del electrodo. Por lo que se considera que existe una distribución de cargas total (tanto en el metal como en el electrolito) que es eléctricamente neutra, ya que el número de cargas positivas es igual al de las cargas negativas [32]. Un esquema de la distribución de cargas se presenta en la Figura 7.

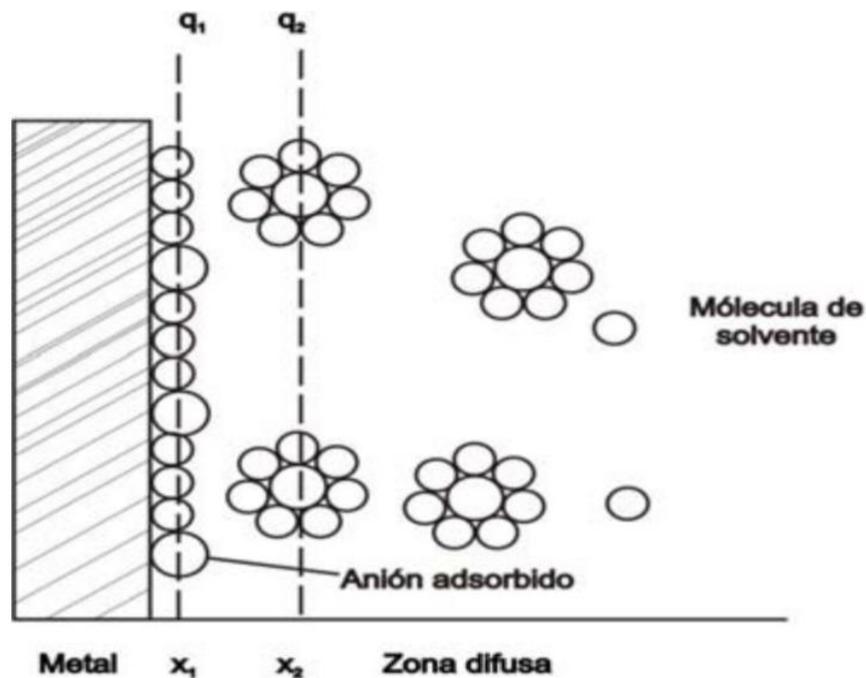


Figura 7. Representación gráfica de la doble capa eléctrica [32].

El plano de mayor aproximación de los iones cargados positivamente a la superficie cargada negativamente, se denomina plano exterior de Helmholtz. Como resultado de esta restricción se presenta un comportamiento equivalente al de la existencia de un capacitor cargado [32].

#### 1.2.3.9 Propiedades electroquímicas de las HEAs

El descubrimiento fortuito (serendipia) de aleaciones de alta entropía (HEA) no solo ha modificado los fundamentos de la metalurgia física tradicional, sino que también ha abierto la puerta a muchas aplicaciones potenciales. Es por eso, que es fundamental llegar a la comprensión de varias propiedades de las HEA, incluyendo el comportamiento a la corrosión [33]. El estudio del comportamiento frente a la corrosión se vuelve de suma importancia cuando este tipo de aleaciones, ya sea lingote o cinta metálica, necesitan ser usados en ambientes agresivos (altas temperaturas, atmósferas oxidantes, y medios corrosivos), así como, cuando son considerados para aplicaciones biológicas. Es por eso que, es importante estudiar el comportamiento de estos materiales en diferentes medios [34].

Recientemente Yunzhu *et al.* [31] estudió el comportamiento a la corrosión de una aleación FCC de alta entropía (HEA)  $Al_{0.1}CoCrFeNi$  en condiciones de colada y los resultados se compararon con el comportamiento de la aleación tradicional SS304. El comportamiento frente a la corrosión se estudió utilizando la prueba de polarización potenciodinámica en una solución de NaCl al 3.5% en peso y espectroscopía de impedancia electroquímica a temperatura ambiente. Se observó que la resistencia general frente a los procesos de corrosión de la HEA es mayor que la mostrada por la aleación SS304. Además, se encontró que el potencial de picadura del HEA es superior al del SS304.

La mayoría de los estudios de corrosión se han llevado a cabo en disoluciones electrolíticas de NaCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [34]. En general, los resultados obtenidos por las HEA muestran muy buenas propiedades protectoras frente a la corrosión en comparación con los exhibidos por aleaciones convencionales. Sin embargo, de los relativamente pocos estudios que abordan el efecto de parámetros como: la química, la estructura cristalina y los elementos de aleación sobre el comportamiento frente a la corrosión de las HEA, no es posible extraer conclusiones generales [34].

Es por eso, que este trabajo se centra en el estudio del comportamiento electroquímico del sistema (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>, para con ello contribuir al desarrollo de este novedoso campo de estudio.

# Capítulo 2 Metodología experimental

## 2.1 Síntesis de las aleaciones

A continuación, se detalla el proceso seguido para la obtención de las aleaciones. Cabe destacar que se siguieron dos vías de fabricación:

- Fundición en horno de arco eléctrico (FAE)
- Técnica de *melt spinning* (MS)

### 2.1.1 Preparación y fabricación de las aleaciones mediante FAE

En este horno se fabricaron lingotes para el sistema  $(\text{TiZrNbNi})_{100-x}\text{Cu}_x$ , donde  $x$  equivale a: 10, 15, 20, 25, 30 % atómico de Cu. Es decir, las aleaciones  $\text{Ti}_{22.5}\text{Zr}_{22.5}\text{Ni}_{22.5}\text{Nb}_{22.5}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Ti}_{21.25}\text{Zr}_{21.25}\text{Ni}_{21.25}\text{Nb}_{21.25}\text{Cu}_{15}$ ,  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Cu}_{20}$ ,  $\text{Ti}_{18.75}\text{Zr}_{18.75}\text{Ni}_{18.75}\text{Nb}_{18.75}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Ti}_{16.25}\text{Zr}_{16.25}\text{Ni}_{16.25}\text{Nb}_{16.25}\text{Cu}_{30}$ .

Para ello, se dispuso de los elementos composicionales de la aleación con una alta pureza: Ni-99.99%, Nb-99.8%, Zr-99.2%, Ti-99.6% y Cu-99.99% de pureza. Dichos elementos se tuvieron que laminar hasta un espesor de aproximadamente 2 mm y cortar en pedazos pequeños debido a que su presentación era en forma de barra cilíndrica o en lingote.

Antes de pesar cada elemento para conseguir la composición requerida, se introdujeron a un vaso de precipitados de 250mL y se agregó suficiente alcohol isopropílico como para cubrirlos ampliamente. El vaso con los metales, se colocó en un equipo de baño ultrasónico marca Cole-Parmer por 300s. Este paso se realizó con el fin de eliminar la presencia de grasa o algún tipo de suciedad sobre la superficie del metal y así evitar que interfieran en la fundición.

Una vez limpio el material, se pesó la cantidad necesaria para fabricar los lingotes para cada composición. Para ello, se empleó una balanza electrónica marca Velab, modelo VE-1000, con una resolución de 0.001g.

Para fundir los elementos de aleación, Ni, Nb, Zr, Ti y Cu, se ocupó un horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler GmbH donde se ocupó un pre-vacío impuesto (0.0213 torr) con una bomba mecánica en el horno. A continuación, se empleó una bomba difusora para conseguir un vacío de 0.0000866 torr en la cámara del horno eléctrico. El empleo de vacío es importante para conseguir una atmósfera libre de impurezas, tales como el oxígeno, que puede generar inclusiones en la aleación a fabricar.

Posteriormente, se inyectó Argón y se procedió a realizar el proceso de fundición. Para ello, se fundieron los elementos por separado. Es decir; Ni-Nb en un crisol y Zr-Ti-Cu en otro crisol. Se fundió de esta manera por dos razones:

- a) Debido al alto punto de fusión del elemento Nb (2,477°C). Con esto, la aleación Ni-Nb obtenida, presenta un menor punto de fusión. En la figura 8 se presenta el diagrama de fases de la mezcla binaria Ni-Nb. En este diagrama se observa que la mezcla obtenida ( 0.5 fracción molar ) presenta una menor temperatura de fusión que el Nb puro. Esta aleación se acerca a un punto de transformación eutéctica a una temperatura de 1184°C.
- b) Para lograr una mezcla homogénea en la aleación quinaría.

Finalmente se obtuvo una mezcla homogénea de los sistemas y se dejó enfriar sobre el plato de cobre de la cámara del horno, que está directamente conectado a un sistema de enfriamiento con agua. Estos sistemas se obtuvieron en forma de lingotes de aproximadamente 10 mm de diámetro y una altura de 8 mm.

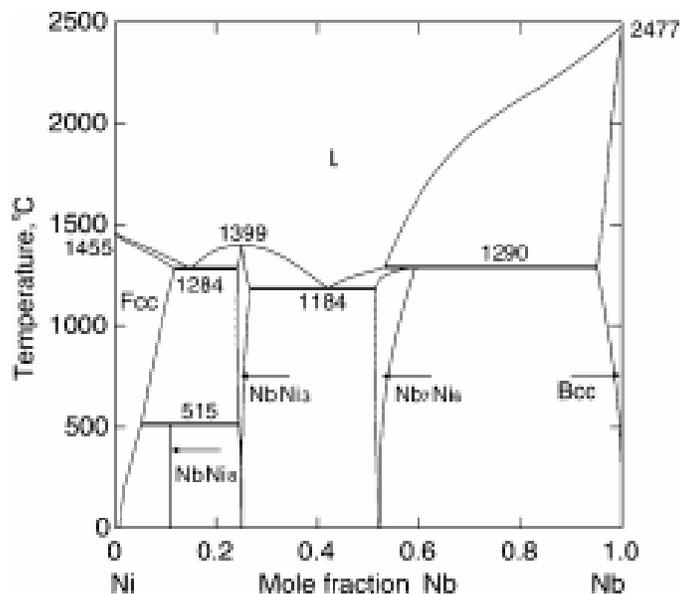


Figura 8. Diagrama de fase Ni-Nb [34].

### 2.1.2 Fabricación de cintas metálicas mediante MS

A partir de lingotes fabricados mediante FAE (sección 2.1.1), también se fabricaron cintas metálicas por medio de la técnica de *melt spinning* en un Melt Spinner SC, marca Edmund Bühler GmbH. Para ello, se usó una velocidad tangencial del disco de cobre de 5 m/s. En la cámara del *melt spinner* se hizo un vacío de 0.0018 torr con una bomba mecánica y se llenó con gas helio para tener una atmósfera inerte.

Para la técnica de *melt spinning*, las aleaciones se fundieron por inducción. Se inyectó el metal fundido junto con el helio a una presión de 225 torr. Posteriormente, el metal cayó por gravedad en el disco de cobre que giraba a una velocidad de 5 m/s. Es importante mencionar que antes de llevar a cabo este proceso, cada aleación (lingotes de aproximadamente 10 mm de diámetro) se fracturó para evitar romper el crisol de cuarzo (14 mm de diámetro aproximadamente), en donde se introducen, por expansión térmica; la punta de dicho crisol se desbastó hasta llegar a un diámetro de punta de crisol de 0.8 mm y

recubrió con BN (nitruro de boro) para evitar que el SiO<sub>2</sub> reaccionara con el metal en estado líquido.

Las dimensiones del material resultante en forma de cinta metálica fue de aproximadamente 0.1 mm de espesor, 3 mm de ancho, y 1 m de largo.

## 2.2 Preparación metalográfica

La preparación metalográfica se realizó de la siguiente forma para los cinco lingotes de las aleaciones de alta entropía (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>. El proceso se inició cortando transversalmente una sección de cada lingote con un disco de diamante.

Cada muestra se montó en resina epóxica de curado en frío para facilitar el proceso de lijado. Posteriormente, las muestras se desbastaron, lijaron y pulieron mecánicamente. Para este proceso se emplearon lijas de carburo de silicio (SiC), desde un tamaño de grano de 240 a 2000. El pulido se realizó con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de una micra de diámetro. Esto se realizó con el fin de estudiar la microestructura de las aleaciones sin ataque químico.

Por otro lado, después del proceso de *melt spinning*, se cortaron muestras de 60mm de cada cinta metálica. Se limpió cada una de las cintas con acetona y agua. Se limitó la superficie marcando con plumón indeleble y así sumergir un área de aproximadamente 120 mm<sup>2</sup> en el medio salino.

## 2.3 Difracción de rayos X

Con equipo de difracción de rayos X, Siemens D5000 se identificaron las fases presentes en las HEAs. Para realizar este proceso, en el caso de las cintas, se cortaron pequeños pedazos y se montaron en un portaobjetos con el fin de

obtener una superficie totalmente plana. Para los lingotes, que presentaron una geometría semiesférica después de la fundición, fue necesario cortarlos transversalmente para obtener una superficie plana. Es fundamental analizar una muestra plana para asegurarnos que se cumpla la Ley de Bragg.

Mediante difracción de rayos X, se caracterizaron cinco cintas metálicas y cinco lingotes (antes y después de la inmersión en la disolución de NaCl al 3.5% en peso). Los difractogramas se obtuvieron con una lámpara de Co- $\alpha$ . Cada patrón de difracción se analizó mediante el *software* del equipo "Match 3", para buscar los elementos o compuestos estequiométricos cristalinos que se formaron. Adicionalmente, se realizó un análisis superficial de las muestras tras ser sometidas al estudio electroquímico. Para lo que fue necesario emplear un difactrómetro de rayos X de la marca Rigaku con lámpara de Cu- $\alpha$  en modo de haz rasante. Dicho estudio fue necesario para investigar los productos de corrosión que se forman sobre las muestras.

#### 2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras se analizaron montadas en un portaobjetos, en el caso de las cintas, y se montaron en resina epóxica para el caso de los lingotes con una superficie púlida a espejo. Para la aplicación de esta técnica se colocaron las probetas en un porta-muestras del MEB, aplicando cinta conductora doble cara para fijar la superficie de la muestra, se generó un alto vacío y posteriormente se comenzó con el análisis por medio del haz de electrones. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F. Se realizó también un análisis de composición por medio de espectrometría de rayos X de dispersión de energía (EDS).

#### 2.4.1 Espectrometría de rayos X de dispersión de energía

Las aleaciones de alta entropía  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  se caracterizaron cuantitativamente mediante la técnica Espectrometría de rayos X de Dispersión de Energía (EDS) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JSM-7600F. Esta técnica ayudó no solo a identificar la distribución elemental de los especímenes fabricados sino también sus concentraciones.

Para el análisis elemental se realizó un mapeo a partir de la señal de electrones secundarios. Los electrones secundarios provienen directamente de la muestra a tratar, por lo tanto, son útiles para identificar los elementos presentes en las cintas metálicas y en los lingotes.

### 2.5 Pruebas electroquímicas

#### 2.5.1 Ruido electroquímico (RE)

El equipo utilizado para realizar esta técnica fue un Gill AC Instruments acoplado con una computadora personal para el registro de las mediciones de ruido electroquímico.

Las muestras en forma de cinta metálica con una superficie rugosa, se cortaron y se sumergieron en la disolución de estudio, NaCl 3.5% en peso. Las cintas se dispusieron de tal forma que el área expuesta a la disolución fue de  $120 \text{ mm}^2$ , para todos los especímenes. En el caso de los lingotes fue necesario un mayor proceso de preparación: primero, a las muestras cortadas a partir de los lingotes se les hizo una muesca en el canto. Después, en las muescas se fijó un alambre de cobre -este alambre de cobre está protegido con un polímero aislante con el fin de que dicho alambre no tuviera interacción con la disolución-. Finalmente, se encapsularon en resina epóxica (figura 9) dejando un superficie expuesta de  $120 \text{ mm}^2$  aproximadamente. Tanto las muestras en forma de cinta metálica como en “rebanada” de lingote, se sumergieron por pares en aproximadamente 200 mL de

disolución NaCl al 3.5% en peso. Dichas muestras fueron colocadas de tal manera que las partes expuestas (área de trabajo) estuvieran frente a la muestra (figura 10).



Figura 9. Muestras sumergidas en la disolución NaCl 3.5% en peso.

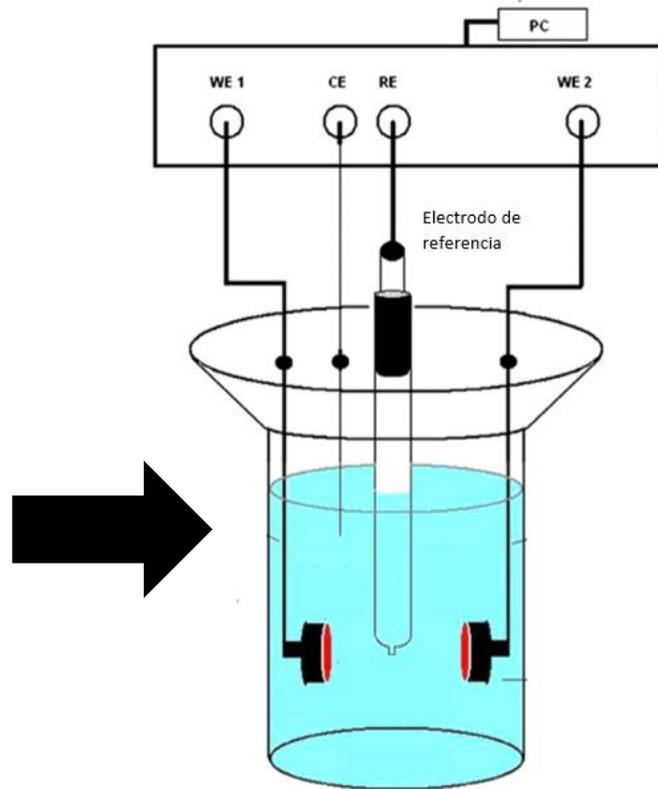


Figura 10. Arreglo utilizado para la técnica de ruido electroquímico. (editada de [39])

Para los ensayos de ruido, se ocupó un electrodo de referencia saturado de calomel (SCE, por sus siglas en inglés). La adquisición de datos fue realizada en series de corriente y potencial respecto al tiempo, con 4096 puntos por serie y una frecuencia de muestreo de una lectura cada 0.5 s [39]. Las serie de corriente y potencial se midieron a partir del potencial de circuito abierto, OPC por sus siglas en inglés. Cada medición de las celdas electroquímicas, fue llevada a cabo dentro de una “jaula de Faraday” para asegurar un aislamiento eléctrico y electromagnético. Esta técnica se efectuó durante 30 días.

### 2.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las mediciones para la técnica EIS fueron realizadas con el equipo Autolab PGSTAT204. Esta técnica fue usada para estudiar el comportamiento electroquímico de las aleaciones  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ , tanto en forma de cintas metálicas como en lingotes.

Las mediciones fueron tomadas cada 24 h por los primeros tres días, hasta que los sistemas llegaron a un estado de mayor estabilidad. Posteriormente, fueron tomadas cada tres días por un mes. El barrido de frecuencia se realizó desde 1 MHz a 0.1 Hz con 10 puntos por década logarítmica y fue aplicada una señal con una amplitud de 10 mV a partir del OPC.

El arreglo de celda electroquímica utilizado consistió en: un electrodo de trabajo (aleaciones, cinta o lingote) con 120 mm<sup>2</sup> de superficie expuesta aprox., un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia, una lámina de grafito como contraelectrodo o electrodo auxiliar y, como ya se mencionó con anterioridad, se empleó una disolución de NaCl al 3.5% en peso como electrolito.

### 2.5.3 Voltamperometría cíclica (VC)

La Voltamperometría cíclica (VC) fue llevada a cabo con el equipo Autolab PGSTAT204, con un arreglo típico de tres electrodos: la aleación (cinta metálica o lingote) como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia y una lámina de grafito como contraelectrodo o electrodo auxiliar. A las especies inmersas en la disolución de NaCl, con una concentración de NaCl al 3.5% en peso, se les aplicó una velocidad de barrido de potencial de 2 mV/s, desde un potencial inicial de -1.4 V hasta -1.2 mV vs. SCE

# Capítulo 3 Resultados y discusión

## 3.1 Caracterización de las aleaciones después de su fabricación

### 3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se presentan las imágenes de MEB de las aleaciones  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  antes de la inmersión en la disolución  $\text{NaCl}$  3.5% en peso. Para su preparación solamente se hizo un proceso metalográfico de ambos sistemas (cintas y lingotes) con acabado de pulido de una micra. Cabe destacar que no se realizó ningún ataque químico sobre la superficie.

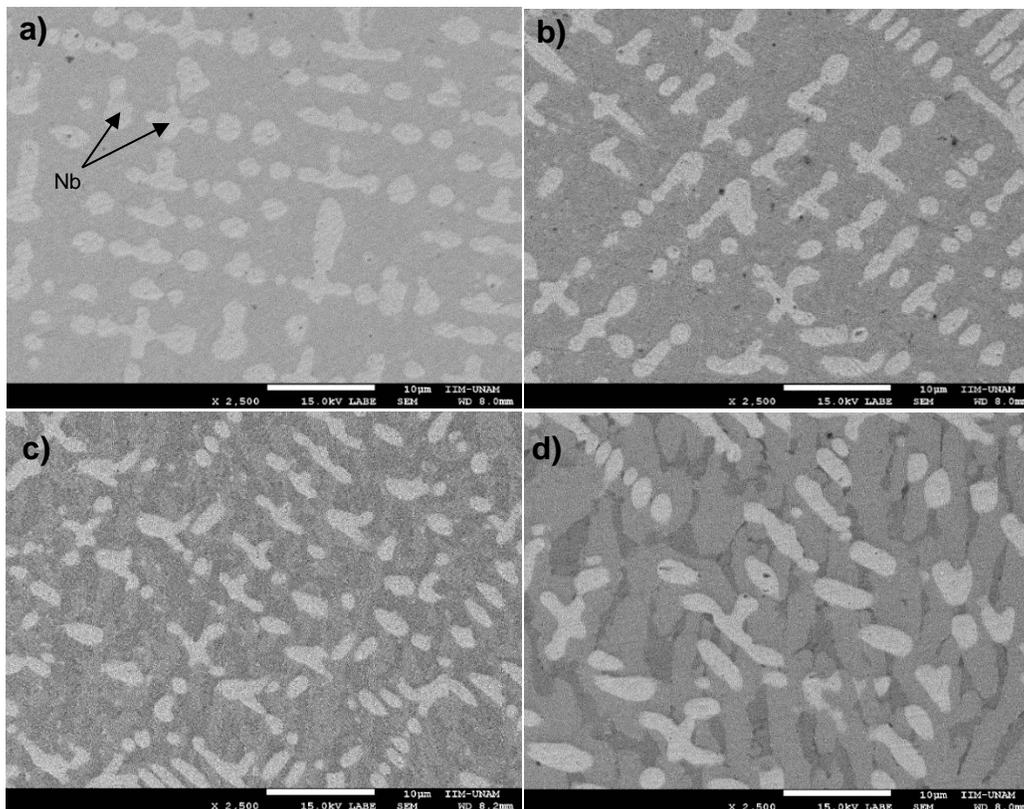


Figura 11. Imágenes MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  antes de las pruebas de corrosión: a)  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ , b)  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ , c)  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , d)  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$  y e)  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

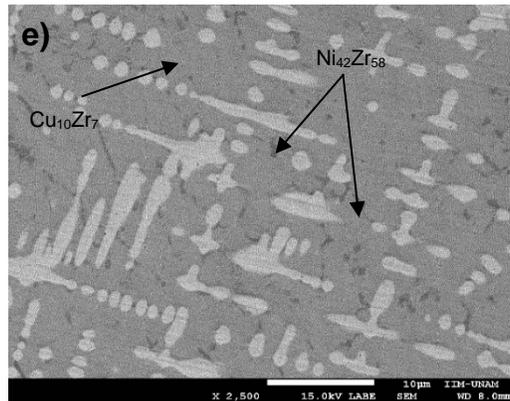


Figura 11. Imágenes MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  antes de las pruebas de corrosión: a)  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ , b)  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ , c)  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , d)  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$  y e)  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ , continuación.

En la Figura 11a se presentan las microestructuras de los lingotes en función del contenido de cobre a 2,500 aumentos y con electrones retrodispersados. Cabe destacar que todas las microestructuras presentan formaciones dendríticas rodeadas por una matriz metálica multicomponente. En la Figura 11a no se observa ningún tipo de estructura en la matriz circundante (estas muestras no fueron atacadas químicamente). A medida que aumenta el contenido en cobre, se aprecia una ligera disminución de la cantidad de dendritas y en la estructura de la matriz, se va definiendo la presencia de zonas de distinta composición; que en las imágenes se distinguen por su distinta coloración. Además, el tamaño de las fases presentes en la matriz se va haciendo más grande, hasta llegar a un máximo para la composición de cobre 25%. Para esta composición se observa, claramente la presencia de varias fases de tamaño equiparable al de las dendritas. Además, comienza a apreciarse la presencia de intermetálicos. En el sistema con 30% de cobre se vuelve a obtener dendritas bien definidas y el aspecto de la matriz circundante se vuelve más homogéneo.

Para conocer la distribución y composición elemental de cada zona, se realizó un mapeo de las distintas aleaciones. A continuación se presentan las imágenes obtenidas. En la Figura 12, se presenta la microestructura del lingote con 10% de contenido de cobre y el seguimiento de la distribución de los elementos aleantes

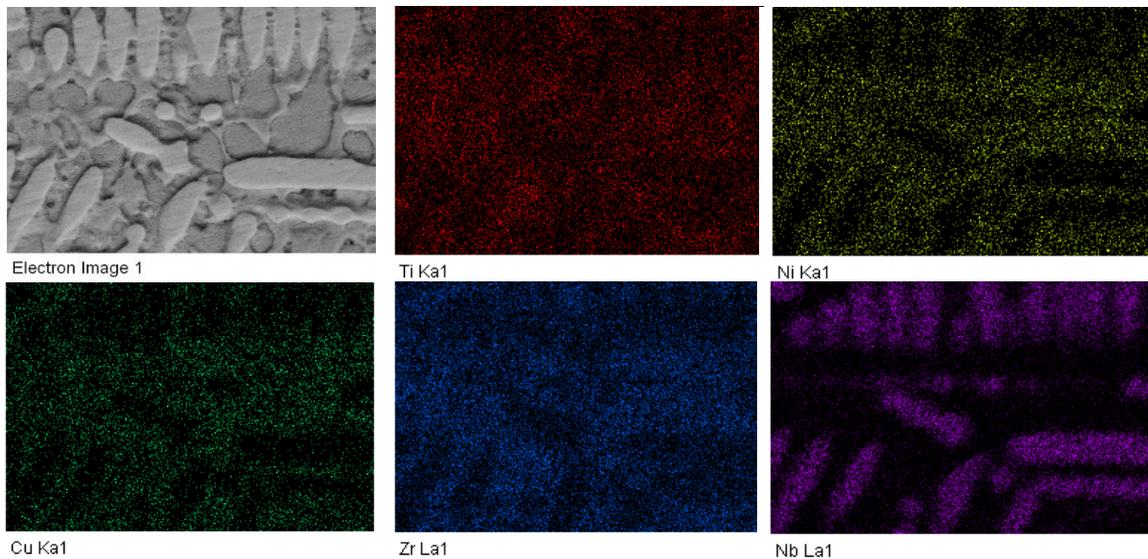


Figura 12. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

En la Figura 13, se muestran los resultados para el sistema con 15% en cobre. Al igual que en el sistema anterior, en la imagen de la microestructura se aprecian formaciones dendríticas en un primer plano, compuestas únicamente por Nb. En el plano más profundo, se siguen apreciando la presencia de granos poligonales equiaxiales que están rodeados por una tercera fase en un plano intermedio. Cabe destacar que en el plano más profundo se aprecia la presencia de una nueva fase de color más oscuro y de composición rica en cobre.

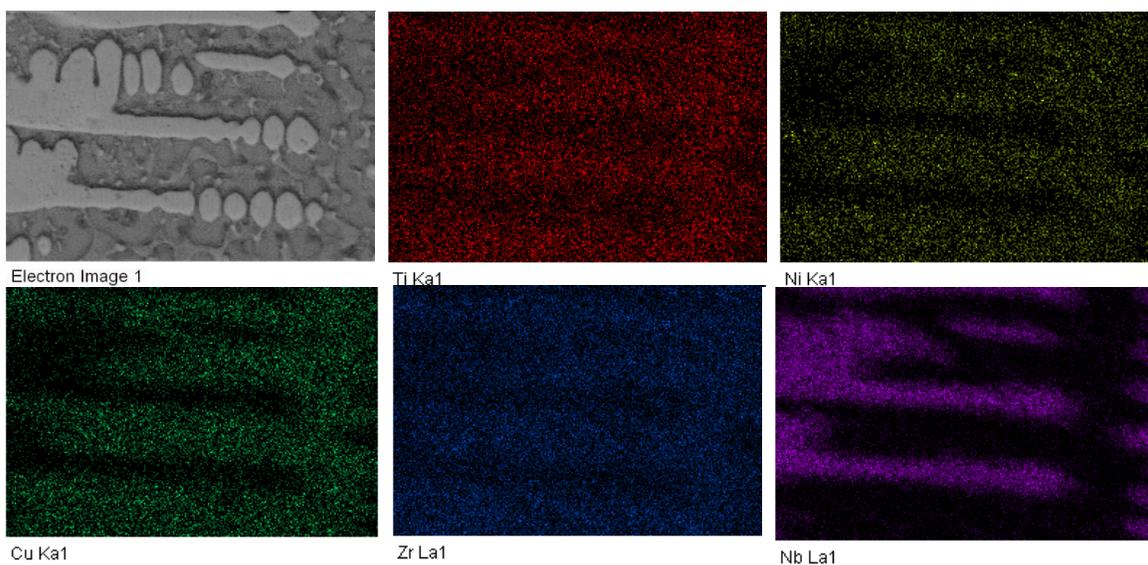


Figura 13. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ .

En la Figura 14, se presenta el mapeo obtenido para la muestra  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$  donde se hace el seguimiento de los elementos que componen la aleación (Ti, Zr, Ni, Nb y Cu).

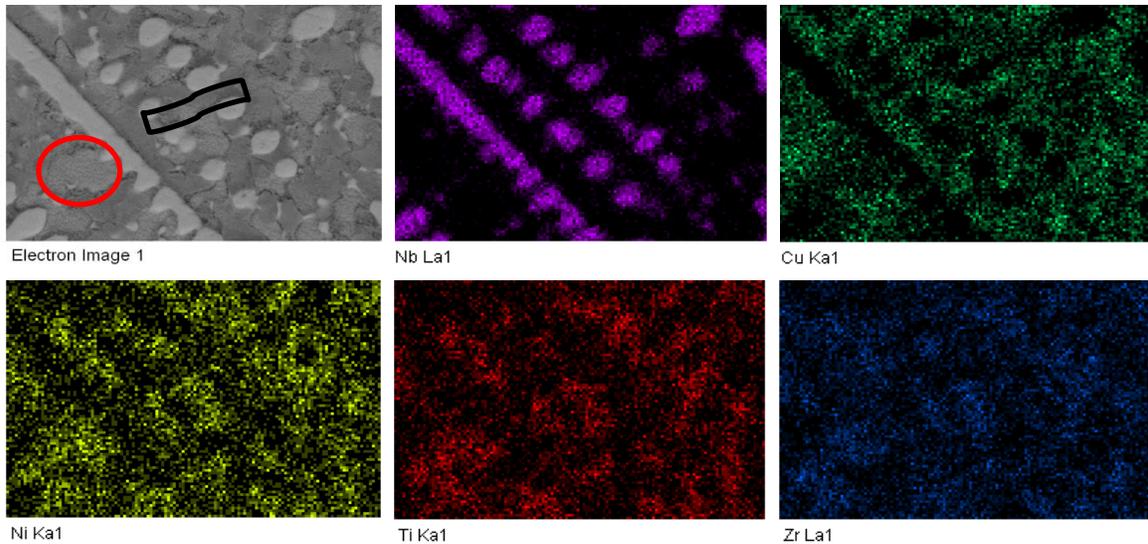


Figura 14. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

Se encontró que la fase del tipo dendrítica presente en todos los sistemas, corresponde al elemento Nb que no se mezcla con ninguno de los elementos composicionales. Así, los demás elementos (Cu, Ni, Ti y Zr) se encuentran distribuidos en la matriz del material. La matriz metálica circundante se compone por unas fases de color oscuro (señalada en negro) y otras claras (señalada en rojo); aunque no tan claras como las dendritas. Las fases claras parecen estar compuestas por Ni, Ti y Zr, mayoritariamente. Mientras que las oscuras, son ricas en cobre con respecto a los espectros EDS (anexo a). Por lo que se observa una distribución heterogénea de los componentes.

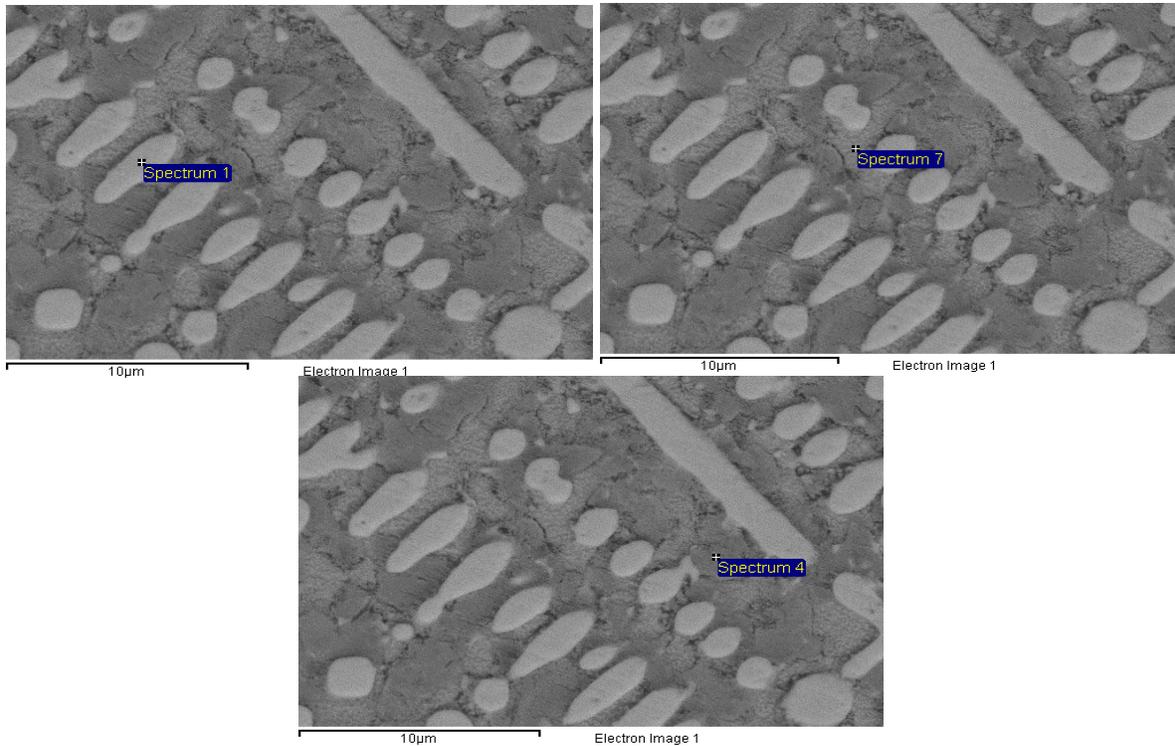


Figura 15. Posiciones para el análisis puntual representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , atacada con  $6\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$ .

Para obtener un mayor conocimiento, se decidió hacer un análisis puntual (Figura 15) en las tres fases observadas. Cabe señalar, que las imágenes en la Figura 15 se tomaron en muestras que fueron atacadas químicamente para definir mejor la estructura presente en la aleación. Después de este estudio, cada aleación se volvió a pulir antes de someterse a las pruebas electroquímicas. Con estos análisis se confirmó la presencia de Nb en todas las muestras en forma de dendrita, observado en el pico de mayor intensidad en el espectro EDS.

En la Figura 16, se presentan los resultados para el sistema con 25% de cobre. En la imagen de la microestructura se aprecia la fase dendrítica que corresponde al Nb y una matriz metálica circundante compuesta principalmente por dos tipos de fases. Una de las fases conformadas por granos equiaxiales y que prácticamente ocupa la totalidad del área circundante y una segunda de aspecto más rugoso con marcas de la abrasión sufrida durante la preparación metalográfica. La fase

mayoritaria está compuesta principalmente por cobre, mientras que la circundante, está compuesta por titanio junto con níquel y zirconio.

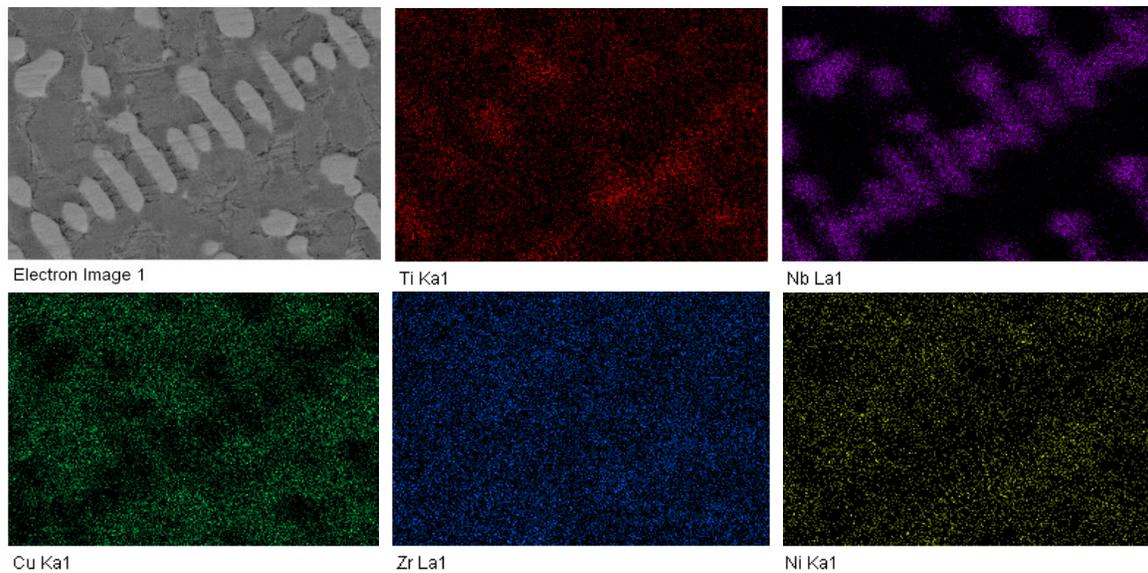


Figura 16. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

En la Figura 17, se presentan las imágenes del mapeo del sistema de lingotes con un contenido del 30% en cobre. En la imagen de la microestructura se siguen apreciando la fase rica en niobio en forma de dendrita y la matriz circundante compuesta principalmente por la fase rica en cobre. En la matriz circundante también se aprecian pequeñas áreas que parecen intermetálicos y pueden estar compuestos por titanio, níquel y zirconio. Respecto a las imágenes del mapeo cabe señalar que la elevada concentración de cobre parece enmascarar las señales del titanio, níquel y en menor medida la del zirconio. Con estos resultados, se comprueba cómo la fase rica en cobre aumenta su presencia en la microestructura a medida que los lingotes se van enriqueciendo en cobre.

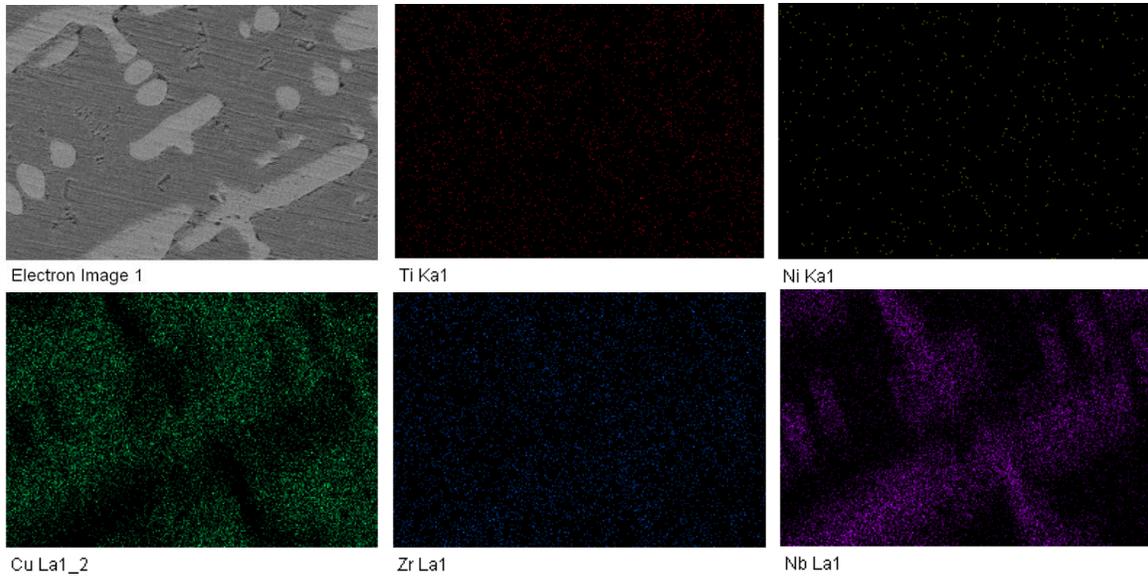


Figura 17. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{30}$ .

En Figura 18 se observa la imagen MEB de un espécimen representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , fabricada a partir del método *melt spinning*; la cual solo se sometió a una limpieza superficial con acetona antes de observarse en el microscopio electrónico.

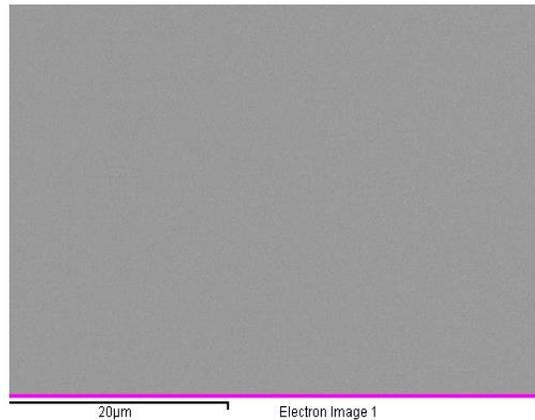


Figura 18. Imagen MEB representativa de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$  en forma de cinta metálica.

Cabe destacar, que se observa una microestructura homogénea, en donde no se aprecia la formación de elementos segregados en la estructura, a diferencia de las aleaciones fabricadas a partir de arco eléctrico (lingotes) donde se observa la formación de fases e intermetálicos. Este hecho es indicativo de que el método de

fabricación es un factor importante desde el punto de vista de la microestructura; permitiendo la formación de fases o el desarrollo de una estructura homogénea. En este caso, el factor decisivo para el desarrollo de un tipo concreto de microestructura, parece estar directamente relacionado con la rapidez de enfriamiento. La técnica de *melt spinning*, produce un enfriamiento más rápido, aproximadamente  $10^6$  k/s, que las muestras obtenidas por arco eléctrico, que se dejaron enfriar lentamente ( $10^2$  k/s). Por lo tanto, es más complicado obtener una estructura cristalina.

Para comprobar la distribución de los elementos, en la Figura 19, se presenta el mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$  en forma de cintas metálicas. Se puede observar que la microestructura presenta una distribución elemental homogénea, sin presencia de segregación de ningún elemento. Este comportamiento se mantiene en todos los sistemas.

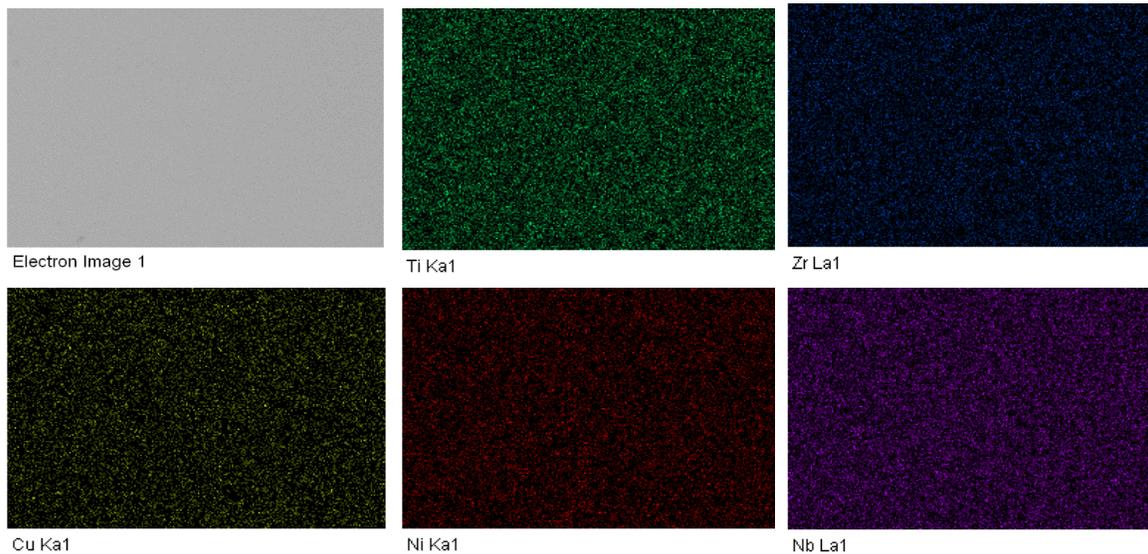


Figura 19. Mapeo representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

### 3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Cada espécimen de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  se sometió a un análisis de difracción rayos X, con el fin de investigar las fases cristalinas presentes en la estructura metálica, antes y después del estudio de corrosión. Para el estudio anterior al proceso de corrosión, se realizó un barrido desde  $30$  hasta  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) en un equipo de difracción de rayos X, Siemens D5000, con una lámpara de  $\text{Co-}\alpha$ .

A continuación se presentan los resultados obtenidos para ambos sistemas, lingotes y cintas:

- Estudio de los lingotes

En la Figura 20 se presenta el difractograma de los lingotes obtenido antes del proceso de corrosión. Las señales obtenidas son características de sistemas cristalinos, formados por picos bien definidos. En el anexo b, se incluyen los difractogramas por separado.

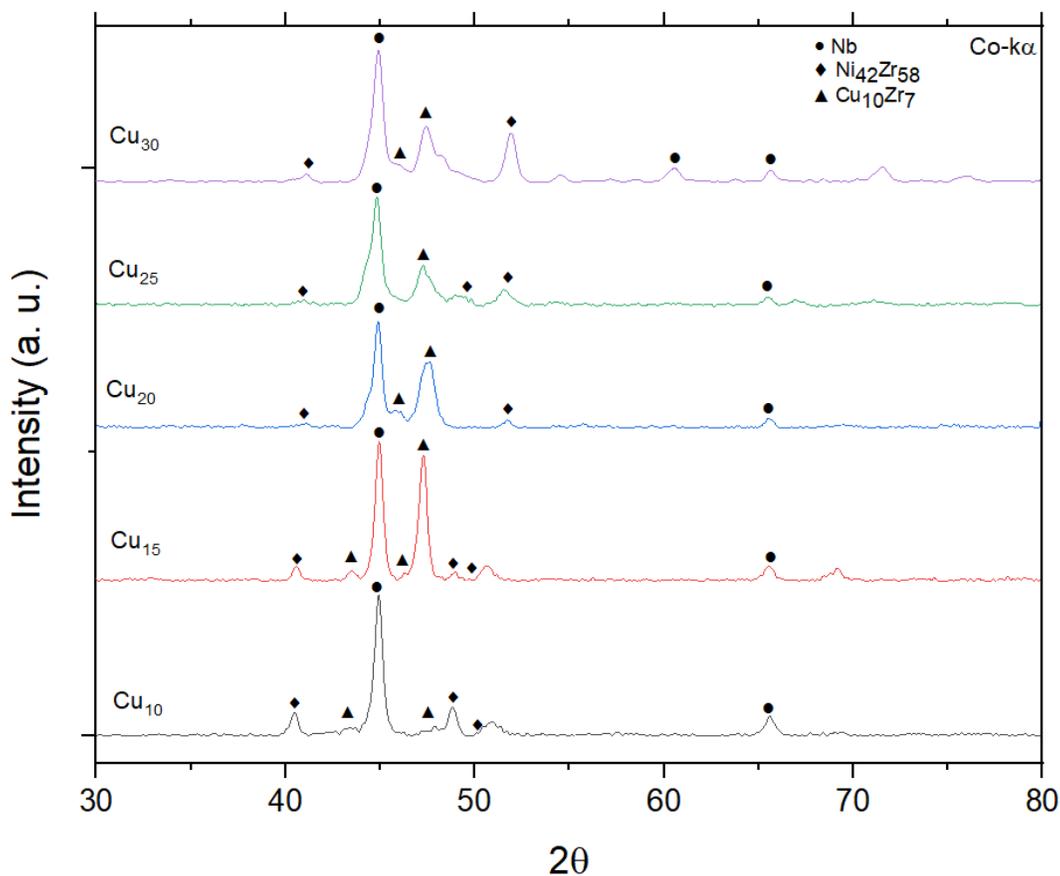


Figura 20. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Lingotes antes del estudio de corrosión.

En todos los casos se identificaron en los difractogramas de cada pieza (ver anexo b), a saber: Nb (bcc) como estructura en solución sólida, y los intermetálicos o compuestos estequiométricos  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  y  $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{58}$ . Teniendo en cuenta lo presentado en el apartado anterior, las fases oscuras ricas en cobre podrían estar conformadas por el compuesto  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  mientras que las claras lo podrían estar por  $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{58}$ .

- Estudio de cintas metálicas

En la Figura 21 se pueden observar los difractogramas de rayos X para las muestras en forma de cinta metálica fabricadas con la técnica “melt spinning”, antes del análisis de corrosión. Se observan difractogramas poco definidos, donde destaca la presencia de un pico ancho y poco intenso centrado en torno a 45 grados que se puede relacionar con la banda más intensa del patrón del Nb. Teniendo un comportamiento completamente vítreo para las aleaciones con contenido de cobre de 20 y 25% atómico, y las aleaciones con 10, 15 y 30% atómico de cobre se observa un patrón pseudo-vítreo: esto debido a la presencia de picos de intensidad alrededor de los 45-50 grados en los patrones de las aleaciones mencionadas.

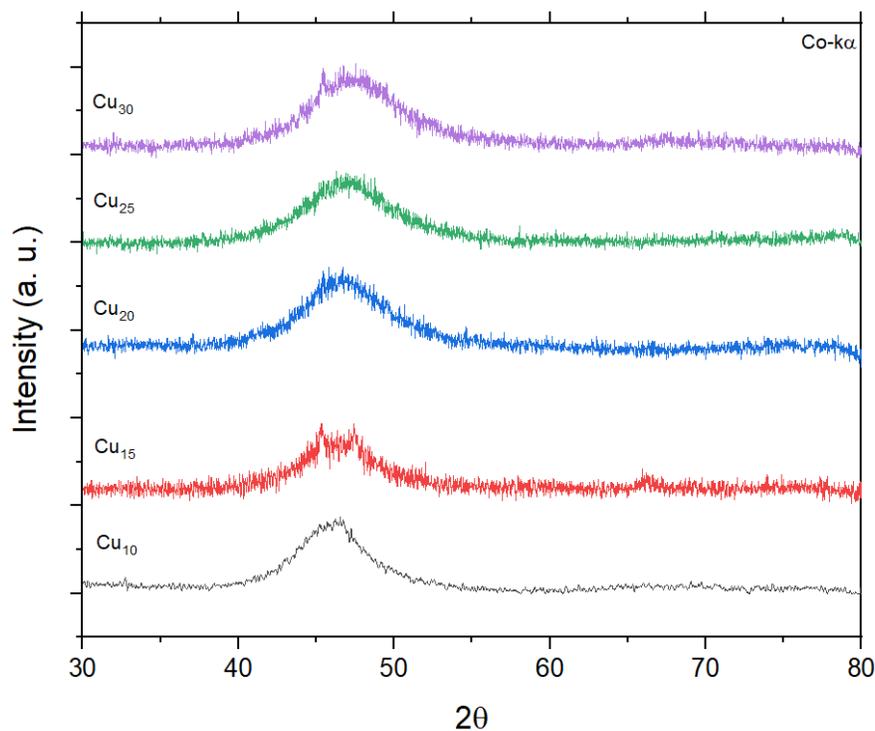


Figura 21. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Cintas metálicas antes del estudio de corrosión.

Como se explicó en el apartado anterior, el factor más decisivo para el desarrollo de una microestructura cristalina, está directamente relacionado con la rapidez de enfriamiento. La técnica de *melt spinning*, produce un enfriamiento más rápido que las muestras obtenidas por arco eléctrico. Por lo tanto, es más complicado obtener una estructura cristalina para el caso de las cintas metálicas.

La obtención de difractogramas pseudo-vítreos en los sistemas de cintas está relacionado con la velocidad de giro de la rueda de cobre [41] que fue de 5 m/s, y con el tiempo de residencia del metal líquido en la rueda de cobre. De esta forma se obtuvo un mayor espesor en las cintas metálicas en comparación con el espesor obtenido para otras rapidezces. Dicho factor puede influir en la formación de cuasi-cristales en la microestructura de las cintas metálicas.

## 3.2 Pruebas electroquímicas

### 3.1.1 Voltametría cíclica (VC)

La técnica voltametría cíclica es una técnica electroquímica que es usualmente usada para la caracterización de materiales ante el fenómeno de corrosión. Distintos parámetros pueden ser obtenidos a partir de esta técnica, tales como los citados en la sección 1.2.3.6, además de  $E_m$ , que se refiere al fenómeno de picadura metaestable. En esta sección se analizarán las curvas obtenidas mediante VC, tanto de lingotes (Figura 22a) como de cintas metálicas (Figura 22b). Antes de someter los especímenes a esta prueba, los lingotes se volvieron a pulir hasta llegar a un acabado tipo espejo y se limpiaron con alcohol isopropílico. De las muestras que se obtuvieron mediante la técnica *melt spinning* se tomaron especímenes de cinta metálica de aproximadamente 120 mm<sup>2</sup>, éstos se limpiaron con alcohol isopropílico y agua antes del ensayo electroquímico.

En la figura 22a y b se presentan las curvas obtenidas para los cinco lingotes y las cinco cintas metálicas de la aleación (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> estudiadas en este trabajo.

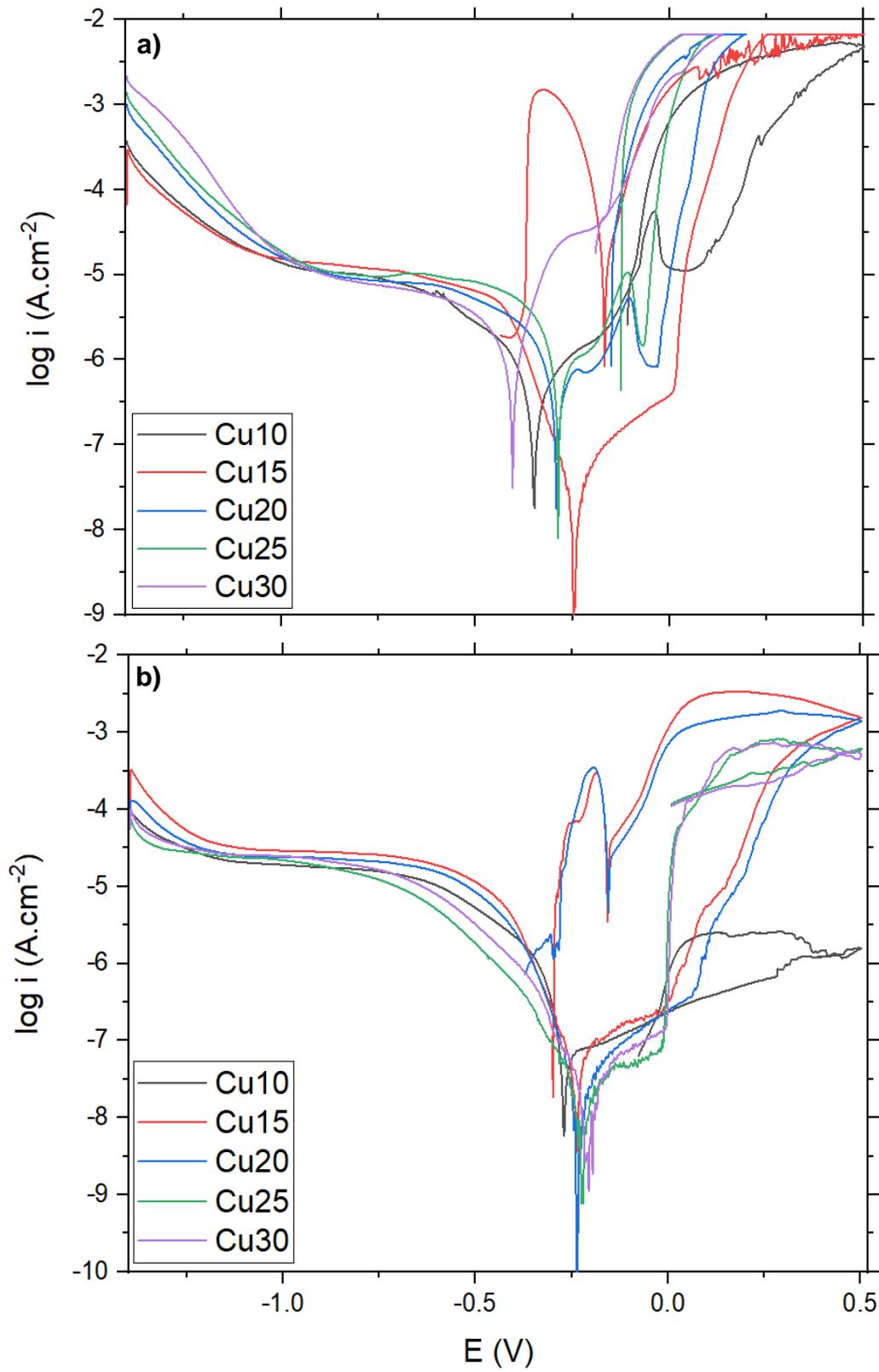


Figura 22. Diagramas de voltametría cíclica para la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ : a) lingotes y b) cintas metálicas.

Respecto a las curvas de polarización de los lingotes se observa un cambio de comportamiento en función del contenido en cobre. Llama la atención, la presencia de un pico anódico para los sistemas con 10%, 20% y 25% en cobre. Este pico se desarrolla en valores de potencial cercanos a  $-0.125$  V para los sistemas con 20% y 25% en cobre. Mientras que para el sistema con 10% en cobre este sufre un desplazamiento hacia valores cercanos a  $-0.060$  V. Este pico no está presente ni en el sistema con 30% en cobre, ni el lingote con 15% en cobre; lo que descarta que su presencia tenga una relación directa con la cantidad de cobre de los lingotes. La presencia de un pico anódico, puede relacionarse con un cambio en el estado de oxidación y la disolución preferencial de algunos elementos de la aleación.

Para todos los sistemas, la morfología de la curva indica que se produce una pérdida de la capa pasiva por corrosión por picadura, con un aumento brusco de la velocidad de corrosión. Al revertirse el potencial, el material vuelve a pasivarse (repasivación) reduciéndose la velocidad de corrosión. De los sistemas estudiados, el sistema con un 15% de cobre, es el que presenta menor valor de densidad de corriente en la zona pasiva. Sin embargo, al romperse la capa pasiva experimenta uno de los mayores aumentos de densidad de corriente y por lo tanto, mayor velocidad de corrosión. Además, no llega a repasivar. Por lo tanto, el lingote con un 10% en cobre, es el que presenta un mejor comportamiento; dado que tiene la mayor zona de pasividad y menor velocidad de corrosión. Si comparamos estas curvas de los lingotes con las obtenidas para las cintas, se observa un comportamiento más homogéneo para estas últimas. Donde las cintas con 25% de cobre y 30% de cobre presentan un comportamiento semejante y característico de sistemas que presentan corrosión por picadura. Los sistemas con 15% y 20% en cobre también presentan un comportamiento semejante; aunque en este caso se aprecia una curva característica de sistemas con transpasividad. Donde la capa pasiva puede estar formada por elementos que, al aumentar la polarización, se oxidan y forman productos solubles. Estos sistemas, una vez se rompe la capa pasiva, sufren un aumento significativo de la velocidad de corrosión y no llegan a repasivar. Finalmente, la cinta con un 10% en cobre, es la que muestra un mejor

comportamiento de todos los sistemas (lingotes y cintas); con una mayor área de pasividad y menor densidad de corriente.

En la Tabla 2 se presentan los datos obtenidos de esta técnica.  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  fueron determinadas a partir de una extrapolación lineal en la zona tafeliana de cada curva. Las constantes de Tafel: pendientes anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ), fueron calculadas a partir de la pendiente de las líneas de ajuste de las ramas anódica y catódica. Estos dos últimos datos fueron útiles para el cálculo de  $R_p$  partiendo de la Ecuación 15. El área de pasivación es el dominio de potencial en donde se forma una película protectora que previene la continua disolución del metal. Mientras, que el potencial crítico de picadura ( $E_p$ ) indica la ruptura de dicha película protectora, el cual se puede observar en las curvas de la Figura 22.

Con respecto a la variación del área de pasivación, se observa que para los lingotes permanece prácticamente constante con excepción de las aleaciones con 10 y 15% atómico de cobre, en donde se aprecia un ligero aumento en comparación con los otros sistemas. En el caso de las cintas metálicas, se observa que al aumentar el contenido de cobre de estos especímenes (figura 22b) el área de la zona pasiva disminuye. Así como también, se puede apreciar que en la cinta con 10% de cobre la zona pasiva es muy amplia, de 0.282 a -31.10 V, por lo tanto, a mayores contenidos de 10% en cobre, los sistemas muestran una zona pasiva menor y de una extensión muy similar en el intervalo de 0.092 a -0.006 V.

**Tabla 2.** Resultados CV para lingotes y cintas metálicas de la HEA (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>.

	<i>Cu</i> <sub>10</sub>	<i>Cu</i> <sub>15</sub>	<i>Cu</i> <sub>20</sub>	<i>Cu</i> <sub>25</sub>	<i>Cu</i> <sub>30</sub>	<i>Cu</i> <sub>10</sub>	<i>Cu</i> <sub>15</sub>	<i>Cu</i> <sub>20</sub>	<i>Cu</i> <sub>25</sub>	<i>Cu</i> <sub>30</sub>
	Lingotes					Cintas				
$I_{corr}$ ( $\mu A$ )	0.27	0.03	0.27	0.29	0.56	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01
$E_{corr}$ (mV)	-350.00	-250.00	-295.00	-286.70	-403.90	-269.60	-235.00	-255.00	-225.00	-196.40
$E_p$ (mV)	-102.69	208.30	-149.40	-124.30	-159.10	-31.10	-296.90	-356.10	92.30	70.90
$I_p$ (mA)	5.43	6.67	6.67	6.67	6.66	2.61E-03	3.38	1.932	0.82	0.74
$E_m$ (mV)	////	-220.70	////	////	////	-225.70	-194.00	-184.30	-191.70	-167.40
$E_{pit}$ (mV)	125.57	62.56	-23.66	-30.36	-154.87	282.10	101.16	125.88	-13.00	-6.20
$R_p$ (ohm*cm <sup>2</sup> )	129329.23	106384.93	1136.95	903.91	27759.56	647205.07	551575.18	2675543.33	1065925.82	28555.11

Generalmente, mientras más pequeño sea  $I_{corr}$  y una  $E_{corr}$  más positiva, mayor será la estabilidad del material, es decir, el metal tiene una menor tendencia a corroerse [40]. Analizando los parámetros que se reportan en la Tabla 2, en el caso de los lingotes, se observa que cuando se incrementa el contenido de cobre el valor de  $I_{corr}$  tiende a incrementarse a excepción del sistema con un 15% de cobre, el cual sufre una notable disminución. En cuanto a los valores de  $E_{corr}$ , se presentó un fluctuación en el intervalo entre -0.250 y -0.404 V.

Con respecto a las cintas metálicas, el valor de  $I_{corr}$  presentó un valor estable, de entre 0.04 y 0.01  $\mu A$ , que disminuyó muy poco con el aumento en el contenido de cobre. Pero se trata de un valor más bajo, si se comparan estos valores con los obtenidos para los lingotes fabricados con arco eléctrico. Los valores de  $E_{corr}$  para estos sistemas presentaron una variación entre los valores de -0.196 y -0.269 V, cuyos valores son claramente menos negativos que los valores obtenidos para los lingotes.

En este sentido, es importante resaltar que el valor de  $E_{rp}$  tuvo un efecto significativo sobre el intervalo de la zona de pasivación, es decir, mientras más alejado es este valor de la zona tafeliana y en algunos casos del potencial de picadura, la capa pasiva será más estable. Así, en ambos sistemas, tanto lingotes como cintas metálicas, mientras más alto es el contenido de cobre menor es la estabilidad de la capa pasiva.

También se reportó el potencial de picadura metaestable,  $E_m$ , que ayuda a prevenir un daño definitivo en la superficie antes de  $E_p$ . En la visualización de este parámetro es usual observar una fluctuación o intermitencia y en ocasiones nombrado como efecto serrado [40] entre el potencial de picadura y la zona tafeliana en la parte anódica de la curva VC. En el caso de los lingotes este efecto solo se observó en la aleación con composición  $(TiZrNiNb)_{85}Cu_{15}$ , que inició en un valor de -220.70 mV. Para las cintas metálicas se observó un valor de  $E_m$  estable, con una fluctuación en el intervalo entre -225.70 y -167.40 mV, intervalo que disminuyó con el contenido de cobre en la aleación. Esto quiere decir que, para

evitar la evolución de picaduras en la superficie de estos sistemas se debe evitar tener un sistema electroquímico que reaccione a dichos valores de potencial.

En este ensayo también se reportaron valores de resistencia a la polarización,  $R_p$ , los cuales son un buen indicativo de la resistencia en este sistema de alta entropía estudiado. Se observa que estos valores se ven influenciados tanto por el contenido en cobre como por el método de fabricación de la aleación. De tal manera que, tienden a aumentar con un menor contenido en cobre y utilizando el método de fabricación de *melt spinning* (cintas).

### 3.2.2 Ruido electroquímico (RE)

Tanto lingotes como cintas metálicas se sumergieron en una disolución de NaCl 3.5% en peso por 576 horas, y se realizó una medición de ruido electroquímico cada 72 horas. En el caso de los lingotes, antes de sumergirlos en la disolución, se pulieron hasta llegar a un acabado tipo espejo y posteriormente se limpiaron con alcohol isopropílico, con el fin de quitar residuos y grasa. Por otro lado, las cintas metálicas solamente se limpiaron con alcohol isopropílico como se menciona en la sección 2.2.

A continuación, se presentan los gráficos de corriente (línea negra) y potencial (línea roja) contra tiempo, de los lingotes (fig. 23) y las cintas metálicas (fig. 24) de la aleación estudiada al inicio y al final del ensayo; es decir: 0 y 576 horas. Cabe señalar que también se analizaron los datos de 48, 168 y 336 horas; sin embargo, al tratarse de mucha información, estos resultados se presentan en el anexo c, que se encuentra al final de la tesis:

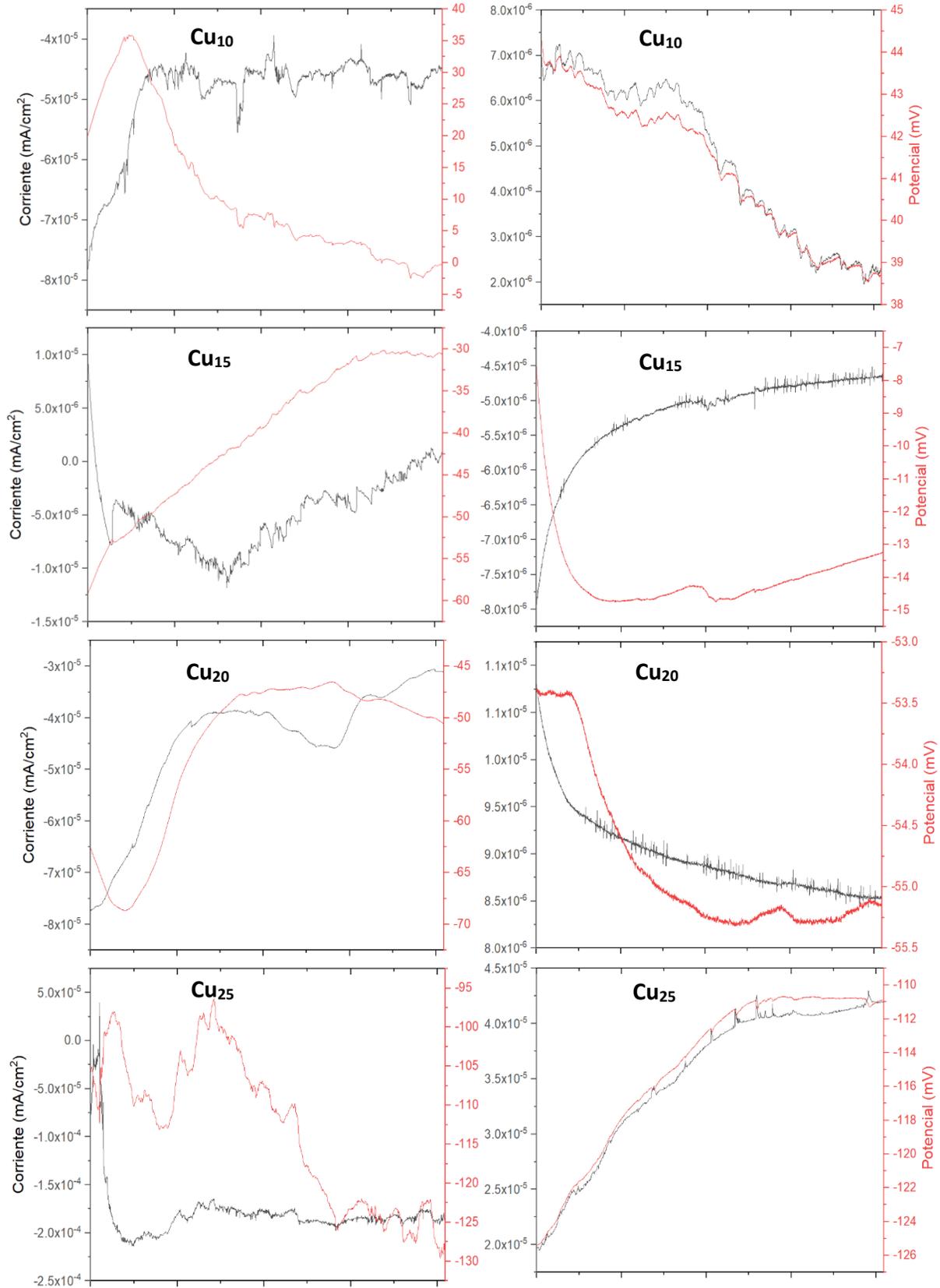


Figura 23. Resultados de RE para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . (Columna 0 h (izquierda) y 576 h (derecha)).

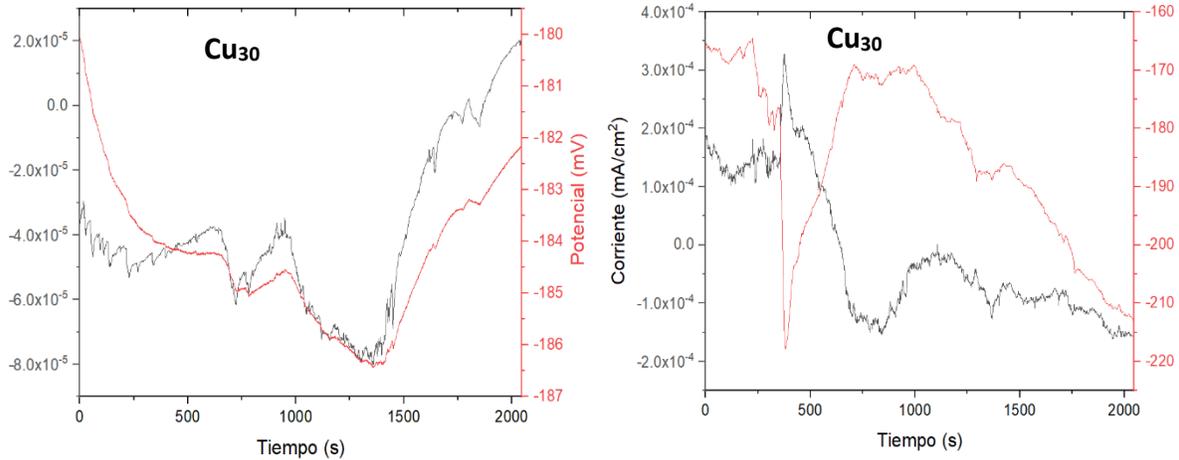


Figura 23. Resultados de RE para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  (Columna 0 h (izquierda) y 576 h (derecha)), continuación.

Se pueden observar diferencias significativas tanto en las señales de corriente como de potencial contra tiempo después de 576 horas de inmersión. Estas diferencias están relacionadas con la estabilidad de las series y variaciones de los valores de corriente y potencial en cada sistema.

Un fenómeno observado en casi todas las series de ruido fue la presencia de transitorios; aunque en algunos casos la respuesta se estabilizó al aumentar el tiempo de exposición al medio. En la Figura 23, para la aleación con 10% de cobre a las 0 horas se presentó, al final de la serie, un valor de corriente en torno a  $-4.5 \times 10^{-5}$  mA. Este sistema, junto con las aleaciones con 15 y 20% de Cu presentaron los valores de corriente más pequeños. Siendo el sistema con 15% de cobre el que registró los valores de corriente más pequeños ( $-5 \times 10^{-6}$  mA). Mientras que los sistemas con 25 y 30% de cobre, presentaron los valores de corriente más grandes. Todos los sistemas a tiempo cero muestran valores negativos de corriente lo que indica, desde el punto de vista electroquímico, que la reacción global sobre la superficie de la aleación está gobernada por procesos de reducción. Este hecho, está relacionado con una disminución de los procesos de transferencia de carga.

Respecto a la serie de potencial a tiempo cero, se observa una variación considerable en los valores. Este hecho está relacionado con la variación

característica que sufren los sistemas metálicos al inicio de la exposición a un medio agresivo; en donde están sufriendo estados iniciales de procesos de corrosión y no se ha alcanzado un equilibrio. Además, se observa que los valores de potencial se van volviendo más negativos a medida que aumenta la concentración de cobre. Este aumento hacia valores negativos se hace más notable para los sistemas con 25 y 30% de cobre. Este hecho refleja una tendencia hacia procesos catódicos.

Tras 576 horas de exposición al medio, se observa que en general los valores de corriente y potencial, se muestran más estables. Lo que se refleja en variaciones muy pequeñas de dichos valores. Respecto a los valores de corriente los sistemas con 10 y 15% de cobre, muestran los valores más pequeños aunque con signos opuestos. El sistema con 10% de Cu va variando sus valores desde  $7 \times 10^{-6}$  mA hasta  $2 \times 10^{-6}$  mA. Mientras que el de 15% en Cu tiende a alcanzar valores de  $-4.5 \times 10^{-6}$  mA. Para los sistemas con 20% y 25% en cobre, se observa que se mantiene la tendencia de mayor corriente cuanto mayor sea el contenido en cobre. Respecto al sistema con 30% en cobre se percibe un comportamiento más errático; con amplias variaciones de corriente desde valores de  $-4 \times 10^{-5}$  mA hasta alcanzar valores de  $2 \times 10^{-5}$  mA. En cuanto a los valores de potencial, se mantiene el comportamiento señalado a tiempo cero para los sistemas con 15%, 20%, 25% y 30% de cobre; en donde el valor del potencial hacia donde se va estabilizando el sistema, se va haciendo más negativo a medida que aumenta el contenido en cobre. Si se comparan los valores de potencial iniciales con los alcanzados tras 576 horas de exposición se observa que los valores son menos negativos salvo para el sistema con un 20% en cobre que pasa de valores de potencial en torno a -50 mV a valores que tienden a -55 mV. Además, llama la atención el desplazamiento del potencial del sistema con un 10% en cobre hacia valores más positivos (valores anódicos) que pueden estar relacionados con una mayor tendencia a sufrir procesos de corrosión. Si se comparan estos valores con los obtenidos mediante la técnica de voltametría cíclica, se corrobora que el sistema se sitúa en la zona de pasividad aunque se encuentra cerca del valor de ruptura de la capa pasiva. Cabe destacar que, la existencia de un valor de potencial

estable acompañado de una disminución de los valores de corriente, es indicativo de un fenómeno de repasivación en el sistema. Como se puede comprobar en los resultados de voltametría cíclica. Es llamativa la presencia generalizada de una serie de picos intermitentes en ambas series de tiempo y que podría indicar que se están llevando a cabo procesos de corrosión por picaduras. Cuando se observa una variación de corriente y potencial considerable, de varias unidades de magnitud, podría estar indicando una ruptura de la capa pasiva.

En este sentido, la presencia de transitorios fue más evidente al inicio de cada experimento. Además, en algunos casos, tales como la respuesta en corriente de la aleación con 15 y 20% de cobre, a las 576 horas, se presentó una respuesta con la presencia de transitorios de alta frecuencia y corta duración que pueden relacionarse con procesos del tipo ruptura y repasivación [39].

En la Figura 24, se presentan los resultados de las series de potencial y corriente para los sistemas en forma de cintas.

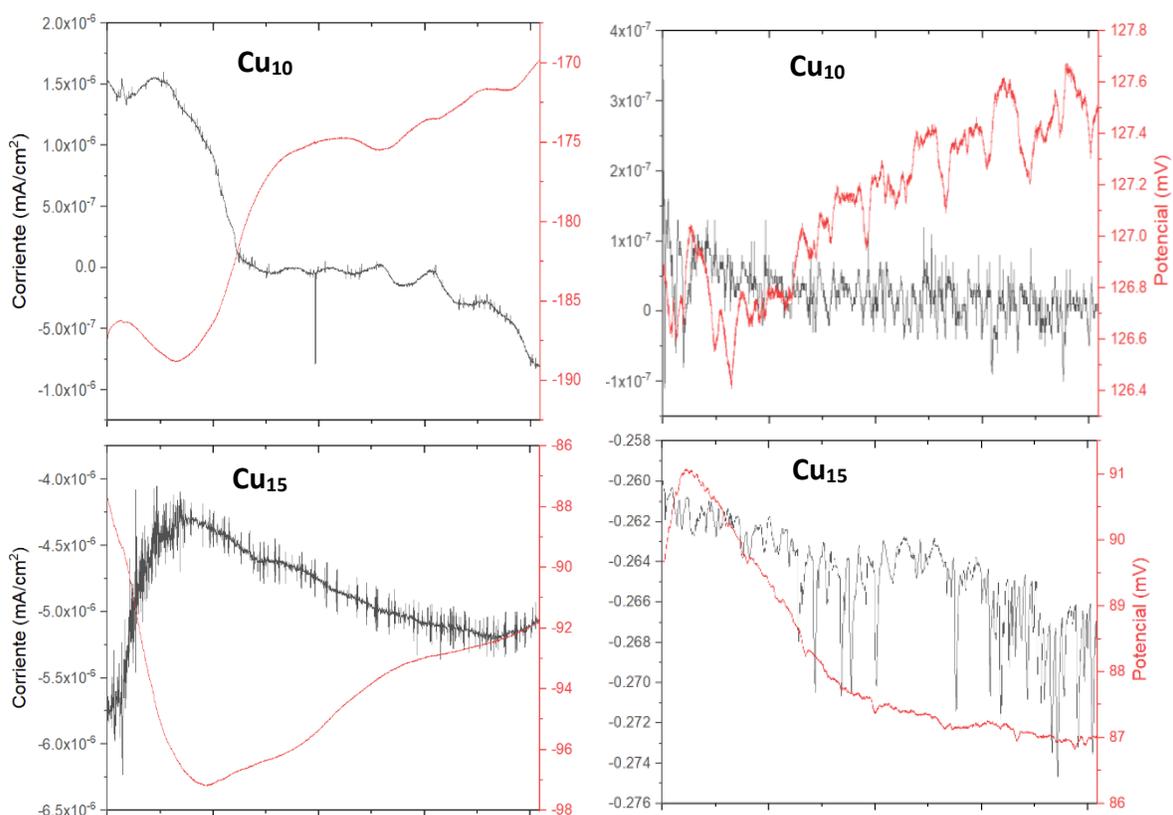


Figura 24. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  (Columna 0 h (izquierda) y 576 h (derecha)).

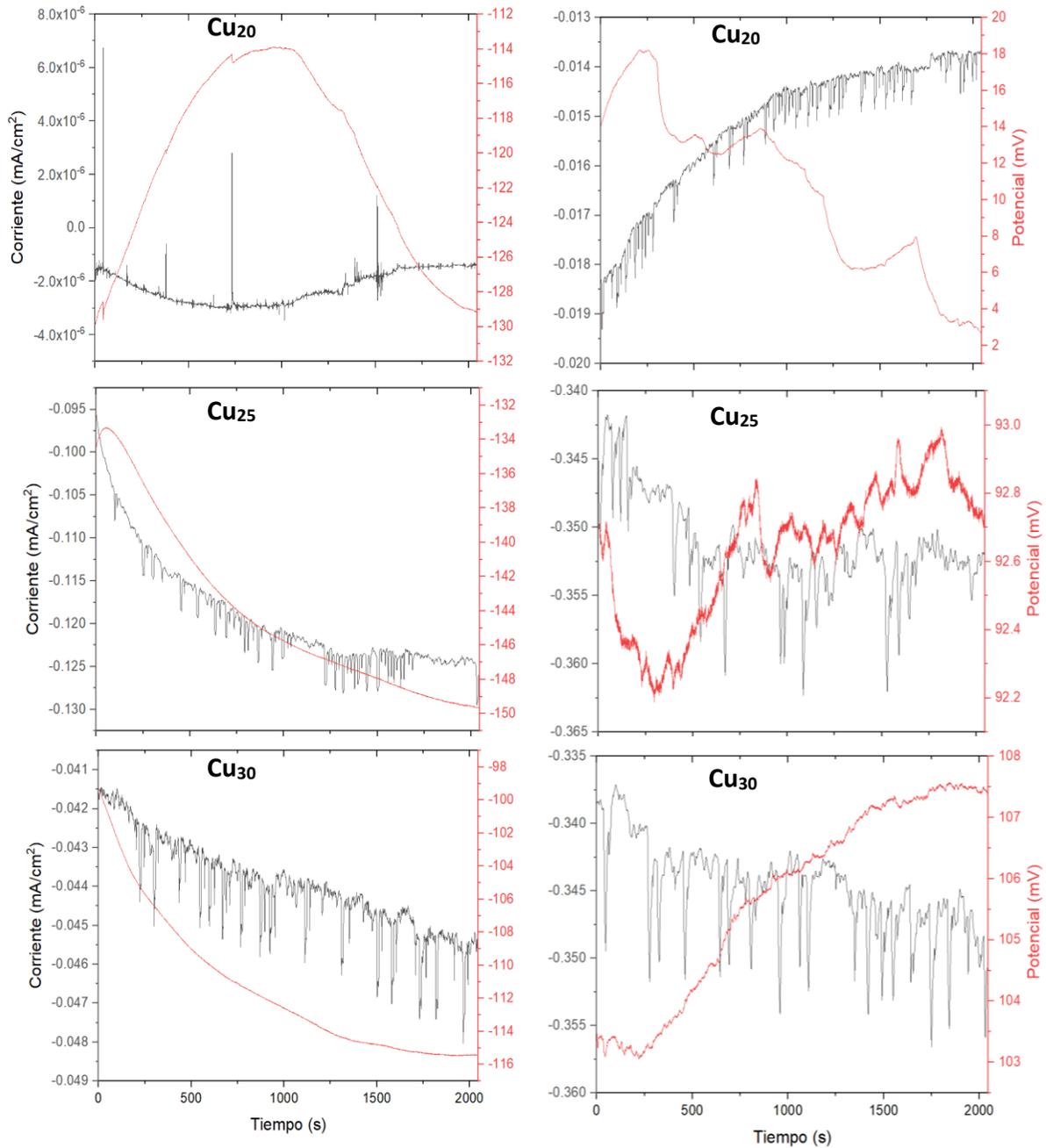


Figura 24. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  (Columna 0 h (izquierda) y 576 h (derecha)), continuación.

Al igual que ocurre en el sistema de lingotes, se observa que los resultados son menos estables al comienzo del experimento. La presencia de picos intermitentes mencionados anteriormente, también se presentó en las series de tiempo de las

cintas metálicas. Respecto a las series de corriente a tiempo cero, se observa que los valores de corriente van aumentando a medida que sube el contenido de cobre (salvo la aleación con 20% de cobre, que tiene valores más bajos que el de 15%).

Siendo muy llamativo el elevado valor de corriente alcanzado por los sistemas con 25 y 30% de cobre en comparación con los sistemas con menos concentración de cobre y los sistemas en forma de lingotes. Cabe destacar la alta frecuencia de transitorios en todos los sistemas a tiempo cero. Siendo los sistemas con 25 y 30% de cobre, los que exhiben mayor duración y desplazamiento hacia valores de corriente más negativos. Analizando los valores de potencial a tiempo cero, no se encuentra un patrón de comportamiento claro; dado que los valores van variando aleatoriamente. Cabe señalar, que todas las aleaciones tienen valores de potencial negativo y se encuentran en la región de pasividad determinada por la técnica de voltametría cíclica. Siendo la aleación con 10% de cobre, la que presenta la condición más negativa (más catódica). Comparando estos resultados con los de las aleaciones en forma de lingotes, se observa que, en general, las cintas presentan valores más negativos.

A las 576 horas de inmersión en el medio de estudio NaCl, la series de corriente presentan un aumento significativo de los valores obtenidos, salvo para el sistema con 10% de contenido en cobre; que mantiene valores de corriente en torno a  $1 \times 10^{-7}$  mA. Además, se observa que los valores de corriente aumentan al aumentar el contenido en cobre de las cintas, salvo para el sistema con 15% en cobre que tiene valores de corriente mayores que los del sistema con 20% de cobre. Este hecho puede estar relacionado con un aumento de los procesos de corrosión de los sistemas ricos en cobre. En relación a los valores de potencial, se observa que tras 576 horas de ensayo, los potenciales se desplazan hacia valores positivos. Siendo el sistema con 10% de cobre, el que se desplaza a valores más positivos; seguido por el sistema con 30% de cobre. Esta tendencia hacia valores positivos (valores más anódicos) puede relacionarse con un aumento de los procesos de corrosión. Sin embargo, al comparar estos resultados con los de la voltametría cíclica, se comprueba que el sistema con 10% de cobre, tienen un potencial que

se encuentra dentro de la región de pasividad. Mientras que el sistema con 30% de cobre se encuentra fuera de esa región y con un potencial mayor que el crítico de picadura; es por eso que este sistema presenta valores de corriente tan elevados. El sistema con 25% de cobre, también presenta un potencial superior al crítico de picadura, por lo que se encuentra fuera de la región de pasividad determinada por la técnica de voltametría cíclica.

Al igual que ocurre en los sistemas de lingotes, las cintas presentan una alta frecuencia de transitorios en todos los sistemas tanto al comienzo como tras 576 horas de ensayo.

Si se comparan los valores de corriente y potencial de los lingotes con las cintas, se observa que a tiempo cero los valores de corriente de los lingotes son valores negativos bajos que oscilan entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$ . Mientras que para las cintas, los sistemas con 10, 15 y 20% exhiben valores negativos de corriente muy bajos (en torno a  $10^{-6}$ ) y los sistemas con 25 y 30% llegan a valores también negativos, pero muy elevados en comparación (en torno a  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$ , respectivamente). Los potenciales a tiempo cero toman valores más negativos para los lingotes y está claro el patrón de que a mayor contenido en cobre, más negativos es el potencial. Para las cintas no hay un patrón claro y todos son negativos. A las 576 horas de ensayo, los valores de corriente son mayores para las cintas, a excepción de la cinta con 10% en cobre; que posee una corriente menor que el lingote de igual composición. Tanto para los lingotes como para las cintas, hay valores de corriente tanto negativos como positivos. Lo que indica que la reacción global está gobernada tanto por reacciones de reducción como oxidación. Para las cintas a 576 horas, todos los valores de potencial son positivos; mientras que para los lingotes son negativos a excepción del lingote con un 10% en cobre. Es decir, los lingotes presentaron valores de potencial con tendencia más negativa al incrementar el contenido de cobre; lo que implica una mayor tendencia hacia procesos catódicos.

Para analizar los datos obtenidos de las series de tiempo de ruido electroquímico se utilizó un análisis estadístico para determinar parámetros de

interés como la resistencia al ruido electroquímico ( $R_n$ ) la cual se obtiene dividiendo la desviación estándar del potencial sobre la desviación estándar de la corriente.

En la Figura 25 se muestran los valores de  $R_n$  de los lingotes de la aleación  $(TiZrNiNb)_{100-x}Cu_x$  de cinco mediciones representativas, a saber 0, 48, 168, 336 y 576 horas.

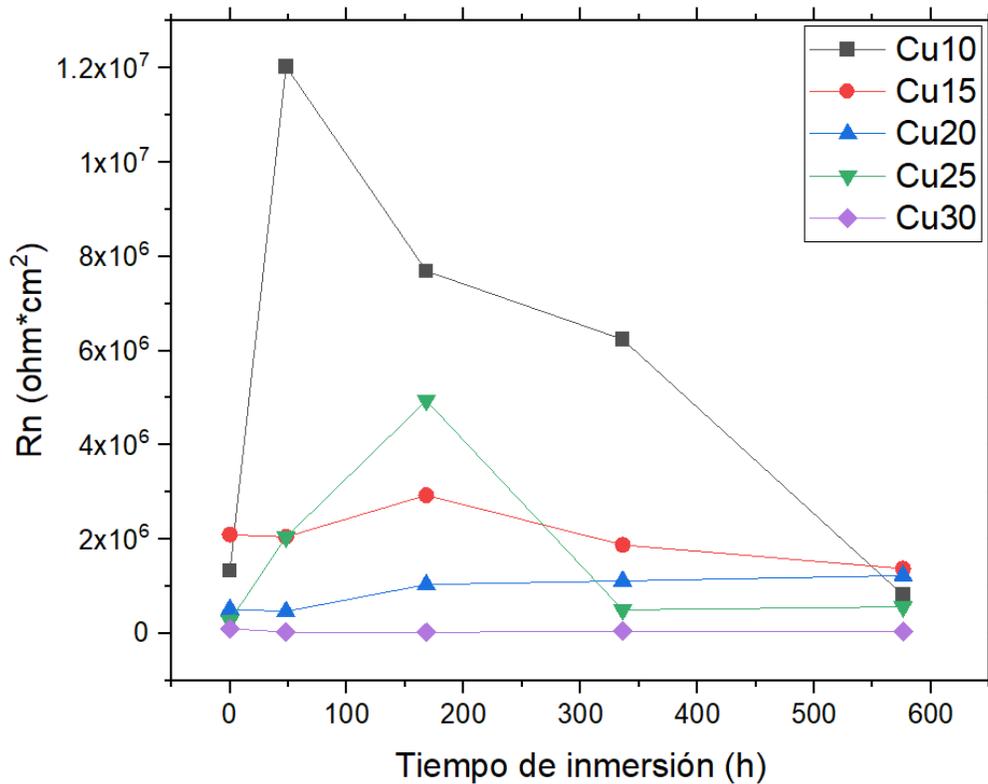


Figura 25. Resultados de resistencia al ruido electroquímico para los lingotes de la aleación  $(TiZrNiNb)_{100-x}Cu_x$ .

En la Figura 25 se aprecia que inicialmente todos los sistemas presentan un valor parecido de  $R_n$ . A medida que aumenta el tiempo de exposición la  $R_n$  tiende a aumentar, salvo en los sistemas con mayor contenido en cobre. A las 48 horas el sistema con mayor resistencia es el de 10% de cobre, seguido por el de 25 % en cobre. Transcurridas 336 horas la tendencia se ve alterada, cae la resistencia del

sistema con 25% en cobre y los sistemas más resistentes son Cu<sub>10</sub> y Cu<sub>15</sub>. Al final del ensayo, los sistemas más resistentes son Cu<sub>15</sub> y Cu<sub>20</sub>. Este comportamiento pone en manifiesto que desde el punto de vista de la técnica de ruido electroquímico, un contenido mayor al 20% en cobre es contraproducente.

En la Figura 26 se muestran los valores de R<sub>n</sub> de las cintas metálicas de las HEA expuestas en una disolución de NaCl 3.5% en peso.

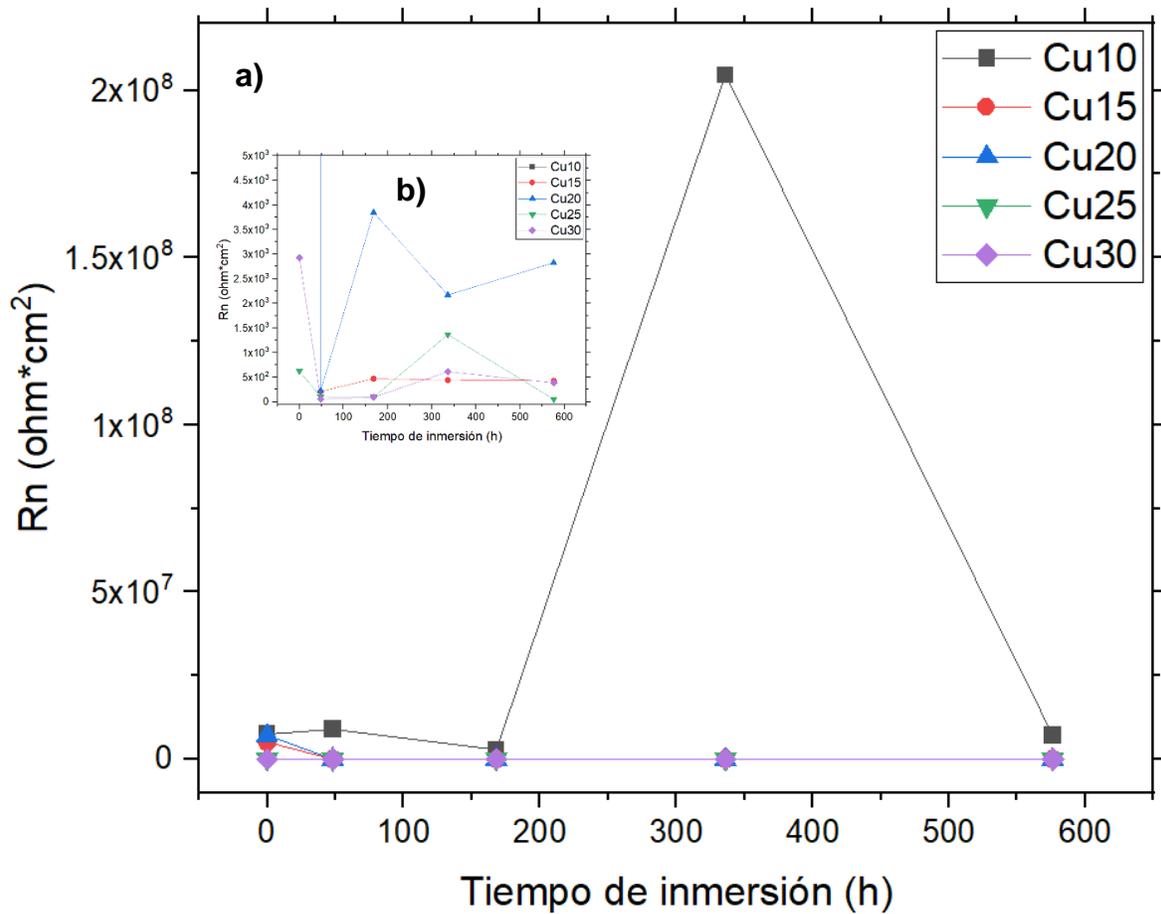


Figura 26. Resultados de resistencia al ruido electroquímico para las cintas metálicas de la aleación (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>, a) general, b) acercamiento de zona lineal (parte inferior fig. 32a).

Con respecto a las cintas metálicas, en la Figura 26a se aprecia que la aleación con 10% de cobre resultó con el mayor valor promedio de R<sub>n</sub> en todo experimento, con un valor de 46275924.86 ohm\*cm<sup>2</sup>. Las aleaciones con 15, 20, 25 y 30% de cobre presentaron un comportamiento similar después de las primeras 48 horas

(segunda medición). Los sistemas con mayores valores de resistencia fueron  $\text{Cu}_{10}$  con valores de resistencia en el orden de  $10^6$  y el sistema  $\text{Cu}_{20}$  con valores en el orden de  $10^3$ . El resto de los sistemas mostraron unos valores de resistencia muy bajos en comparación con los demás sistemas (fig. 26b).

Comparando los valores de resistencia obtenidos para los lingotes y para las cintas, se observa que la cinta con 10% de cobre presenta el mayor valor de resistencia. Sin embargo, los sistemas de lingotes presentan mayor resistencia que el obtenido por el resto de los sistemas de cintas.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, parece ser que el contenido de cobre es el principal factor que afecta el valor de  $R_n$ . Aunque también es importante resaltar que la forma de fabricar el material afecta el comportamiento frente los procesos de corrosión.

### 3.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica EIS es una herramienta que provee información acerca de los procesos que ocurren en la superficie del sistema a estudio; lo que la convierte en una técnica fundamental para el análisis de los procesos de corrosión y pasivación. En las Figuras 27 y 28 se pueden observar los diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  a las 0 y 576 horas de inmersión, respectivamente. Este tipo de diagrama permite obtener información del sistema por medio de la interpretación de los semicírculos que usualmente se forman en estas representaciones. De tal forma que entre mayor sea la intersección del primer semicírculo con el eje X mayor será la resistencia del recubrimiento y/o de los óxidos y por lo tanto, menor actividad corrosiva.

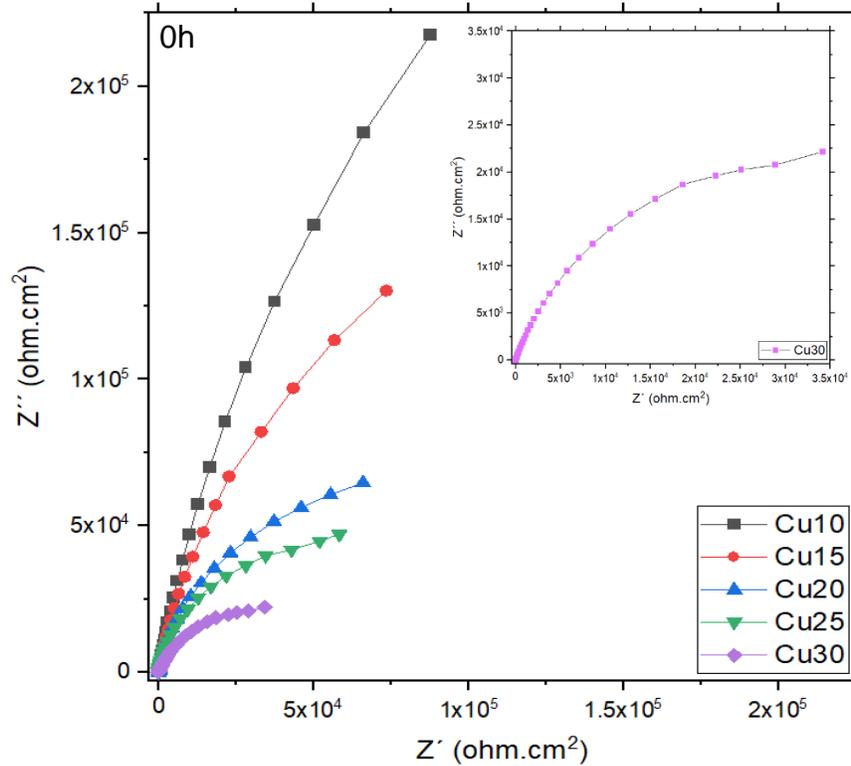


Figura 27. Diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  a las 0 horas de inmersión.

Como se puede observar, para los lingotes tanto a 0 (figura 27) como a 576 horas (figura 28) no todas las aleaciones presentaron la formación del semicírculo usual de este tipo de diagramas. Casi todos los sistemas presentaron un arco con tendencia capacitiva-resistiva. La amplitud del arco se va haciendo más pequeña a medida que aumenta el contenido en cobre del sistema.

La aleación con 30% de cobre es la que presentó la señal de resistencia más pequeña, que se puede separar y relacionar con dos fenómenos físicos. A 576 h se aprecia que este sistema presenta una señal compuesta por un semicírculo con una cola difusiva; esto quiere decir que para dicha aleación se encontró un comportamiento del tipo de transferencia de carga a alta frecuencia (con un valor de resistencia alrededor de 8000 ohm\*cm<sup>2</sup>) seguido por un comportamiento difusivo a baja frecuencia; dado que los valores presentaron una tendencia a incrementar en línea recta con una inclinación o pendiente cercana a los 45°. Para

las demás aleaciones, al incrementar el contenido de cobre, se observó una inclinación hacia el eje real o eje resistivo (figura 27). De manera similar, después de 576 horas de inmersión, al incrementar el contenido de cobre la tendencia de las curvas se inclinó hacia el eje resistivo, a excepción de la aleación con 15% de cobre; que presentó un comportamiento más cercano al eje capacitivo o imaginario. Cabe señalar que a las 0 horas, el sistema con 10% de cobre fue el sistema más capacitivo. Teniendo en cuenta estos resultados, se vuelve a confirmar que, un aumento en el contenido de cobre es perjudicial para el desempeño del sistema estudiado en medios con presencia de cloruros .

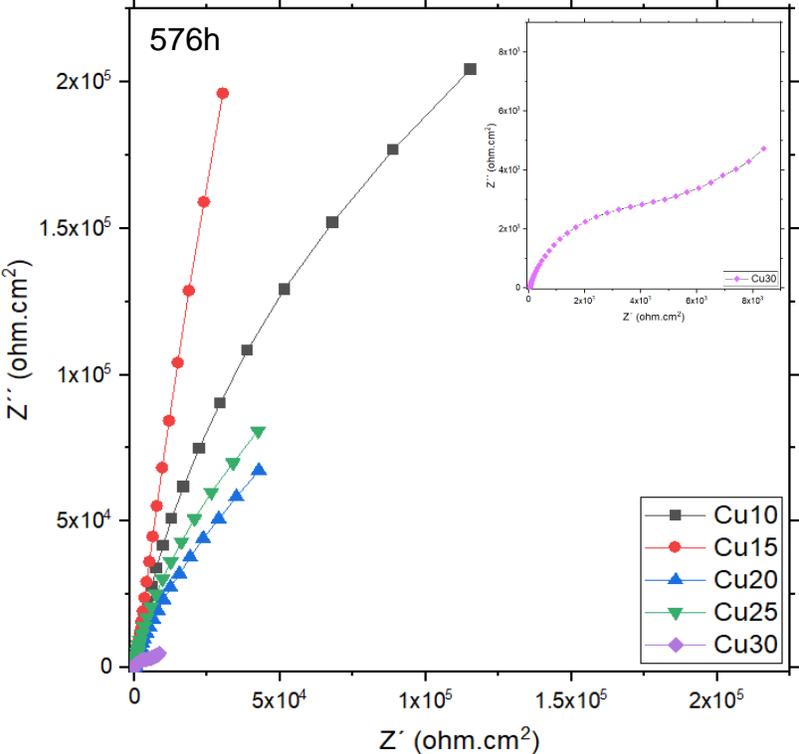


Figura 28. Diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  a las 576 horas de inmersión.

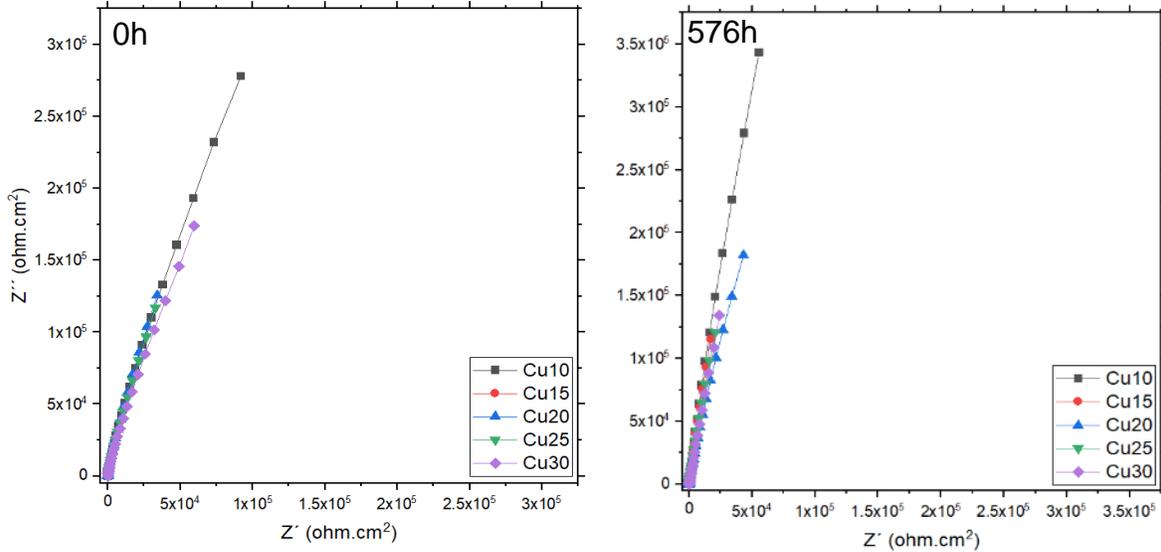


Figura 29. Diagramas de Nyquist de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

Analizando el comportamiento de las aleaciones en forma de cintas (figura 29), se observa que los sistemas son más estables y el comportamiento no se ve tan alterado por el contenido en cobre como ocurre con los lingotes. Los lingotes presentan una mayor tendencia resistiva a mayor contenido en cobre; pero las cintas metálicas, presentaron siempre un comportamiento del tipo capacitivo y que se puede observar en todos los sistemas de cintas a los tiempos donde se tomaron las mediciones (0, 48, 168, 336 y 576 horas).

Los resultados presentados anteriormente parecen estar afectados por dos efectos principales: el contenido de cobre y el proceso de fabricación. Observándose que, el empleo de un tanto por ciento atómico mayor al 20 tiene un efecto negativo en las propiedades protectoras del sistema bajo estudio y la vía de síntesis *melt spinning* presenta un mejor comportamiento frente a los procesos de corrosión. El efecto de este último factor se ve justificado por el hecho de que el proceso de fabricación repercute en la microestructura obtenida, debido a la distinta rapidez de enfriamiento; que es la principal diferencia entre las dos vías de fabricación. Este hecho da lugar a la formación de una estructura con tres fases (Nb-bcc,  $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{58}$  y  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ) para los lingotes y una estructura vítrea para las cintas

metálicas. Además las cintas presentan una distribución homogénea de los componentes y no hay presencia de segregación, como se presentó en la sección 3.2 del presente trabajo. Una microestructura heterogénea tiene una mayor tendencia a sufrir fenómenos de corrosión.

A continuación, se presentan los gráficos de Bode (ángulo de fase y módulo de impedancia contra frecuencia) de los lingotes (figura 30) y las cintas (figura 31) de las aleaciones trabajadas al inicio, 0 horas, y después de 576 horas de inmersión en NaCl 3.5% en peso (se analizaron también los datos de 48, 168 y 336 horas, pero al ser mucha información se presentan en el anexo d):

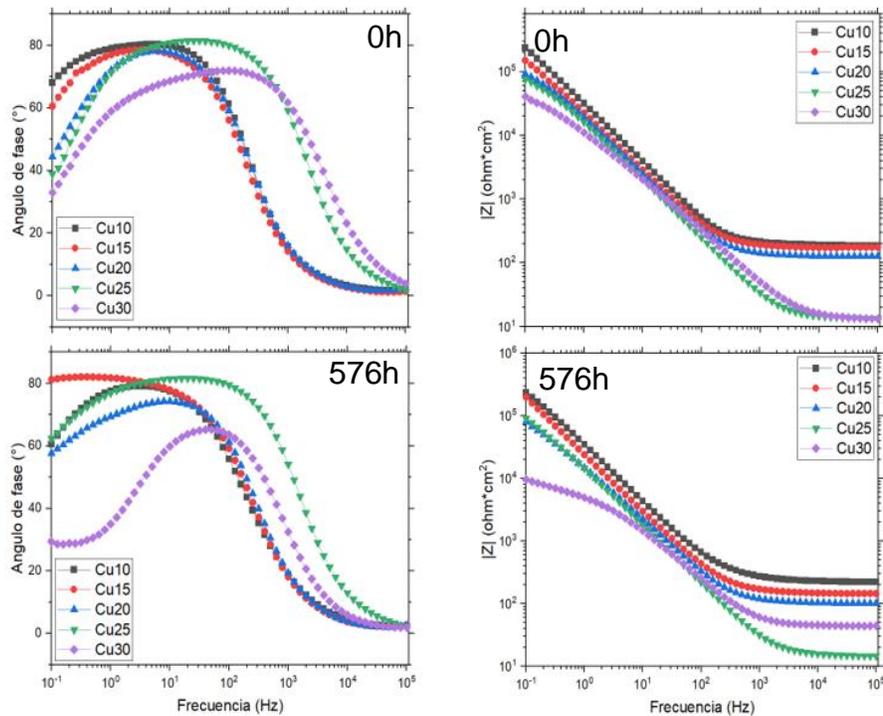


Figura 30. Diagramas de Bode de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

De los gráficos de ángulo de fase contra la frecuencia de los lingotes a cero horas, se puede detectar a primera vista la presencia de una señal en la región de baja frecuencia ( $10^2$ - $10^1$  Hz), para todos los sistemas estudiados (figura 30). Sin embargo, al tratarse de una señal muy ancha y poco simétrica, es altamente probable que esté constituida por dos señales con una frecuencia característica

muy cercana entre ellas que el equipo no es capaz de discernir. Además, el valor del ángulo de fase se encuentra entorno a 80 para todos los sistemas salvo el de 30% de cobre. Respecto a la señal a tiempo cero del módulo de impedancia, se observa un comportamiento similar con un resistencia global en torno a  $10^5$  para los sistemas con 10, 15 y 20% de cobre. Los sistemas con 25 y 30% de cobre presentan un menor valor de impedancia tanto a alta como a baja frecuencia.

Después de 576 horas de inmersión, se puede notar un diferencia significativa en la señal de ángulo de fase (figura 30). La aleación con 15% de cobre mantuvo su valor de ángulo de fase, pero sufrió un desplazamiento hacia baja frecuencia, que es indicativo de una menor velocidad de los procesos asociados a dicha señal. Las aleaciones con 10 y 25% de cobre presentaron un valor de ángulo de fase muy cercano a 80 grados. La señal del sistema con 25% en cobre también se hizo más ancha y con desplazamiento a bajas frecuencias. Los sistemas con 20% y 30% presentaron valores de ángulo de fase en torno a 70 y 60 grados, respectivamente. En este sentido, para la aleación con 30% se puede apreciar que el valor de ángulo de fase a baja frecuencia no cambió pero la señal fue más definida y simétrica. A altas frecuencias, a 576 horas no se presentó un cambio apreciable. Con respecto al gráfico de módulo de impedancia a 576 horas se observa un comportamiento similar al de tiempo cero; la aleación con 30% de cobre presentó el menor valor de resistencia a baja frecuencia, pero a alta frecuencia la aleación con 25% tuvo un menor valor de resistencia, en comparación con los otros sistemas. El resto de los sistemas, presentan un valor de módulo de impedancia similar al obtenido a tiempo cero a baja frecuencia (resistencia global). Sin embargo, a alta frecuencia todos los sistemas, salvo el lingote con 10% en cobre, muestran una disminución de los valores del módulo en comparación con lo ocurrido a tiempo cero. Este hecho, puede estar relacionado con la cantidad de cobre en la aleación. En el sistema con 20% en cobre, todos los elementos tienen la misma concentración atómica, por lo que el comportamiento es el resultado de la aportación de todos los elementos. En el sistema con 25% y 30% en cobre, el elemento mayoritario es el cobre y por tanto, será el que tenga más peso en el comportamiento electroquímico del sistema. De esta manera, al

aumentar el contenido en cobre por encima del 20%, los procesos corrosivos se presentan más rápidamente y se disminuye la resistividad de la aleación estudiada, sobre todo en la aleación con un 25% de cobre. Cabe señalar que los elementos cobre y níquel generan capas pasivas conductoras; mientras que el niobio, titanio y zirconio las generan no conductoras.

En la Figura 31, se presentan los diagramas de bode de las cintas metálicas, tanto a 0 como 576 horas de inmersión.

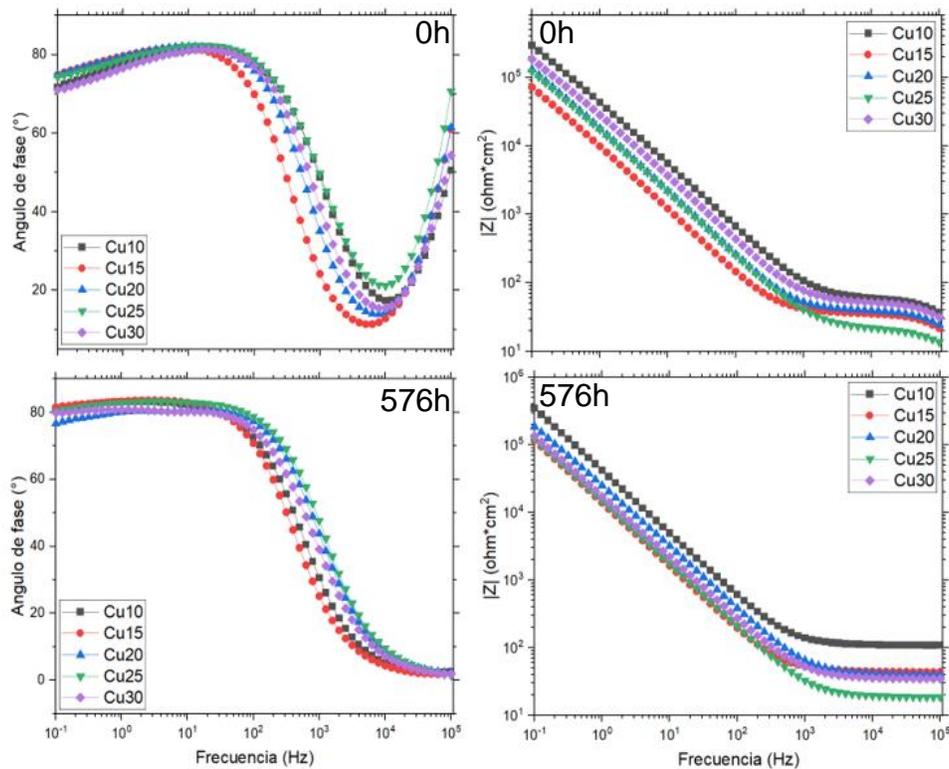


Figura 31. Diagramas de Bode de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  para 0 y 576h de inmersión.

En la Figura 31, se observa que a bajas frecuencias, en un intervalo desde 10<sup>2</sup> hasta 10<sup>-1</sup> Hz, todas las cintas metálicas presentaron una señal ancha en la señal de ángulo de fase con un valor cercano a 80 grados. Esta señal puede ser resultado de una superposición de por lo menos dos fenómenos físicos distintos con una frecuencia características muy cercana. Además, comparando el

comportamiento de la señal de ángulo de fase a 0 y 576 horas, cabe destacar la gran estabilidad mostrada por todos los sistemas. Aunque el sistema con 10% de cobre, presenta el mejor comportamiento desde un punto de vista electroquímico. Cabe señalar, la existencia de una señal a muy alta frecuencia, que puede estar relacionada con la formación de una capa de óxidos.

A cero horas, el gráfico de módulo de impedancia contra frecuencia, mostró que a baja frecuencia todos los sistemas presentaron un valor muy cercano, en torno a  $10^5$ , con excepción de las aleaciones con 10 y 15% de cobre que presentaron valores un poco desplazados con respecto a las demás aleaciones. Estos sistemas, mostraron el mayor y menor valor de módulo de impedancia, respectivamente. Respecto a los valores del módulo a alta frecuencia, tanto a 0 como a 576 horas la aleación con 25% de cobre tuvo el valor más bajo. Este hecho se puede relacionar con el desarrollo de una capa de óxidos con menor resistencia y por tanto, menos protectora. A cero horas todos los sistemas tuvieron una valor muy similar de módulo de impedancia a alta frecuencia. Después de 576 horas, la aleación con menor cantidad de cobre (10% Cu) es la que presenta un ligero aumento de su impedancia, esto se puede deber a un aumento de espesor de la capa pasiva sobre la superficie de tal forma que se obtiene una mayor resistencia y por tanto, un mayor efecto barrera frente a los fenómenos de corrosión.

En la Tabla 3 se recopilan los valores de resistencia a valores de frecuencia cero ( $|Z|_{f=0} = R_p$ ) tanto para lingotes como para cintas metálicas. Este valor puede ser igualado a la resistencia a la polarización debido a que la respuesta en corriente a frecuencia igual a cero es similar a la obtenida mediante métodos electroquímicos de corriente directa (CD), la cual en el presente caso de estudio tiende a decrecer con el incremento en el porcentaje de cobre. Cabe destacar que, los valores de módulo de impedancia son mayores para los sistemas de cintas metálicas. Este hecho, como se mencionó con anterioridad, parece estar relacionado con la microestructura más homogénea que presentan las cintas respecto a la que

presentan los lingotes; es decir, el método de fabricación representa un factor significativo en la corrosión del sistema bajo estudio.

**Tabla 3.** Resultados EIS a baja frecuencia para las HEAs después de 576h de inmersión.

	<i>Cu10</i>	<i>Cu15</i>	<i>Cu20</i>	<i>Cu25</i>	<i>Cu30</i>
* $ Z _{f=0} = R_p$ ( <i>ohm*cm<sup>2</sup></i> )	234510.30	198450.32	14712.34	91352.81	9623.23
** $ Z _{f=0} = R_p$ ( <i>ohm*cm<sup>2</sup></i> )	347574.10	116733.97	186818.51	122709.81	136599.95

\**Lingotes*  
\*\**Cintas metálicas*

### 3.3 Caracterización de las aleaciones después de las pruebas electroquímicas

#### 3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 32 se presentan las imágenes MEB a 1000 aumentos con señal de electrones secundarios de las aleaciones en forma de lingote, después de 576 horas de inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso. Después del tiempo de inmersión, solo se quitó el exceso de disolución de NaCl de la superficie previamente pulida de las muestras, con un chorro de agua destilada.

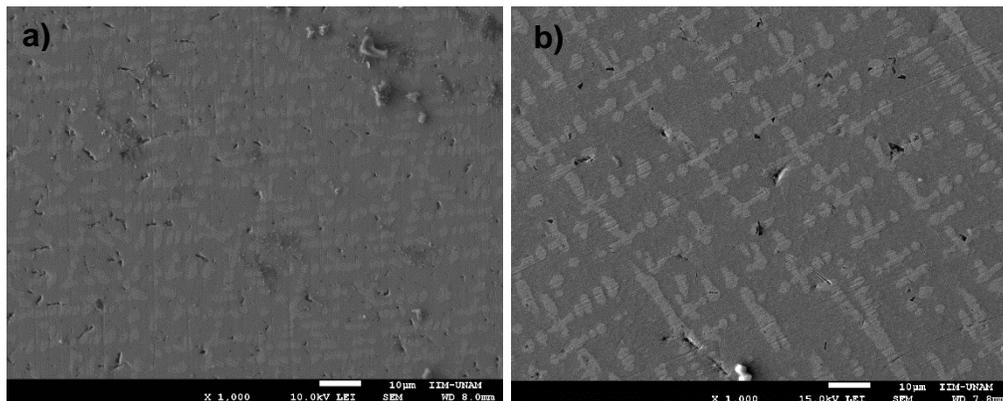


Figura 32. Imágenes MEB de la HEA (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> después de las pruebas de corrosión: a) (TiZrNiNb)<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>, b) (TiZrNiNb)<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub>, c) (TiZrNiNb)<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>, d) (TiZrNiNb)<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub> y e) (TiZrNiNb)<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>, continuación.

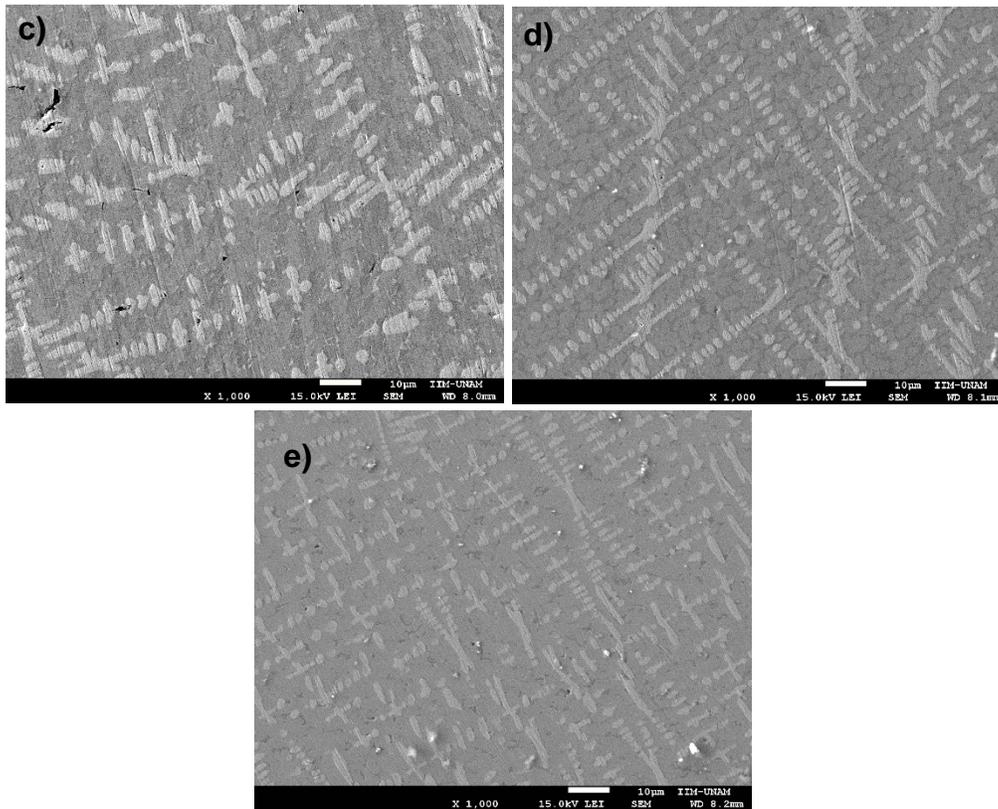


Figura 32. Imágenes MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  después de las pruebas de corrosión: a)  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ , b)  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ , c)  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ , d)  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$  y e)  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ , continuación.

Analizando la Figura 32, se puede observar el fenómeno de corrosión localizada por picaduras, que confirma lo remarcado en el análisis mediante ruido. Este daño se puede apreciar más fácilmente en la aleación con 10% de cobre, donde se observan picaduras distribuidas aleatoriamente con más frecuencia. Al aumentar el contenido de cobre, se hace menos evidente la presencia de picaduras. En la imagen de la aleación con 25% de cobre, es imperceptible su presencia a estos aumentos (figura 32d).

Para analizar los cambios de composición después del proceso de corrosión, se hizo un mapeo de todos los lingotes.

Como se puede apreciar en la Figura 33, además de hacer un seguimiento de la composición de los elementos presentes en la aleación con 10% en cobre, también se realizó este procedimiento para el elemento oxígeno (en color violeta).

La presencia de oxígeno después de los ensayos electroquímicos es una señal de la formación de óxidos en la superficie de los especímenes. De la imagen de la microestructura, llama la atención la presencia de picaduras distribuidas principalmente en la matriz circundante de la fase dendrítica. Por lo que la fase dendrítica rica en Nb, parece estar inalterada. Analizando la presencia de oxígeno, se observa que su presencia tiene mayor concentración en las zonas donde hay picaduras. Llama la atención, la baja respuesta de la señal de níquel; que podría estar relacionado con una posible disolución preferencial de dicho elemento. La matriz circundante a las fases dendríticas, está compuesta mayoritariamente por zirconio y cobre; el titanio y el níquel se encuentran presentes en menor medida.

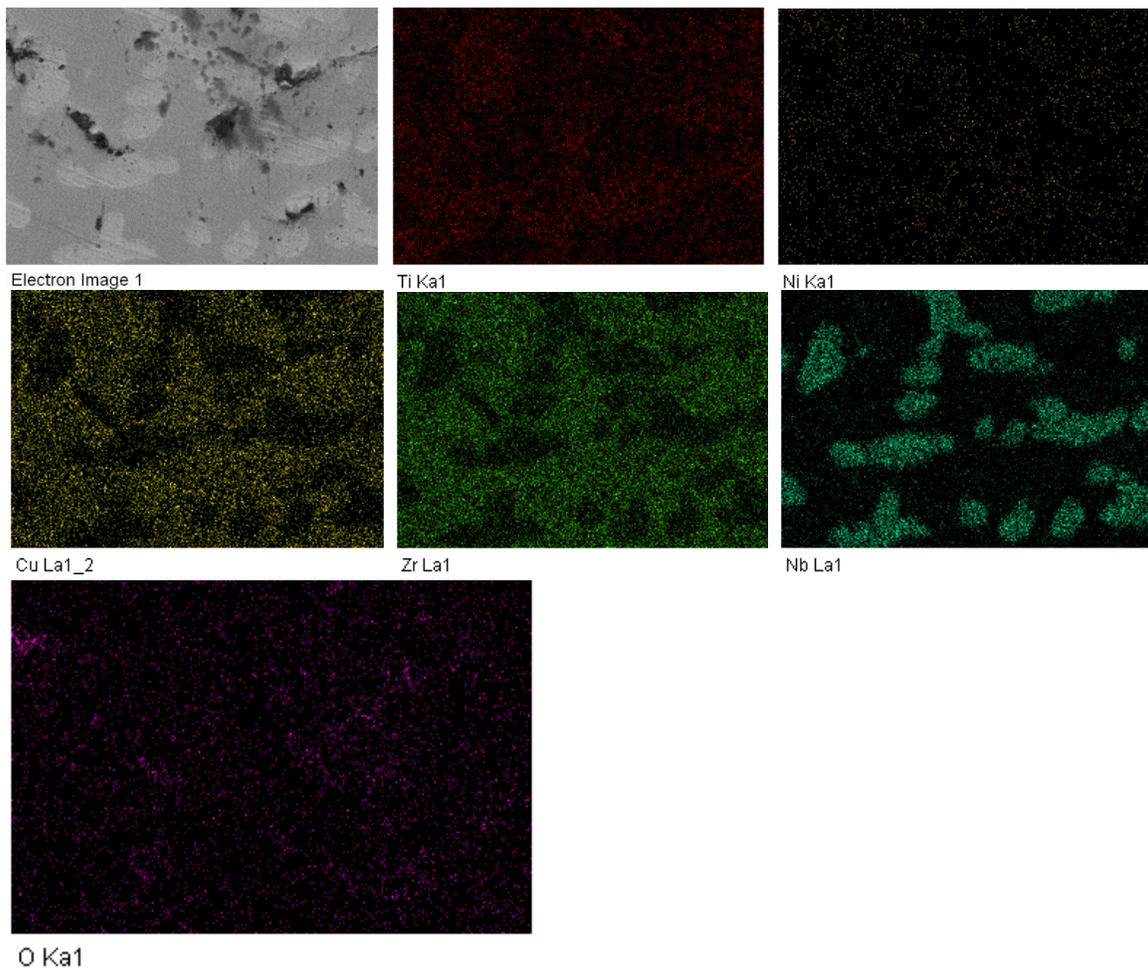


Figura 33. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

En la Figura 34, se presenta el estudio para el sistema con 20% en cobre. Analizando la microestructura, se observa la presencia de picaduras situadas preferencialmente sobre la matriz circundante a la fase dendrítica rica en Nb. La fase rica en Nb se vuelve a mostrar inalterada por el proceso de corrosión (fase noble) mientras que la matriz es más activa. El titanio se distribuye en la fase de color más claro de la matriz. Mientras que el Zr y Cu, parecen distribuidos homogéneamente en la matriz circundante. La señal del oxígeno aparece distribuidas con poca intensidad sobre la matriz circundante. La fase dendrítica no presenta presencia de oxígeno; por lo que, si sufrió algún proceso durante el estudio electroquímico, debe estar relacionado con procesos de reducción.

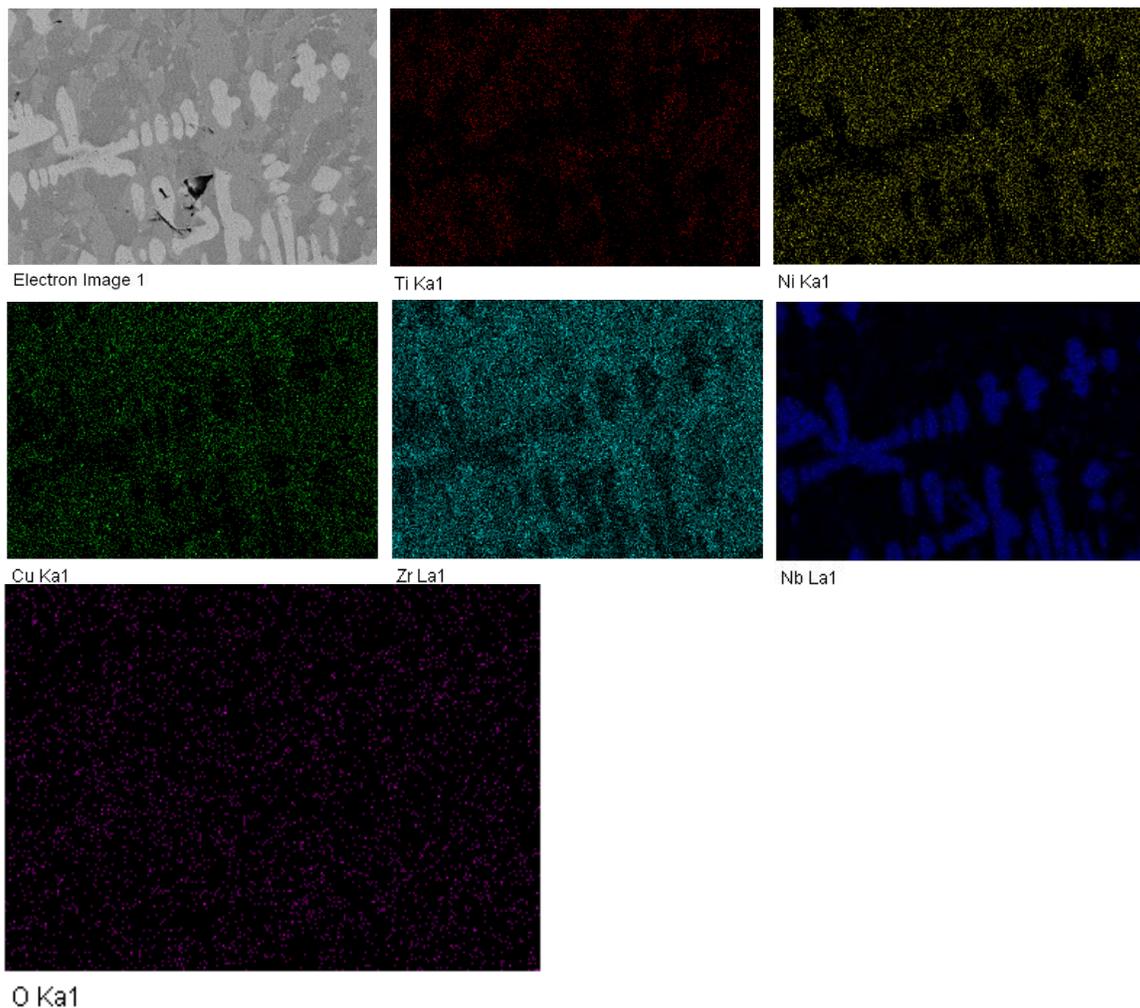


Figura 34. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

En la Figura 35, se presentan los resultados obtenidos para el sistema con 25% en cobre. Respecto a la microestructura, casi no se aprecia la presencia de picaduras. Al igual que antes, la fase rica Nb permanece inalterada y ajena a los procesos de corrosión. El titanio sigue presentándose sobre las fases claras de la matriz que rodean a las dendritas. La señal del níquel parece un poco más débil que la que presentaba antes del ensayo de corrosión. El zirconio aparece en mayor concentración en las fases claras circundantes. El cobre, se muestra distribuido en toda la matriz circundante, con algún punto de mayor concentración. La señal de oxígeno deja ver algunos puntos de mayor concentración situados sobre la matriz circundante.

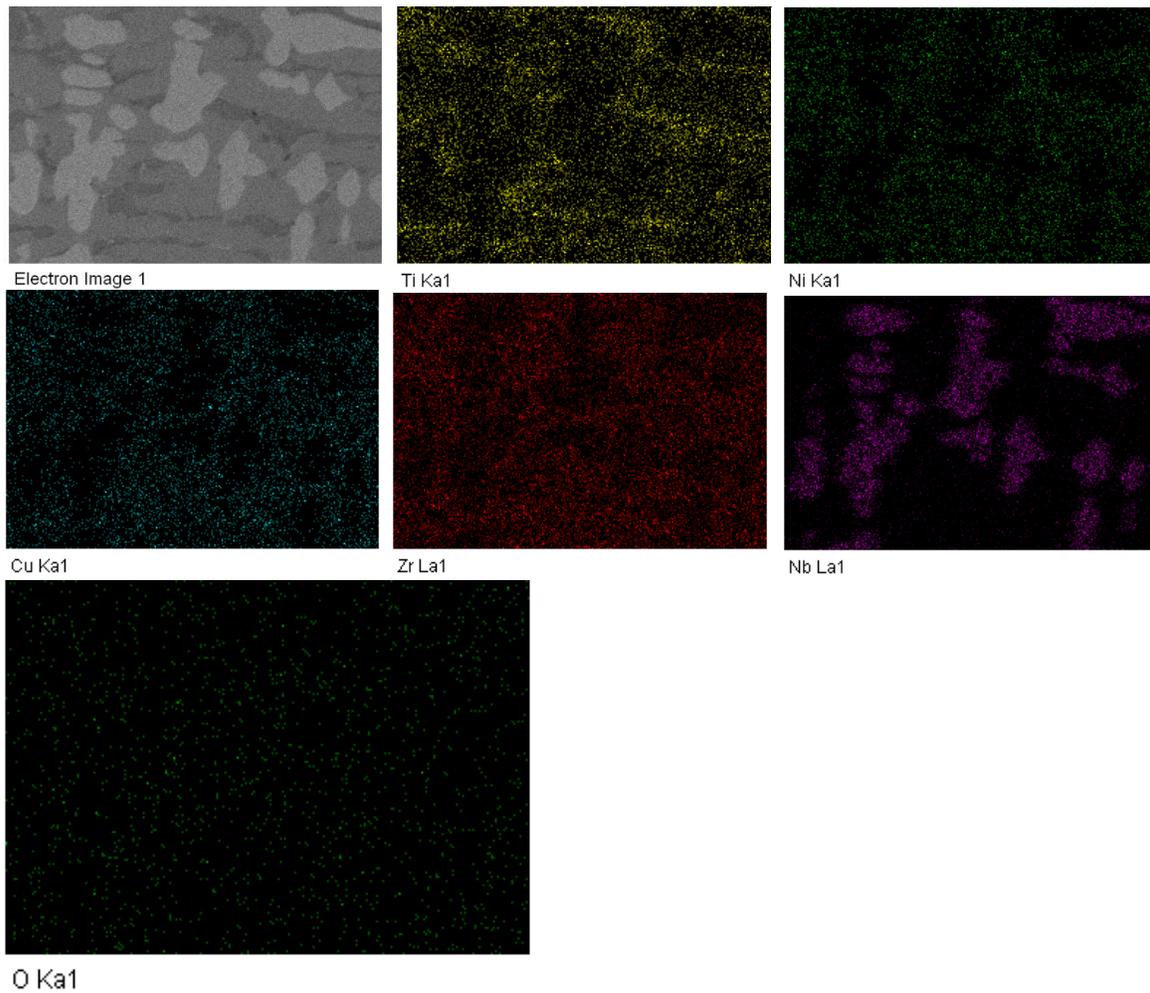


Figura 35. Mapeo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

En la Figura 36, se presentan los resultados obtenidos para el sistema con 30% en cobre. Respecto a la microestructura se aprecia la presencia de pequeñas picaduras distribuidas sobre la matriz circundante. Al igual que antes, la fase rica en Nb parece inalterada. El seguimiento de la presencia de oxígeno, revela puntos de mayor concentración situados sobre la matriz circundante. Llama la atención la baja señal del cobre, a pesar de tratarse de una aleación donde el elemento con mayor contenido es el cobre.

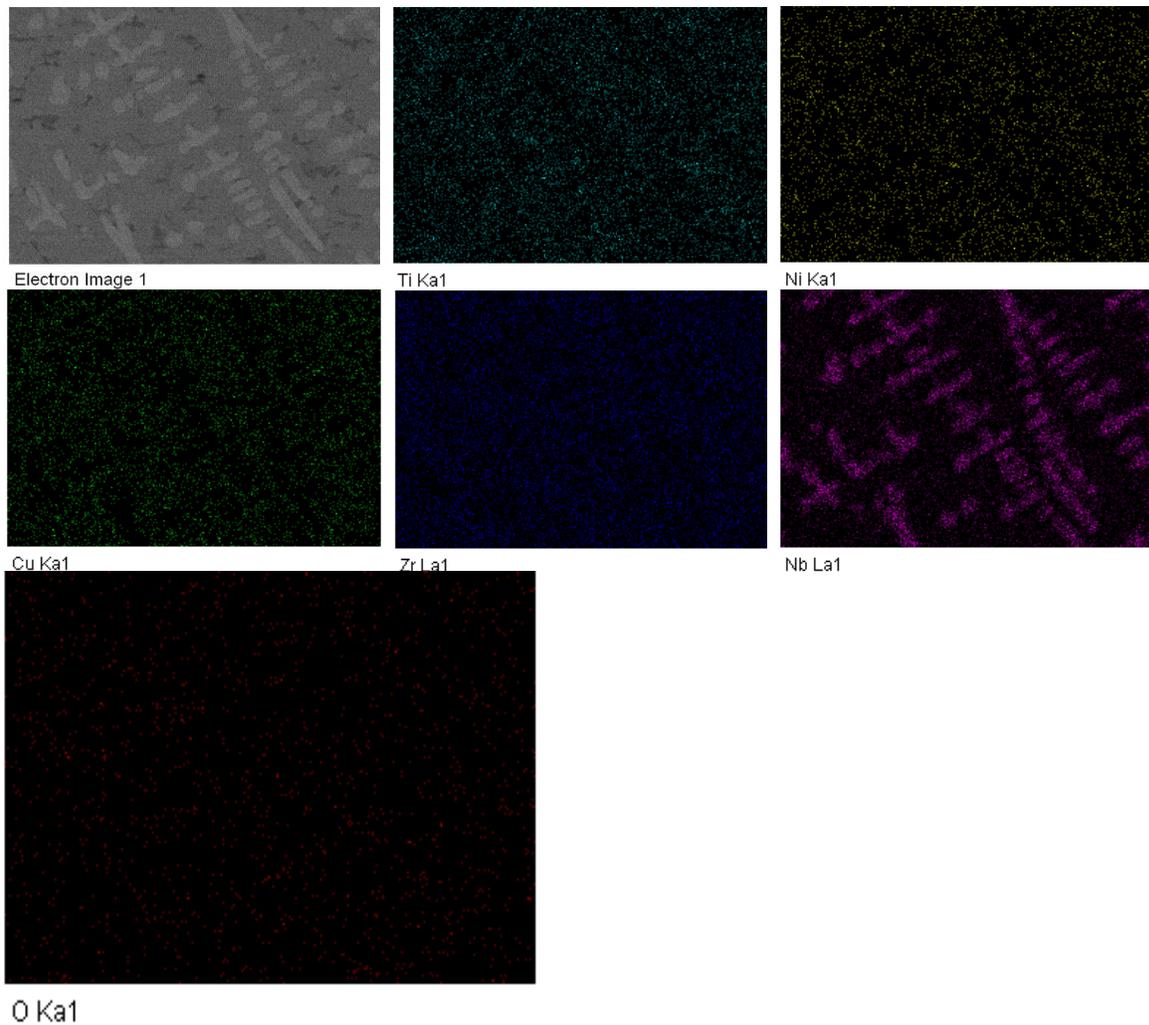


Figura 36. Mapeo de la aleación (TiZrNiNb)<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>.

Con respecto al estudio de las cintas metálicas, antes de observarlas en MEB se quitó de la superficie el exceso de NaCl de la misma forma que se realizó en los lingotes. En la Figura 37 se pueden observar los daños causados por la exposición del material en el medio corrosivo.

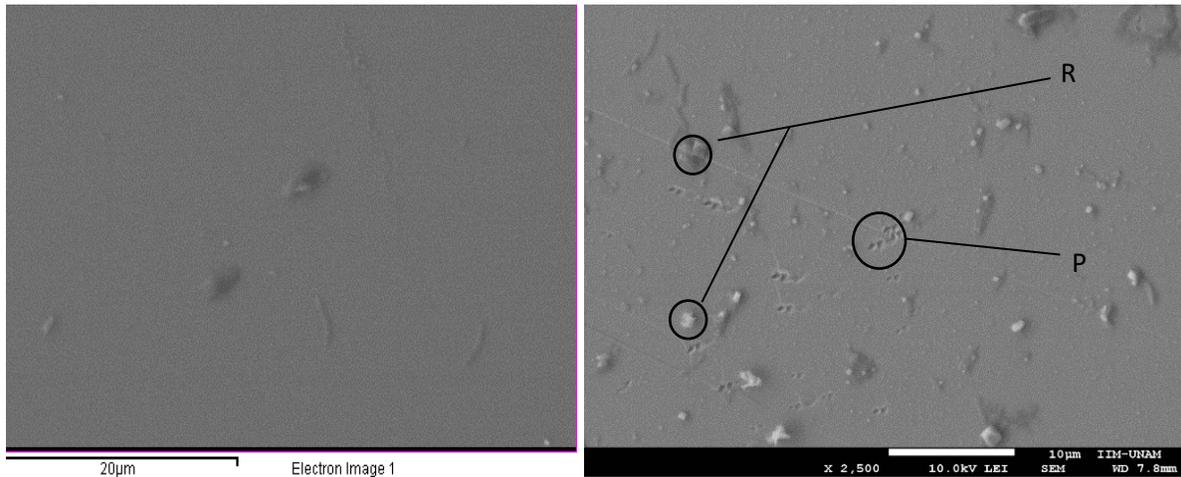


Figura 37. Imagen representativa MEB de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ : a) después de las pruebas de corrosión, y b) visualización de otra zona ocupando señal LEI a mayores aumentos (2500X). (R: Residuos de la disolución de NaCl 3.5% en peso, P: Micropicaduras).

Como se observa en la Figura 37a, con electrones retrodispersos a 2500 aumentos solo se puede apreciar la presencia de residuos de la disolución de NaCl, 3.5% en peso, en la superficie de la muestra. Pero haciendo uso de electrones secundarios, los cuales son útiles para observar el relieve de la muestra, se pudo observar también (figura 37b) la presencia de micro-picaduras localizadas de un diámetro de aproximadamente 0.1 micras. Dichas picaduras son, evidentemente, más pequeñas que las observadas en los lingotes. Esto confirma lo estudiado mediante las técnicas de voltametría cíclica y ruido electroquímico; en donde los transitorios de las señales obtenidas se debieron a este tipo de daño en la superficie de la muestra.

En este sentido, para investigar la distribución elemental en cada muestra, se realizó un mapeo. En la Figura 38, se presenta el resultado para el sistema con 20% en cobre; en donde se observa una distribución homogénea de la superficie.

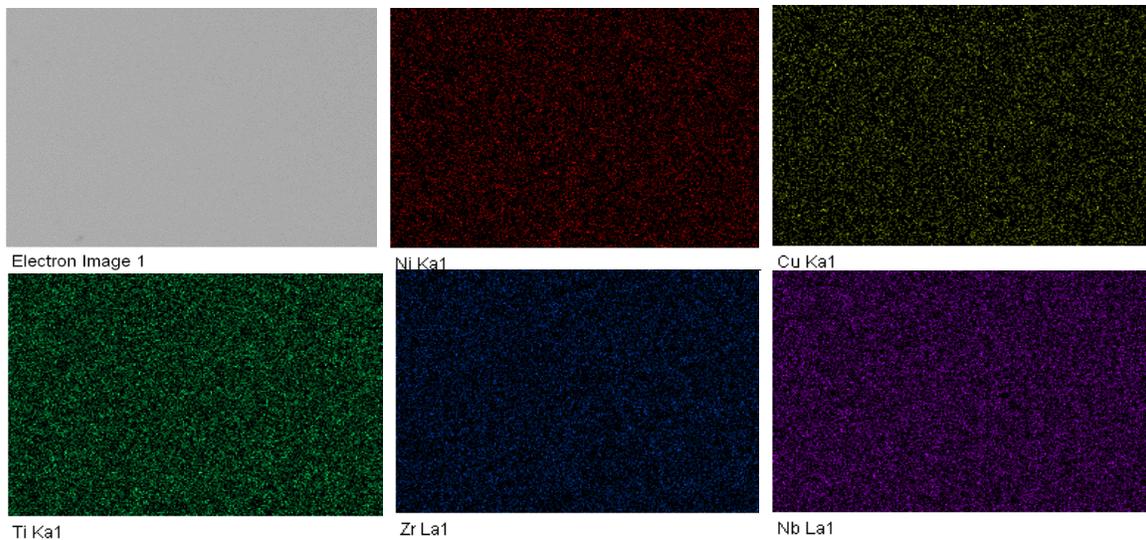


Figura 38. Mapeo representativo de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

### 3.3.2 Difracción de rayos X

Para analizar la capa superficial de cada especimen después de 576 horas de inmersión en NaCl 3.5% en peso, se ocupó el equipo de rayos X Rigaku con lámpara de Cu- $\alpha$  en modo de haz rasante. Cabe señalar que al hacer cambio de lámpara en el equipo, es decir de Co- $\alpha$  a Cu- $\alpha$ , la longitud de onda del Co y Cu es diferente, por lo tanto haciendo uso de la ecuación de Bragg (ecuación 8), la señal se desplaza 13.44 grados ( $2\theta$ ).

En la Figura 39, se representan los difractogramas obtenidos con la técnica de ángulo rasante para los lingotes. Tras el análisis realizado, se lograron identificar Cu (elemento que pudo haber presentado una disolución preferencial y por lo tanto adherirse a la superficie), y los óxidos de cobre CuO y Cu<sub>2</sub>O los cuales, como se observa en la Figura 39, incrementaron su intensidad con un contenido de cobre de 25% atómico. Este tipo de óxidos poco adherentes fue el resultado de la reacción entre el oxígeno presente en la disolución y el cobre de la aleación. Al tener propiedades poco adherentes, estos óxidos no ayudaron a aumentar la resistencia de los sistemas (cómo se vió con el estudio mediante EIS) y por tanto, no protegieron eficazmente al sistema.

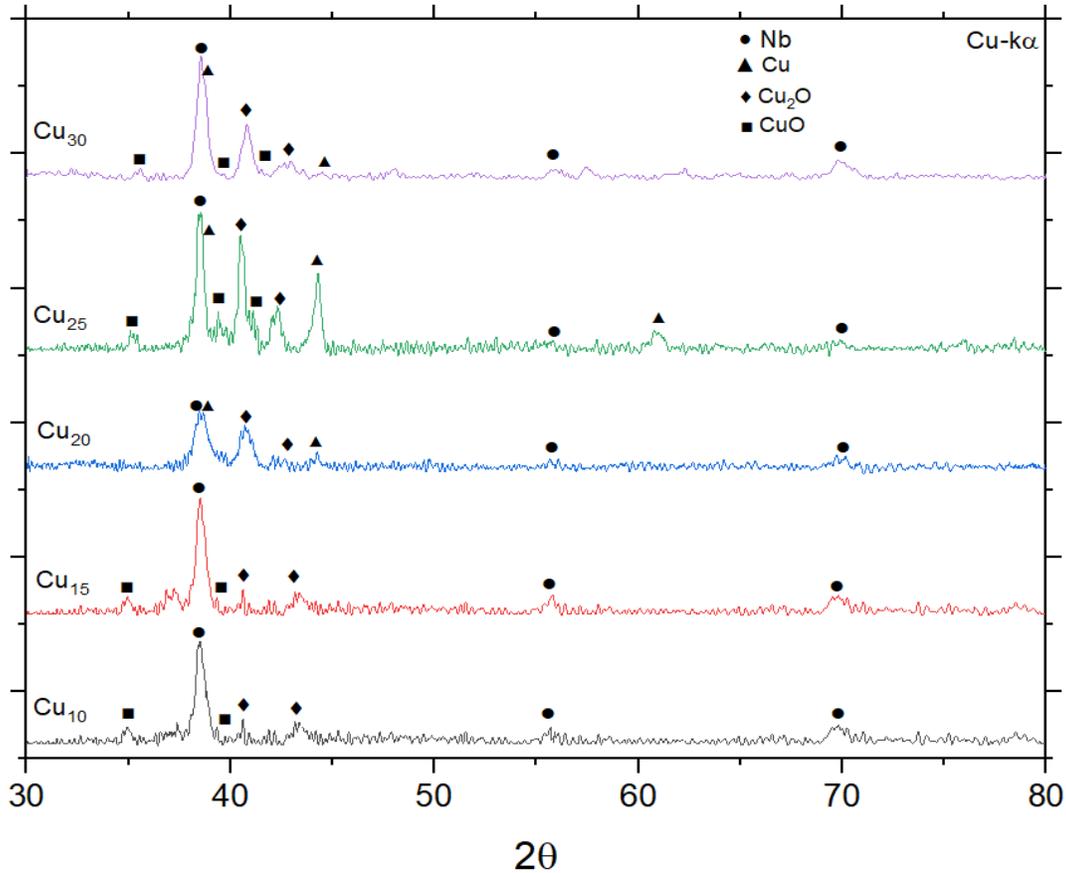


Figura 39. Patrones de rayos X de la HEA  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ . Lingotes después de la inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso.

Después de 576 horas de inmersión en la disolución de NaCl, también se realizó un análisis de rayos X para cada cinta metálica (figura 40). Los patrones obtenidos no muestran un cambio significativo; es decir, se obtuvieron señales características de sistemas no cristalinos, con ausencia de picos bien definidos y angostos, de la misma manera que los obtenidos en la sección 3.1.2 para las cintas metálicas antes de las técnicas electroquímicas. Solamente, destaca la presencia de una banda ancha centrada en torno a 45 grados, que se puede relacionar con la presencia de Nb.

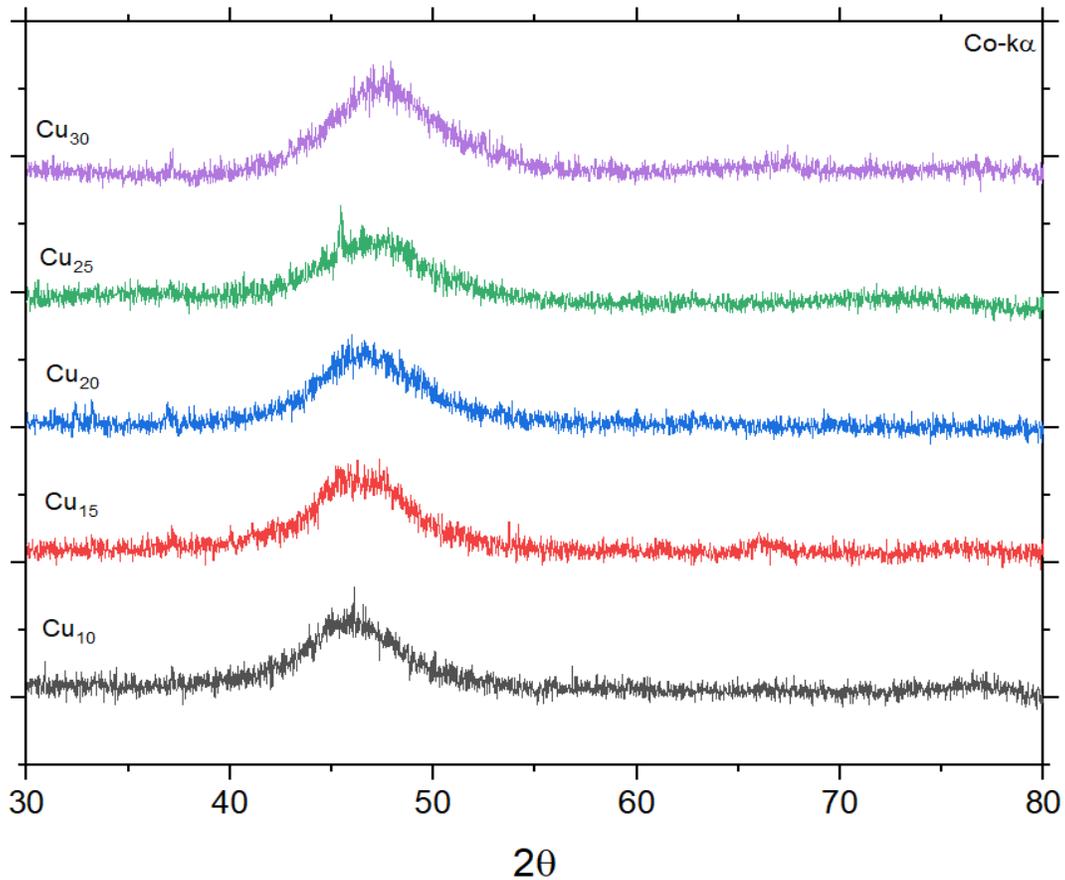


Figura 40. Patrones de rayos X de la HEA (TiZrNiNb)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub>. Cintas metálicas después de la inmersión en la disolución de NaCl 3.5% en peso.

Sin embargo, la morfología de la señal indica que se trata de un sistema vítreo o con cristales muy pequeños, de tamaño inferior al límite de detección del equipo. La ausencia de señales cristalinas en los difractogramas, indican que no se formó ningún óxido, cloruro u otro producto de los procesos de corrosión en las muestras.

# Capítulo 4 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, en función de los objetivos planteados y en la hipótesis de la misma, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Con respecto a la microestructura obtenida en función del proceso de fabricación:
  - Las aleaciones fabricadas mediante el método de fundición con arco eléctrico presentaron la formación de una microestructura, constituida Nb (bcc) en forma de dendritas, y  $Ni_{42}Zr_{58}$ , y  $Cu_{10}Zr_7$  en la matriz de la aleación, esta última incrementando en porcentaje con un aumento en el contenido atómico de cobre.
  - Por otro lado, las aleaciones fabricadas mediante el método “melt spinning” presentaron la formación de una estructura vítrea y se identificó una distribución atómica homogénea sin formación de segregación y una casi imperceptible formación de bordes de grano.
  - Los cambios en la microestructura, son el resultado de las diferentes rapidezces de enfriamiento que se manejan; siendo mucho más rápida para la técnica de “melt spinning”. Este hecho, evita que se desarrollen estructuras cristalinas con segregación de los elementos composicionales de la aleación.
2. En lo referente al comportamiento electroquímico, la aleación con menor contenido de cobre (10% atómico) tanto en forma de cinta como de lingote, presentó una mejor respuesta, es decir, una mayor resistencia a la corrosión, a pesar de la presencia de picaduras distribuidas aleatoriamente sobre la superficie. Las aleaciones en forma de lingotes presentaron un mayor módulo de impedancia tanto a altas como a bajas frecuencias a las cero horas. En el caso de las cintas metálicas, la aleación con 10% de

cobre presentó una mayor resistencia aunque no tan significativa como en el caso de los lingotes. Este mismo sistema también fue el que presentó una zona pasiva más amplia (voltametría cíclica) comparándola con la de los demás sistemas; dando como resultado una mayor estabilidad de la capa pasiva y por lo tanto, una mayor resistencia a la corrosión.

3. Finalmente, a pesar de la formación de dos intermetálicos en la matriz de todas las aleaciones en forma de lingote, teóricamente la aleación trabajada en el presente trabajo, es considerada de alta entropía debido a que los porcentajes estudiados ( $x = 10, 15, 20, 25$  y  $30$ ) se encuentran en el intervalo mayor postulado en la sección 1.1.1 de esta tesis.

# Trabajo futuro

Estudio de las propiedades mecánicas (ensayos de compresión y tracción y dureza) de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$  (donde  $x = 10, 15, 20, 25$  y  $30$ ), con el fin de comprobar las ventajas del incremento del contenido de Cu.

# Referencias

- [1] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan; “High Entropy Alloys”; *Elsevier*, BH; 2014.
- [2] C. Gao, J. Yeh, Peter K. Liaw, Y. Zhang; “High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications”; Springer; 2016; Pp: 300-550.
- [3] X.Q. Gao, K. Zhao, H.B. Ke, D.W. Ding, W.H. Wang, H.Y. Bai; “High mixing entropy bulk metallic glasses”; *Thin solid films*; Vol. 636; 2017; Pp: 346-352.
- [4] M. Hurakova, K. Csach, J. Miskuf, A. Jurikova, S. Demcak, V. Ocelik, Th.M. DeHosson; “Discontinuities of Plastic Deformation in Metallic Glasses with Different Glass Forming Ability”; *Physics procedia*; Vol. 75; 2015; Pp: 1265-1270.
- [5] Liliensten L. “New structure in refractory high-entropy alloys”. *Mater Lett.* 2014. Vol. 132. Pp: 123–125
- [6] Kao YF, Chen SK, Wang CW. “Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi<sub>x</sub>VyZr<sub>z</sub> alloys”. *Int J Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. Pp: 9046–9059.
- [7] Kuncce I, Polanski M, Bystrzycki J. “Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)”. *Int J Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. Pp: 12180–12189
- [8] Tsau C-H. “Phase transformation and mechanical behavior of TiFeCoNi alloy during annealing”. *Mater Sci Eng A*. 2009. Vol. 501. Pp: 81–86.
- [9] Gao MC, Alman DE. “Searching for Next Single-Phase high-entropy alloy compositions”. *Entropy*. 2013. Vol. 15. Pp: 4504–4519.
- [10] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K, Zhang W. “High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams”. *JOM*. 2014. Vol. 10. Pp: 1984–1992.
- [11] Feuerbacher M, Heidelmann M, Thomas C. Hexagonal high-entropy alloys. 2014. *Mater Res Lett.* Vol 3. Pp1–6.
- [12] C. Suryanarayana, A. Inoue; “Bulk Metallic Glasses”; *CRC Press*; 2011.Pp: 11-59.
- [13] A. Cunliffe, J. Plummer, I. Figueroa, Iain Todd; “Glass formation in a High Entropy Alloy system by design”; *Intermetallics*; Vol. 23; 2012; Pp: 204-207.

- [14] Q. Zhou, S. Sheikh, P. Ou, D. Chen; "Corrosion behavior of  $Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr$  refractory high-entropy in aqueous chloride solutions"; *Electrochemistry communications*; Vol. 98; 2019; Pp: 63-68.
- [15] S. Li, X. K. Xi, Y. T. Wang; "Formation and properties of new heavy rare-earth-based bulk metallic glasses"; *Science and Technology of Advanced Materials*; Vol. 6; 2005; Pp: 823-827.
- [16] B. Cantor, I. T. H. Chang; "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys; *Materials Science and Engineering*; Vol. 375; 2002; Pp: 213-218.
- [17] Lai, Wai; "Impedance Spectroscopy as a tool for the electrochemical study of mixed conducting Ceria"; California Institute of Technology; 2007; Pp: 1-2.
- [18] H. Hernández, E. Espejo Mora; "Mecánica de fractura y análisis de falla; ed. C. SEDE; 2002; Pp: 228-244.
- [19] SEM, Scanning Electron Microscope A to Z; "Basic Knowledge for Using the SEM"; *JEOL*; Serving Advanced Technology, Japan; 2009; Pp. 27-29.
- [20] R. Cottis, S. Turcoose; "Electrochemistry Impedance and Noise"; NACE international; United States of America; 1999.
- [21] J. Genescá; "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión"; *Facultad de Química, UNAM*; México; 2002.
- [22] Macdonald, Digby D; "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy"; *Electrochimica Acta*; Vol. 5; 2006; Pp. 1376-1388.
- [23] Mendoza Flores, Juan; Durán Romero, Rubén; Genescá Llongueras, Joan; "Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión"; *Instituto Mexicano del Petróleo*; México.
- [24] J. Ross Macdonald; "Impedance Spectroscopy"; *Annals of Biomedical Engineering*; Vol. 20; 1992; Pp: 289-305.
- [25] R. Orozco; "Corrosión de aleaciones utilizadas en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos"; *Facultad de Química, UNAM*; México; 2001.

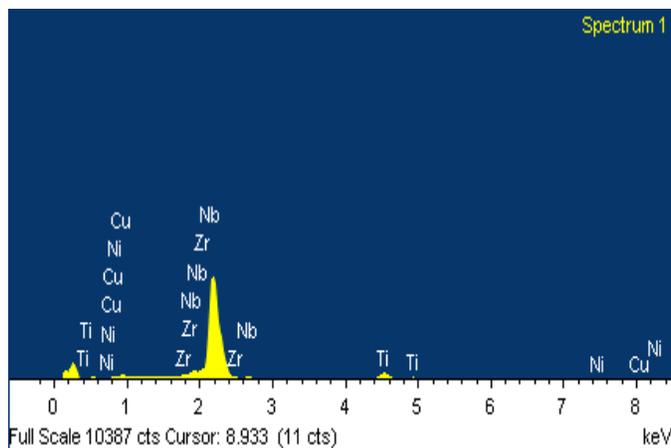
- [26] Review Article; “Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: A short review”; *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*; Vol. 27; 2018; Pp: 22-31.
- [27] O. Medina; “Análisis de deterioro por corrosión microbológica en un acero de bajo carbono”; *Facultad de Ingeniería, UNAM*; México; 2006.
- [28] Graham, D. J. “Standard operating procedures for Cyclic Voltammetry”. <https://sop4cv.com/index.html> (se accedió en Febrero de 2020).
- [29] J. Mendoza, J. Genescá; “Más allá de la herrumbre, II”; *Fondo de cultura económica: La ciencia para todos*; Vol. 79; México, 2010.
- [30] F. J. Rodríguez Gómez; “Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión”; *Facultad de Química, UNAM*; México.
- [31] Yunzhu Shi, Bin Yang, Xie Xie; “Corrosion of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior”; *Corrosion Science*; Vol. 119; 2017; Pp: 33-45.
- [32] K.L. Murty, I. Charit; “An Introduction to Nuclear Materials: Fundamentals and Applications”. John Wiley & Sons; 2013.
- [33] S.J. Zinkle, G.S. Was; “Materials challenges in nuclear energy”; *Acta Mater*; Vol. 61; 2013; Pp. 735-758.
- [34] H. Chen, Y. Du, Kumar; “Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system”; *Intermetallics*; Vol. 30; 2006; Pp: 308-315.
- [35] Tabor, D; “The hardness of metals”; Oxford University Press, New York, 1951.
- [36] Tong, C-J, Yeh, J-W; “Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements”; *Metall Mater Trans A*; 2005; Vol. 36; Pp: 1263-1271.
- [37] Li, C., Zhao; “Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys”; *J. Alloys Compd.*; Vol. 415; 2009; Pp: 752-757.
- [38] Ma, S. G., Zhang, Y.; “Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy”; *Mater. Sci. Eng.*; Vol. 532; 2012; Pp: 480-486.

[39] M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, A. Barba; “Correlation between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings”; *Corrosion Science*; Vol. 51; 2009; Pp: 499-510.

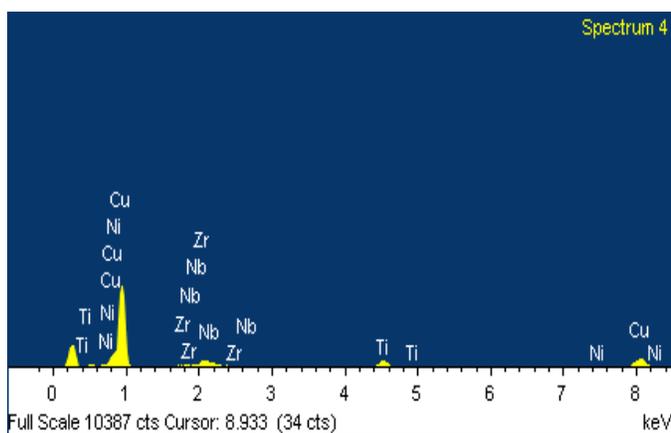
[40] Hongqi Shi, Wenbo Zhao; “Effect of Ti on mechanical properties and corrosion resistance of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses for potential biomedical applications”; *Alloys and Compounds*; Vol. 815; 2020.

[41] P. Emilio Galindo; “Formación vítrea en aleaciones de alta entropía (TiZrNbNi)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> [0 ≤ x ≤ 35]”; *Facultad de Química*; UNAM; CDMX, 2018.

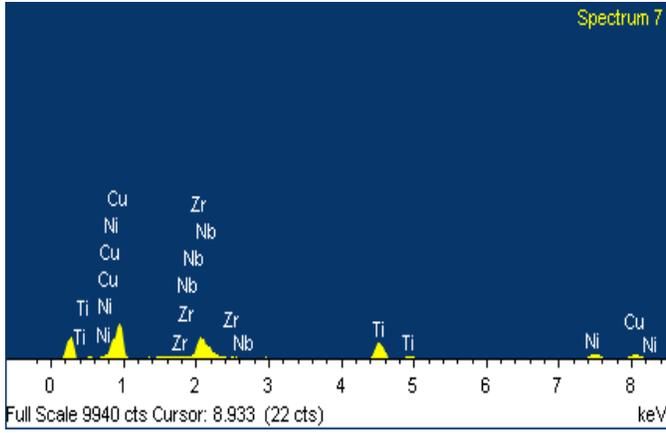
# Anexo a. Resultados de espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Espectros EDS figura 15.



Element	Weight%	Atomic%
Ti K	5.88	10.52
Ni K	1.61	2.35
Cu L	4.13	5.57
Zr L	0.00	0.00
Nb L	88.39	81.56
Totals	100.00	



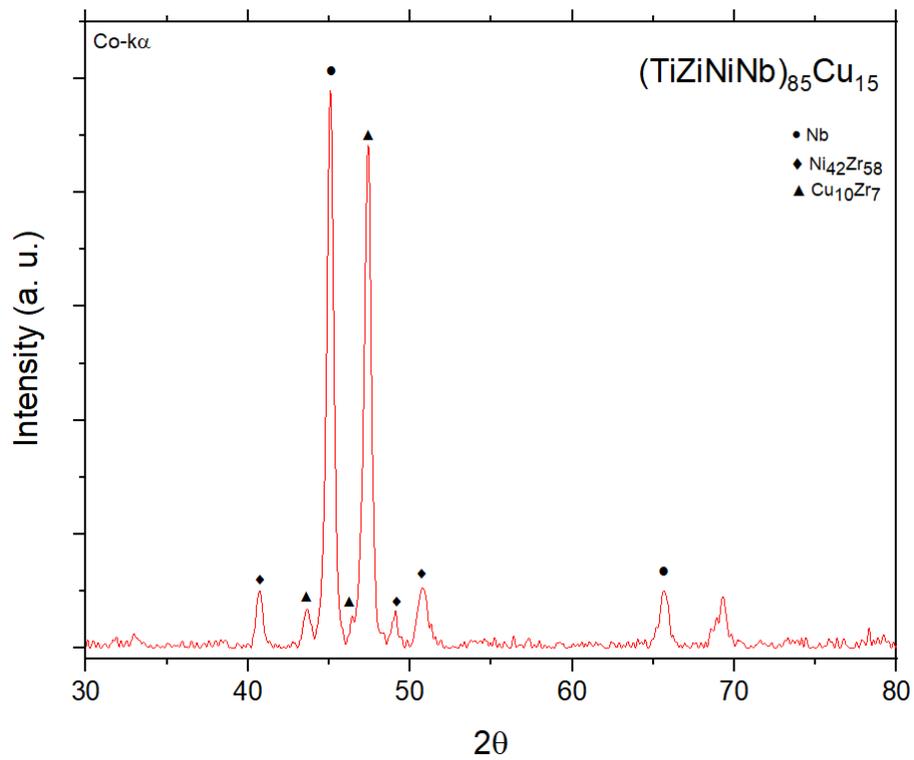
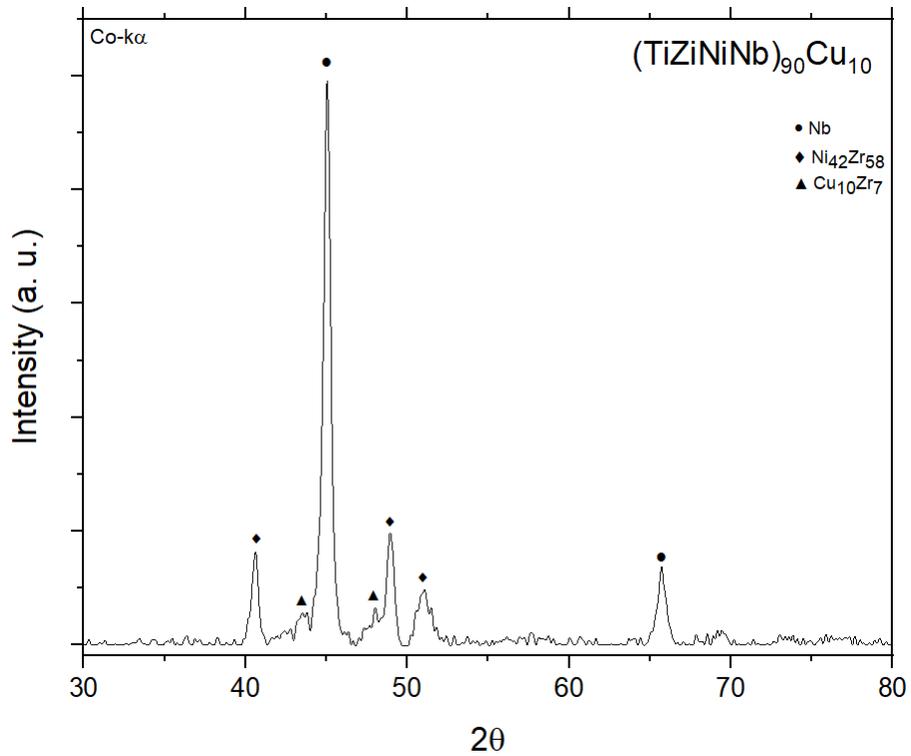
Element	Weight%	Atomic%
Ti K	6.33	8.46
Ni K	5.89	6.42
Cu L	77.02	77.60
Zr L	7.73	5.42
Nb L	3.03	2.09
Totals	100.00	

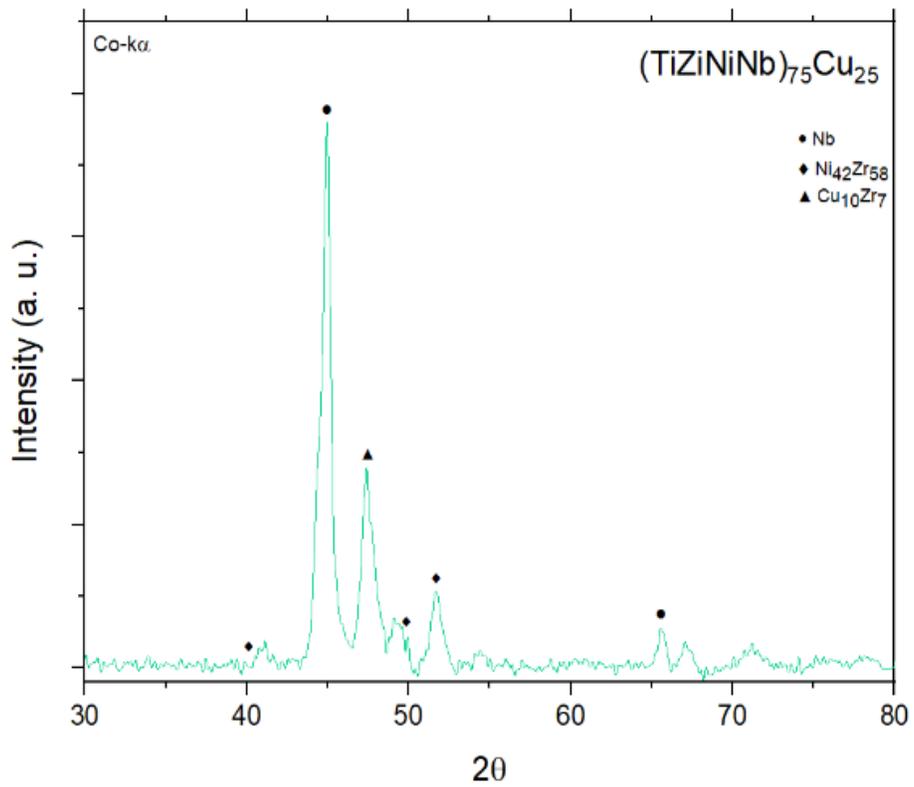
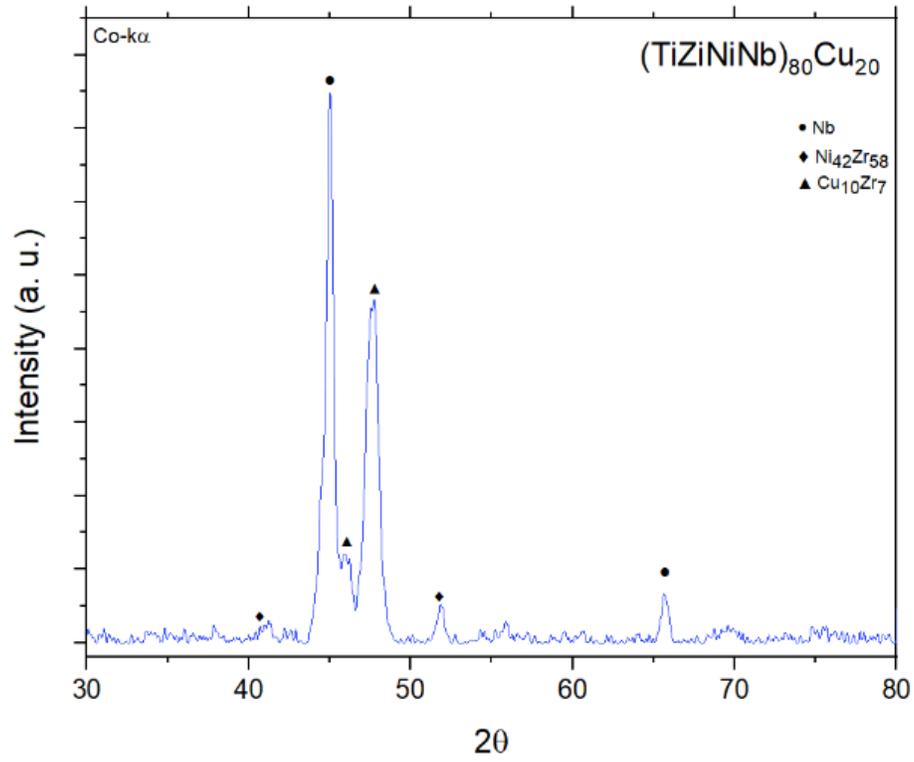


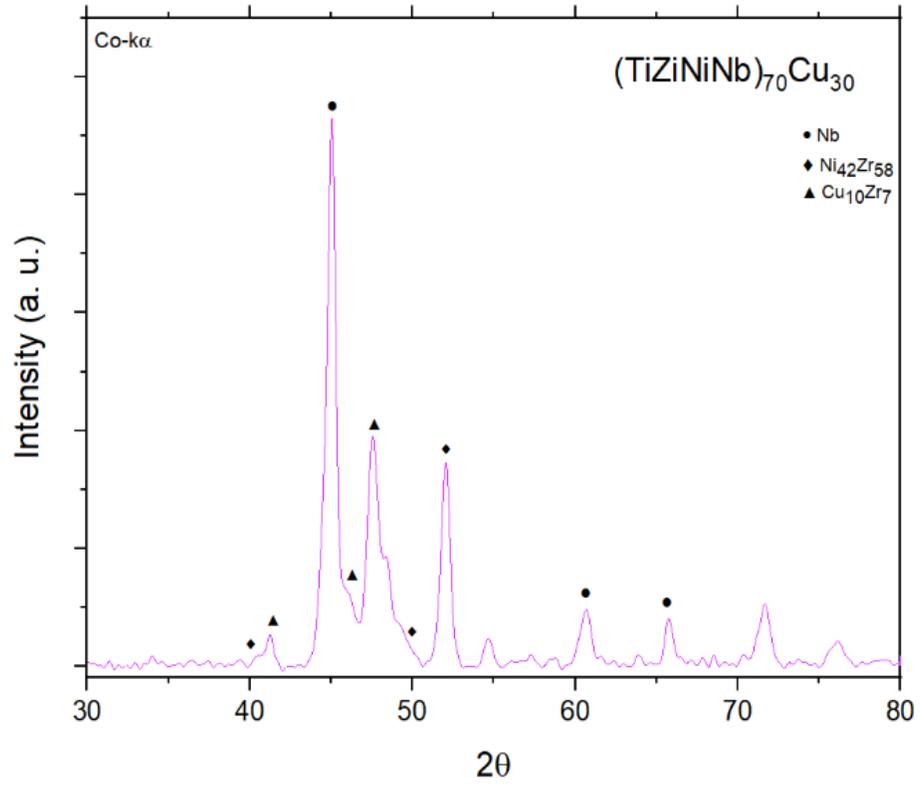
Element	Weight%	Atomic%
Ti K	14.32	19.34
Ni K	17.85	19.66
Cu L	42.00	42.75
Zr L	20.37	14.44
Nb L	5.47	3.81
Totals	100.00	

# Anexo b. Patrones de difracción de rayos X.

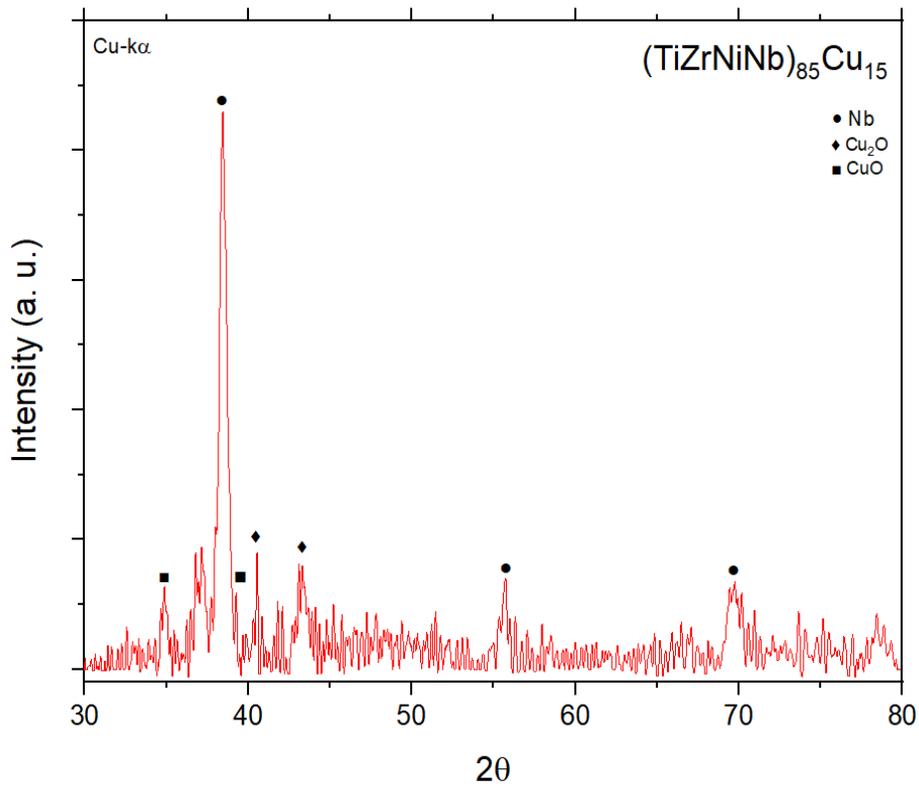
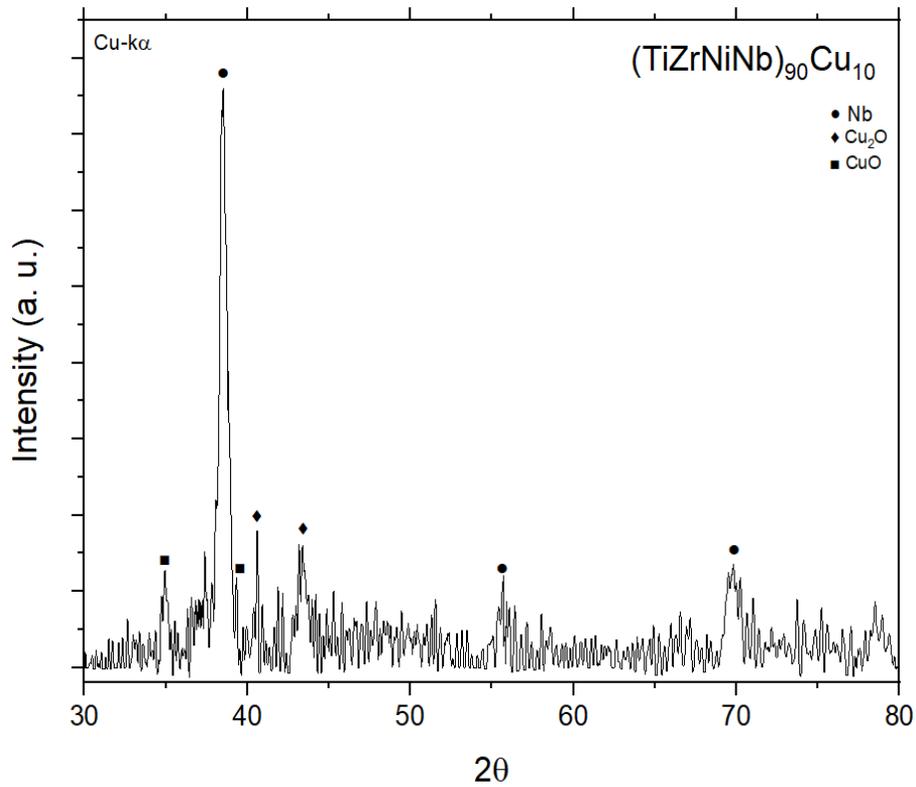
LINGOTES ANTES DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

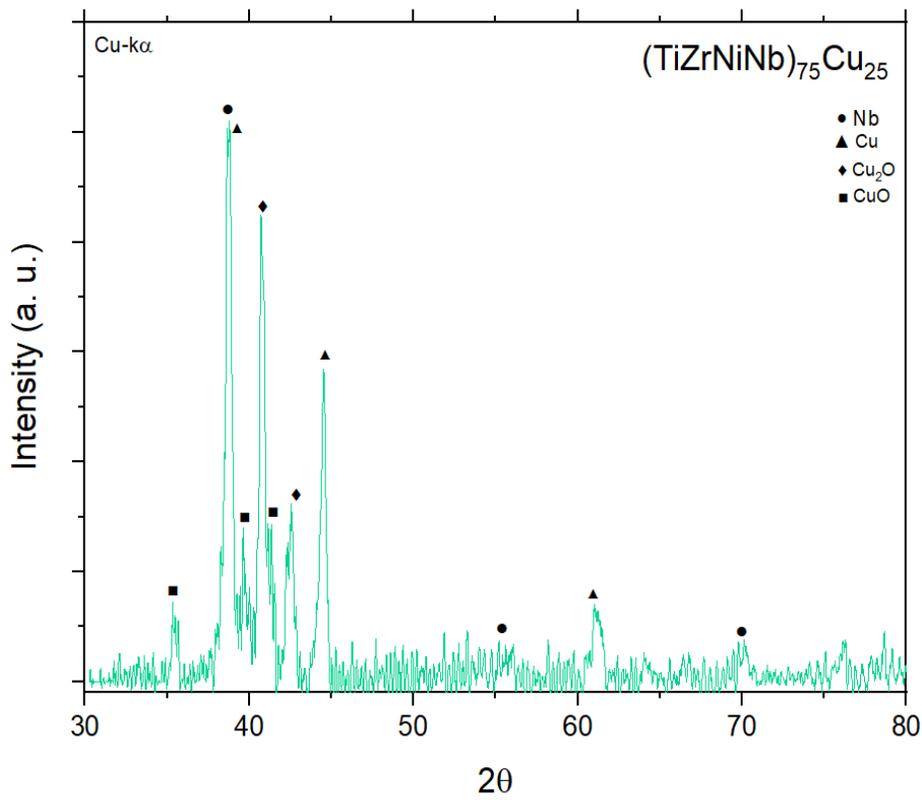
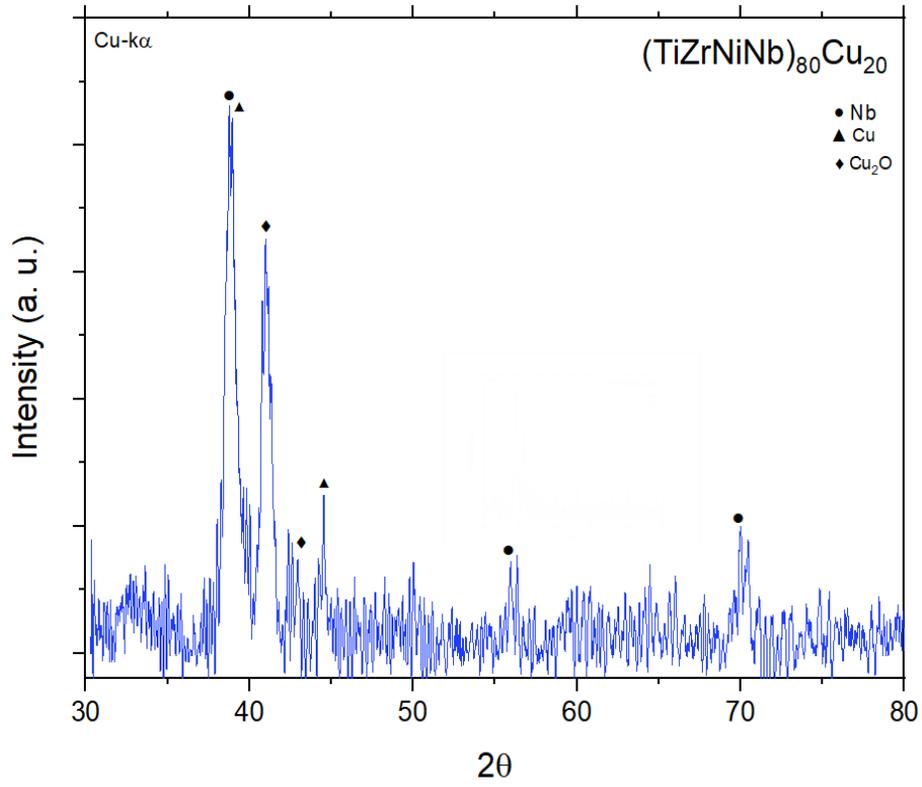


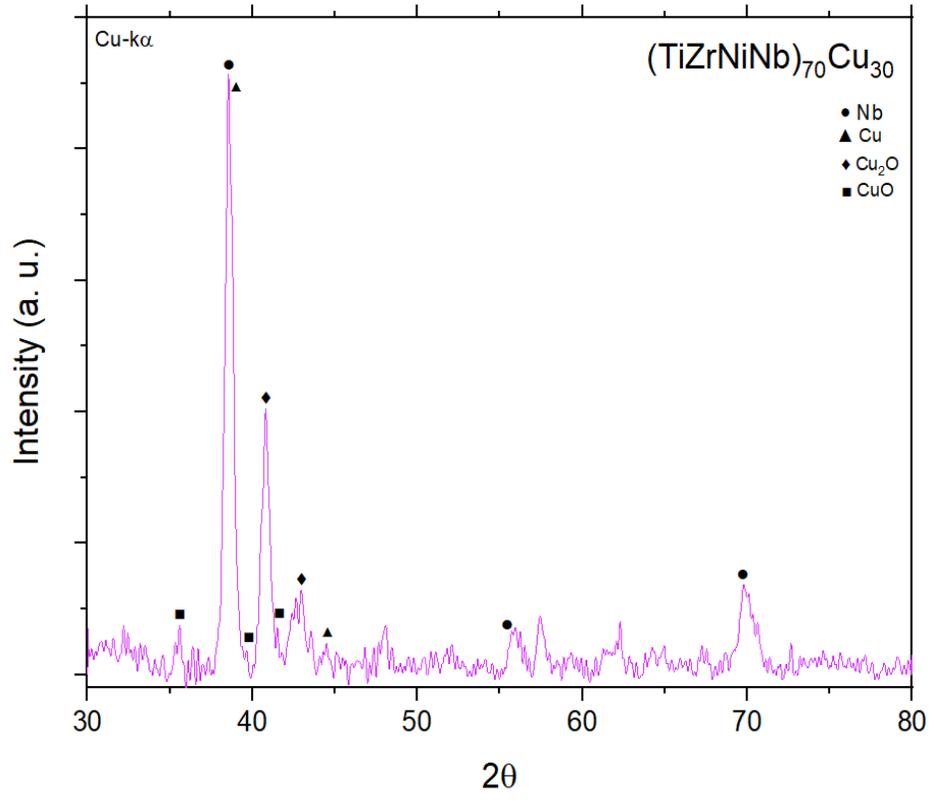




# LINGOTES DESPUÉS DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.







# Anexo c

## . Resultados de ruido electroquímico (RE).

LINGOTES.

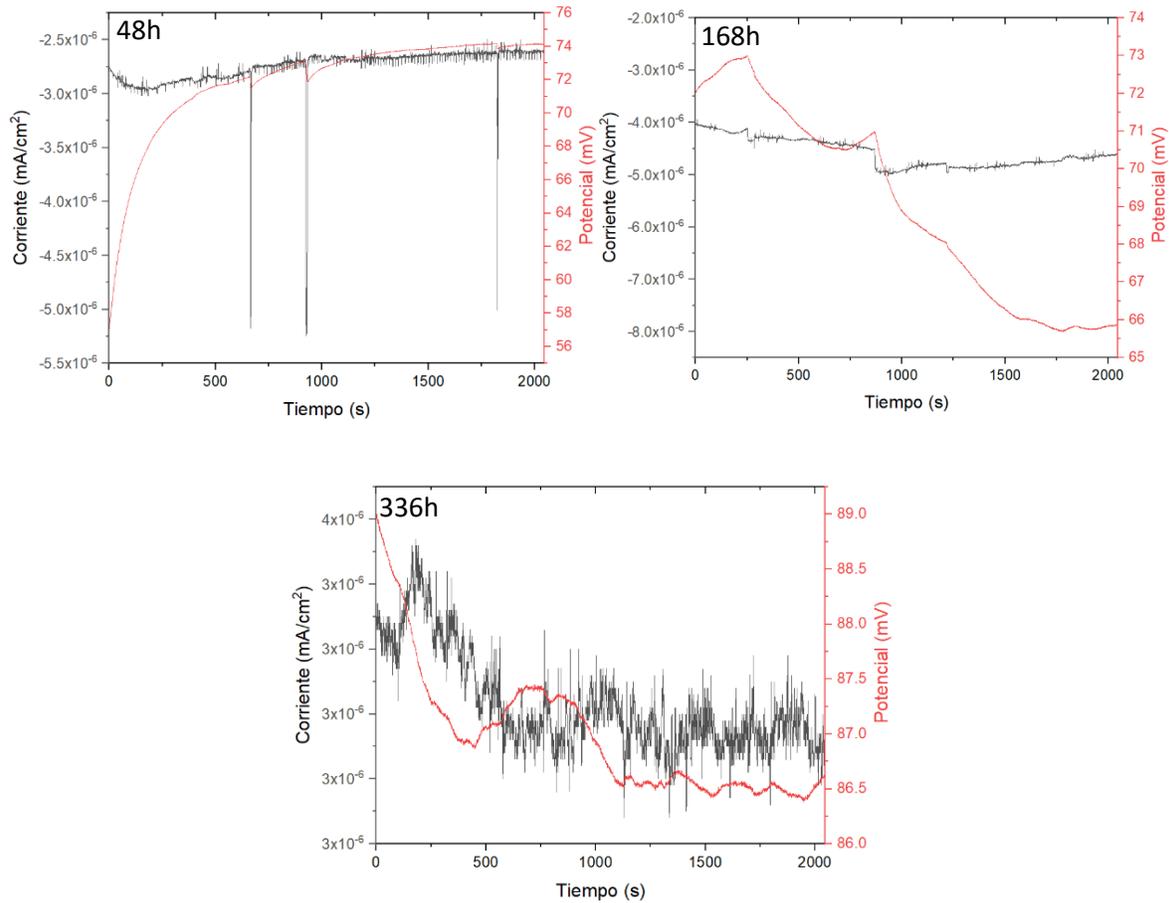


Figura c.1. Resultados de EN para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

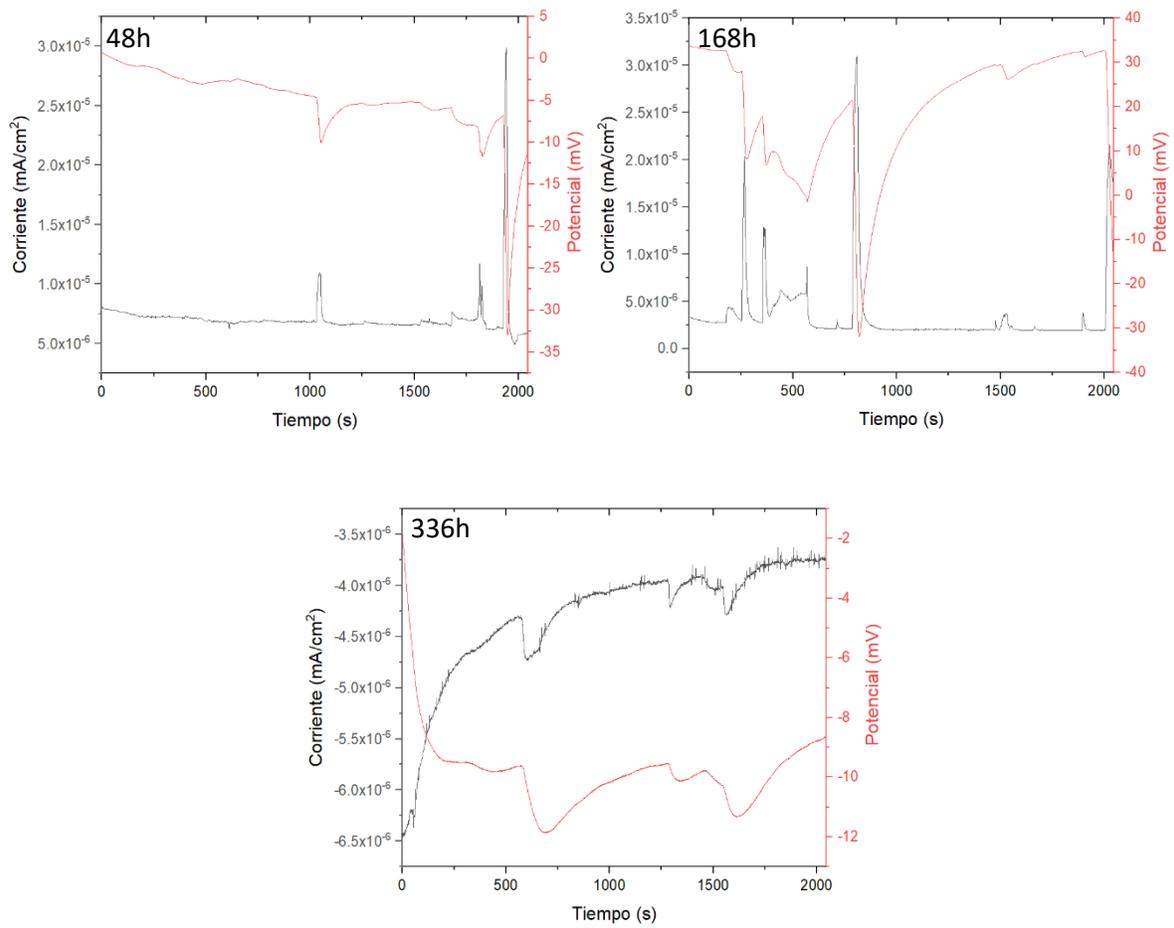


Figura c.2. Resultados de EN para los lingotes de la aleación (TiZrNiNb)<sub>85</sub>Cu<sub>15</sub>.

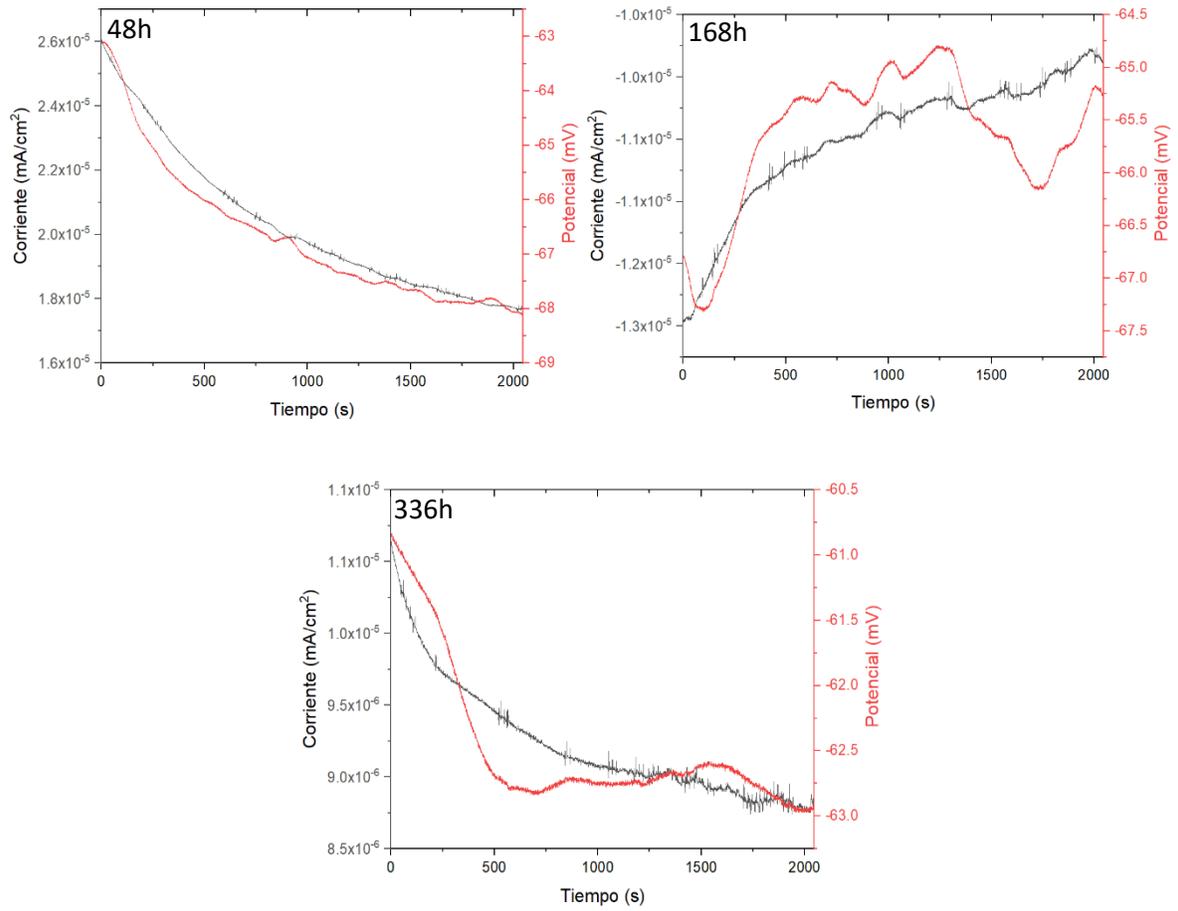


Figura c.3. Resultados de EN para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

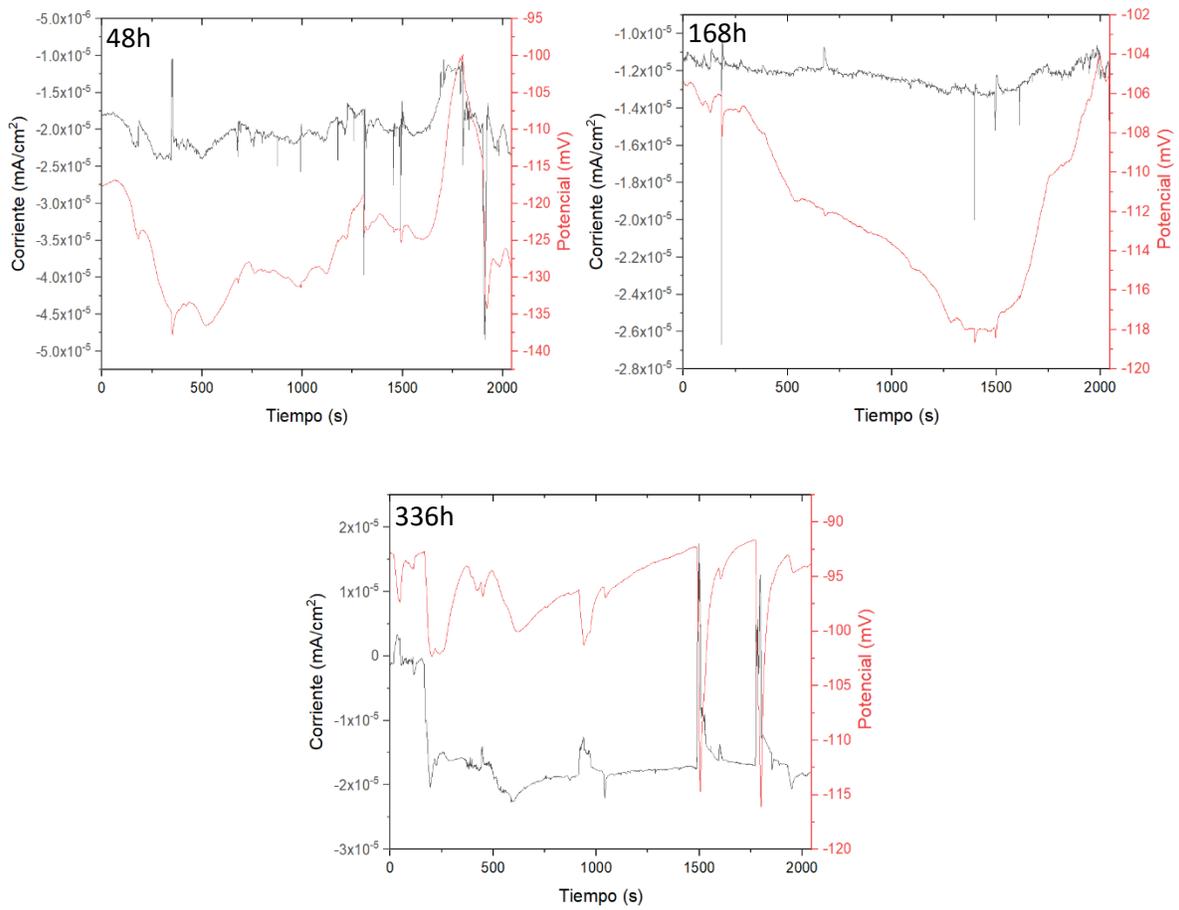


Figura c.4. Resultados de EN para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

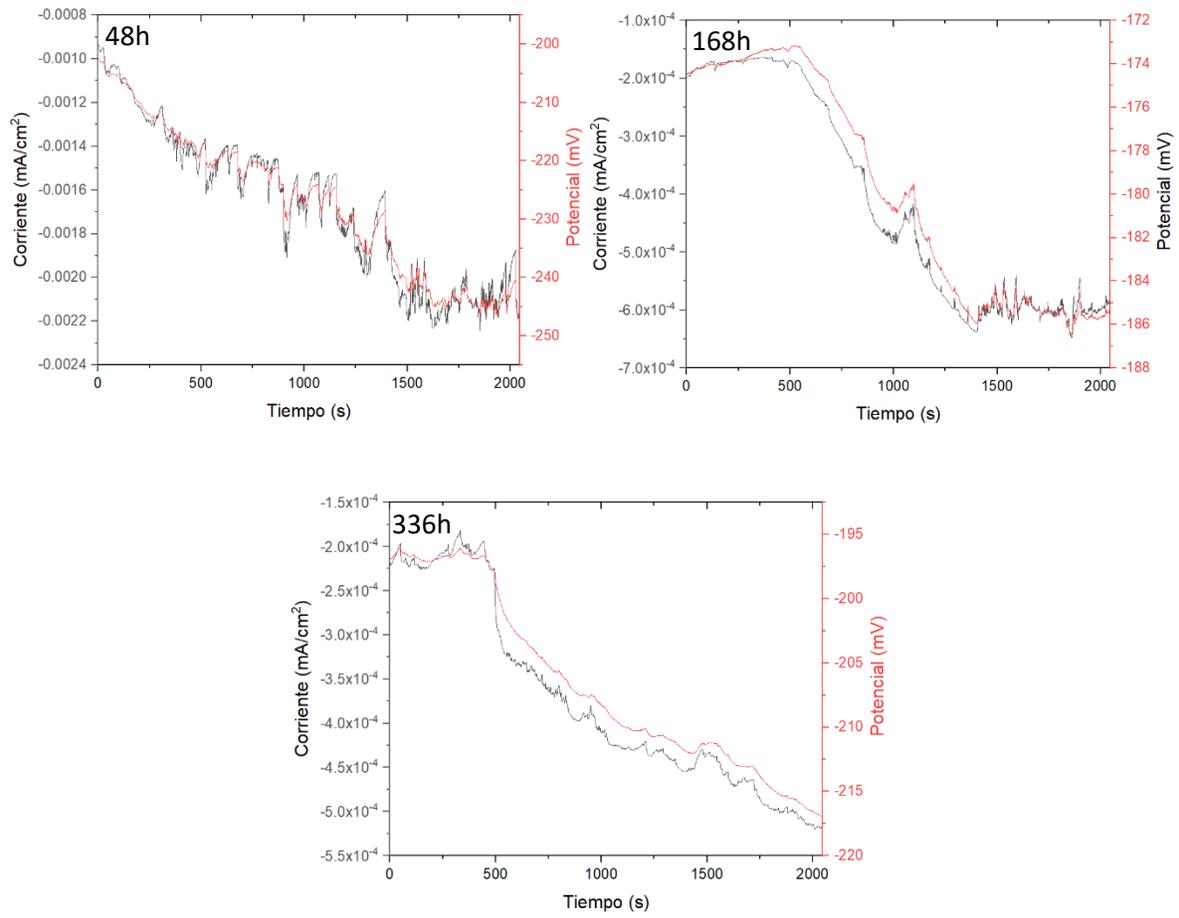


Figura c.5. Resultados de EN para los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

## CINTAS METÁLICAS.

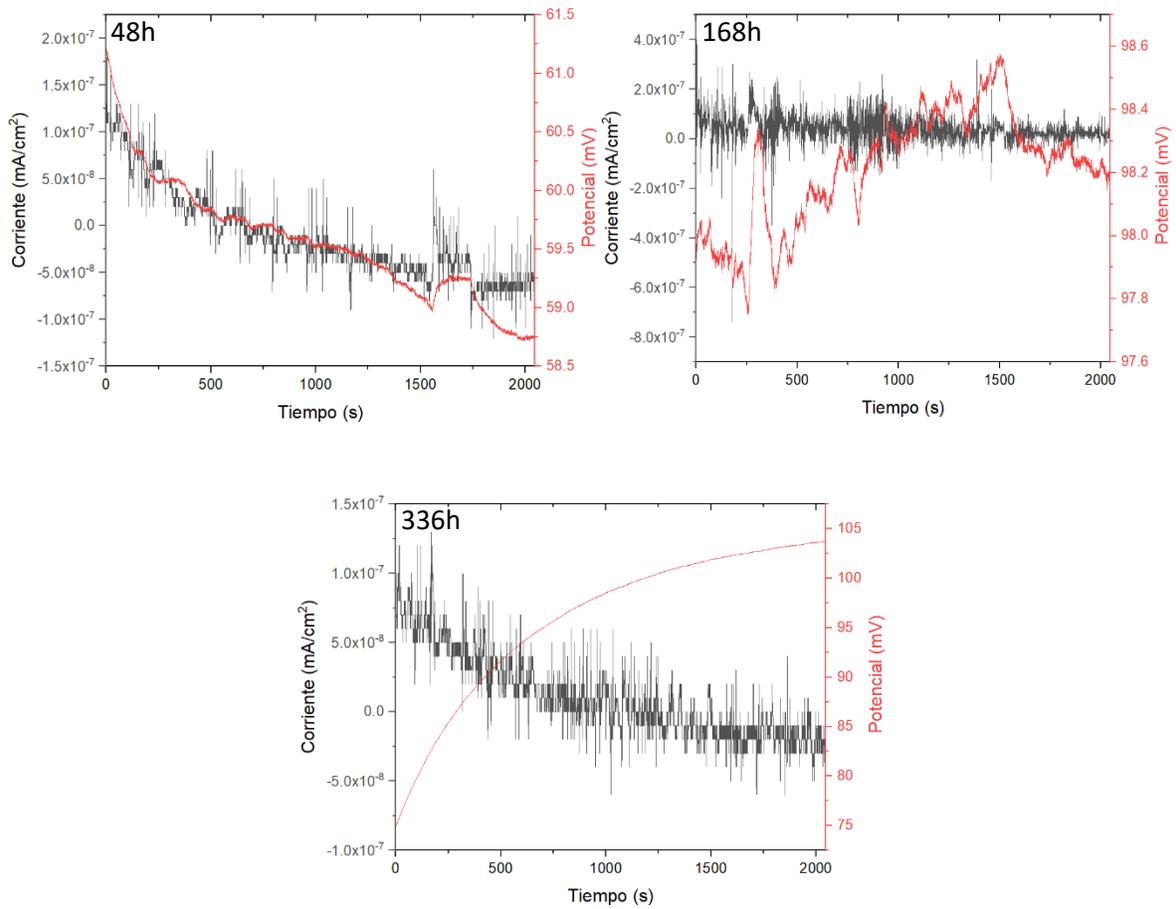


Figura c.6. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{90}\text{Cu}_{10}$ .

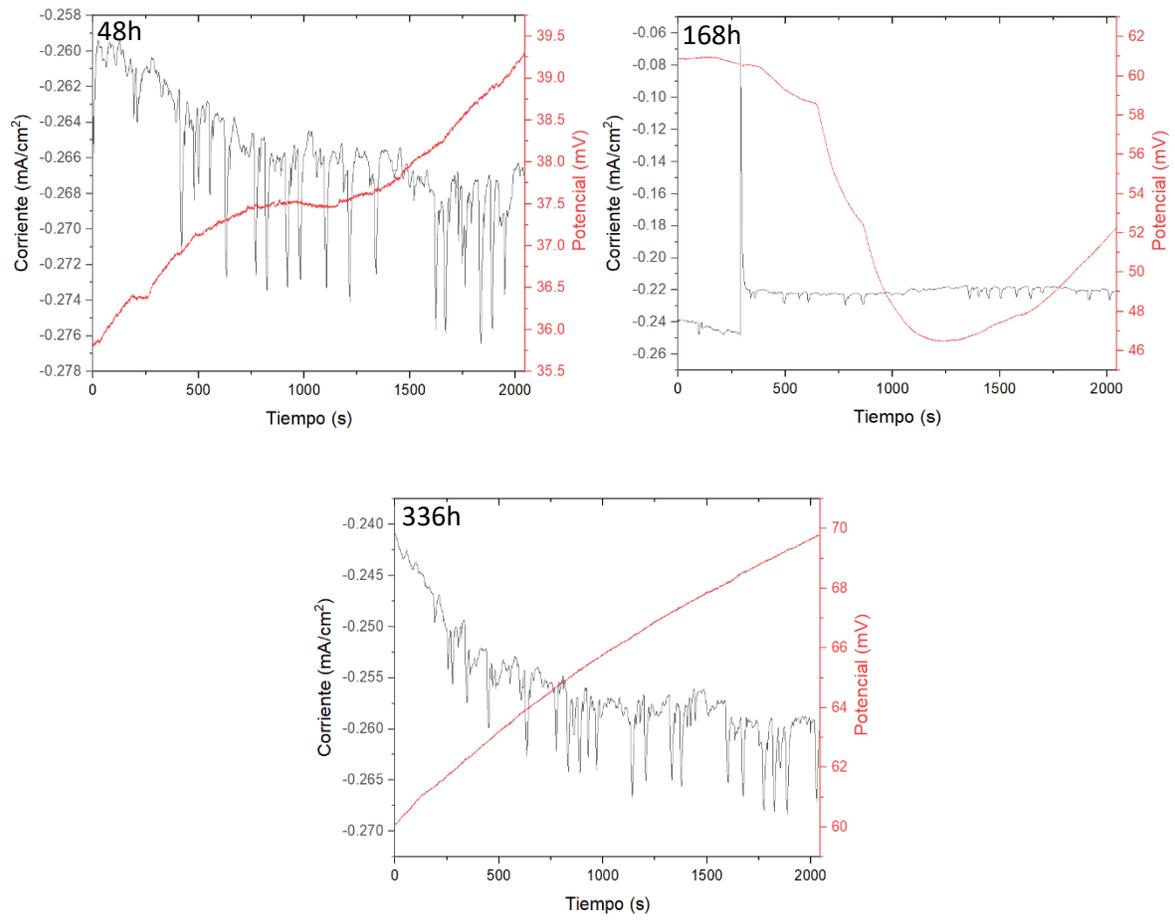


Figura c.7. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{85}\text{Cu}_{15}$ .

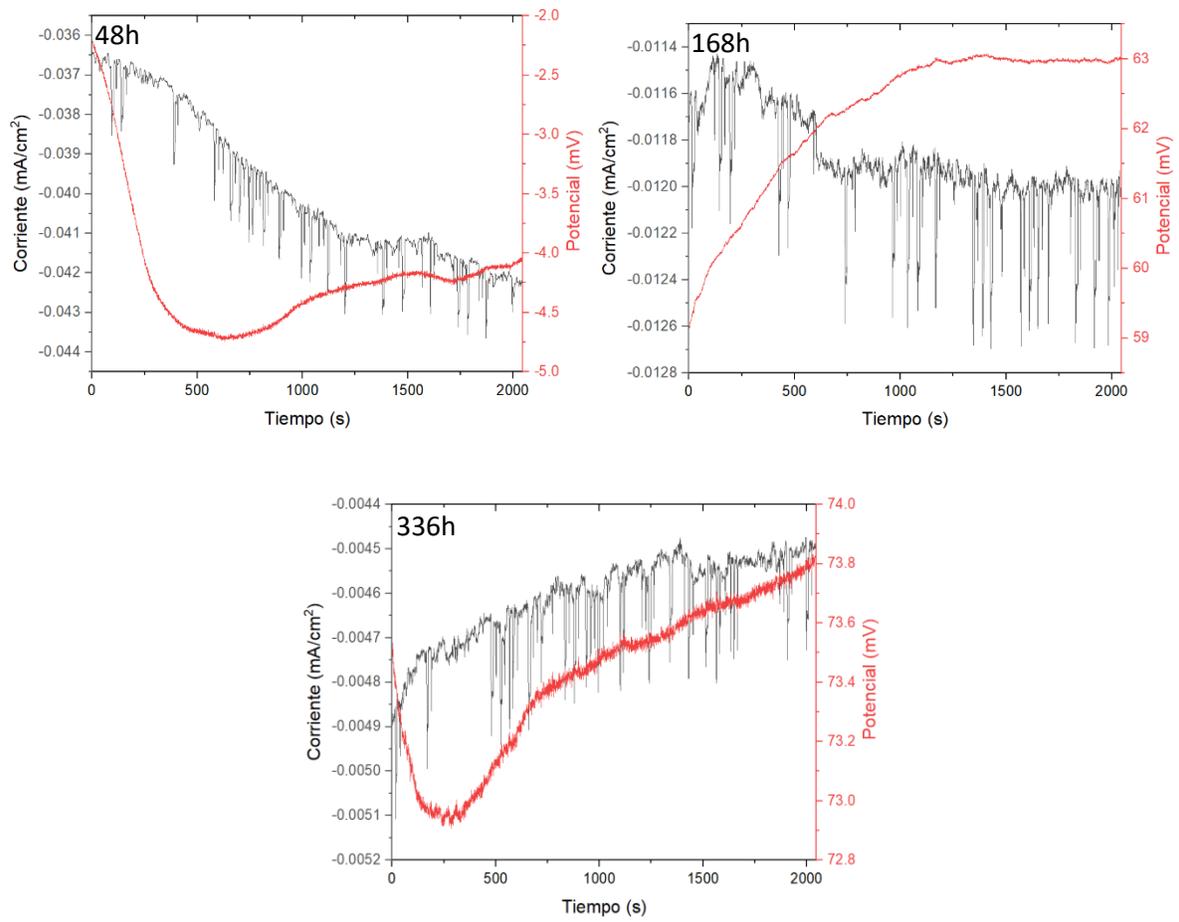


Figura c.8. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{80}\text{Cu}_{20}$ .

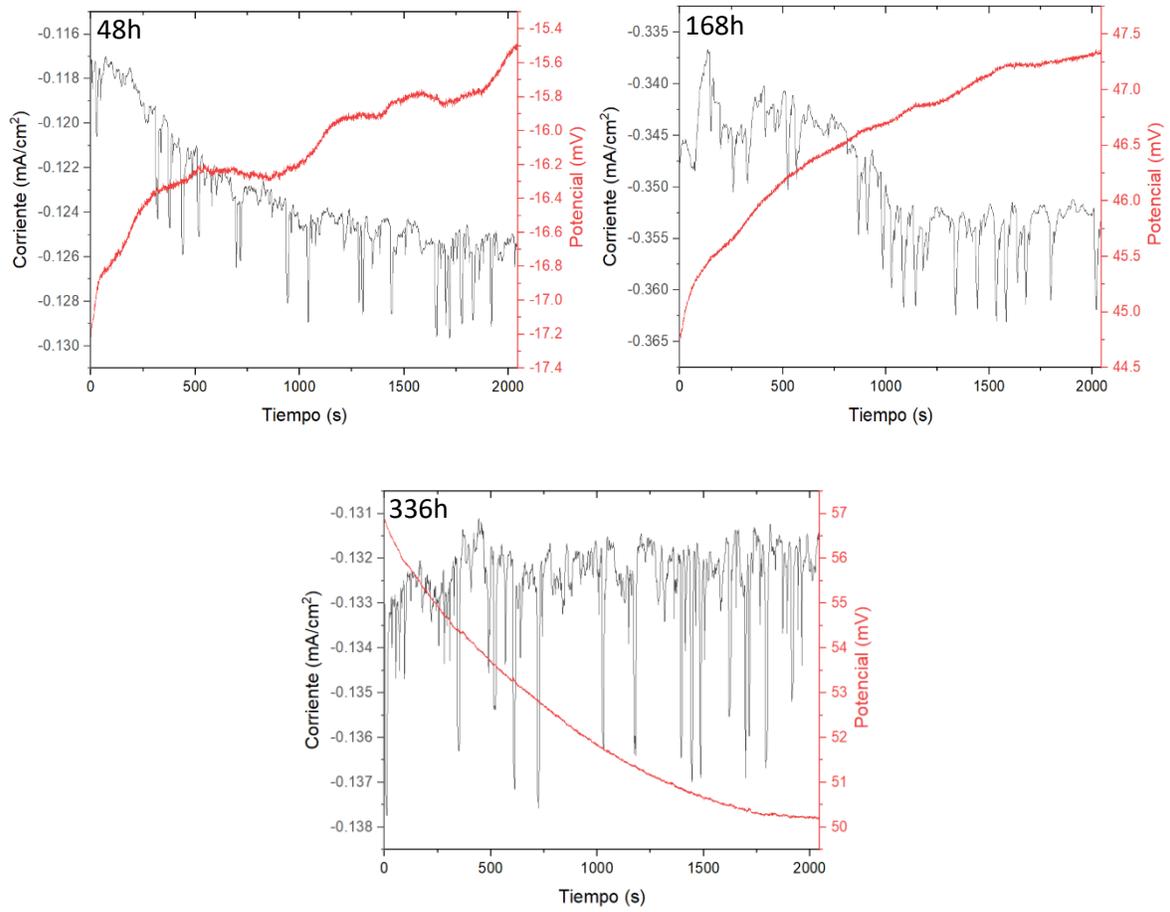


Figura c.9. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{75}\text{Cu}_{25}$ .

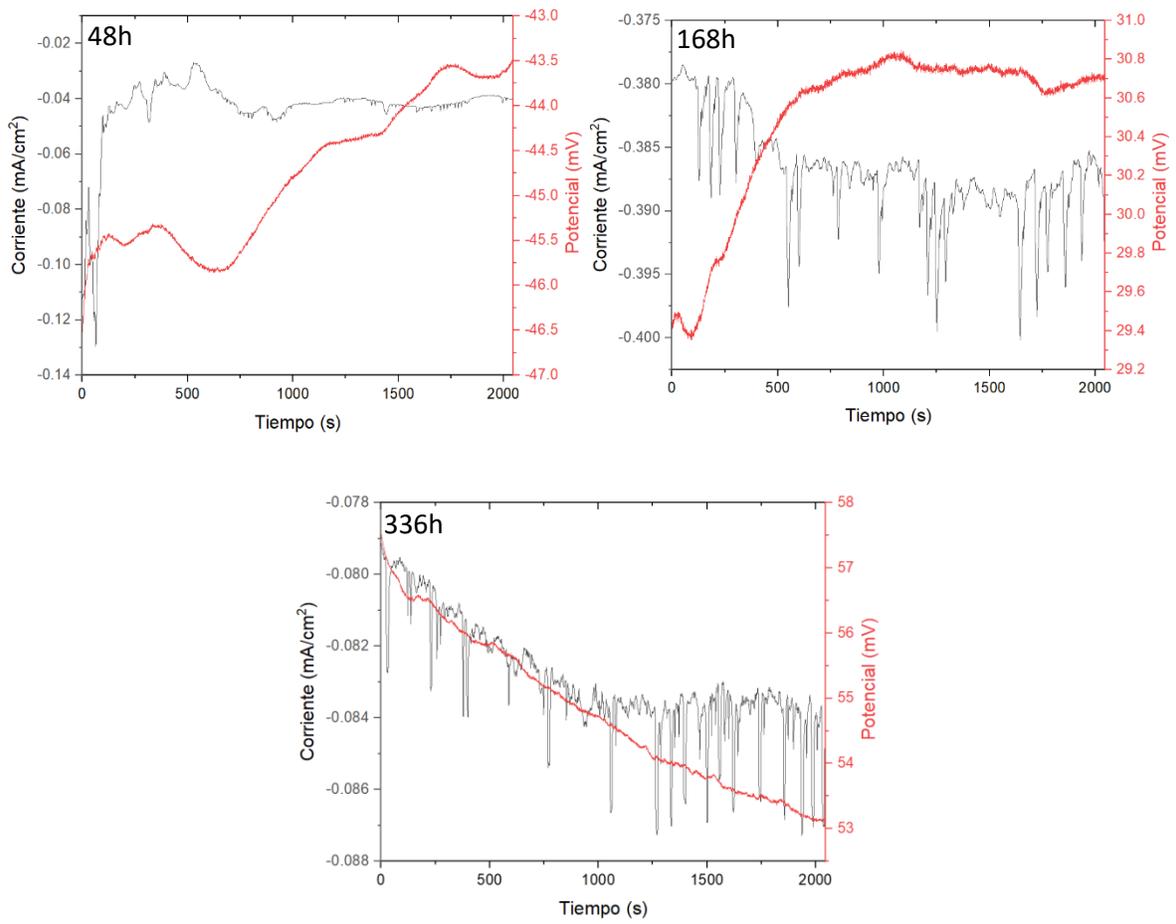


Figura c.10. Resultados de EN para las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{70}\text{Cu}_{30}$ .

# Anexo d. Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

LINGOTES.

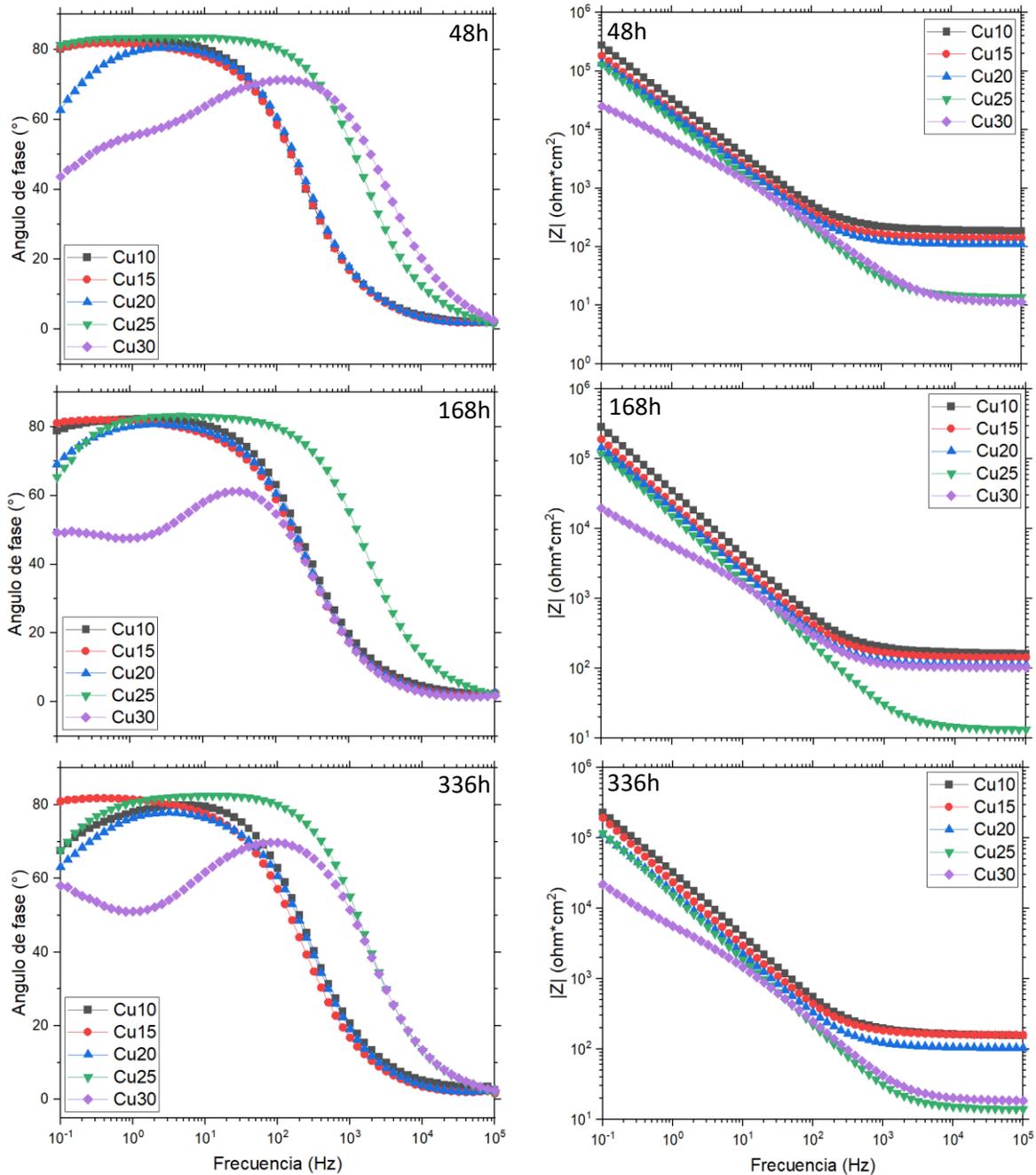
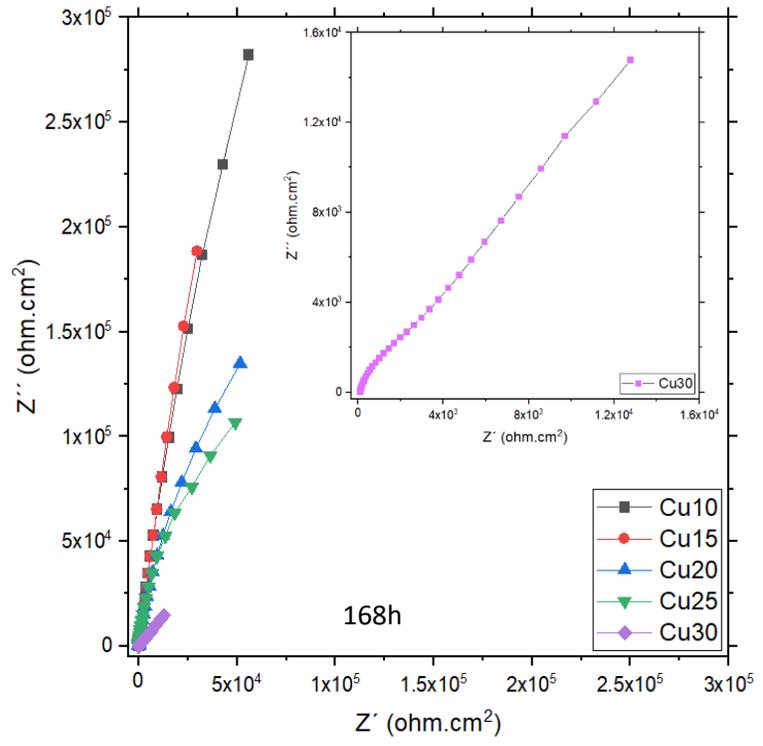
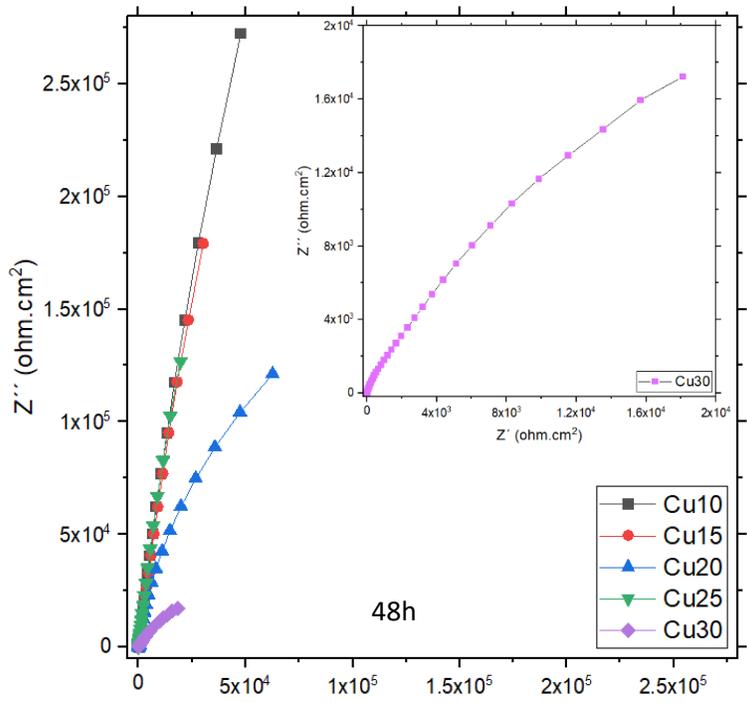


Figura d.1. Diagramas de Bode de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .



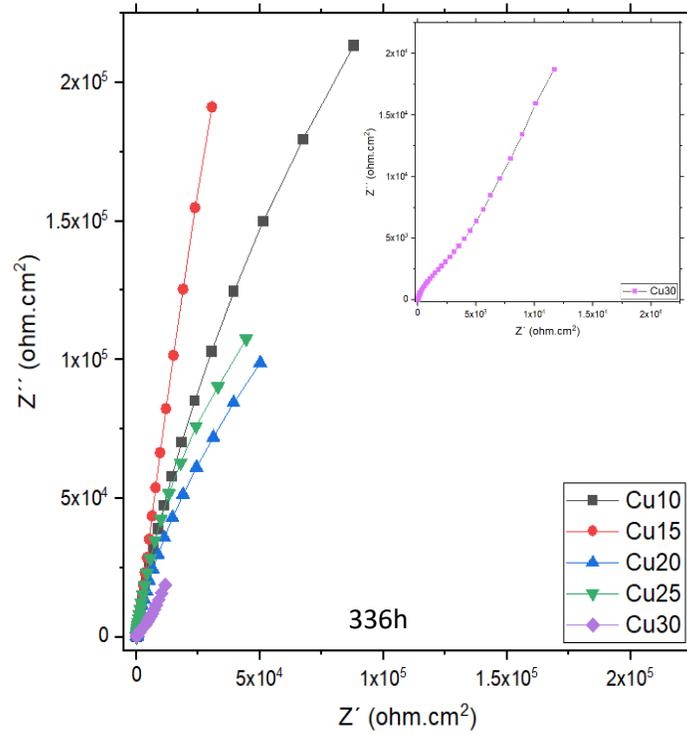


Figura d.2. Diagramas de Nyquist de los lingotes de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

# CINTAS METÁLICAS.

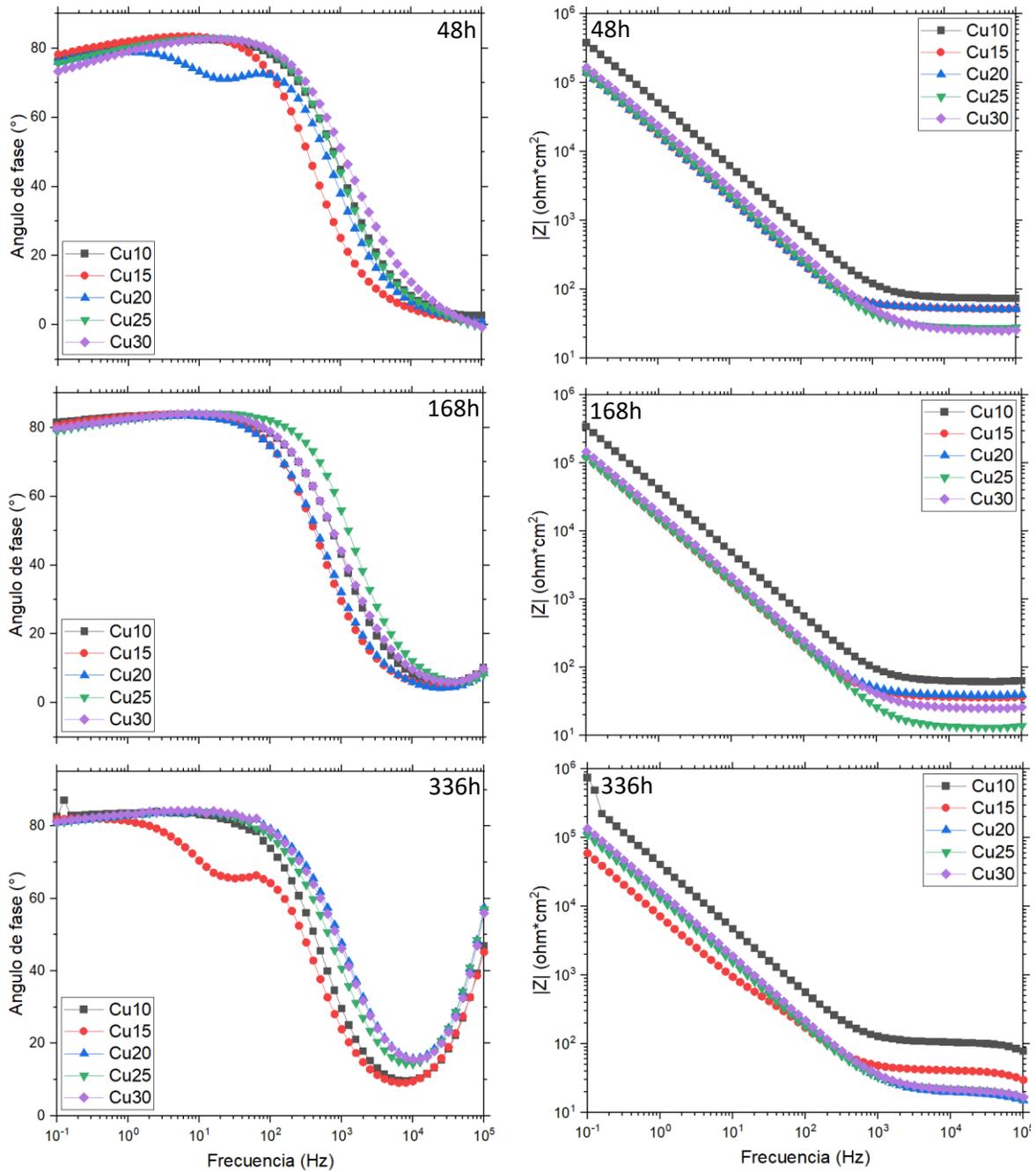


Figura d.3. Diagramas de Bode de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .

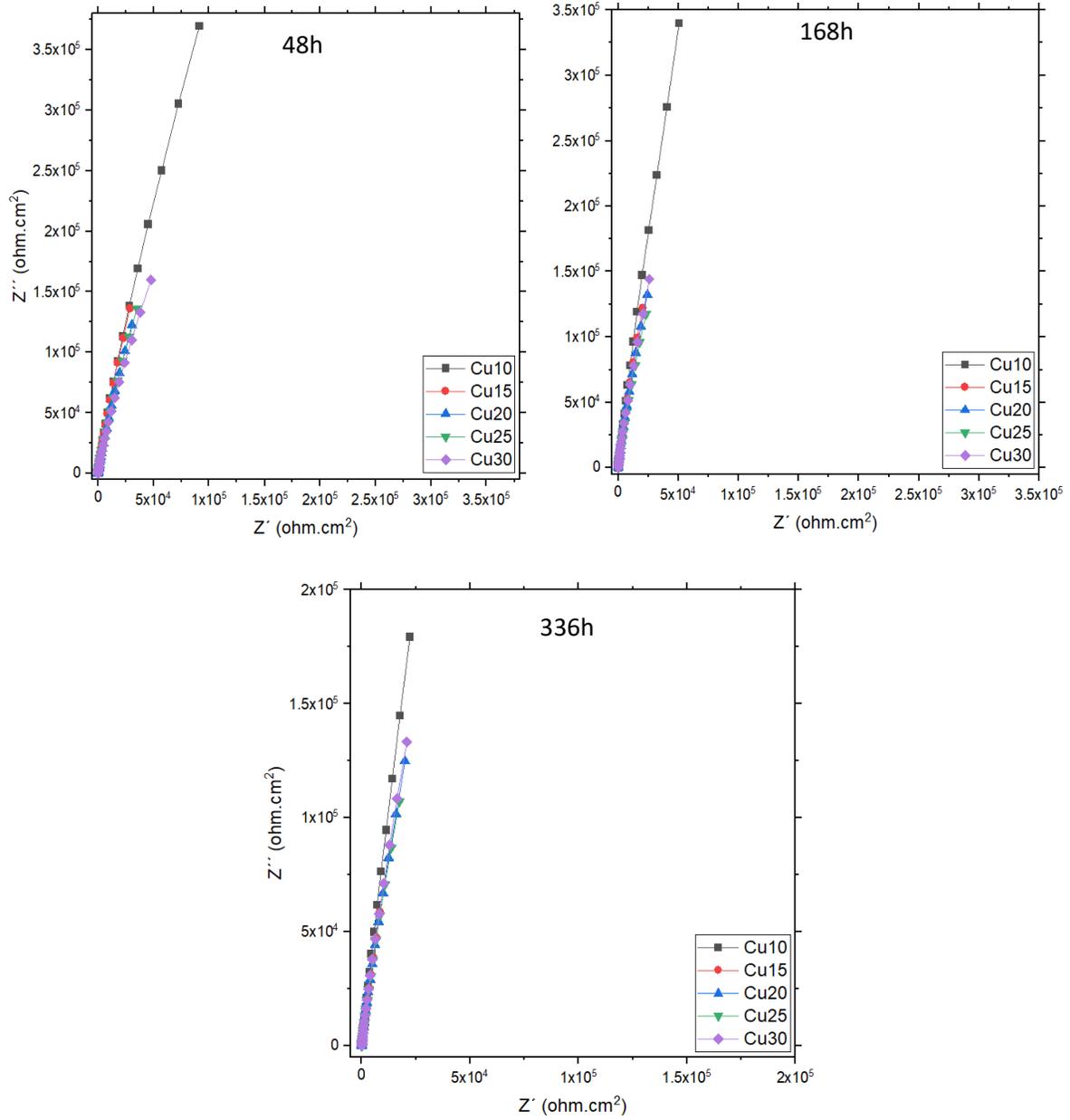


Figura d.4. Diagramas de Nyquist de las cintas metálicas de la aleación  $(\text{TiZrNiNb})_{100-x}\text{Cu}_x$ .