



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ANÁLISIS DEL MECANISMO DE CORROSIÓN EN VIDRIOS METÁLICOS BINARIOS Ni-Nb DE
COMPOSICIÓN EUTÉCTICA A DIFERENTES pH”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

IQM. ANDRÉS GUILLERMO SORIANO CARRANZA

TUTOR PRINCIPAL

Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

FACULTAD DE QUÍMICA

Dr. OMAR NOVELO PERALTA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX. ABRIL 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi asesor, el Dr. Ignacio Figueroa por sus enseñanzas, paciencia y por la oportunidad de realizar este proyecto bajo su tutela. A los doctores F. Rodríguez, O. Novelo y A. Espinoza por sus recomendaciones, guía y apoyo incondicional a lo largo del desarrollo de este proyecto. A los miembros del jurado por sus recomendaciones: A. Barba, B. Campillo, y O. DePablos.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con CVU 1040941 para llevar a cabo mis estudios de maestría. De igual manera al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102422" por el financiamiento 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, L. Bazán, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, J. Romero, F. Silvar y L. Huerta.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	4
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	8
INTRODUCCIÓN	10
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 Vidrios metálicos	12
1.1.1 Métodos de obtención de los vidrios metálicos	13
1.1.1.1 Melt Spinning	14
1.2 Comportamiento anticorrosivo de los vidrios metálicos	15
1.2.1 Factores que afectan la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos	16
1.3 Técnicas electroquímicas	17
1.3.1 Curva Potenciodinámica	17
1.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	19
2. HIPÓTESIS	23
3. OBJETIVOS	23
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
4.1 Síntesis de vidrios metálicos	24
4.1.1 Fundición por arco eléctrico (FAE)	25
4.1.2 Melt Spinner	27
4.2 Evaluación electroquímica	29
4.2.1 Preparación de soluciones	29
4.2.2 Secuencia de pruebas electroquímicas	29
4.3 Caracterización del material	32
4.3.1 Difracción de Rayos X	32
4.3.2 Microscopio Electrónico de Barrido	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	34
5.2 Potencial a circuito abierto (E vs t)	35
5.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	37

5.3.1 Simulación	37
5.3.2 Diagramas de Nyquist.....	39
5.3.3. Diagramas de Bode $ Z $	41
5.3.4. Diagrama de Bode Ángulo.	43
5.4 Curvas Potenciodinámicas Cíclicas	45
5.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	50
5.6 Análisis de Resultados	55
CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
BILBIOGRAFÍA.....	66
ANEXOS.....	69

RESUMEN

Para este trabajo, se sintetizaron vidrios metálicos binarios de la composición eutéctica $Ni_{59.5}Nb_{40.5}$, para estudiar el mecanismo de corrosión de este material a través de técnicas electroquímicas. Se optó por un barrido de pH para analizar el comportamiento en diferentes condiciones altamente corrosivas: medio neutro con cloruros y los extremos de la escala de pH: ácido = 0 y básico = 14.

Los vidrios metálicos se sintetizaron mediante la técnica de Melt spinner a diferentes velocidades de giro tangencial de la rueda durante el enfriamiento (6, 12 y 25 m/s), obteniendo una matriz vítrea la cual fue corroborada por Difracción de Rayos X (DRX), al presentar el pico ancho y difuso característico de las aleaciones vítreas.

Se determinó el comportamiento electroquímico de la aleación mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización cíclicas (CPC), para obtener valores de los parámetros que arrojan información sobre el mecanismo de corrosión tales como la velocidad de corrosión (V_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), capacitancia de poros (C_{po}), entre otros. Los resultados muestran que los vidrios metálicos obtenidos, de manera general, son muy resistentes a la corrosión, presentando altos valores de resistencias y bajas capacitancias, así como la presencia de una histéresis negativa reportada en la literatura como “inmunidad” a picaduras, similar a la que presenta el óxido de titanio. Su desempeño es más protector cuando están expuestos en medios corrosivos con pH= 0 y 7, ambos con presencia de iones cloruro (Cl^-). Sin embargo, en pH = 14 la película pasiva no es tan estable por lo que la velocidad de corrosión aumenta en 0.080 mpy con respecto a los otros sistemas. Cabe destacar que la técnica de EIS tiene la sensibilidad suficiente para detectar el efecto de los defectos superficiales originados durante la fundición en Melt Spinner.

Mediante SEM-EDS se pudo observar que no hay daño significativo al material ni presencia de picaduras, sólo se encontró señal de especies propias del medio (cloro, oxígeno, sodio) presentes en los vidrios metálicos cuando fueron expuestos en cloruro de sodio e hidróxido

de sodio. Lo anterior resulta en una resistencia a la corrosión clasificada como “sobresaliente” (criterio de Fontana), para esta aleación lo que la hace ideal para recubrimientos en componentes cuyo desempeño sea en ambientes agresivos y con altas concentraciones de cloruros como el marítimo o en cualquier condición de pH.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Representación esquemática de una curva TTT (Temperatura, Transformación, Tiempo) para la transformación y tratamiento térmico de un vidrio metálico.	13
Figura. 1.1.1.1 Esquema del melt spinner.	14
Figura 1.3.1. Curva potenciodinámica A) parte anódica, B) ajuste mediante pendiente Tafel.....	18
Figura 1.3.2.1. Diagrama de Nyquist, en donde Z' representa la parte real y Z'' la parte imaginaria de la Impedancia.	21
Figura 1.3.2.2. Dos variantes del Diagrama de Bode a) Módulo de la impedancia($ Z $) vs la frecuencia(f) y b) Diagrama de Bode que representa el ángulo de fase (θ) vs la frecuencia (f).	22
Figura 4.1. Procedimiento experimental.....	24
Figura 4.1.1. Diagrama de fases para el sistema Ni-Nb , se señala la composición eutéctica.....	25
Figura 4.1.2. Horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler.	26
Figura 4.1.2.1. Melt Spinner SC, marca Edmund Bühler GmbH.....	28
Figura 4.2.1. Esquema de la conexión de la celda.	30
Figura 4.2.2. Potenciostato galvanostato Gill AC.....	30
Figura 4.4.2. a) MEB marca BENCHTOP SEM, modelo JCM6000 y b) MEB JEOL7600, modelo JSM-7600F.	33
Figura 5.1. Difractograma del vidrio metálico $Ni_{40.5}Nb_{59.5}$	35
Figura 5.2. Diagrama potencial Vs tiempo para los vidrios metálicos binarios en las diferentes condiciones estudiadas.	36
Figura 5.3.1. Circuito eléctrico equivalente para metales, con recubrimiento.	37
Figura 5.3.2.1. Diagrama de Nyquist para a) HCl, b) NaCl y c) NaOH para las diferentes velocidades de giro de rueda.	39
Figura 5.3.2.2 Diagrama de Nyquist para 25 m/s en diferentes medios.....	40
Figura 5.3.3.1 Diagrama de Bode $ Z $ para A) HCl, B) NaCl y c) NaOH diferentes velocidades de giro de rueda en HCl.....	41
Figura 5.3.3.2 Diagrama de Bode $ Z $ para diferentes medios a 25 m/s.	42
Figura 5.3.4.1 Diagrama de Bode Ángulo para diferentes velocidades de giro de rueda en A) HCl, B) NaCl y C) NaOH.....	43
Figura 5.3.4.2. Diagrama de Bode Ángulo para diferentes medios a 25 m/s.....	44
Figura 5.4.1. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en HCl.	45
Figura 5.4.2. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en NaCl.	46
Figura 5.4.3. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en NaOH.	47
Figura 5.4.4. Curva potenciodinámica cíclica para los diferentes medios a 25 m/s.	48

Figura 5.5.1. Morfología de la superficie y mapeo elemental de los vidrios metálicos a) 6 m/s, b) 12 m/s y c) 25 m/s.....	52
Figura 5.5.2. Morfología de la superficie y mapeo elemental de los vidrios metálicos a 25 m/s en a) HCl, b) NaCl y c) NaOH.....	54
Figura 5.6.2. Diagrama de pourbaix para el niobio.....	55
Figura 5.6.2. Esquema de la formación y crecimiento de óxido producto de la corrosión	56
Figura 5.6.3. Mecanismo de repasivación de los vidrios metálicos	57
Figura 5.6.4. Diagrama de pourbaix para el níquel, se marca el barrido de -500 a 1000 mV en torno al potencial de corrosión, de la prueba potenciodinámica.	59
Figura 6.1. Microestructura para las cintas a a) 6 m/S, b) 12 m/s y c) 25 m/s a 5000X	71
Figura 6.2. Diagrama Nyquist para 6 m/s en diferentes medios.	72
Figura 6.3. Diagrama Nyquist para 12 m/s en diferentes medios.	73
Figura 6.4. Diagrama de Bode Ángulo para 6 m/s de diferentes medios.	74
Figura 6.5. Diagrama de Bode Ángulo para 12 m/s de diferentes medios.	75
Figura 6.6. Diagrama de Bode Z para 6 m/s de diferentes medios.	76
Figura 6.7. Diagrama de Bode Z para 12 m/s de diferentes medios.	77
Figura 6.8. Curvas de polarización cíclica para 6 m/s en diferentes medios.....	78
Figura 6.9. Curvas de polarización cíclica para 12 m/s en diferentes medios.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.2. Criterios de las velocidades de corrosión según Fontana.	16
Tabla 4.1.1. Pesos de la fundición de lingotes en horno de arco eléctrico.	26
Tabla 4.1.2. Condiciones de síntesis de las cintas por melt spinner.	27
Tabla 4.3.1. Secuencia de pruebas electroquímicas para el estudio del comportamiento de vidrios metálicos.....	31
Tabla 5.3.1. Valores promedio de los parámetros del circuito eléctrico equivalente.....	38
Tabla.5.4.1 Parámetros obtenidos mediante el ajuste de pendientes Tafel.	49
Tabla.5.4.2 Velocidades de corrosión calculadas.	49
Tabla. 5.5.1 Composición elemental promedio de las muestras a través de EDS.....	50
Tabla 6.1. Valores de ajuste de pendientes Tafel y velocidades de corrosión.....	69
Tabla 6.2. Valores de ajuste del circuito eléctrico equivalente.	80

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

%	Porcentaje	O	Oxígeno
Z	Valor absoluto de la impedancia	OCP	Open Circuit Potential
μm	Micrómetros	P	Fosforo
	Unidades arbitrarias		
a.u	(arbitrary units)	pH	Potencial de Hidrógeno
Ag	Plata	Q	Elemento de fase constante
AgCl	Cloruro de plata	R	Resistencia
Al	Aluminio	ER	Electrodo de referencia
ASTM	American Society for Testing Materials	Rpo	Resistencia de poros
B	Boro	Rs	Resistencia a la solución
Ba	Pendiente Tafel anódica	RST	Rapid Solidification Technique
Bc	Pendiente Tafel catódica	Rtc	Resistencia a la transferencia de carga
Be	Berilio	Rtot	Resistencia total
BMG	Bulk metallic glasses	s	Segundos
C	Electrodo auxiliar	S.D	Desviación estándar (Standar Deviation)
C	Carbono	Si	Silicio
C	Coulomb	T	Electrodo de trabajo
CA	Corriente alterna	Tg	Temperatura de transición vitrea
Ca	Calcio	Ti	Titanio
Cdl	Capacitancia de la doble capa	Tl	Temperatura liquidus
Cl ⁻	Ion cloruro	torr	torricelli
cm	Centímetros	TTT	Transformación, tiempo, temperatura
cm ²	Centímetro cuadrado	V	Volts
cm ³	Centímetro cúbico	V _{corr}	Velocidad de corrosión
CPC	Curvas de Polarización Cíclica	Z'	Impedancia real
	Capacitancia de la película		
CPE	formada	Z''	Impedancia imaginaria
Cpo	Capacitancia de poros	Zr	Zirconio
Cr	Cromo	θ	Ángulo
Cu	Cobre	π	Pi
dec	Década	Ω	Ohm
DRX	Difracción de Rayos X	ω	Frecuencia angular
E	Potencial	ω	Frecuencia angular
E _{corr}	Potencial de corrosión		
	Energy Dispersive X rays		
EDS	Spectroscopy		
	Electrochemical Impedance		
EIS	Spectroscopy		
E _{pas}	Potencial de pasivación		
eq	Equivalentes		
f	Frecuencia		
F	Faradio		
FAE	Fundición por Arco Eléctrico		

FCC	Face Centered Cubic
<i>Fe</i>	Hierro
<i>g</i>	Gramos
<i>HCl</i>	Ácido Clorhídrico
<i>Hf</i>	Hafnio
Hz	Herz
<i>I</i>	Corriente
<i>j</i>	Número imaginario
K	Kelvin
L	Litro
<i>m</i>	Metros
M	Molaridad
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
<i>Mg</i>	Magnesio
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mm/año	Milímetros por año
mpy	Mils per year
mV	Milivolts
<i>n1</i>	Grado de comportamiento capacitivo para la CPEDl
<i>n2</i>	Grado de comportamiento capacitivo para la CPEpo
<i>NaCl</i>	Cloruro de sodio Sosa/
<i>NaOH</i>	hidróxido de sodio
<i>Nb</i>	Niobio
<i>Ni</i>	Níquel

INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son materiales que poseen una estructura de corto alcance y por lo tanto poseen excelentes propiedades mecánicas, magnéticas y químicas ^[1]. Las propiedades anticorrosivas de los vidrios metálicos se han estudiado ampliamente desde el descubrimiento de los vidrios de hierro-cromo (Fe-Cr) altamente resistentes a la corrosión, en la década de 1970 ^[2,3]. Se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos es muy sensible a su composición química. Por ejemplo, algunos vidrios metálicos base hierro y níquel (Fe-Ni) exhiben una alta resistencia a la corrosión y están protegidos contra la corrosión por picaduras incluso en soluciones concentradas de HCl ^[3,4], mientras que la mayoría de los vidrios metálicos a base de magnesio y cobre (Mg-Cu) no pueden pasivarse en soluciones con altas concentraciones de iones cloruro (Cl⁻) ^[5]. Además, la adición de cantidades mínimas de elementos de aleación puede producir influencias significativas en su comportamiento frente a la corrosión ^[6,7]. En consecuencia, la homogeneidad de la composición y la alta solubilidad de sus elementos se consideran factores dominantes que influyen en la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos.

Los vidrios metálicos se pueden obtener a partir aleaciones fundidas, enfriadas a muy altas velocidades de manera que no tienen tiempo de cristalizar y adquieren una estructura atómica vítrea característica a la cual se le atribuye una resistencia a la corrosión alta o excelente. Lo anterior está más en función del tipo de elementos y la cantidad de los que conforman la aleación, pero poco se ha estudiado sobre el mecanismo de corrosión, a la migración de electrones que resulta en la reacción electroquímica de pérdida de material, y la clasificación del tipo de corrosión que podría terminar con la vida útil de los componentes.

Las aleaciones Ni-Nb son muy utilizadas debido a su resistencia a altas temperaturas y su alta resistencia a la corrosión, siendo usadas como recubrimientos en reactores nucleares ^[8]. Sus propiedades beneficiosas ayudan a extender su aplicabilidad en sistemas microelectromecánicos (MEMS) ^[9] y dispositivos estructurales como engranajes para micromotores ^[10]. En la búsqueda de un mayor avance, se han llevado a cabo numerosos estudios experimentales y de simulación para comprender el comportamiento ante la deformación ^[11,12,13], el comportamiento configuracional electrónico ^[14,15], las propiedades termodinámicas ^[16] y la capacidad de formación vítrea ^[17, 18]. Se ha observado a través de estos estudios que la resistencia de los vidrios metálicos depende del número de bandas de cizallamiento, mientras que la capacidad

de formación de vidrio se puede predecir por el número de grupos icosaédricos ^[19]. El sistema metálico binario de Ni-Nb tiene un buen factor de formación vítreo (GFA, por sus siglas en inglés) y la obtención de cintas vítreas en fusión es alcanzable en un amplio rango de concentración ^[20,21]. Estudios previos han demostrado que la aleación de Ni-Nb puede formar una BMG completa con un diámetro crítico del orden de milímetros ^[21]. Por lo tanto, en el eutéctico se asegura una mayor vitrificación de la aleación evitando segundas fases.

El presente trabajo busca caracterizar el comportamiento electroquímico de los vidrios metálicos al ser expuestos a diferentes pH para identificar el tipo de corrosión que más afecta a estas aleaciones, y si los productos de corrosión son protectores. Para caracterizar su comportamiento anticorrosivo es necesario evaluar en función del pH. Se evaluó un pH ácido y neutro (con presencia de cloruros) y alcalino, a través de las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización cíclica (CPC).

1.MARCO TEÓRICO

1.1 Vidrios metálicos

Las aleaciones obtenidas por solidificación rápida poseen características estructurales similares a un vidrio, pero están compuestas principalmente por elementos metálicos, en contraste con la composición de los vidrios de óxidos (como el SiO_2). Estas aleaciones se denominan "vidrios metálicos", ya que sus propiedades eléctricas y mecánicas son similares a la de los metales. Desde el primer informe de estructuras inusuales obtenidas por enfriamiento rápido del material fundido ^[22] se han realizado muchos estudios sobre la estructura y propiedades de los vidrios metálicos. Como resultado, varios vidrios metálicos han pasado de la etapa de análisis en laboratorio a la de convertirse en nuevos materiales de ingeniería útiles; debido a sus propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y magnéticas entre otras ^[23].

Una aplicación en la que se utilizan los vidrios metálicos fue en tecnología biomédica como recubrimientos para superficies que tienen que estar expuestas a fricción, dada su resistencia al desgaste ^[24].

Las aleaciones vítreas pueden tener una composición muy variada, como, por ejemplo: metales de transición, elementos metálicos y no metálicos e incluso algunas tierras raras. En cuanto a su forma de alearse se pueden clasificar en tres grupos ^[25]:

- El primer grupo lo constituyen los vidrios cuya composición está formada por metales de transición, y un elemento no metálico como el fósforo (P), boro (B), carbono (C) y silicio (Si).
- El segundo grupo son vidrios binarios compuestos por dos metales aproximadamente al 50% cada uno. Como son el cobre-zirconio (Cu-Zr), níquel-niobio (Ni-Nb), titanio-berilio (Ti-Be) y calcio-magnesio (Ca-Mg).
- El tercer grupo lo constituyen aleaciones de metales que no son de transición. Por ejemplo, el calcio-aluminio (Ca-Al).

1.1.1 Métodos de obtención de los vidrios metálicos

Los métodos de síntesis de los vidrios metálicos son a través de las técnicas de solidificación rápida (Rapid Solidification Technics "RST" por sus siglas en inglés). Este es un procedimiento con muchas variables que afectan a la estructura, propiedades y reacciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico. Las principales variaciones a la estructura que introduce son ^[26]:

- Extensión de la solubilidad del soluto en el solvente para el estado sólido.
- Formación de fases metaestables.
- Refinado de tamaño de grano.
- Modificación del esquema de segregación.
- Resistencia a la corrosión.

Estas técnicas requieren extraer todo el calor del líquido a elevada velocidad. Para ellos se ha desarrollado diversos procedimientos, entre los que cabe destacar la colada sobre una rueda giratoria (melt spinning), la atomización por gas inerte y la pulverización centrífuga. Todos estos métodos consisten en conseguir una extracción de calor muy rápida, para lo que es necesario que al menos una de las dimensiones de la masa líquida sea muy pequeña y que esté en contacto con un intercambiador de calor muy eficiente.

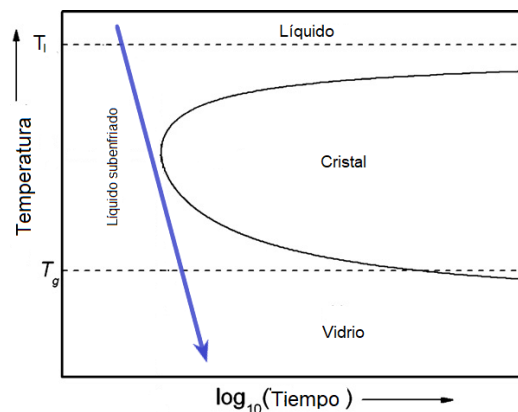


Figura 1.1.1. Representación esquemática de una curva TTT (Temperatura, Transformación, Tiempo) para la transformación y tratamiento térmico de un vidrio metálico.

En la Figura 1.1.1 se esquematiza un diagrama TTT (temperatura, transformación y tiempo), donde T_l es la temperatura de fusión o líquidus y T_g la temperatura de transición vítrea. El diagrama sirve para identificar las condiciones del proceso de obtención de un vidrio metálico, tal como se muestra en la flecha azul. Cuando el material está en un equilibrio metaestable se puede someter a un tratamiento térmico y se puede inducir la cristalización hacia otras fases estables. Además, se pueden añadir a la aleación pequeñas cantidades de elementos no metálicos que conducen a una cierta direccionalidad en los enlaces químicos, lo que dificulta la cristalización, por lo que desplazaría la zona de cristalinidad a la derecha del diagrama.

1.1.1.1 Melt Spinning

Esta técnica ha sido usada para hacer una gran variedad de metales vítreos y nanocristalinos desde los años 60 hasta la actualidad, como por ejemplo el $Mg_{0.6}Cu_{0.4}$, $Hf_{60}Ti_{15}Ni_{15}Cu_{10}$, materiales con base Al. Otros vidrios metálicos utilizados por sus propiedades magnéticas, como los de base Fe y Ni, son elaborados mediante esta técnica, representada en la figura 1.1.1.1.

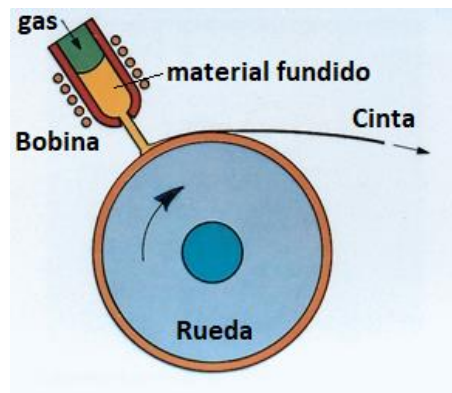


Figura. 1.1.1.1 Esquema del melt spinner.

El funcionamiento consiste en fundir una sustancia mediante un bobinado calentador, y mediante un sistema de propulsión de gas, el chorro de metal fundido se impacta contra la superficie de un cilindro (por ejemplo, de cobre) el cual se encuentra en rápida rotación.

El metal líquido se convierte en una delgada cinta, de unas pocas decenas de micras de espesor ($10 \mu m = 0,01 \text{ mm}$). Estos espesores tan pequeños se deben a que un mayor grosor permitiría generar con más facilidad un material policristalino.

Las variables más importantes que intervienen en este método son:

- Velocidad de rotación del disco
- Recubrimiento y acabado de la superficie del disco
- Diámetro y ángulo de salida del chorro
- Naturaleza y presión del gas

El orden de magnitud del enfriamiento se ubica entre 10^4 y 10^7 K/s. La cinta sólida de aleación metálica amorfa es expulsada del rotor, como una cinta continua, a velocidades que exceden los 25 m/s. Las cintas resultantes pueden diferir en su geometría y uniformidad de sus dimensiones, y también en el grado de rugosidad de la superficie.

1.2 Comportamiento anticorrosivo de los vidrios metálicos

La corrosión es considerada un fenómeno de superficie mediante el cual la masa del material es transferida al medio ambiente por procesos de transporte ya sean químicos, físicos o electroquímicos. Los vidrios metálicos de bulto o BMGs (Bulk Metallic Glasses) tienen buena resistencia a la corrosión por dos motivos fundamentales ^[27]:

- 1) Su composición, que no está acotada con límites de solubilidad, puede alearse con elementos que promuevan el pasivado del proceso corrosivo.
- 2) La ausencia de características microestructurales como límites de grano o dislocaciones, que sirven como inicio del proceso corrosivo en los materiales.

La primera generación de vidrios metálicos, los obtenidos mediante grandes enfriamientos y en espesores del orden de micras, suelen ser más factibles de un diseño químico que prevenga la corrosión. En este sentido, se han producido aleaciones de vidrios con mayor capacidad de pasivado que los aceros inoxidable.

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

formadas en la superficie de la aleación vítrea en el proceso anódico son más protectoras y densas que las que producen las aleaciones cristalinas.

La velocidad de corrosión permite establecer la estabilidad de un metal en el medio agresivo. Los criterios de corrosión utilizados para la resistencia a la corrosión se deben a Fontana ^[28] y aparecen en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Criterios de las velocidades de corrosión según Fontana ^[28].

Resistencia a la corrosión relativa	Velocidades de corrosión (mpy)
Sobresaliente	< 1
Excelente	1 – 5
Buena	5 – 20
Regular	20 - 50
Pobre	50 - 200
Inaceptable	>200

1.2.1 Factores que afectan la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos

La excelente resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos se atribuye principalmente a la fase vítrea homogénea, a la composición química de la aleación y la presencia de metaloides ^[29,30].

Al tratarse de una sola fase vítrea, no se espera la presencia de límites de grano, dislocaciones y otros defectos que puedan presentarse, que son factores donde se da preferentemente la corrosión. En su lugar, se esperaría el crecimiento de una película protectora uniforme que active el mecanismo de pasivación. Otro factor es la homogeneidad de la composición química, debida a las velocidades rápidas de enfriamiento que son necesarias para producir una estructura totalmente vítrea contribuye a su alta resistencia a la corrosión, ya que, no se dispone de tiempo suficiente para la difusión en estado sólido, es decir, es imposible la formación de segundas fases, precipitados y segregaciones.

La homogeneidad en la composición química y la microestructura promueve la formación de óxido en la superficie que retarda el transporte iónico. También se considera que la mejora de la resistencia a la corrosión está relacionada con la capacidad de estas aleaciones metaestables para formar una solución sólida sobresaturada en uno o más elementos de aleación. El elemento de aleación disponible en la solución sólida puede incorporarse a la película de óxido para mejorar su pasividad.

Por lo tanto, el efecto de la estructura vítrea, la homogeneidad química y estructural, y la posibilidad de formar una composición química homogénea, que no es típica de las aleaciones cristalinas cercanas al equilibrio, se consideran principalmente como factores que pueden afectar las propiedades de corrosión del vidrio metálico.

Sin embargo, para determinar las propiedades de corrosión de cualquier superficie metálica se emplean por lo general técnicas electroquímicas.

1.3 Técnicas electroquímicas

1.3.1 Curva Potenciodinámica

Dentro de los métodos electroquímicos se encuentra la polarización potenciodinámica y se aplican en la mayoría de las investigaciones. Esta técnica permite obtener información relevante sobre los procesos de los electrodos de estudio, como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la velocidad de corrosión, la susceptibilidad a las picaduras, la pasividad y el comportamiento catódico.

A continuación, se ilustra una curva esquemática de la polarización anódica teórica y la estimación del potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión (Figura 1.3.1 a). Como se observa en la Figura 1.3.1.b, el inicio de la exploración forma el punto (1) y progresa en la dirección del potencial positivo hasta la terminación en el punto (2), el potencial a circuito abierto se ubica en el punto A. En el potencial, la suma de las velocidades de reacción anódica y catódica en la superficie del electrodo es cero. Como resultado, la corriente medida se cerrará a cero. Con el aumento del potencial, se mueve a la región activa. En esta región, la oxidación de metales es la reacción

dominante que tiene lugar. El punto B se conoce como el potencial de pasivación (E_{pas}), y a medida que el potencial aplicado aumenta por encima del valor, se observa que la densidad de corriente disminuye hasta que se alcanza una densidad de corriente pasiva baja en la región pasiva E. Una vez que el potencial alcanzó un valor suficientemente positivo, es decir, situado como el punto C (denominado potencial de ruptura), la corriente aplicada aumenta rápidamente.

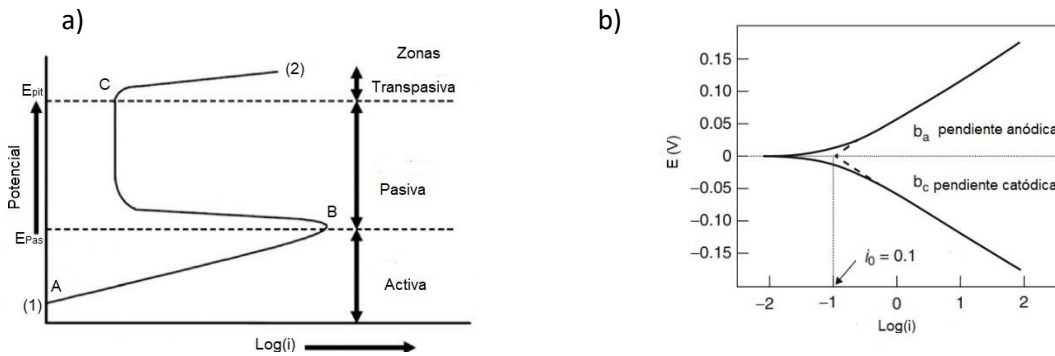


Figura 1.3.1. Curva potenciodinámica A) parte anódica, B) ajuste mediante pendiente Tafel.

Por otro lado, en la Figura 1.3.1.b se ajusta una nueva línea de acuerdo con las regiones lineales de la curva de polarización alrededor del potencial a circuito abierto. Donde intersectan ambas pendientes en el punto de cruce se obtiene la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}). En general, se acepta que cuanto mayor es el potencial de corrosión, más difícil que ocurra la reacción de oxidación de los metales. Por otro lado, cuanto mayor es la densidad de corriente de corrosión, mayor es la velocidad de corrosión, es decir, menor es la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos.

Se puede invertir el potencial para continuar el barrido y obtener información acerca de los fenómenos que ocurren que no son tafelianos, pero que arrojan información de mecanismos como el de la picadura, reacciones en la superficie del electrodo, etc. A estas curvas se les denomina Curvas de polarización Cíclicas (CPC).

1.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

EIS (por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza en el estudio de la corrosión de los metales. Consiste en aplicar una señal de corriente alterna (CA) a un metal que se encuentra bajo ciertas condiciones en las que se puede corroer y se mide su respuesta.

El procedimiento experimental más común, consiste en aplicar una señal de potencial (E) a un electrodo, que es el metal que actuará como ánodo, y se mide su respuesta en corriente (I) a distintas frecuencias. El equipo que se utilice puede registrar las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, obteniendo así valores de impedancia correspondientes a cada una de las frecuencias que se trabajan. Esta serie de valores obtenidos se conoce como el espectro de impedancias ^[31].

Para hacer un análisis adecuado de los datos obtenidos con la técnica, se utilizan los llamados circuitos eléctricos equivalentes. Consisten en arreglos de elementos a manera de circuitos eléctricos, tales como capacitores, inductores y resistencias. Los elementos eléctricos se combinan de tal manera que formen un circuito equivalente que permita explicar el comportamiento del sistema.

Para comprender mejor la impedancia (o la resistencia eléctrica compleja), hay que recordar un concepto fundamental. La resistencia eléctrica R no es más que un elemento de un circuito eléctrico que tiene la característica de oponerse al paso de corriente. La ley de Ohm define este elemento como sigue:

$$R = V / I \dots (2)$$

En donde V corresponde a la diferencia de potencial y I es la corriente. El uso de esta expresión se limita únicamente al caso de un resistor ideal. Este resistor ideal sigue la ley de Ohm a cualquier corriente, voltaje, y nivel de frecuencia de corriente. La magnitud del resistor es independiente del valor de frecuencia de la corriente.

La impedancia es un concepto más que una resistencia pura, ya que, considera los desfases entre la entrada de voltaje y la salida en corriente. Parecido a la resistencia, la impedancia es también una relación entre el voltaje y la corriente, que demuestra la capacidad de un circuito a resistir el paso de corriente, representado por el término real de la impedancia, pero también refleja la capacidad de un circuito de almacenar carga, que se refleja en el término imaginario.

Las mediciones de impedancia se realizan aplicando un voltaje (V) con cierta amplitud (VA), y, a determinada frecuencia (f). Entonces la señal del voltaje en función del tiempo se define como:

$$V(t) = VA \text{ sen } (2\pi ft) = VA \text{ sen } (\omega t) \dots (3)$$

En donde ω corresponde a la frecuencia angular de la señal de voltaje (que se expresa en radianes/segundo), y, que se relaciona con la frecuencia (f) como:

$$\omega = 2\pi f \dots (4)$$

En un sistema lineal o pseudolineal, la respuesta en corriente a una señal sinusoidal de voltaje será sinusoidal a la misma frecuencia, pero desfasada. En un sistema lineal, la respuesta en corriente I(t) está desfasada (θ) y tiene diferente amplitud, IA:

$$I(t) = IA \text{ sen } (\omega t + \theta) \dots (5)$$

La expresión análoga a la ley de Ohm que permite calcular la impedancia de un sistema, así como la entrada en voltaje V(t) y la salida en corriente I(t), es:

$$Z^* = V(t) / I(t) = VA \text{ sen } (\omega t) / IA \text{ sen } (\omega t + \theta) = ZA \text{ sen } (\omega t) / \text{sen } (\omega t + \theta) \dots (6)$$

De esta manera la impedancia se expresa como una magnitud, $ZA = |Z|$, y un cambio de fase (θ).

Utilizando la relación de Euler:

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta) \dots (7)$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como:

$$V(t) = VA \exp(j\omega t) \dots (8)$$

Y la respuesta en corriente:

$$I(t) = IA \exp(j\omega t - j\theta) \dots (9)$$

La impedancia así representada como un número complejo, se puede expresar también como una combinación de una parte "real", o en fase (Z'), y una parte "imaginaria", o fuera de fase (Z''):

$$Z^* = V / I = ZA \exp$$

$$j\theta = ZA (\cos\theta + j\text{sen}\theta) = Z' + jZ'' \dots (10)$$

El ángulo de fase θ a la frecuencia radial establecida ω es un cociente entre las partes imaginaria y real:

$$\text{Tan}(\theta) = Z'' / Z' \text{ ó } \theta = \arctan (Z'' / Z') \dots (11)$$

1.3.2.1. Diagrama de Nyquist

Los datos del espectro de impedancia generalmente se representan en un plano complejo o diagrama de Nyquist (Figura 1.3.2.1). En el eje de las abscisas se encuentra la componente real de la impedancia (Z' o $\text{Re}(Z)$) y en el eje de las ordenadas se encuentra la componente imaginaria (Z'' o $\text{Im}(Z)$).

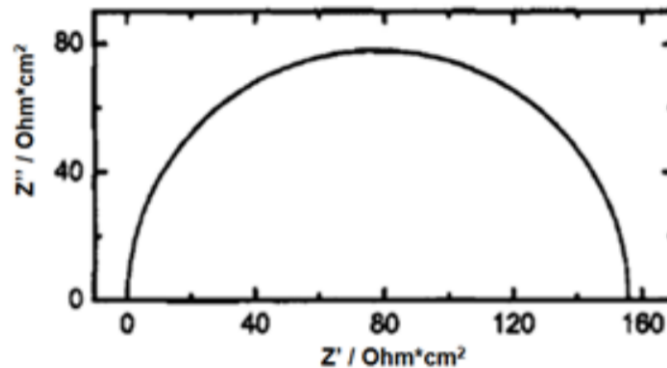


Figura 1.3.2.1. Diagrama de Nyquist, en donde Z' representa la parte real y Z'' la parte imaginaria de la Impedancia.^[31]

Los datos se grafican como una serie de puntos en forma de línea recta o una curva, en donde cada punto que se representa en el diagrama corresponde a una medición hecha a determinada frecuencia. Desafortunadamente en este tipo de representación no muestra la dependencia que la impedancia tiene con la frecuencia.

Si los puntos que se grafican siguen la forma de un semicírculo, por ejemplo, el proceso corresponde a una sola energía de activación controlante. Un semicírculo alargado, significa que se requiere un modelo más detallado para describir el sistema, y múltiples semicírculos significan que están involucradas varias constantes de tiempo en el proceso.

1.3.2.2 Diagrama de Bode

El Diagrama de Bode corresponde a la representación de algunos parámetros de la impedancia en función de la frecuencia y hay más de una variante. Las variantes más comunes son:

- a) El módulo de la impedancia ($|Z|$) en función de la frecuencia (f).
- b) Ángulo de fase (θ) en función de la frecuencia (f).

En este caso las frecuencias relacionadas a cada punto medido en el espectro de impedancia si se pueden identificar, por lo que se puede obtener información sobre los fenómenos que ocurren en un sistema a determinada frecuencia. Se puede observar la dependencia de la impedancia con la frecuencia, la cual se presenta generalmente en escala de logaritmo base 10 para poder observar mejor el comportamiento a bajas frecuencias (figura 1.3.3.2).

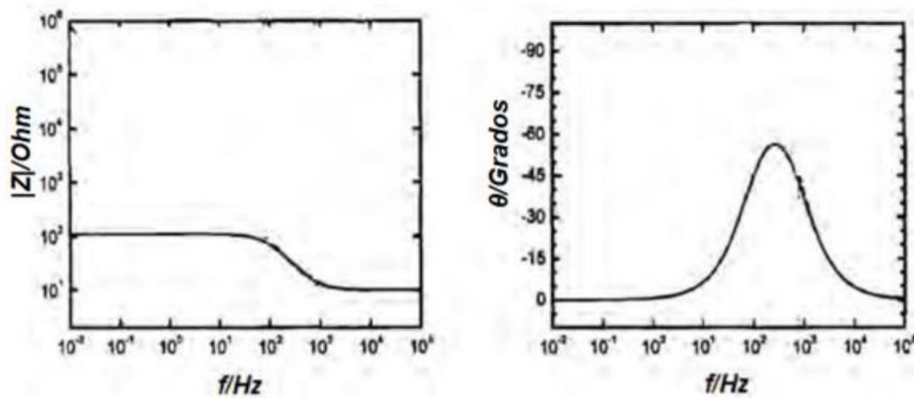


Figura 1.3.2.2. Dos variantes del Diagrama de Bode a) Módulo de la impedancia($|Z|$) vs la frecuencia(f) y b) Diagrama de Bode que representa el ángulo de fase (θ) vs la frecuencia (f). ^[31]

2. HIPÓTESIS

- Al ser expuestas a diferentes pH y ambientes altamente corrosivos las aleaciones vítreas binarias Ni-Nb presentarán alta resistencia a la corrosión debido a la homogeneidad en su composición y estructura de corto alcance (buena, de acuerdo al criterio de Fontana).
- Al exponerse a ambientes corrosivos la aleación vítrea Ni-Nb formará una capa pasiva.
- En presencia de iones cloruro, la aleación presentará corrosión por picadura aún teniendo capa pasiva.

3. OBJETIVOS

General:

- Caracterizar la resistencia a la corrosión de las aleaciones vítreas de un sistema binario Ni-Nb en diferentes pH para analizar el mecanismo de corrosión para cada medio y las condiciones que aceleran la corrosión de estas aleaciones.

Particulares:

- Corroborar la vitrificación de la aleación Ni-Nb a través de difracción de rayos X para asegurar que se tiene una estructura de corto alcance.
- En caso de haber productos de corrosión, caracterizar su morfología e identificarlos a través de MEB.
- Analizar y clasificar el tipo de daño (homogéneo o localizado) en la aleación vítrea.
- Obtener valores de corriente y potencial de corrosión, para analizar y caracterizar el comportamiento del material vítreo ante la corrosión en diferentes medios y calcular la velocidad de corrosión.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología consta de tres partes: síntesis de los vidrios metálicos, pruebas electroquímicas, caracterización.



Figura 4.1 Procedimiento experimental

4.1 Síntesis de vidrios metálicos

Para obtener las cintas, primero se pesaron los elementos por separado (Ni 99.99% de pureza marca Sigma Aldrich y Nb 99.8% de pureza marca American Elements), se desengrasaron en tina ultrasónica con acetona para eliminar la grasa y otras impurezas. Los elementos se introdujeron a un vaso de precipitados de 250 mL y se agregó alcohol isopropílico hasta cubrirlos totalmente. El vaso con los metales se colocó en un equipo de baño ultrasónico marca Cole-Parmer por 300 s. Una vez limpio el material, se pesó en una balanza electrónica marca Velab, modelo VE-1000, con una resolución de 0.001g, los pesos calculados para hacer lingotes de 5 g de aleación.

4.1.1 Fundición por arco eléctrico (FAE)

Para la fundición se ocupó un horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler GmbH (Figura 4.1.2) donde se realizó un pre-vacío impuesto (0.0213 torr) con una bomba mecánica. Se empleó una bomba difusora para conseguir un vacío de 0.0866 mtorr en la cámara del horno eléctrico. El vacío es importante para conseguir una atmósfera libre de gases, tales como el oxígeno, que puede reaccionar con los elementos contaminando el material. Posteriormente, se inyectó Argón y se procedió a realizar el proceso de fundición, iniciando el arco eléctrico entre el electrodo y el titanio que evita que las aleaciones se oxiden en caso de haber presencia de oxígeno. Se fundieron 10 lingotes para la realización de los triplicados y en caso de requerir más material.

El cálculo se realizó para 5 gramos de aleación por lingote, de acuerdo con el diagrama de fases (figura 4.1.1), se señala la composición eutéctica tanto en % atómico como en % en peso.

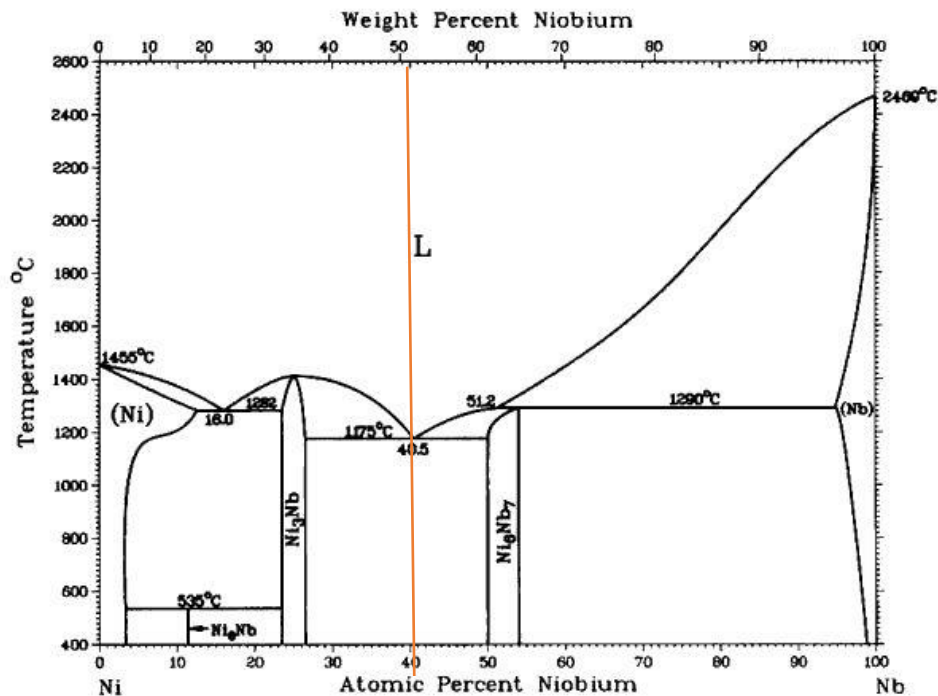


Figura 4.1.1. Diagrama de fases para el sistema Ni-Nb ^[32], se señala la composición eutéctica.



Figura 4.1.2 Horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler

Una vez conociendo la composición en porcentaje en peso se realizó el cálculo de acuerdo con el porcentaje en peso:

$$5 \text{ g aleación} \left(\frac{51.85 \text{ g Nb}}{100 \text{ g aleación}} \right) = 2.59 \text{ g Nb}$$

$$5 \text{ g aleación} \left(\frac{48.15 \text{ g Ni}}{100 \text{ g aleación}} \right) = 2.41 \text{ g Ni}$$

Los pesos de cada elemento, y del lingote fundido se presentan en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1. Pesos de la fundición de lingotes en horno de arco eléctrico.

#	Nb (g)	Ni (g)	Peso total (g)	Peso del lingote después de la fundición (g)	Pérdida (g)	Pérdida %
1	2.600	2.410	5.010	5.010	0.000	0.00
2	2.596	2.420	5.016	5.016	0.000	0.00
3	2.594	2.415	5.009	5.005	0.004	0.08
4	2.600	2.412	5.012	5.009	0.003	0.06
5	2.592	2.411	5.003	5.003	0.000	0.00
6	2.600	2.420	5.020	5.020	0.000	0.00
7	2.600	2.411	5.011	5.011	0.000	0.00
8	2.593	2.420	5.013	5.012	0.001	0.02
9	2.592	2.420	5.012	5.008	0.004	0.08
10	2.592	2.413	5.005	5.005	0.000	0.00

4.1.2 Melt Spinner

A partir de lingotes fabricados mediante FAE se fabricaron cintas metálicas por medio de la técnica de melt spinning en un Melt Spinner SC, marca Edmund Bühler GmbH (figura 4.1.2.1). Para ello, se usaron velocidades de giro tangencial de la rueda de cobre de 6, 12 y 25 m/s. En la cámara del melt spinner se realizó vacío de 0.0018 torr con una bomba mecánica y se llenó con gas helio para tener una atmósfera inerte a 4/5 de su capacidad.

Para la técnica de melt spinning, las aleaciones se funden por inducción dentro de un crisol de cuarzo que tiene una abertura de 0.7 mm de diámetro en la parte inferior. Se hace un prevacío y posteriormente se llena la cámara con gas helio, si permanece en vacío se genera un arco eléctrico y se apaga el equipo, el helio (He) provoca que la resistividad en la cámara sea mayor concentrando la inducción en el crisol.

Una vez fundida la aleación maestra se inyectó el helio a una presión de 0.3 bar. El metal fue empujado por el gas y salió por el orificio del crisol impactando con la rueda de cobre que gira a las velocidades mencionadas en cada caso, la rueda es enfriada con agua para evitar que se funda el cobre al contacto con el metal fundido, el metal es solidificado dando como resultado una cinta (2.5 mm de ancho y espesores de 108 μm , 68 μm y 27 μm para 6 m/s, 12 m/s y 25 m/s respectivamente).

A continuación, en la tabla 4.1.2 se presentan las condiciones en que se realizó la colada en la rueda de cobre, para la síntesis de las cintas de aleación vítrea.

Tabla 4.1.2. Condiciones de síntesis de las cintas por Melt Spinner.

Velocidad tangencial (m/s)	Gas	Diámetro de la boquilla del crisol (mm)	Presión de inyección del gas (Bar)
6	He	0.7	0.3
12	He	0.7	0.3
25	He	0.7	0.3



Figura 4.1.2.1. Melt Spinner SC, marca Edmund Bühler GmbH.

4.2 Evaluación electroquímica

En este apartado se describen los procedimientos utilizados para la preparación de las soluciones que se emplearon en la evaluación electroquímica.

4.2.1 Preparación de soluciones

Para hacer el barrido a los diferentes pH, se pesó el cloruro de sodio (NaCl) e Hidróxido de sodio (NaOH) con un 99.9% y 99.8% de pureza, respectivamente en una balanza analítica. Se disolvieron en agua destilada con agitación y se aforó con agua destilada en un matraz aforado de 1 L. Para el caso del ácido clorhídrico (HCl), se midió el volumen en mililitros (mL) con pipeta graduada, se agregó la cama de agua al matraz aforado de 1L para evitar que se calentara demasiado y se reventara el matraz.

A continuación, se presentan los cálculos para los diferentes medios:

$$\frac{0.5 \text{ mol NaCl}}{L} \left(\frac{58.44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100}{99} \right) 1 L = 29.5152 \text{ g NaCl}$$

$$\frac{1 \text{ mol NaOH}}{L} \left(\frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100}{97} \right) 1 L = 41.2372 \text{ g NaOH}$$

$$\frac{1 \text{ mol}}{L} \left(\frac{36.458 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{100}{38} \right) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{1.12 \text{ g HCl}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ cm}^3} \right) 1 L = 85.6625 \text{ mL HCl}$$

4.2.2. Secuencia de pruebas electroquímicas

Para las pruebas electroquímicas, se cortaron pedazos de cinta de 2 cm de largo, se marcó 1 cm que sería el lado expuesto al electrolito, y el otro lado va conectado al potencióstato como electrodo de trabajo. Previo a la conexión, las cintas se sumergieron en acetona y se introdujeron a una tina ultrasónica para eliminar grasa e impurezas por 15 minutos.

El área expuesta fue de 10 mm de largo x 2.5 mm de ancho, expuesta por las 2 caras. Lo que da un área de exposición de 50 mm² o 0.5 cm². Las pruebas se realizaron en una celda de acrílico, que se conectó a un potencióstato galvanostato Gill AC (Figura 4.2.2) de acuerdo con la figura 4.2.1. El electrodo de referencia usado fue de Ag/AgCl saturado y un contraelectrodo de grafito. Las pruebas se hicieron por triplicado y la solución se cambió entre cada prueba.

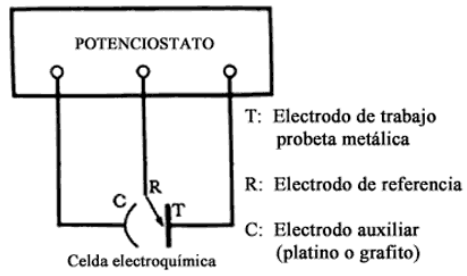


Figura 4.2.1. Esquema de la conexión de la celda.



Figura 4.2.2. Potenciostato galvanostato Gill AC

La secuencia de pruebas electroquímicas es la siguiente:

Tabla 4.2.1. Secuencia de pruebas electroquímicas para el estudio del comportamiento de vidrios metálicos.

Prueba	Especificaciones
E vs t (OCP)	<ul style="list-style-type: none">• 1800 seg.• 1 cuenta/seg.
EIS	<ul style="list-style-type: none">• Barrido de frecuencias de 10^4 a 10^{-2} Hz.• ± 10 mV de perturbación vs. OCP.
Curva de polarización cíclica	<ul style="list-style-type: none">• Velocidad de barrido de 1 mV/s.• Barrido de -500 a 1000 mV vs. OCP de potencial.

4.3 Caracterización del material

4.3.1 Difracción de Rayos X

Para comprobar que las aleaciones fabricadas tienen una estructura vítrea se analizaron las cintas por medio de difracción de rayos X en un difractómetro de marca Siemens modelo D5000. La radiación utilizada fue $K\alpha$ de cobalto, cuya longitud de onda es de 0.17902 nm.

Se seleccionaron las cintas que fueran lo más uniformes posible, es decir que no tuvieran dobleces o alguna ruptura. Se cortó la cinta en pedazos de aproximadamente 1.5 cm de largo y se adhirieron con cinta doble cara a un porta muestras de vidrio de 1.5 x 1.5 cm aproximadamente, orientando la parte más brillante de las cintas ya cortadas hacia arriba y no dejando espacios entre cinta y cinta, con el fin de que no interfiriera el porta muestras en el análisis. Se colocó el porta muestras a una base metálica de aluminio con la ayuda de plastilina para que la muestra quedara fija, de no fijarse bien la base metálica se corre el riesgo que la muestra se caiga durante la medición.

Se configuró el barrido con la ayuda de una computadora con un barrido de 30° a 100° a una velocidad de barrido de 1° por minuto, el cual fue de un tiempo de aproximadamente de 70 min para cada muestra.

4.3.2 Microscopio Electrónico de Barrido

Para las cintas previo al análisis de la corrosión se hizo el análisis elemental por EDS en un microscopio marca BENCHTOP SEM, modelo JCM6000. Se cortaron cintas de 0.5 cm de largo para el análisis del EDS, posteriormente se realizó la limpieza ultrasónica con acetona en una tina ultrasónica marca Cole-Parmer por 15 minutos para quitar impurezas.

Los análisis posteriores a los ensayos electroquímicos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca MEB JEOL7600, modelo JSM-7600F, las muestras se limpiaron en baño ultrasónico con acetona para remover los restos de electrolito, por 15 min.



Figura 4.3.2. a) MEB marca BENCHTOP SEM, modelo JCM6000 y b) MEB JEOL7600, modelo JSM-7600F.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 5.1 se observa el patrón de difracción de la muestra eutéctica para las diferentes velocidades de enfriamiento estudiadas. Se observa el pico difuso característico de las aleaciones vítreas. Tanto los sólidos vítreos como los líquidos tienen estructuras caracterizadas por una falta de periodicidad, los átomos están empaquetados de manera bastante compacta y muestran una preferencia estadística por una distancia interatómica particular; el resultado es una curva de dispersión de rayos X mostrando uno o dos máximos amplios (pico difuso).

Por otro lado, los picos amplios se presentan al no haber interferencia destructiva y el detector capta señales de los diferentes acomodos. En cristales, la interferencia destructiva provoca que la señal se presente en forma de picos bien definidos. El fenómeno de la dispersión refleja el "orden interno de la muestra", esto es las correlaciones de posición entre los átomos. En una molécula o en un agregado de átomos, este efecto se conoce como efecto de interferencia interna, mientras que nos referiremos como efecto de interferencia externa al que se produce entre moléculas o entre agregados.

El punto más alto del pico difuso se da a los 50° en 2θ para todos los casos, lo que implica que se trata de la misma fase en todos los casos. En los casos de 25 y 6 m/s se observa un pico que sobresale en torno a los 48° , a esta señal, otros autores la han indexado como Ni FCC ^[33]. Inoue hace énfasis que las aleaciones binarias tienen una habilidad de vitrificación menor que las que poseen más elementos aleantes, tendiendo a presentar mayor nanocrystalinidad más en cuanto mayor sea su espesor, estos nanocristales no son perceptibles en el patrón de difracción, pero se encontraron en técnicas de microscopía electrónica.

Para este trabajo, el patrón de difracción es para corroborar la vitrificación de la aleación trabajada en las 3 velocidades estudiadas.

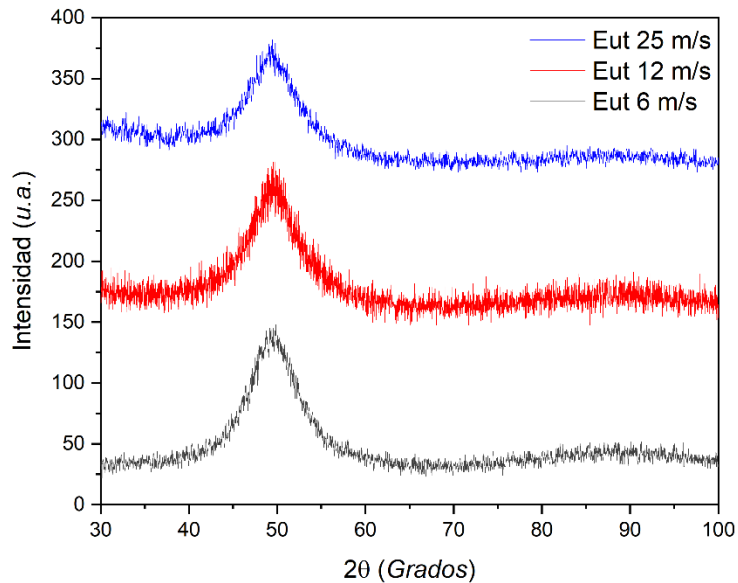


Figura 5.1. Diffractograma del vidrio metálico Ni_{40.5}Nb_{59.5}.

5.2 Potencial a circuito abierto (E vs t).

Al graficar un diagrama de potencial en función del tiempo, se puede observar el comportamiento del potencial sin que haya presencia de corriente aplicada al sistema, una vez que permanece constante se le denomina potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y su valor es característico para cada material en determinado medio.

A través de la medida del OCP se pretende caracterizar el comportamiento de las cintas en las distintas soluciones trabajadas. Como lo indica la norma ASTM G15 ^[34] el OCP es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia cuando no hay circulación de corriente. En este caso se realizó una medición por segundo, durante 1800 segundos para estabilizar el potencial en cada uno de los medios. El objetivo es reproducir los experimentos en las mismas condiciones iniciales y no el estudio en sí del propio OCP.

En la figura 5.2 se muestran los potenciales a circuito abierto para los diferentes medios estudiados. Se observa que los valores más negativos son para el medio básico, teniendo una mayor dispersión en el valor y tardando más en estabilizarse. Sin embargo, los medios con cloruros presentan valores más positivos, siendo HCl el que presenta el mayor valor; para la presencia de cloruros se observó

que el potencial se estabiliza alrededor de los 1000 segundos. Cabe destacar que, para todos los casos, la evolución del OCP es incrementando su valor en función del tiempo. también se observa que, para el medio básico se presenta el mayor cambio y el caso de 12 m/s en NaOH es el que presenta el menor valor en potencial de todos, y más oscilaciones en la curva, lo que indica que hay una mayor actividad en la superficie del electrodo, esta mayor actividad sugiere la migración de especies o la formación de una capa de óxido.

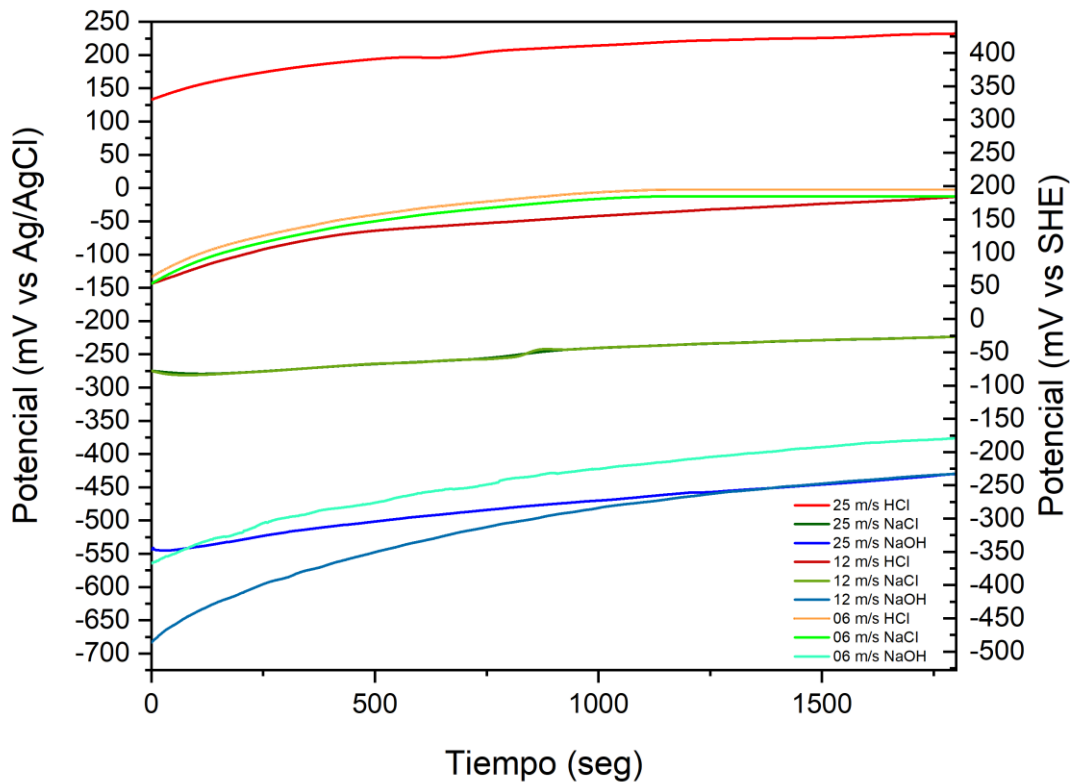


Figura 5.2. Diagrama potencial vs tiempo para los vidrios metálicos binarios en las diferentes condiciones estudiadas.

5.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A través de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) se busca caracterizar el comportamiento de la superficie del electrodo, obteniendo valores para las diferentes resistencias y capacitancias del sistema. Esta técnica nos permite conocer cuántos procesos hay a través de las constantes de tiempo, y posteriormente proponer un modelo de circuito eléctrico que dé el mismo comportamiento que el experimental en función de las diferentes frecuencias y a su vez relacionándolo con fenómenos físicos. Para obtener los valores de los parámetros se realiza una simulación y los distintos diagramas (Nyquist, Bode ángulo y Bode $|Z|$) nos arrojan información sobre los mecanismos.

5.3.1 Simulación

De los gráficos se obtuvieron los parámetros utilizando el circuito eléctrico equivalente asociado al sistema (Figura 5.3.1), que es para un sistema de un metal con un recubrimiento, ya sea película delgada, producto de corrosión o recubrimiento polimérico con defectos; las pruebas se realizaron por triplicado y en la tabla 5.3.1 se muestra el promedio de los resultados obtenidos mediante el programa "ZSim". Los valores de cada prueba se presentan en la sección de anexos.

El CEE se denota como:

- R_s : Resistencia de la solución.
- R_{po} : Resistencia de poros de la capa de óxido.
- CPE_{po} : Elemento de fase constante de poros.
- R_{tc} : Resistencia a la transferencia de carga.
- CPE_{dl} : Elemento de fase constante de la doble capa.

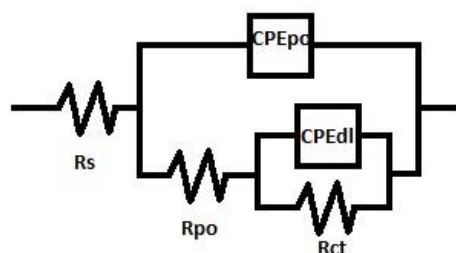


Figura 5.3.1. Circuito eléctrico equivalente para metales, con recubrimiento.

Tabla 5.3.1. Valores promedio de los parámetros del circuito eléctrico equivalente.

Medio	Velocidad (m/s)	Rs (Ωcm^2)	n1	Rpo (Ωcm^2)	Cpo (F/cm^2)	n2	Rtc ($\Omega\text{ cm}^2$)	Cdl (F/cm^2)	S.D (%)
NaOH	25	7.83	0.97	$8.34 \times 10^{+04}$	3.45×10^{-05}	0.87	$1.38 \times 10^{+05}$	6.72×10^{-06}	1.31
	12	7.90	0.97	$5.72 \times 10^{+04}$	2.01×10^{-04}	1.00	$2.3 \times 10^{+04}$	7.46×10^{-05}	1.23
	6	7.83	0.97	$2.32 \times 10^{+04}$	2.91×10^{-05}	0.87	$1.64 \times 10^{+05}$	8.99×10^{-06}	0.40
NaCl	25	15.46	0.99	$1.01 \times 10^{+05}$	1.51×10^{-08}	0.87	$5.91 \times 10^{+06}$	1.41×10^{-05}	0.21
	12	10.12	0.97	$4.42 \times 10^{+04}$	5.53×10^{-08}	0.87	$1.62 \times 10^{+06}$	2.22×10^{-05}	0.69
	6	15.12	0.99	$6.13 \times 10^{+04}$	6.25×10^{-09}	0.90	$8.89 \times 10^{+06}$	1.71×10^{-05}	0.70
HCl	25	3.94	0.93	$5.82 \times 10^{+05}$	2.81×10^{-08}	0.98	$2.51 \times 10^{+06}$	1.50×10^{-04}	1.07
	12	2.72	0.98	$1.80 \times 10^{+05}$	6.83×10^{-08}	0.87	$1.03 \times 10^{+06}$	7.57×10^{-05}	0.68
	6	3.05	0.98	$3.54 \times 10^{+05}$	1.77×10^{-08}	0.92	$3.98 \times 10^{+06}$	3.87×10^{-05}	0.50

De acuerdo con los valores de la tabla 5.3.1, se presentan altas resistencias y bajas capacitancias, características asociadas a una buena protección anticorrosiva. El parámetro n indica que tan capacitivo se comporta el CEE, valores mayores a 0.85 indican un comportamiento similar a un capacitor ^[31], este parámetro no posee significado físico. Los valores más altos de capacitancias se dan en NaOH, y los más pequeños en los medios con cloruros, de igual forma, las resistencias son mayores en los medios con cloruros en comparación el básico. Los valores de Rtc son menores para la cinta de 12 m/s, y los más altos son para 6 m/s. Los valores de las capacitancias se calcularon de acuerdo a la ecuación de Brugg^[35].

$$C_0 = (Q^{-1}R_{\Omega}^{\alpha})^{1/(1-\alpha)} \dots (11)$$

Donde:

C es la capacitancia (Cdl o Cpo)

Q es el valor del CPEdl o CPEpo

R Ω es la resistencia Rpo o Rtc

$\alpha = n1$ o $n2$

dependiendo el caso de la capacitancia a calcular.

5.3.2 Diagramas de Nyquist

A continuación, se muestran los diagramas de Nyquist del vidrio metálico de NiNb (Figura 5.3.2) obtenidos para las muestras fabricadas con las diferentes velocidades de giro de rueda. Por otro lado, los diagramas en todos los casos muestran un semicírculo capacitivo, proponiendo dos constantes de tiempo acopladas que se corroboran con los diagramas de Bode (figura 5.3.4.1).

En la figura 5.3.2.1 a se observa que el diagrama de Nyquist para HCl tiene los valores más altos en Zreal los presentaron las velocidades de 6 y 25 m/s y el menor valor fue para 12 m/s. En la tabla 5.3.1 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos obtenidos de las simulaciones con el circuito eléctrico mostrado en la figura 5.3.1 donde se pueden leer estos valores de Rtc.

Para el medio neutro con cloruros (Figura 5.3.2.1 b), la tendencia es similar, siendo la cinta de 12 m/s la que presenta menores valores de impedancia real (Zreal), siendo la de 6 m/s la que presenta valores un poco más altos que 25 m/s, lo que se traduce como un menor valor de capacitancia.

En medio básico (Figura 5.3.2.1 c), nuevamente la tendencia es la misma, siendo la de 12 m/s la que posee los menores valores en capacitancia, y 6 y 25 m/s presentan un comportamiento similar. Para comparar entre medios, se seleccionó la velocidad de 25 m/s ya que se observa mejor gráficamente la tendencia, además de representar el comportamiento promedio sabiendo que el comportamiento de 6 m/s está por encima y la de 12 m/s se encuentra por debajo de esas curvas, pero siguiendo la misma forma.

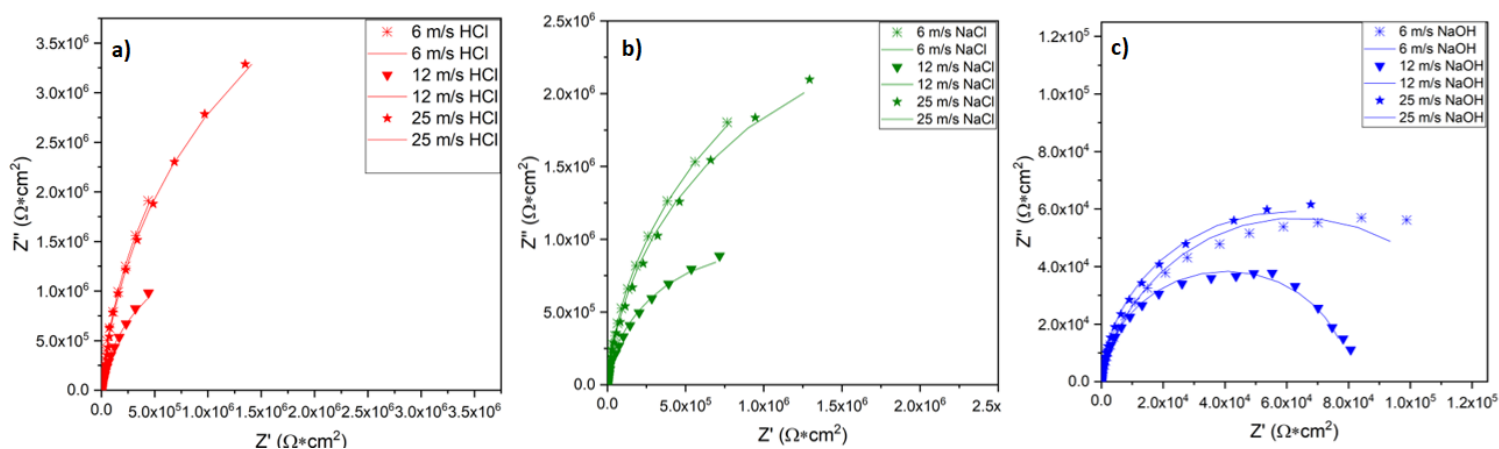


Figura 5.3.2.1. Diagrama de Nyquist para a) HCl, b) NaCl y c) NaOH para las diferentes velocidades de giro de rueda.

En la figura 5.3.2.2 se observa que el HCl presenta los valores más altos, seguido de NaCl, y por último NaOH apenas perceptible en la escala. La diferencia entre los medios ácido y neutro es de $1.5 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ en la contribución imaginaria (Z''), lo que genera un menor desempeño capacitivo en la de NaCl.

En los diagramas Nyquist para el material, se observan arcos tanto resistivos como capacitivos, al tener valores altos de Z' y Z'' . Comportamiento que es característico de recubrimientos anticorrosivos ^[36]. Mientras más altos sean los valores de las resistencias, mayor es la protección anticorrosiva, oponiéndose el paso de corriente.

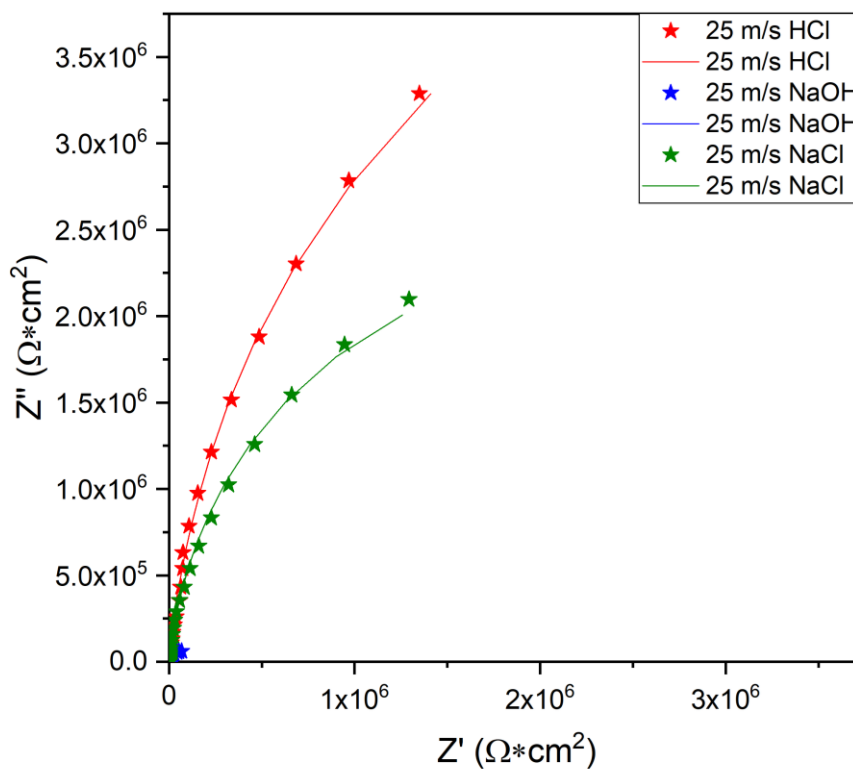


Figura 5.3.2.2 Diagrama de Nyquist para 25 m/s en diferentes medios.

5.3.3. Diagramas de Bode |Z|

Los diagramas de Bode |Z| nos permiten observar las constantes de tiempo en forma de cambios de pendiente, en el eje |Z| podemos leer el valor de la resistencia a las diferentes frecuencias estudiadas, siendo la de menor frecuencia la que da el mayor valor y que se lee en el diagrama Nyquist al hacer la interpolación con el eje Z'.

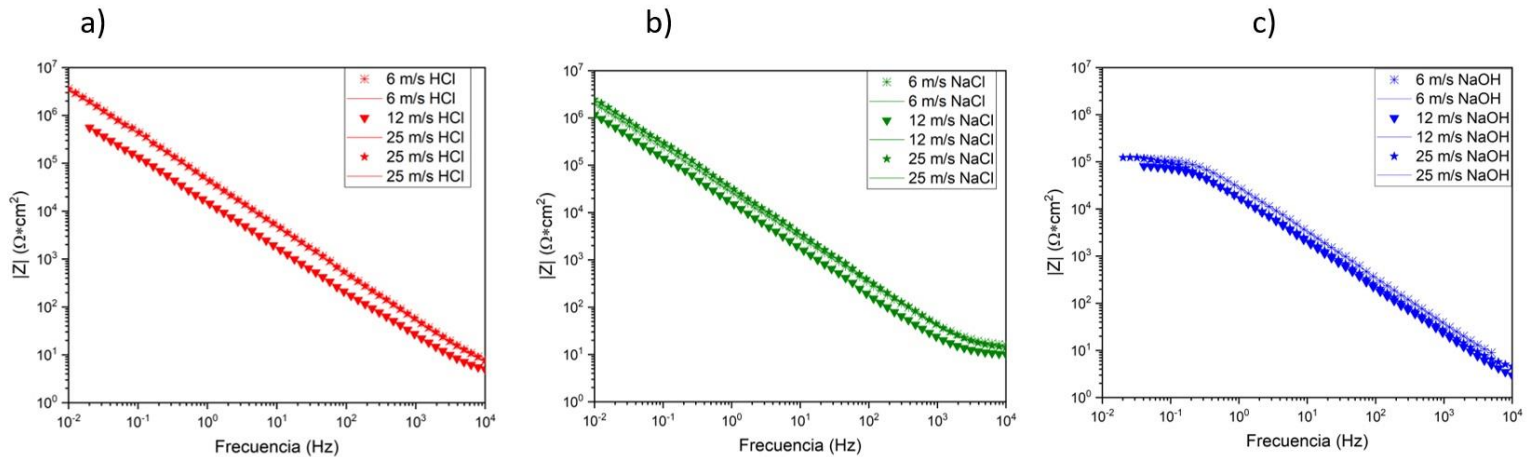


Figura 5.3.3.1 Diagrama de Bode |Z| para a) HCl, b) NaCl y c) NaOH diferentes velocidades de giro de rueda en HCl.

Para el diagrama de bode |Z| (Figura 5.3.3.1), en HCl se observa una sola pendiente, por lo que se considera que solo hay una constante de tiempo dentro del barrido de frecuencias, es decir, un proceso en la superficie del material que está presente en todo el rango de frecuencias. Este proceso es el de la formación de los productos de corrosión y su depósito sobre la superficie, pues se incrementa la impedancia a menores frecuencias. Al igual que en los diagramas Nyquist, la que presenta la menor resistencia es 12 m/s, teniendo 6 y 25 m/s el mismo comportamiento.

En el caso del NaCl (Figura 5.3.3.1 B), se observa un cambio de pendiente en 10³ Hz (altas frecuencias). El comportamiento constante en altas frecuencias está asociado a la resistencia de la solución. Nuevamente la de 12 m/s presenta el menor valor del módulo de la impedancia |Z| relacionada a la menor resistencia a la transferencia de carga.

Para el caso de NaOH (Figura 5.3.3.1 C) se observan un cambio de pendiente, entre 10^{-1} y 10^0 Hz, donde el valor de la impedancia se vuelve constante, lo cual se suele asociar a la resistencia a la transferencia de carga que impide el flujo de electrones provocando que el valor de la resistencia sea constante.

Para comparar entre medios (Figura 5.3.3.2), se hace con las muestras de 25 m/s, y se observa que la que presenta mayor R_{tc} es HCl, seguida de NaCl, y al final NaOH. En el intervalo de frecuencias de 10^0 a 10^3 Hz, el comportamiento es prácticamente el mismo, incrementando la R_{tc} al disminuir la frecuencia. La diferencia está en bajas frecuencias donde se observa la meseta asociada a la pasivación de un metal para el NaOH.

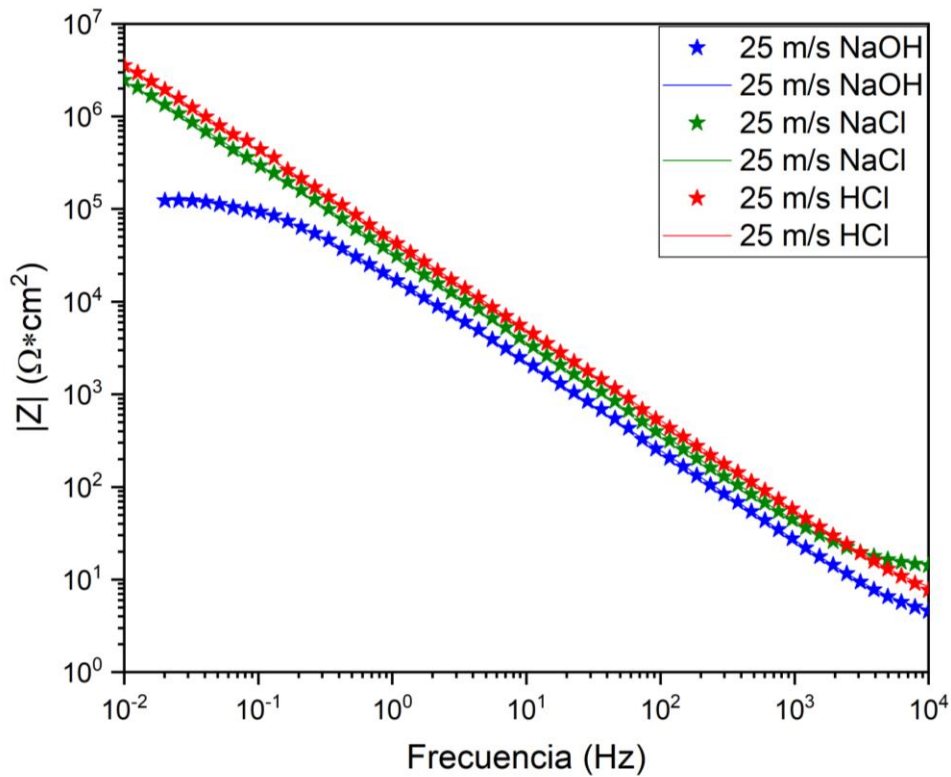


Figura 5.3.3.2 Diagrama de Bode $|Z|$ para diferentes medios a 25 m/s.

5.3.4. Diagrama de Bode Ángulo.

En el diagrama de Bode Ángulo se puede observar el número de constantes de tiempo para el sistema, al graficar el ángulo del desfase del fasor contra la frecuencia, se puede obtener información de qué tan resistivo es el sistema, y a qué frecuencia se origina dicho fenómeno. Cada una de las constantes de tiempo tiene una forma de campana. En todos los casos se observa un brinco a la frecuencia de 10^{-1} Hz que es donde el equipo hace un cambio.

En HCl (Figura 5.3.4.1 a) se observa que, desde altas frecuencias, ya hay un desfase de 30° , que llega hasta 85° en 10^3 Hz y se mantiene hasta 10^{-1} Hz. Para NaCl (Figura 5.3.4.1 b), se observa que comienza en 15° a altas frecuencias, en 10^2 Hz llega a su máximo en 85° manteniéndose estable hasta 10^{-1} Hz donde desciende, justo donde se da el brinco por parte del equipo. Este menor intervalo de permanencia en 85° es lo que se observa en Nyquist como un arco menos capacitivo o más “achatado”.

Para NaOH (Figura 5.3.4.1 c), se observa que la campana está más hacia la derecha o altas frecuencias, por lo que el mayor desfase en la respuesta se daría en la resistencia de poros, que en la resistencia a la transferencia de carga. Llega al máximo en 10^3 Hz, y desciende en 10^0 Hz, por lo que la resistencia se encuentra altas frecuencias, que suele estar asociada a la resistencia de poros del recubrimiento. Como es menor el intervalo del valor máximo de ángulo de desfase, es la que menor protección proporciona.

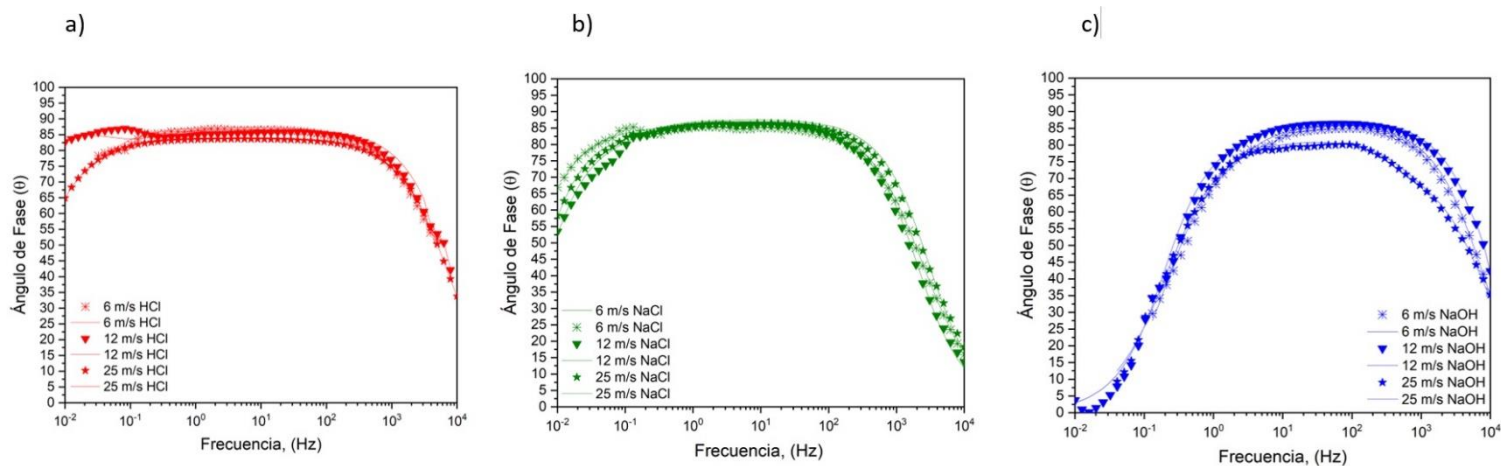


Figura 5.3.4.1 Diagrama de Bode Ángulo para diferentes velocidades de giro de rueda en a) HCl, b) NaCl y c) NaOH.

De manera general todas presentan 2 constantes de tiempo acopladas, pero debido a que el sistema presenta un comportamiento al indicado por Kelly ^[37], se simulo con un circuito eléctrico equivalente propuesto. La presencia de 2 constantes de tiempo anidadas indica un comportamiento característico de un metal con recubrimiento (ya sea una capa de óxido, un polímero o una película delgada) con daños o poros en la superficie.

Por lo que se comprobaría la pasivación del material en los 3 medios, pero siendo NaOH la que tiene mayor actividad en la superficie sugiere un sellado más deficiente dando lugar al paso de corriente, y que la película tendría poros de mayor tamaño por las cuales pasan los electrones.

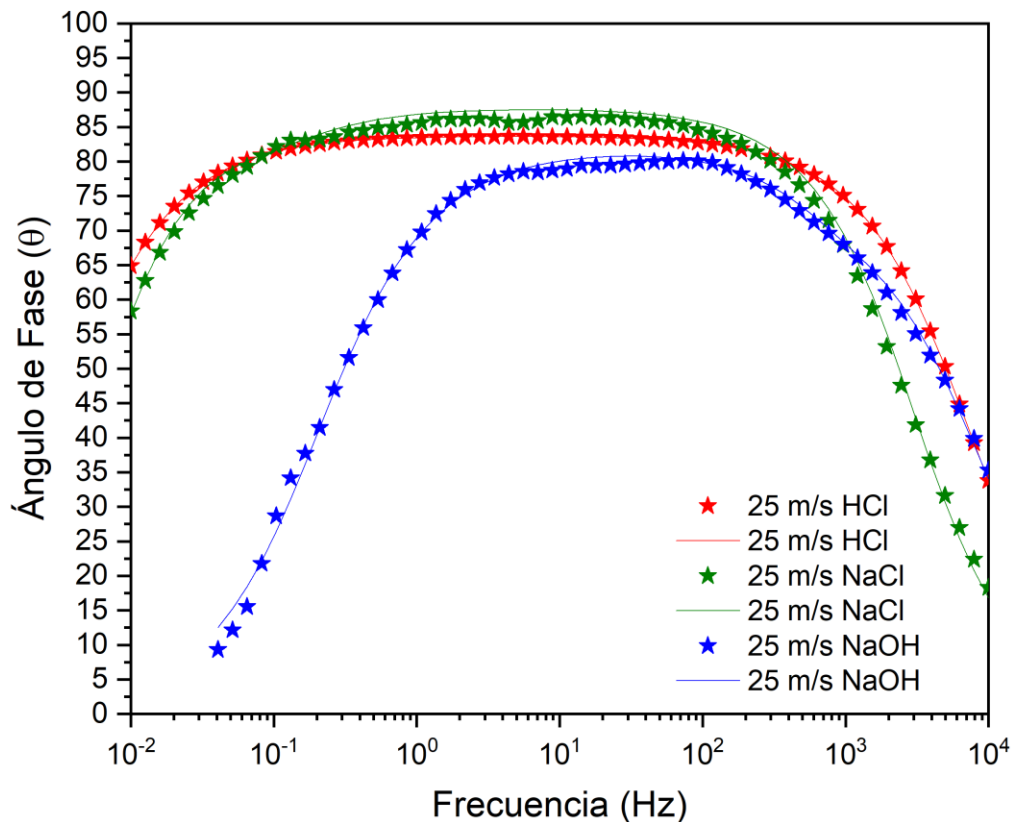


Figura 5.3.4.2. Diagrama de Bode Ángulo para diferentes medios a 25 m/s.

5.4 Curvas Potenciodinámicas Cíclicas

El mecanismo controlante para este sistema es uno de control óhmico, o controlado por resistencias, para el cual se realizan las curvas de polarización cíclicas para ver el comportamiento del sistema al ser expuesto a grandes perturbaciones. Esta técnica se utiliza para observar la susceptibilidad a la corrosión localizada, y de presentar una zona Tafeliana, se puede realizar la extrapolación de Tafel para hallar la velocidad de corrosión.

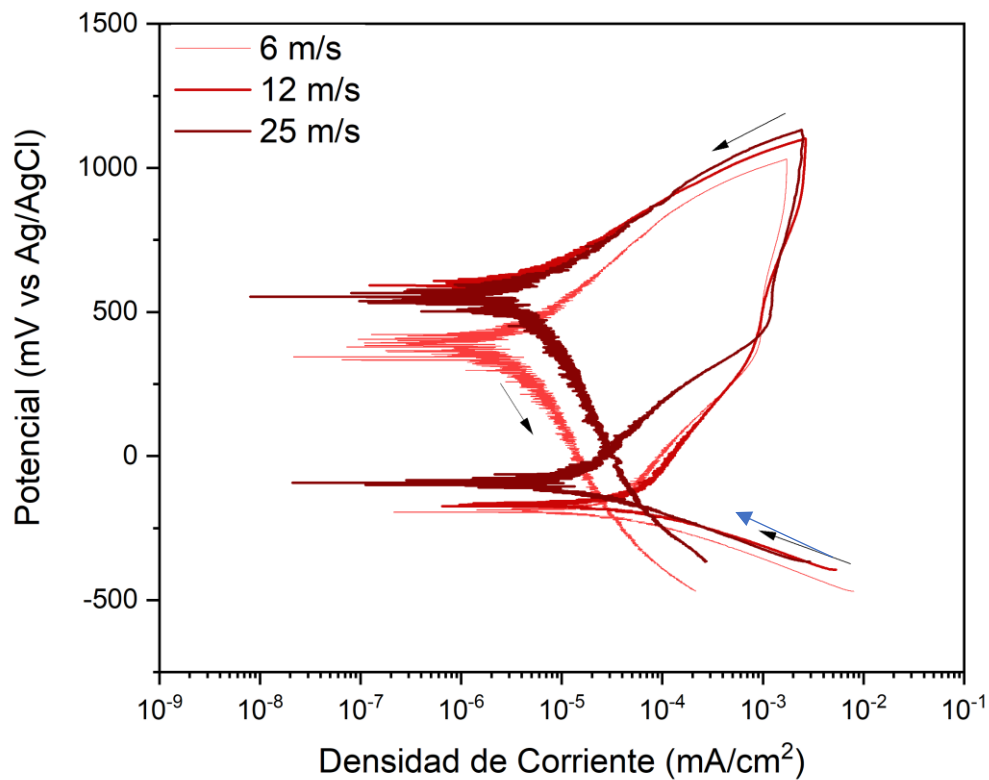


Figura 5.4.1. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en HCl.

De la curva potenciodinámica cíclica (figura 5.4.1) se observa que la forma de la curva es la misma para las 3 velocidades de giro de rueda, a mayor velocidad, los potenciales se desplazan hacia valores más positivos incrementando su resistencia a la corrosión. Los valores de los potenciales se presentan en la tabla 5.4.1. Para todos los casos se observa el comportamiento tafeliano de la rama

anódica hasta los 300 mV y que en torno 10^{-2} mA/cm² se da un cambio de pendiente en la rama anódica tendiendo a ser asintótico pero que aún permite el paso de corriente. Al llegar a 1000 mV, se realiza la inversión del potencial para obtener la parte cíclica, que en este caso presenta una histéresis “negativa” (el valor de potencial arroja una densidad de corriente menor que en la polarización de ida), el cual se ha reportado como inmunidad a la corrosión por picadura [38].

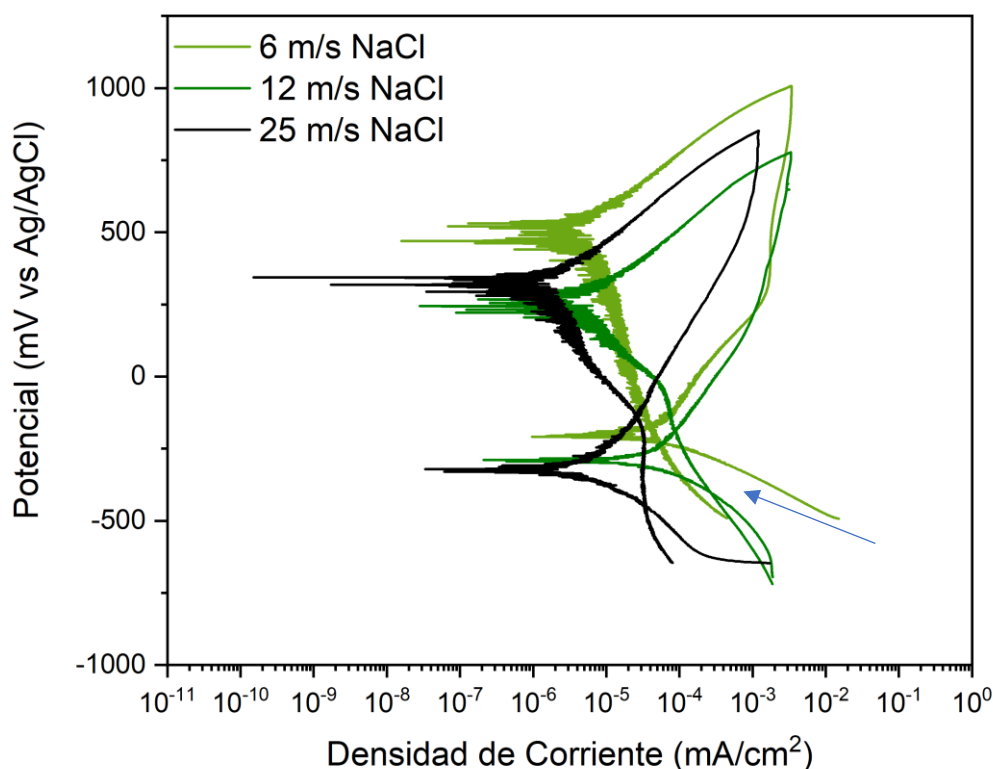


Figura 5.4.2. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en NaCl.

En la figura 5.4.2 se observa que de manera general la forma de la curva es la misma para las diferentes muestras sometidas a NaCl, en el caso de 25 y 12 m/s los potenciales de corrosión son prácticamente los mismos. Para 6 m/s se observa un desplazamiento hacia potenciales más positivos por lo que presentaría una mejor resistencia a la corrosión. Para la rama anódica, se observa el comportamiento tafeliano seguido del cambio de pendiente cerca de 10^{-3} mA/cm², presentando la misma tendencia asintótica, pero sigue habiendo incremento en la corriente hasta un valor de 10^{-2} mA/cm².

Por otro lado, al llegar a la parte cíclica, donde se invierte el potencial, se observa que la histéresis también es negativa, debido a que se va por el lado izquierda del diagrama (el valor de potencial arroja una densidad de corriente menor que en la polarización de ida).

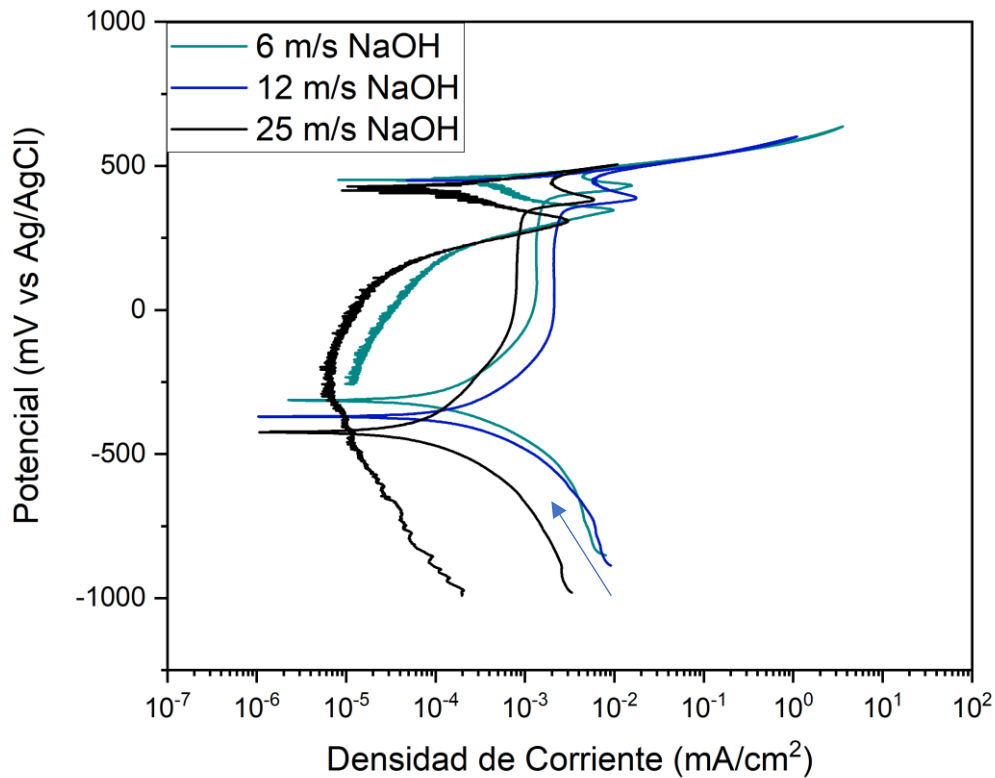


Figura 5.4.3. Curva potenciodinámica cíclica para las diferentes cintas en NaOH.

Para el caso del NaOH (figura 5.4.3), se observa que el potencial se desplaza verticalmente hacia potenciales más positivos conforma disminuye la velocidad. Se observa la zona de pseudopasivación, que es la línea vertical en la zona anódica entre 10⁻³ mA/cm² y 10⁻² mA/cm², el mismo valor en donde se presentan los cambios de pendiente más pronunciados en los otros medios. Posteriormente, llega al potencial de picado incrementando nuevamente la corriente. Pasando el potencial de picadura, se observa una segunda pequeña pasivación donde se da el regreso de corriente, y nuevamente se incrementa la corriente formando una especie de rodilla. Para este medio no hay histéresis, pues el regreso al invertir el potencial es por el mismo camino

hasta llegar a un potencial que coincide con el regreso de la pasivación, sugiriendo que se trata de la descomposición del oxígeno. Para este medio, no se observa un comportamiento tafeliano claro en las pendientes, por lo que para este medio el mecanismo controlante no es la transferencia de carga.

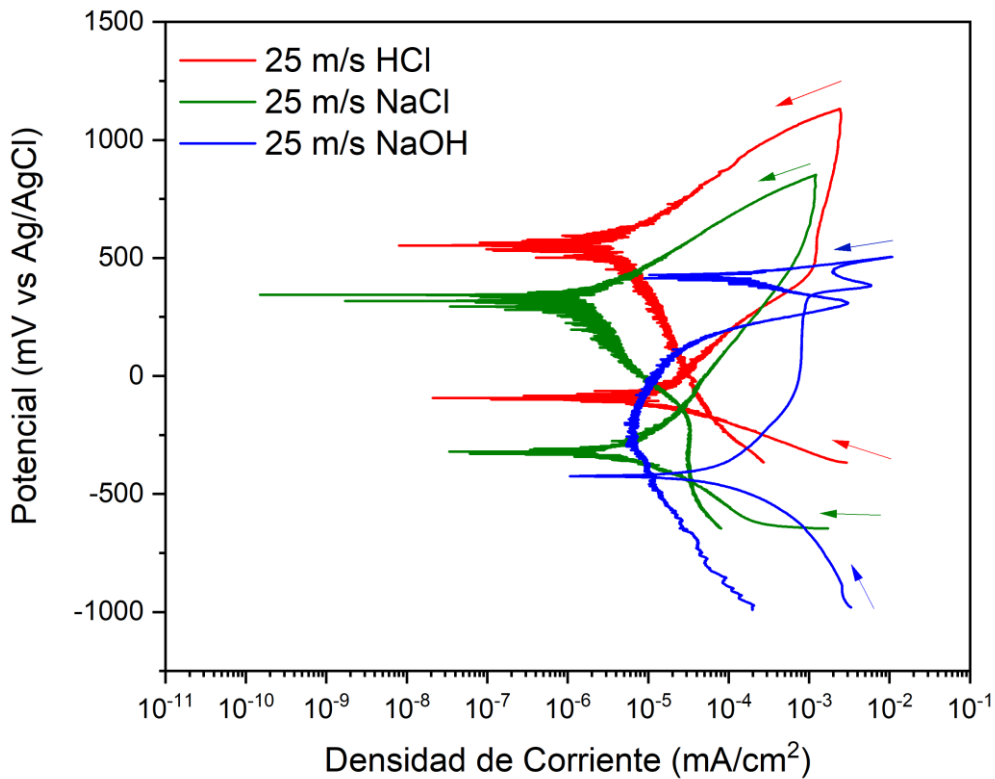


Figura 5.4.4. Curva potenciodinámica cíclica para los diferentes medios a 25 m/s.

En la figura 5.4.4. se observa el comportamiento de los materiales vítreos en diferentes medios. En medio básico presenta un valor más cercano al potencial de reposo para el níquel, el medio ácido presenta un potencial más positivo, y en básico presenta un potencial más negativo. Se observa que en ácido y neutro las pendientes catódicas son las mismas teniendo un desplazamiento por efecto del pH, pero cambia en medio básico haciéndola más pronunciada, por lo que la reacción catódica para este medio es diferente a los medios con cloruros. En retorno a 10⁻³ mA/cm² se observa el cambio de pendiente con tendencia asintótica en los medios con cloruros, y la zona vertical en el básico, siendo el valor máximo de paso de corriente que permite el material.

Tabla.5.4.1 Parámetros obtenidos mediante el ajuste de pendientes Tafel.

Medio	Velocidad (m/s)	icorr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Ecorr [mV]	log(ipas) [mA/cm^2]	Epic [V]	Ba [mV/dec]	Bc [mV/dec]	Erep [V]
NaOH	25	0.15	-385.09	-2.97	0.34	261.27	166.07	0.43
	12	0.20	-383.56	-2.86	0.37	284.75	163.71	0.45
	6	0.18	-321.92	-2.84	0.39	348.00	183.33	0.45
NaCl	25	0.09	-342.33			334.93	114.53	0.26
	12	0.04	-312.22			349.13	114.30	0.26
	6	0.04	-191.82			330.53	107.67	0.44
HCl	25	0.01	-108.05			339.11	115.73	0.53
	12	0.04	-168.36			336.87	107.13	0.59
	6	0.04	-197.55			328.53	108.43	0.43

De acuerdo con los valores obtenidos mediante el programa ECLab (Tabla 5.4.1), se obtuvieron los valores de las pendientes de Tafel, y los valores de icorr para posteriormente realizar el cálculo de la velocidad de corrosión (Ver anexos). Se trabajó con la densidad ponderada de la aleación de $8.726 \text{ g}/\text{cm}^3$, y el peso molecular de la aleación $75.71 \text{ g}/\text{mol}$, se consideraron 2 equivalentes por mol debido a que el níquel es la especie que se disuelve (potenciales de la aleación más cercanos al potencial de reducción del níquel). En la tabla 5.4.2 se presentan las velocidades de corrosión promedio para cada caso. Los medios con cloruros presentaron valores similares, y el medio básico fue el que presentó la mayor velocidad de corrosión, siendo 0.080 mpy mayor. Comportamiento que es consistente con lo hallado en EIS.

Tabla.5.4.2 Velocidades de corrosión calculadas.

Medio	Velocidad (m/s)	mpy	mm/año
NaOH	25	0.086	0.0022
	12	0.109	0.0028
	6	0.103	0.0026
NaCl	25	0.050	0.0013
	12	0.020	0.0005
	6	0.020	0.0005
HCl	25	0.007	0.0002
	12	0.021	0.0005
	6	0.021	0.0005

5.5 Microscopía Electrónica de Barrido

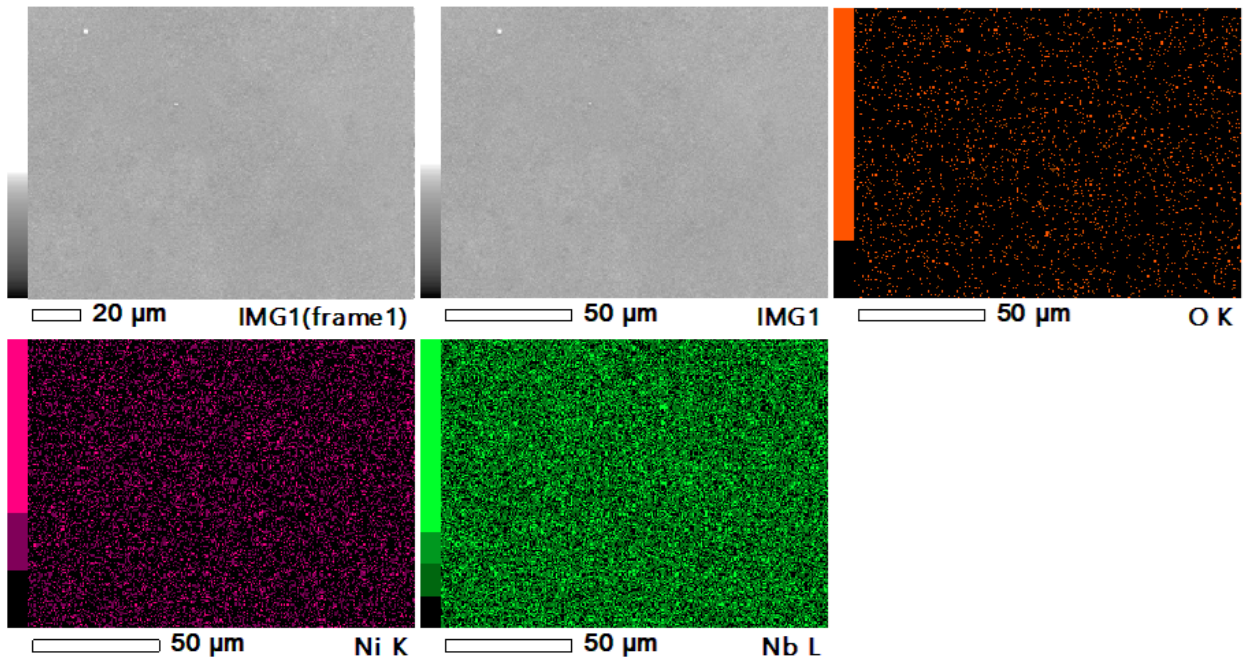
En la figura 5.5.1 se muestra la morfología de la cinta previo a la evaluación electroquímica. Se observa la matriz homogénea de color gris (estructura vítrea) con inclusiones negras menores a 10 micras. En este caso, el EDS muestra el mapeo elemental siendo Ni, Nb en mayor proporción distribuidos homogéneamente y el oxígeno en menor proporción. El análisis cualitativo corrobora la composición eutéctica de 40.6 % atómico de Nb en los 57.26% de Ni, y un 2.14 % de oxígeno (Tabla 5.5.1).

Tabla. 5.5.1 Composición elemental promedio de las muestras a través de EDS.

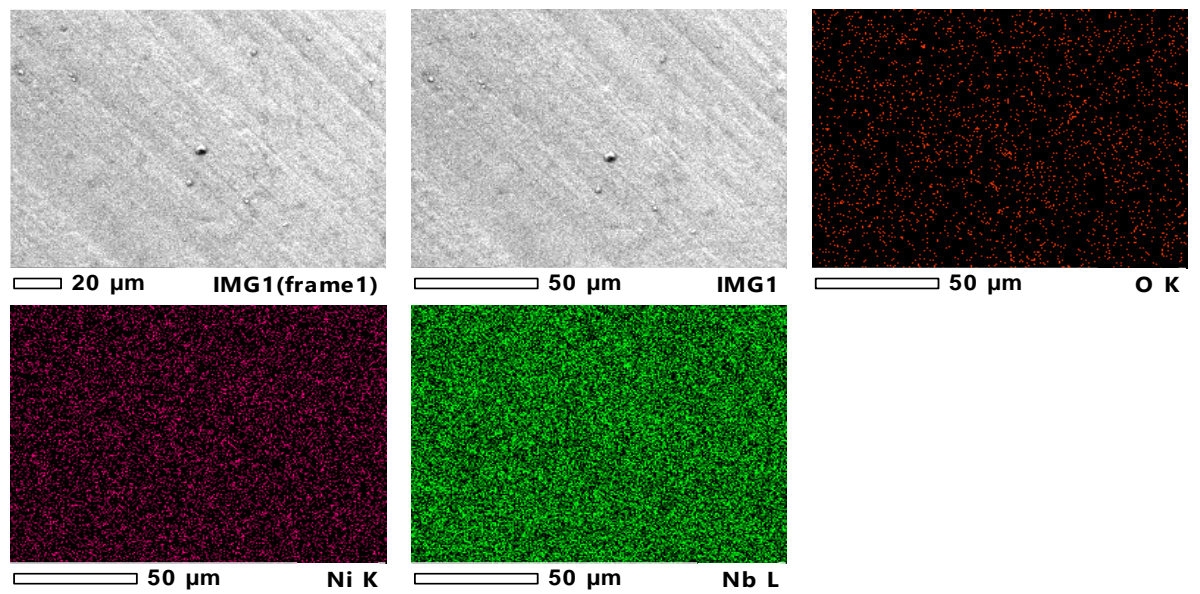
Elemento	(keV)	Masa%	Atom%	K
Nb L	2.125	52.26	40.60	3.8577
O K	0.471	03.02	02.14	21.7054
Ni K	7.566	44.72	57.26	74.4370
Total		100	100	

Al comparar la morfología de las diferentes velocidades de enfriamiento, se encuentra para la muestra con velocidad de enfriamiento de 12 m/s se observan líneas que corresponden al enfriamiento y relieve en el material. Finalmente, esta es la muestra que presenta mayor cantidad de defectos superficiales producidas durante el enfriamiento.

a)



b)



c)

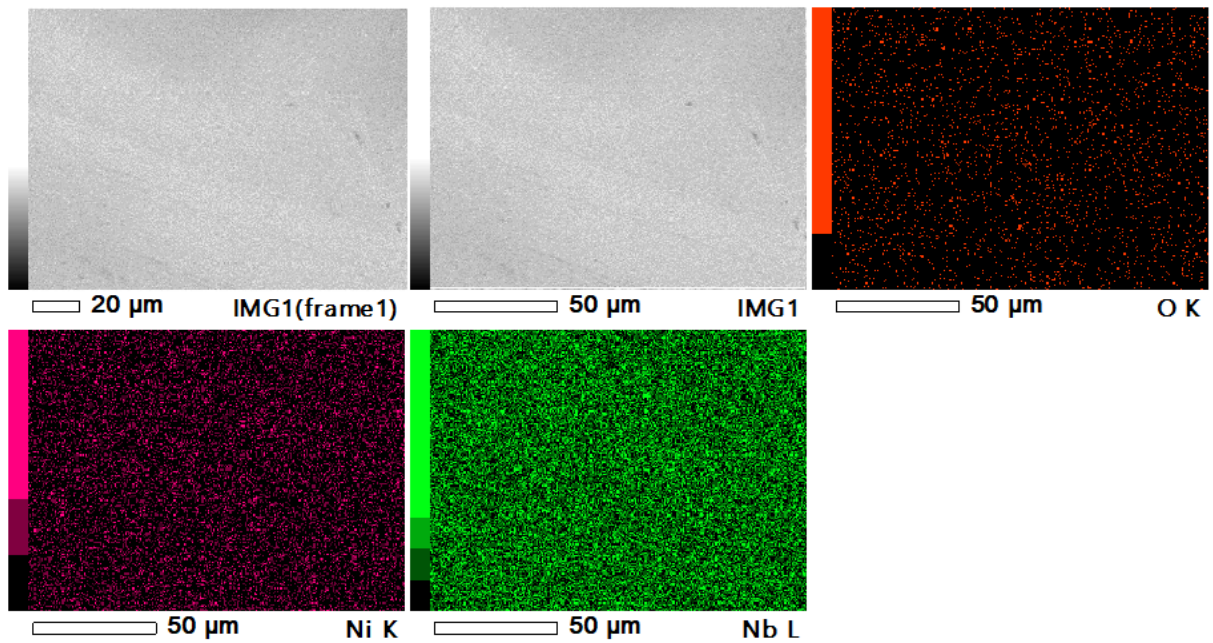
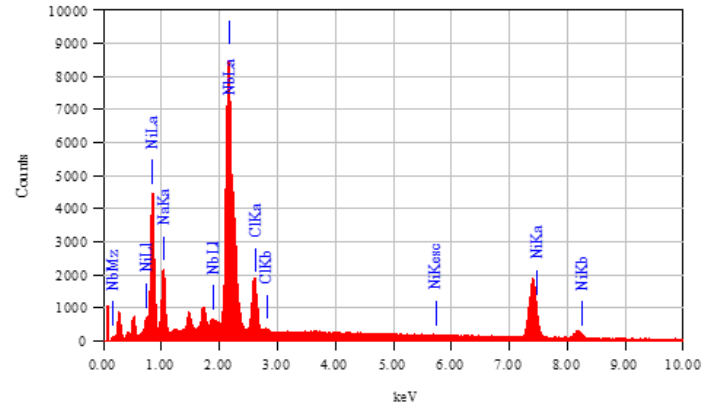
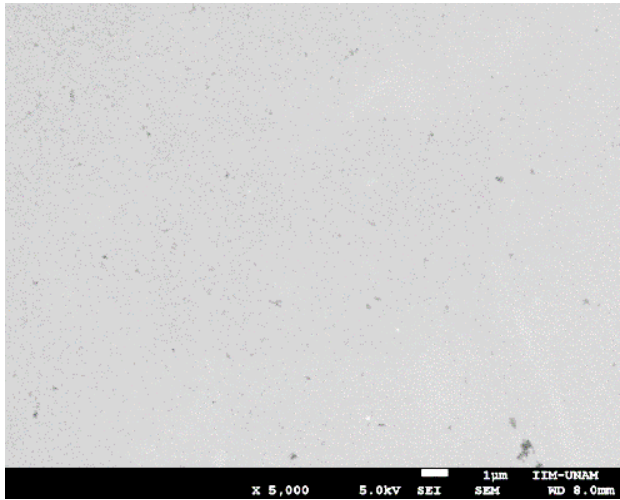


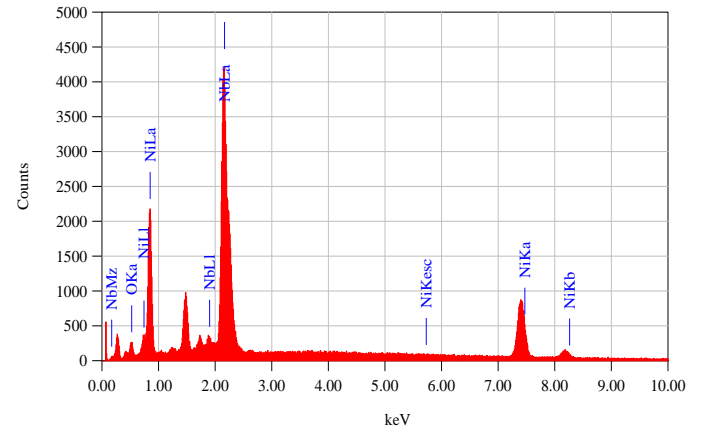
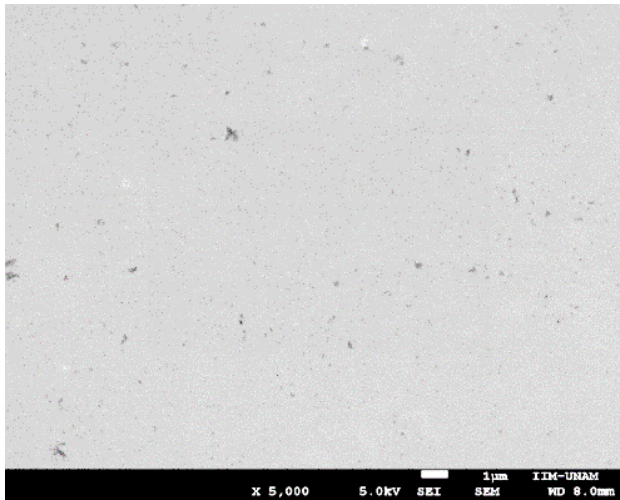
Figura 5.5.1. Morfología de la superficie y mapeo elemental de los vidrios metálicos a) 6 m/s, b) 12 m/s y c) 25 m/s.

En la figura 5.5.2. se observa la estructura de las cintas después de las pruebas electroquímicas en a) HCl, b) NaCl y c) NaOH; enjuagadas y sometidas a limpieza ultrasónica con acetona para remover de los remanentes del medio que precipitan para poder apreciar mejor el daño en el material. Sin embargo, a 5000 X no se observa daño en la superficie del material, presentando una estructura similar a la muestra de llegada (figura 5.5.1.) con un ligero incremento en la cantidad de puntos negros. El EDS sólo identificó la misma composición que la pieza de llegada. Ni, Nb y O, para los medios con NaCl y NaOH se encontró presencia de sodio (Na) en mínimas cantidades y cloruros (Cl^-) correspondientes a los medios corrosivos (HCl y NaCl).

a)



b)



c)

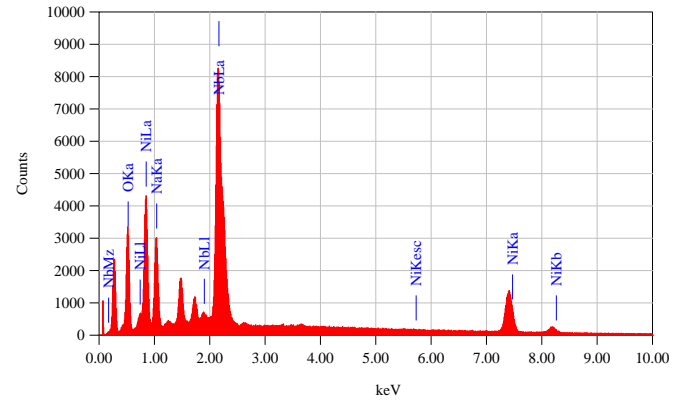
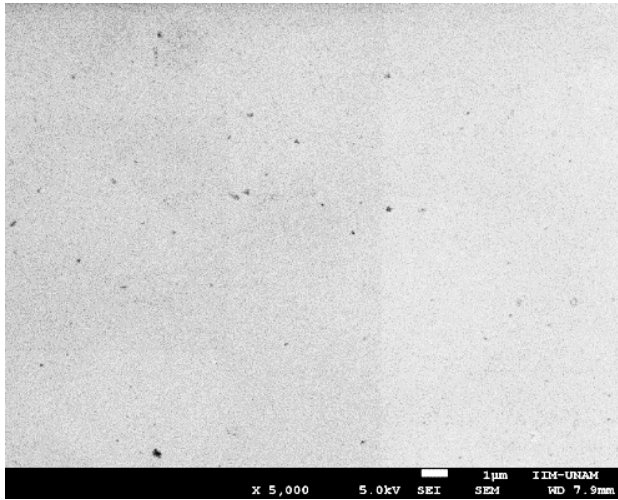


Figura 5.5.2. Morfología de la superficie y mapeo elemental de los vidrios metálicos a 25 m/s en a) HCl, b) NaCl y c) NaOH.

5.6 Análisis de Resultados

Productos de corrosión

De manera general, el vidrio metálico binario presenta una oxidación en su superficie al entrar en contacto con el aire, haciendo que reaccione con el níquel, de acuerdo a lo que se observó en EDS, la presencia de oxígeno en la superficie es homogénea. El valor del Nb se mantuvo en 40.6, siendo el Ni el que disminuye en 2%, valor que coincide con la cantidad de oxígeno en la superficie. Al ser un análisis cualitativo sólo indica que hay variaciones entre esas 2 especies. Al ser inmerso en un medio acuoso y en presencia de oxígeno, el óxido de Nb formado sería el Nb_2O_5 de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para Nb y O (figura 5.6.1).

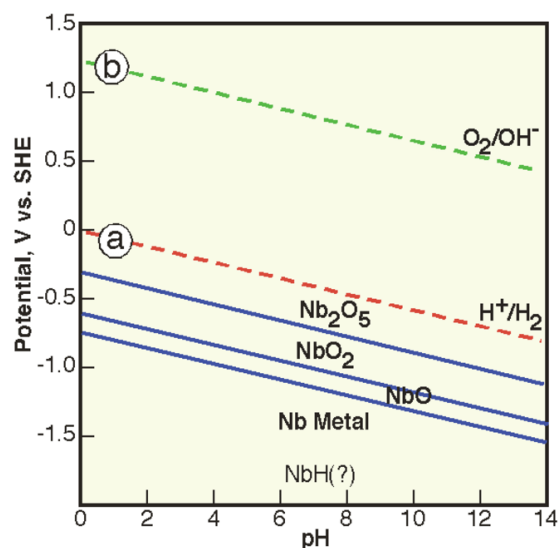


Figura 5.6.2. Diagrama de Pourbaix para el niobio ^[39].

Al introducirse la cinta del vidrio metálico al electrolito, el crecimiento de este óxido se observa con el incremento del potencial como función del tiempo en que permanece sumergido, estabilizándose en 1000 segundos en los medios con cloruros. Tanto en medio ácido como neutro se da la misma reacción en la parte catódica, ya que, de acuerdo con la teoría del potencial mixto los potenciales a circuito abierto serían similares al tener las mismas reacciones, teniendo un desplazamiento en su valor en función del pH. Lo que el incremento del potencial en función del tiempo implica una protección por parte de los productos de corrosión.

La formación del producto de corrosión sería la constante de tiempo que se observa en EIS como un fenómeno (una sola pendiente o ángulo de 85° en los diagramas de Bode) que abarca tanto altas como bajas frecuencias en los medios con cloruros, el valor de un ángulo de desfase cercano a 90° corrobora que el producto de corrosión es protector. Este producto de corrosión contiene oxígeno y niobio, pero la red del acomodo atómico seguiría siendo de corto alcance, haciendo que el crecimiento de la película de óxido no sea homogéneo (figura 5.6.2) pero sí protectora. Caso contrario al no ser homogéneo hay zonas porosas por las que se sigue dando el paso de corriente. Esta formación de productos de corrosión protectores que se observa en CPC son los cambios de pendiente en la parte anódica, teniendo un comportamiento tafeliano y después el cambio de pendiente con tendencia asintótica, lo que habla más de una pseudopasivación que de una pasivación propiamente dicha, pues no cumple con las condiciones de homogeneidad que se traduce en un buen sellado y que por lo tanto disminuiría el paso de corriente presentando el regreso en corriente característico de una pasivación.

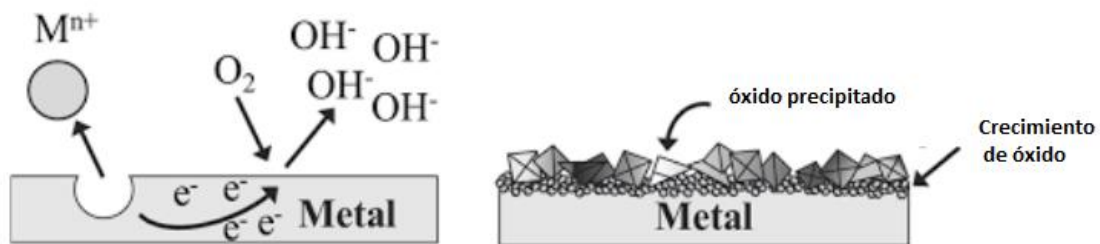


Figura 5.6.2. Esquema de la formación y crecimiento de óxido producto de la corrosión ^[40].

La histéresis negativa denota productos de corrosión más protectores que la aleación sugiriendo que el enlace con el oxígeno crea enlaces covalentes direccionales conteniendo el flujo libre de electrones en comparación con la movilidad dentro del material metálico.

Medios con cloruros

Los medios ácido y neutro presentan el mismo comportamiento, con ciertas variaciones siendo el ácido el que presenta una mayor resistencia a la corrosión en términos generales. Por lo que se observa en los resultados de las pruebas electroquímicas y MEB, el material parece ser inmune a picaduras, pues no se observa la histéresis positiva en las curvas de polarización cíclicas, ni se observan daños en la estructura del material hasta los 5000 X. Para ambos medios las reacciones de

corrosión son las mismas al tener valores similares de pendientes Tafel y la misma forma de las constantes de tiempo en EIS, siendo NaCl la que está más desplazada a bajas frecuencias.

Los mayores valores de R_{tc} se presentaron en las cintas de 6 m/s, seguido de las de 25 m/s, al final las de 12 m/s tendencia que se explica por la presencia de defectos en el acabado superficial observado en MEB al presentar una superficie con mayor cantidad de defectos superficiales, por lo que este efecto de menor resistencia a la transferencia de carga no depende del medio.

De acuerdo con Wang ^[41] la ausencia de picaduras visibles en la superficie del material sería por la repasivación. La figura 5.6.3 muestra el mecanismo propuesto, en el que los iones Ni al ser disueltos por el medio, crean un hueco por donde atacan los cloruros, rompiendo la capa de óxido, los iones de Nb migran hacia el hueco y reaccionan con el oxígeno para reparar la capa pasiva impidiendo la propagación del daño. Este mecanismo sólo aplica en los medios con cloruros.

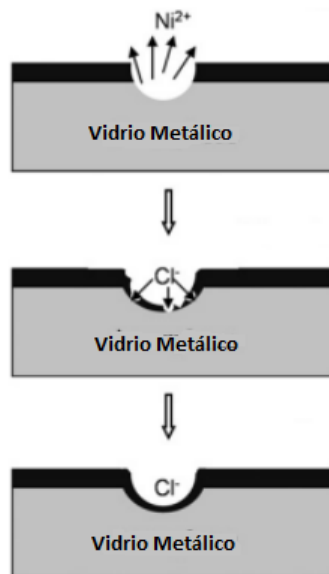


Figura 5.6.3. Mecanismo de repasivación de los vidrios metálicos ^[41].

Medio básico

En medio básico el desplazamiento de la constante de tiempo en altas frecuencias indica un mayor desfase en la resistencia de poro, que es mayor que la resistencia de transferencia de carga. Indicando que hay una mayor actividad en la superficie de la capa de productos de corrosión, de igual forma, las capacitancias del poro son menores que la de la doble capa, por lo que la acumulación de óxido y la reacción sobre él crearía un mejor sellado que el óxido producido por el contacto con el aire.

En la zona de la segunda pasivación de la curva de polarización se observa que la corriente aumenta, fenómeno atribuido a otra reacción que se da sobre el electrodo, a esas condiciones se observa la formación de la especie del NiO_2 en el diagrama de Pourbaix para el níquel (figura 5.6.4), pero al invertir el potencial, el regreso es por el mismo camino, sugiriendo que se trata de la descomposición del agua formando oxígeno, a $\text{pH}=14$ el su potencial coincide con el de reacción de formación del NiO_2 .

Al regreso de la curva potenciodinámica cuando el potencial desciende a -200 mV aproximadamente, se observa que el regreso es por el lado izquierdo, sugiriendo la histéresis negativa indicando que la capacidad protectora del producto de corrosión está en función del arreglo atómico, más que de la especie formada ya que en este medio, las especies que participan son diferentes.

En medio básico la velocidad de corrosión es 0.080 mpy mayor en comparación con los otros medios. Sin embargo, es un valor inferior a 1 mpy, de acuerdo con el criterio de Fontana^[28] (Tabla 1.2), se tiene una protección a la corrosión sobresaliente para todos los casos.

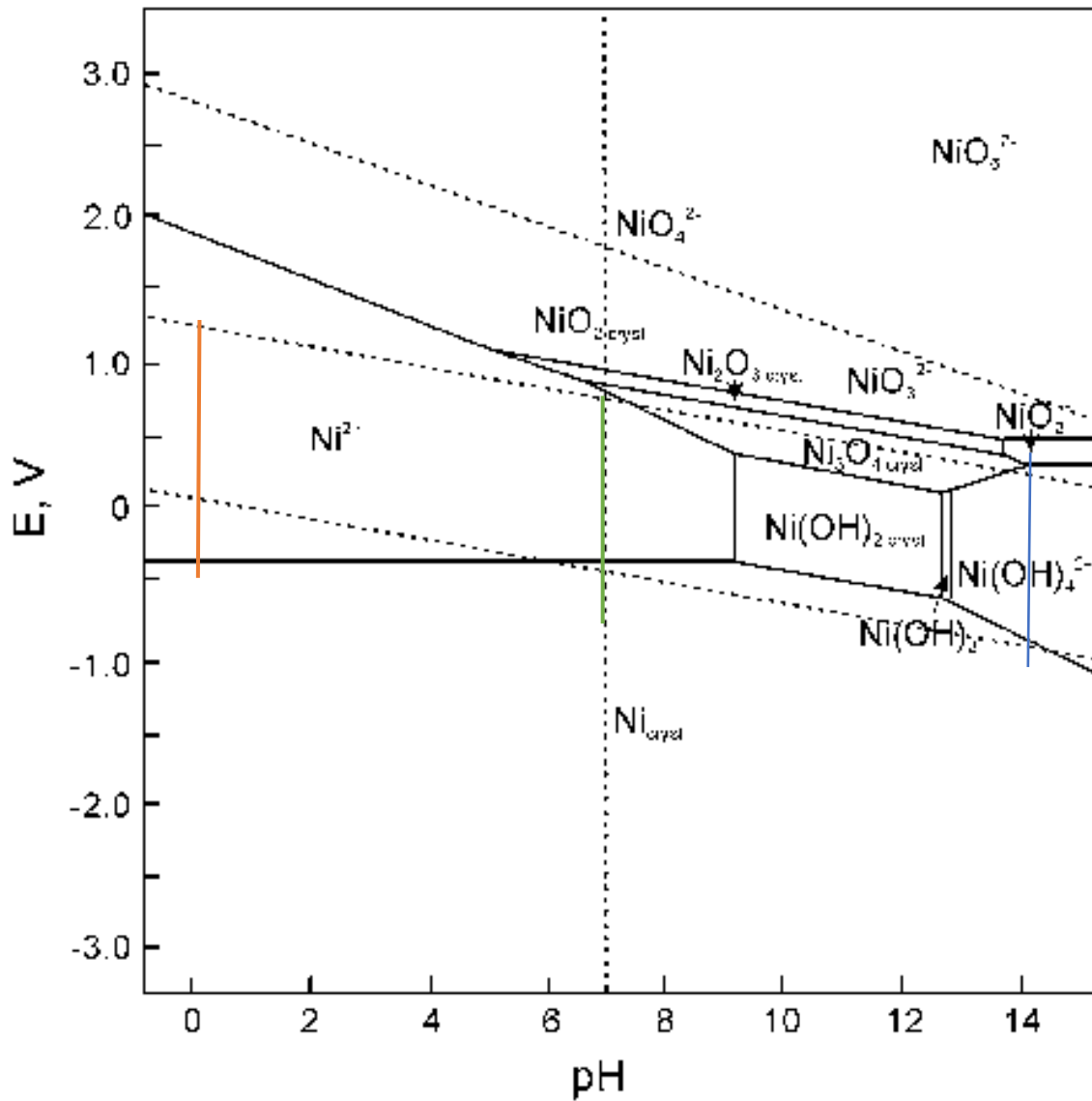


Figura 5.6.4. Diagrama de Pourbaix para el níquel ^[42], se marca el barrido de -500 a 1000 mV en torno al potencial de corrosión, de la prueba potenciodinámica, potencial vs. SHE.

Por lo tanto, se tiene un material muy resistente a la corrosión, pero la estabilidad de los productos de corrosión protectores no muy buena para ser considerado una capa pasiva. Al no haber capa pasiva homogénea, no puede haber rompimiento de película lo que propicia la corrosión localizada o picadura.

Las propiedades de una resistencia a la corrosión “sobresaliente” en un material puramente metálico se debe al acomodo atómico que interfiere con el flujo de los electrones, fenómeno que sería potenciado por los enlaces covalentes del oxígeno, restringiendo zonas de movilidad electrónica, a su vez inhibiendo la reacción de corrosión. La homogeneidad en la composición evita que se den pares galvánicos, y la ausencia de defectos cristalinos evita que el daño al material se propague a través de estos.

Este estudio se realizó a un tiempo cero de inmersión pues se trata de una prospección del comportamiento del novedoso material en medios agresivos. Se requeriría un estudio de cinética para un análisis más detallado del crecimiento de la capa pasiva en función del tiempo de inmersión.

CONCLUSIONES

- Los vidrios metálicos binarios Ni-Nb de composición eutéctica, presentan una resistencia a la corrosión sobresaliente, según el criterio de Fontana para medios ácido, básico y neutro, siendo menores a 1 mpy.
- En medio básico la velocidad de corrosión es mayor, aumentando aproximadamente 0.080 mpy con respecto a los medios con cloruros siendo el medio más agresivo para esta aleación.
- Mediante EIS demostró tener la sensibilidad para detectar los defectos de superficie en las cintas de 12 m/s que son más visibles en los diagramas Nyquist al disminuir el valor de R_{tc} .
- La presencia de oxígeno distribuido de manera homogénea en la superficie del material indica que el material está pasivado previo a las pruebas de corrosión.
- Al variar el espesor de la cinta no difiere la velocidad de corrosión, ya que, las cintas de 6 y 25 m/s presentaron valores similares. El incremento de la velocidad de corrosión en 12 m/s se debe a los defectos superficiales de la cinta durante el enfriamiento y no a su espesor.
- De acuerdo con lo encontrado experimentalmente, los vidrios metálicos sufren corrosión localizada.
- En medios con cloruros no se presentaron picaduras, mostrando histéresis negativa en las curvas de polarización cíclicas que se ha reportado como inmunidad a picaduras, siendo el niobio el que repara las zonas donde se pierde el níquel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Greer, A. L., & Ma, E. (2007). Bulk metallic glasses: at the cutting edge of metals research. *MRS bulletin*, 32(8), 611-619.
- [2] Naka, M. (1974). Corrosion resistivity of amorphous iron alloys containing chromium. *J. Japan Inst. Metals*, 38, 835-841.
- [3] Hashimoto, K. (2002). 2002 WR Whitney Award Lecture: In pursuit of new corrosion-resistant alloys. *Corrosion*, 58(09).
- [4] Pang, S. J., Zhang, T., Asami, K., & Inoue, A. (2002). Synthesis of Fe–Cr–Mo–C–B–P bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Acta Materialia*, 50(3), 489-497.
- [5] Scully, J. R., Gebert, A., & Payer, J. H. (2007). Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 22(2), 302-313.
- [6] Aburada, T., Ünlü, N., Fitz-Gerald, J. M., Shiflet, G. J., & Scully, J. R. (2008). Effect of Ni as a minority alloying element on the corrosion behavior in Al–Cu–Mg–(Ni) metallic glasses. *Scripta materialia*, 58(8), 623-626.
- [7] Wang, Z. M., Zhang, J., Chang, X. C., Hou, W. L., & Wang, J. Q. (2008). Susceptibility of minor alloying to corrosion behavior in yttrium-containing bulk amorphous steel. *Intermetallics*, 16(8), 1036-1039.
- [8] Wang, A. P., Chang, X. C., Hou, W. L., & Wang, J. Q. (2007). Preparation and corrosion behaviour of amorphous Ni-based alloy coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 449, 277-280.
- [9] Plummer, J. (2015). Tunable nanostructures. *Nature Materials*, 14(6), 556-556.
- [10] Inoue, A., & Nishiyama, N. (2007). New bulk metallic glasses for applications as magnetic-sensing, chemical, and structural materials. *Mrs Bulletin*, 32(8), 651-658.
- [11] Wang, C., Cao, Q. P., Wang, X. D., Zhang, D. X., Qu, S. X., & Jiang, J. Z. (2016). Stress-dependent shear transformation zone in NiNb thin film metallic glass and its correlation with deformation mode transition. *Scripta Materialia*, 122, 59-63.

-
- [12] Sepúlveda-Macías, M., Amigo, N., & Gutiérrez, G. (2016). Onset of plasticity and its relation to atomic structure in CuZr metallic glass nanowire: A molecular dynamics study. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 357-363.
- [13] Luo, J., Dahmen, K., Liaw, P. K., & Shi, Y. (2015). Low-cycle fatigue of metallic glass nanowires. *Acta Materialia*, 87, 225-232.
- [14] Feng, S. D., Chan, K. C., Chen, S. H., Zhao, L., & Liu, R. P. (2017). The role of configurational disorder on plastic and dynamic deformation in Cu₆₄Zr₃₆ metallic glasses: A molecular dynamics analysis. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.
- [15] Wang, S. Y., Kramer, M. J., Xu, M., Wu, S., Hao, S. G., Sordelet, D. J., ... & Wang, C. Z. (2009). Experimental and ab initio molecular dynamics simulation studies of liquid Al 60 Cu 40 alloy. *Physical Review B*, 79(14), 144205.
- [16] Zhou, C., Guo, C., Li, C., & Du, Z. (2017). Thermodynamic assessment of the phase equilibria and prediction of glass-forming ability of the Al–Cu–Zr system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 461, 47-60.
- [17] Guo, S., Lu, Z. P., & Liu, C. T. (2010). Identify the best glass forming ability criterion. *Intermetallics*, 18(5), 883-888.
- [18] Egami, T., Levashov, V., Aga, R., & Morris, J. R. (2008). Geometrical frustration and glass formation. *Metallurgical and materials transactions A*, 39(8), 1786-1790.
- [19] Cheng, Y. Q., & Ma, E. (2011). Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in materials science*, 56(4), 379-473.
- [20] Xia, L., Li, W. H., Fang, S. S., Wei, B. C., & Dong, Y. D. (2006). Binary Ni–Nb bulk metallic glasses. *Journal of applied physics*, 99(2), 026103.
- [21] Zhu, Z., Zhang, H., Pan, D., Sun, W., & Hu, Z. (2006). Fabrication of Binary Ni-Nb Bulk Metallic Glass With High Strength and Compressive Plasticity. *Advanced Engineering Materials*, 8(10), 953-957.
- [22] Klement, W., Willens, R. H., & Duwez, P. O. L. (1960). Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 187(4740), 869-870.

-
- [23] Escudero, M. L., Gonzalez, J., Albeniz, J., Ascasibar, E., & Cabañas, C. (1987). Efecto de la concentración de cromo en la corrosión de vidrios metálicos. *Revista de metalurgia*, 23(6), 413-418.
- [24] Summerson T. J., Sprowls D. O., (1986) *Corrosion Behaviour of Aluminium Alloys, Aluminium Alloys. Their Physical and Mechanical Properties (Vol. 3)*. 1575-1662.
- [25] Andrade, C., Feliu, S., Perdrix, M. C. A., & Matas, S. F. (1991). *Corrosión y protección metálicas (Vol. 1)*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [26] Collins, L. E. (1986). Overview of rapid solidification technology. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 25(1), 59-72.
- [27] Suryanarayana, C., & Inoue, A. (2011). *Bulk metallic glasses*, USA.
- [28] Fontana, M. G., & Greene, N. D. (2018). *Corrosion engineering*. McGraw-hill.
- [29] Naka, M., Hashimoto, K., & Masumoto, T. (1978). Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28(3), 403-413.
- [30] Archer M. D., Corke C.C., Harji B. H. (1987), The electrochemical properties of metallic glasses, *Electrochimica Acta*, 32, 11-26.
- [31] Mendoza, J., Durán, J., & Génesca, R. (2008). Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*.
- [32] Chen, H., & Du, Y. (2006). Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system. *Calphad*, 30(3), 308-315.
- [33] Afonso, C. R., Martinez-Orozco, K., Amigo, V., Della Rovere, C. A., Spinelli, J. E., & Kiminami, C. S. (2020). Characterization, corrosion resistance and hardness of rapidly solidified Ni–Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154529.
- [34] ASTM G15: Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing. In: *Metals, test methods and analytical procedures*. Vol. 03.02. Philadelphia: Am Soc Test Mater; 1995. P 59–62.
- [35] Brug, G. J., van den Eeden, A. L., Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176(1-2), 275-295.

-
- [36] Popa, M. V., Vasilescu, E., Drob, P., Vasilescu, C., Drob, S. I., Mareci, D., & Rosca, J. C. M. (2010). Corrosion resistance improvement of titanium base alloys. *Química Nova*, 33(9), 1892-1896.
- [37] Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press.
- [38] Lee, C. P., Chang, C. C., Chen, Y. Y., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2008). Effect of the aluminium content of Al_xCrFe₁₋₅MnNi_{0.5} high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments. *Corrosion Science*, 50(7), 2053-2060.
- [39] Ricker, R. E., & Myneni, G. R. (2010). Evaluation of the propensity of niobium to absorb hydrogen during fabrication of superconducting radio frequency cavities for particle accelerators. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 115(5), 353.
- [40] Wang, Z. M., Zhang, J., Chang, X. C., Hou, W. L., & Wang, J. Q. (2010). Structure inhibited pit initiation in a Ni–Nb metallic glass. *Corrosion Science*, 52(4), 1342-1350.
- [41] Wang, Z. M., Zhang, J., & Wang, J. Q. (2010). Pit growth in a Ni–Nb metallic glass compared with its crystalline counterpart. *Intermetallics*, 18(11), 2077-2082.
- [42] Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Wieszczycka, K., Siwińska-Stefańska, K., Nowacka, M., & Jesionowski, T. (2013). Adsorption of Ni (II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. *Adsorption*, 19(2), 423-434.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Albañil, H. H., & Mora, É. E. (2002). Mecánica de fractura y análisis de falla (No. 8). Univ. Nacional de Colombia.
- [2] SEM, Scanning Electron Microscope A to Z; "Basic Knowledge for Using the SEM"; JEOL; Serving Advanced Technology, Japan; 2009; Pp. 27-29.
- [3] Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, 63(3), 43-53.
- [4] Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Wieszczycka, K., Siwińska-Stefańska, K., Nowacka, M., & Jesionowski, T. (2013). Adsorption of Ni (II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. *Adsorption*, 19(2-4), 423-434.
- [5] Zhao, J. F., Wang, H. P., & Wei, B. (2022). A new thermodynamically stable Nb₂Ni intermetallic compound phase revealed by peritectoid transition within binary Nb-Ni alloy system. *Journal of Materials Science & Technology*.
- [6] Jayalakshmi, S., Vasantha, V. S., Fleury, E., & Gupta, M. (2012). Characteristics of Ni–Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications. *Applied energy*.
- [7] Meraj, M., & Pal, S. (2019). Molecular dynamics based study of high temperature deformation process of nanocrystalline Ni-Nb alloy under tensile loading condition. *Materials Today: Proceedings*.
- [8] Reddy, K. V., & Pal, S. (2017). Contribution of Nb towards enhancement of glass forming ability and plasticity of Ni-Nb binary metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- [9] Adamzadeh, M., Enayati, M. H., & Shamanian, M. (2020). Ni-Nb amorphous coating prepared by mechanical alloying method. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- [10] Jayaraj, J., Krishna, D. N. G., Mallika, C., & Mudali, U. K. (2014). Passive film properties and corrosion behavior of NiNb and NiNbTa amorphous ribbons in nitric acid and fluorinated nitric acid environments. *Materials Chemistry and Physics*.

-
- [11] Gebert, A., Mattern, N., Kühn, U., Eckert, J., & Schultz, L. (2007). Electrode characteristics of two-phase glass-forming Ni–Nb–Y alloys. *Intermetallics*.
- [12] Huang, R., Horton, D. J., Bocher, F., & Scully, J. R. (2010). Localized corrosion resistance of Fe–Cr–Mo–WBC bulk metallic glasses containing Mn+ Si or Y in neutral and acidified chloride solutions. *Corrosion*, 66(3), 035003-035003.
- [13] Aditya, A., Wu, H. F., Arora, H., & Mukherjee, S. (2017). Amorphous metallic alloys: pathways for enhanced wear and corrosion resistance. *JOM*, 69(11), 2150-2155.
- [14] Ma, X., Zhen, N., Guo, J., Li, Q., Chang, C., & Sun, Y. (2016). Preparation of Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 443, 91-96.
- [15] Wu, Z. F., Cao, Q. P., Ma, Y., Wang, C., Liu, S. Y., Qian, X., ... & Jiang, J. Z. (2014). Thickness-dependent pitting corrosion behavior in Ni–Nb thin film metallic glass. *Thin solid films*, 564, 294-298.
- [16] Li, D., Zhu, Z., Zhang, H., Wang, A., & Hu, Z. (2012). The influence of Zr substitution for Nb on the corrosion behaviors of the Ni-Nb-Zr bulk metallic glasses. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 55(12), 2362-2366.
- [17] Green, B. A., Liaw, P., & Buchanan, R. A. (2008). Corrosion behavior. In *Bulk metallic glasses* (pp. 205-234). Springer, Boston, MA.
- [18] Zhu, Z., Zhang, H., Pan, D., Sun, W., & Hu, Z. (2006). Fabrication of Binary Ni-Nb Bulk Metallic Glass With High Strength and Compressive Plasticity. *Advanced Engineering Materials*, 8(10), 953-957.
- [19] Wang, A. P., & Wang, J. Q. (2007). A topological approach to design Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance. *Journal of materials research*, 22(1), 1-4.
- [20] Xu, T. D., Wang, X. D., Zhang, H., Cao, Q. P., Zhang, D. X., & Jiang, J. Z. (2017). Structural evolution and atomic dynamics in Ni–Nb metallic glasses: A molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics*, 147(14), 144503.
- [22] Qiu, J., Macdonald, D. D., Li, N., Schoell, R., Kaoumi, D., & Hosemann, P. (2020). An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Oxide Films in Liquid Metal. *JOM*, 72(5), 2082-2088.

-
- [23] Bredar, A. R., Chown, A. L., Burton, A. R., & Farnum, B. H. (2020). Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 66-98.
- [24] Emran, K. M., & Hanaa, A. R. (2017). Pitting resistivity of Ni-based bulk metallic glasses in chloride solution. *RSC advances*, 7(59), 37349-37358.
- [25] Wang, S., Liu, X., Wang, L., Wen, Q., Du, N., & Huang, J. (2017). Formation mechanism and properties of fluoride–phosphate conversion coating on titanium alloy. *RSC advances*, 7(26), 16078-16086.
- [26] Ureña, J., Tsipas, S., Pinto, A. M., Toptan, F., Gordo, E., & Jiménez-Morales, A. (2018). Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications. *Corrosion Science*, 140, 51-60.
- [27] Poddar, C., Ningshen, S., & Jayaraj, J. (2020). Corrosion assessment of Ni60 Nb30Ta10 metallic glass and its partially crystallized alloy in concentrated nitric acid environment. *Journal of Alloys and Compounds*, 813, 152172.
- [28] Heusler, K. E., & Huerta, D. (1989). Kinetics and mechanisms of the anodic dissolution of metallic glasses. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(1), 65.
- [29] Gu, J. L., Lu, S. Y., Shao, Y., & Yao, K. F. (2021). Segregating the homogeneous passive film and understanding the passivation mechanism of Ti-based metallic glasses. *Corrosion Science*, 178, 109078.
- [30] Hasannaemi, V., Sadeghilaridjani, M., & Mukherjee, S. (2021). Electrochemical and Corrosion Behavior of Metallic Glasses.
- [31] Lasia, A. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 143-248). Springer, Boston, MA.

ANEXOS

Cálculo de la densidad y masa molecular de la aleación

$$\rho_{\text{aleación}} = \frac{5g}{\frac{2.59g \text{ Nb}}{8.57g/cm^3} + \frac{2.41g \text{ Ni}}{8.9g/cm^3}} = 8.726 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Masa molecular aleación} = \frac{49.74(92.906)}{100} + \frac{50.26(58.71)}{100} = 75.71 \text{ g/mol}$$

Ejemplo de cálculo de la velocidad de corrosión:

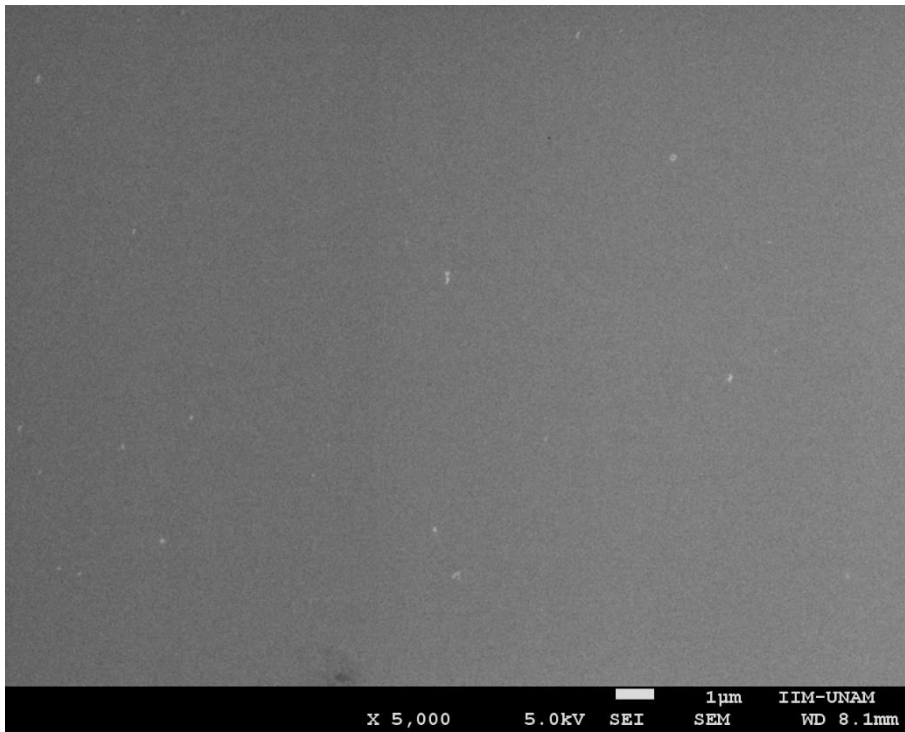
$$\frac{0.174 \mu A}{cm^2} \left(\frac{1 A}{10^6 \mu A} \right) \left(\frac{1 C}{A * s} \right) \left(\frac{1 eq}{96500 C} \right) \left(\frac{1 mol}{2 eq} \right) \left(\frac{75.71 g}{1 mol} \right) \left(\frac{cm^3}{8.726 g} \right) \left(\frac{1000 \text{ mils}}{2.54 cm} \right) \left(\frac{3600 s}{1 hora} \right) \left(\frac{24 horas}{1 día} \right) \left(\frac{365 días}{1 año} \right) = 0.097 \text{ mpy}$$

Tabla 6.1. Valores de ajuste de pendientes Tafel y velocidades de corrosión.

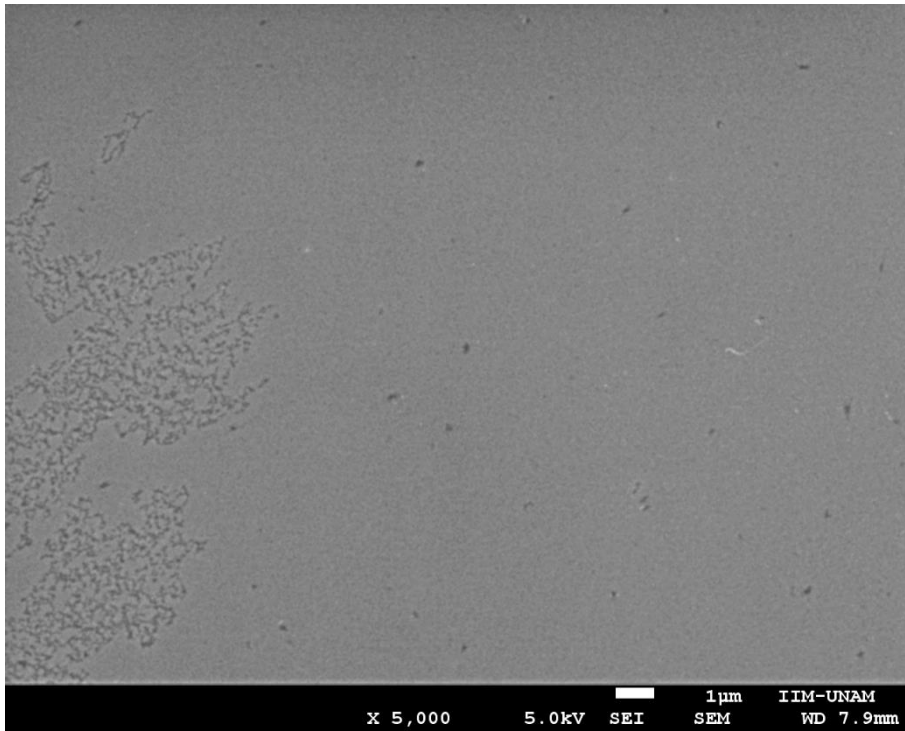
Medio	Velocidad (m/s)	icorr [$\mu A/cm^2$]	Ecorr [mV]	log(ipas) [mA/cm^2]	Epic [V]	Ba [mV/dec]	Bc [mV/dec]
NaOH	25	0.174	-361.486	-2.91414	0.33049	295.8	167.2
		0.114	-417.647	-3.09931	0.34402	239.1	162.7
		0.172	-376.125	-2.89315	0.34132	248.9	168.3
	12	0.184	-360.167	-2.73037	0.34211	282.9	166.1
		0.205	-412.474	-2.99667	0.39405	288.2	160.9
		0.199	-378.053	-2.85312	0.38004	283.14	164.12
	6	0.195	-331.623	-2.81169	0.40768	367.9	180.1
		0.177	-314.085	-2.88147	0.37837	330	187.2
		0.179	-320.045	-2.83153	0.39014	346.1	182.7
NaCl	25	0.09	-326.832	-	-	328.4	117.2
		0.088	-351.673	-	-	344.6	112.2
		0.091	-348.482	-	-	331.8	114.2
	12	0.032	-322.618	-	-	360.5	113.1
		0.041	-302.007	-	-	339.6	115.6
		0.036	-312.035	-	-	347.3	114.2
	6	0.041	-198.279	-	-	304.1	104
		0.031	-184.315	-	-	360.4	110.5
		0.036	-192.874	-	-	327.1	108.5

HCl	25	0.01	-110.874	--	-	363.7	115.2
		0.016	-106.127	-	-	333.5	116.7
		0.013	-107.14	-	-	320.12	115.3
	12	0.03	-164.39	-	-	346.4	110.7
		0.046	-172.339	-	-	326.3	103.5
		0.039	-168.341	-	-	337.9	107.2
	6	0.043	-201.261	-	-	304.7	104.5
		0.031	-194.145	-	-	360.1	111.1
		0.037	-197.253	-	-	320.8	109.7

a)



b)



c)

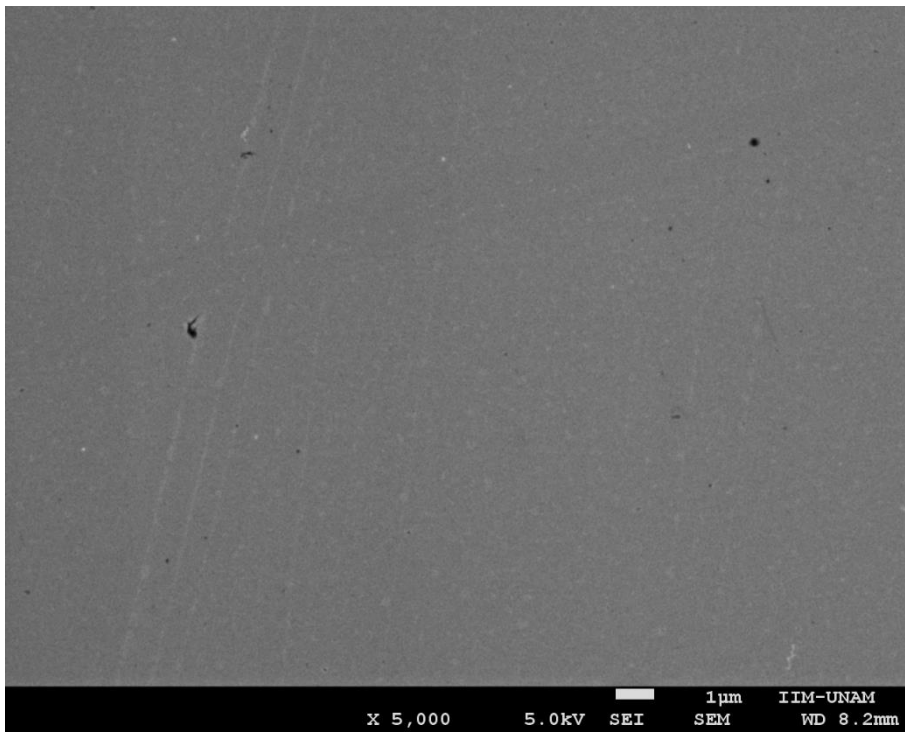


Figura 6.1. Microestructura para las cintas a a) 6 m/S, b) 12 m/s y c) 25 m/s a 5000X.

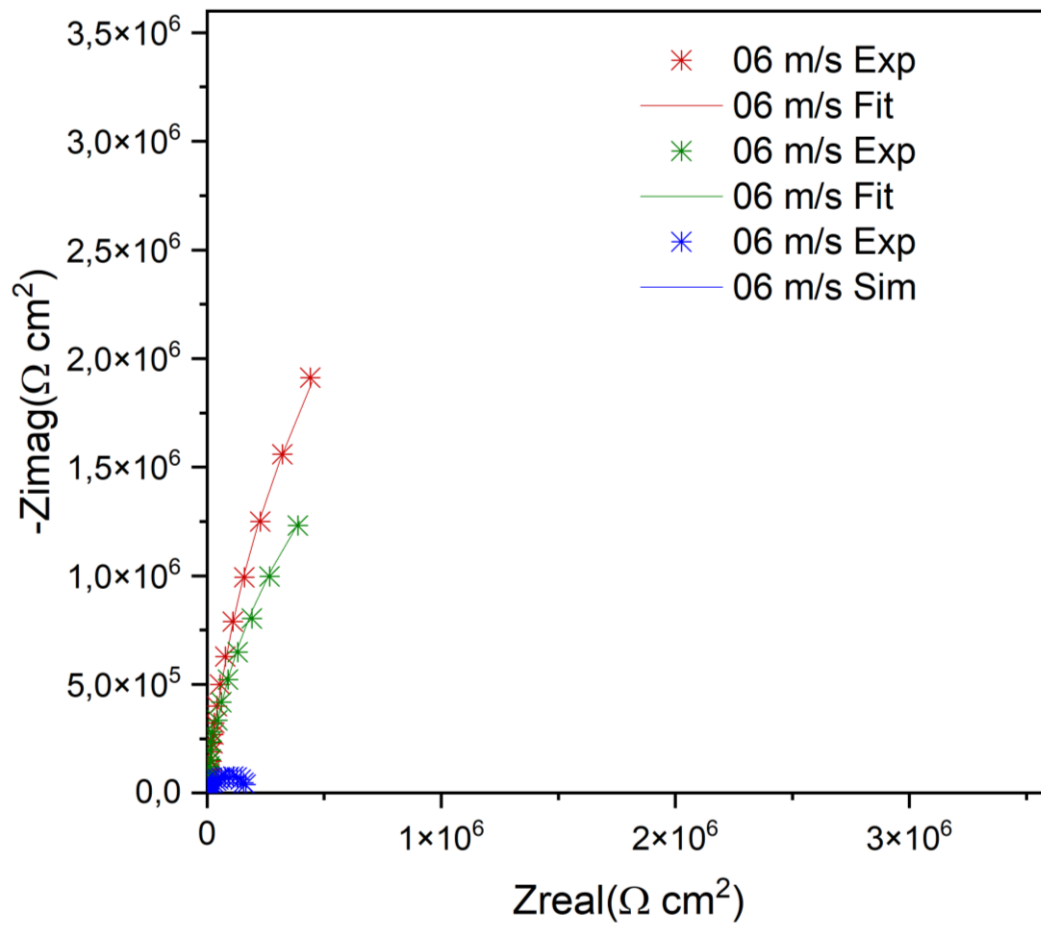


Figura 6.2. Diagrama Nyquist para 6 m/s en diferentes medios.

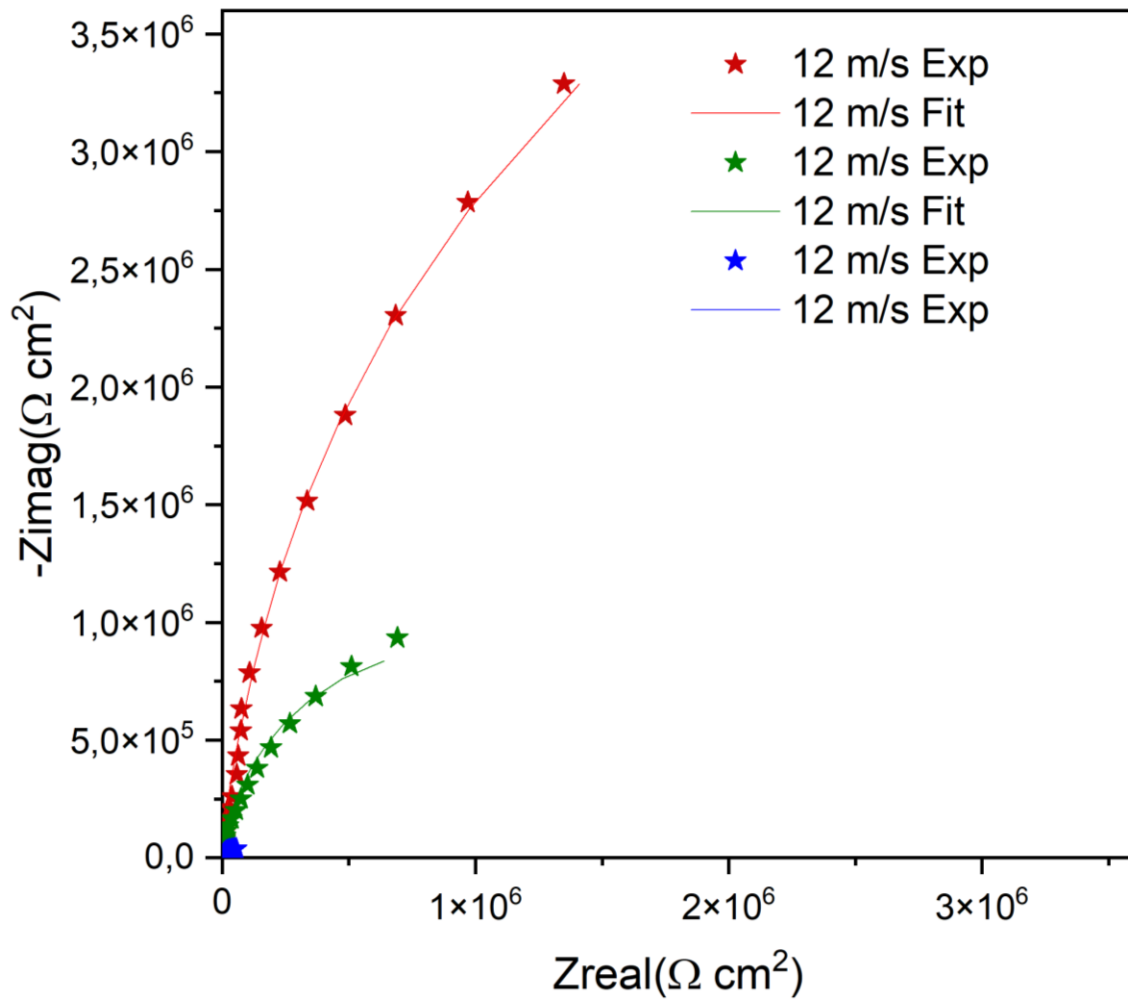


Figura 6.3. Diagrama Nyquist para 12 m/s en diferentes medios.

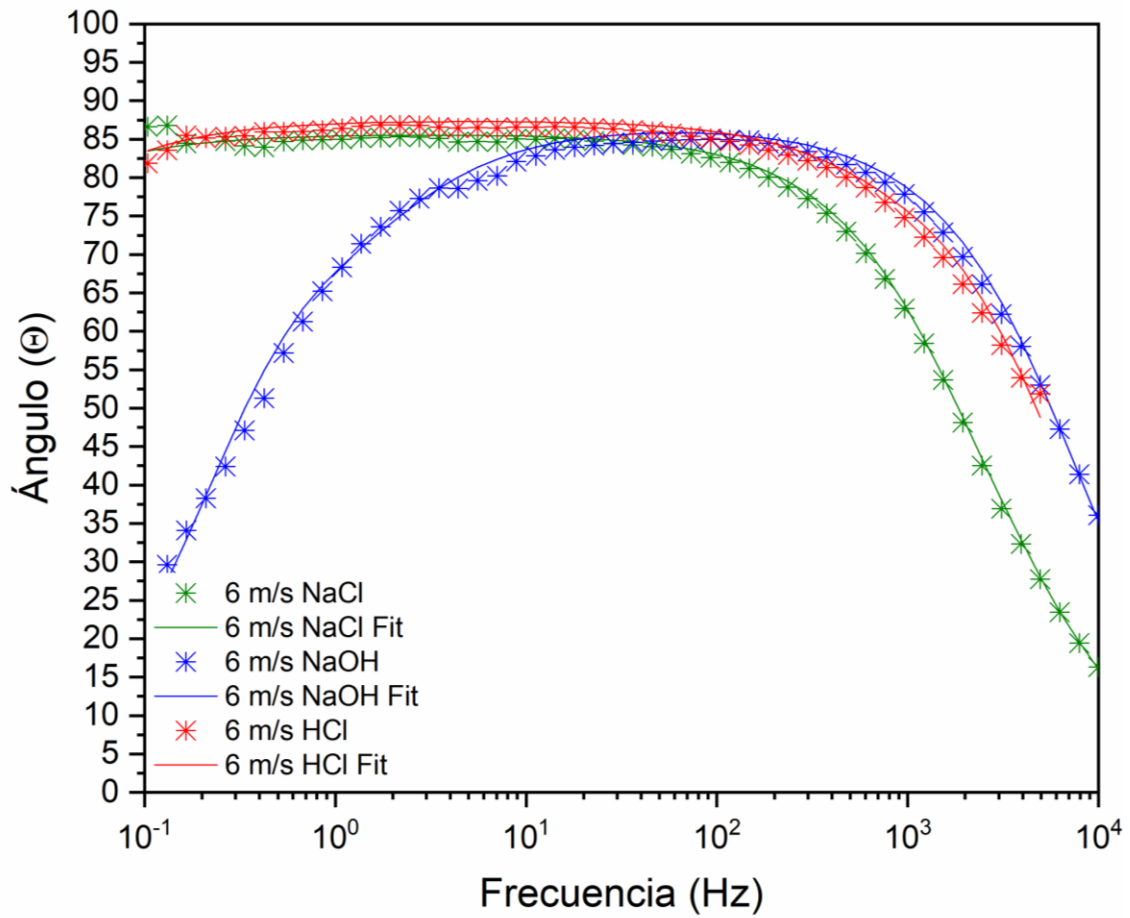


Figura 6.4. Diagrama de Bode Ángulo para 6 m/s de diferentes medios.

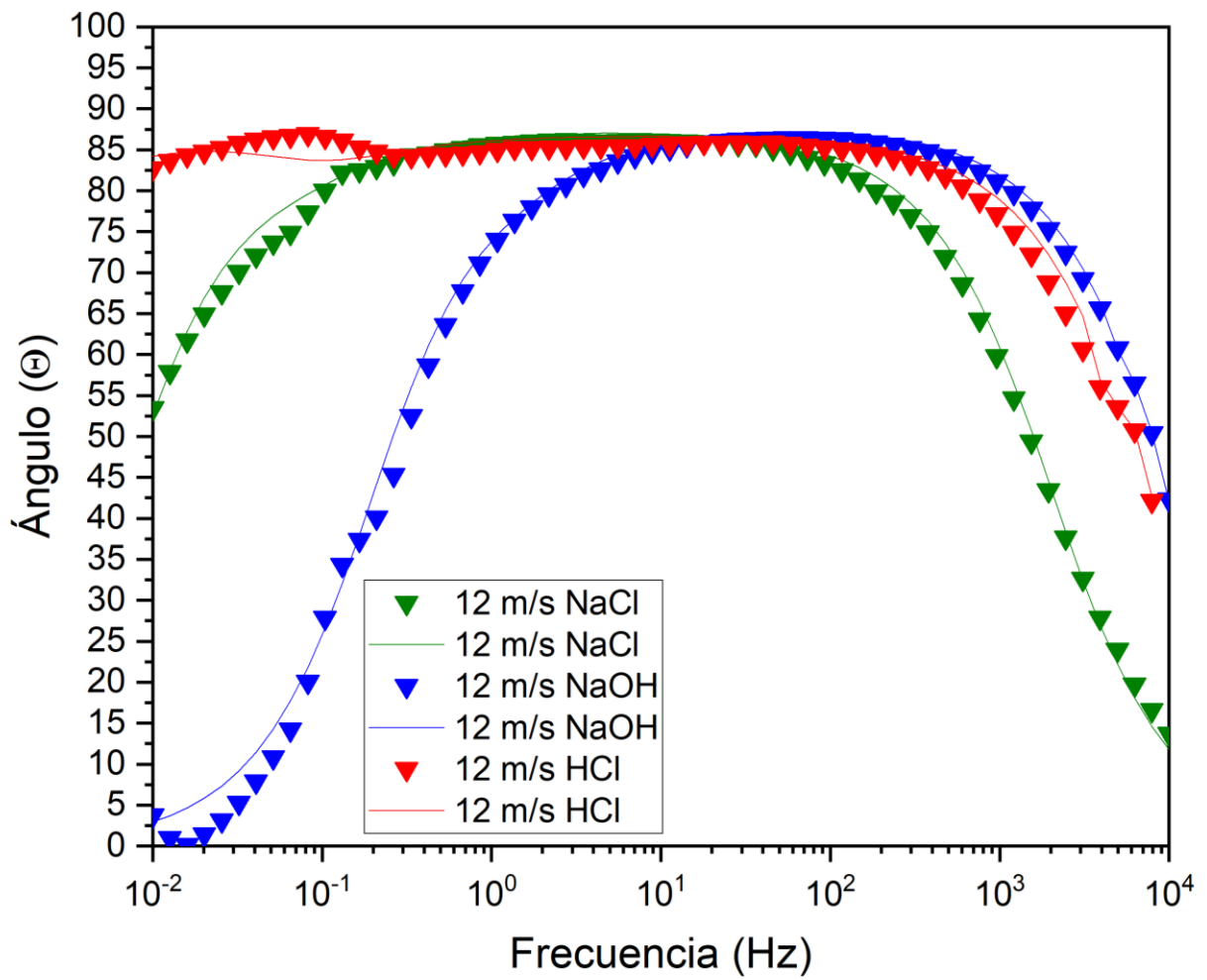


Figura 6.5. Diagrama de Bode Ángulo para 12 m/s de diferentes medios.

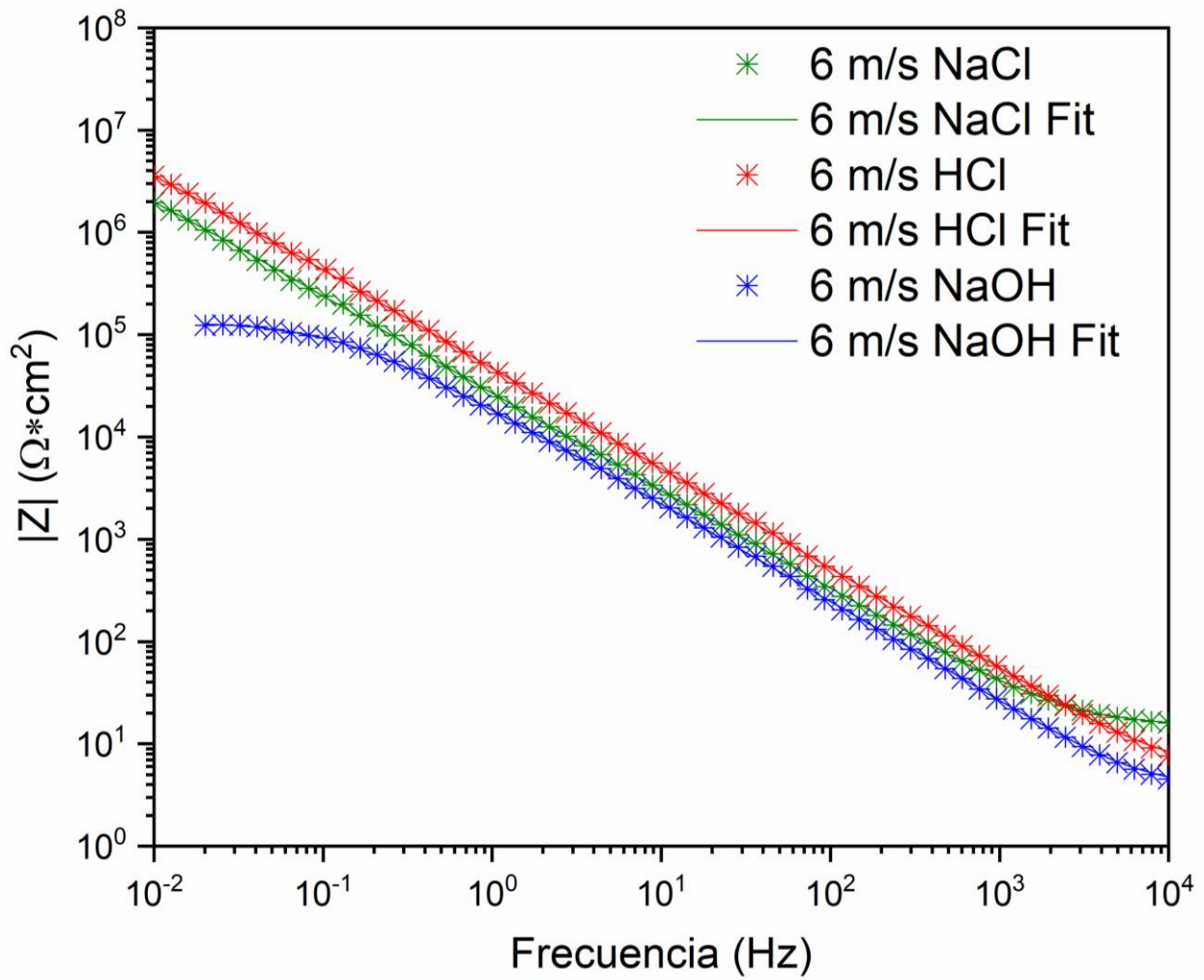


Figura 6.6. Diagrama de Bode $|Z|$ para 6 m/s de diferentes medios.

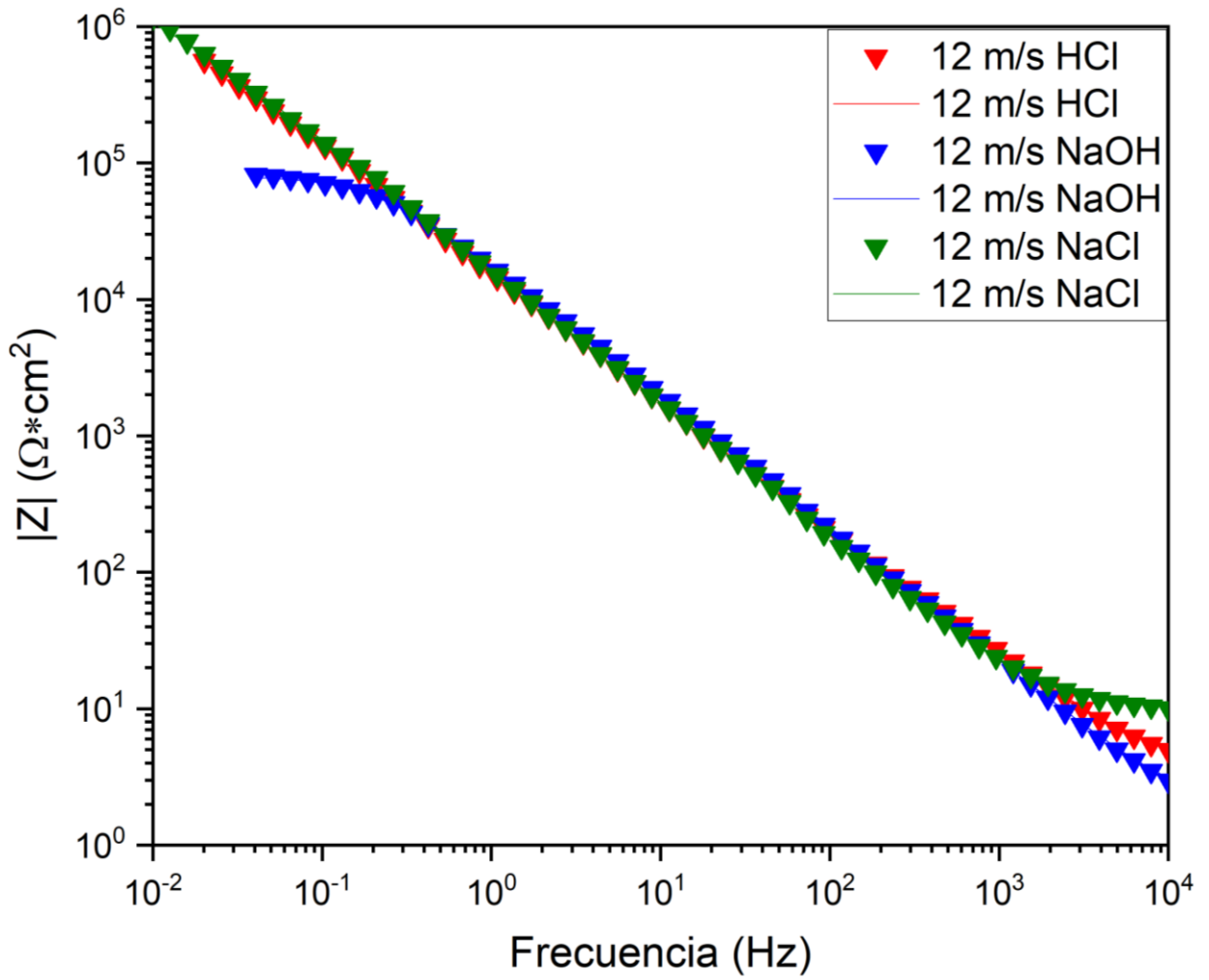


Figura 6.7. Diagrama de Bode $|Z|$ para 12 m/s de diferentes medios.

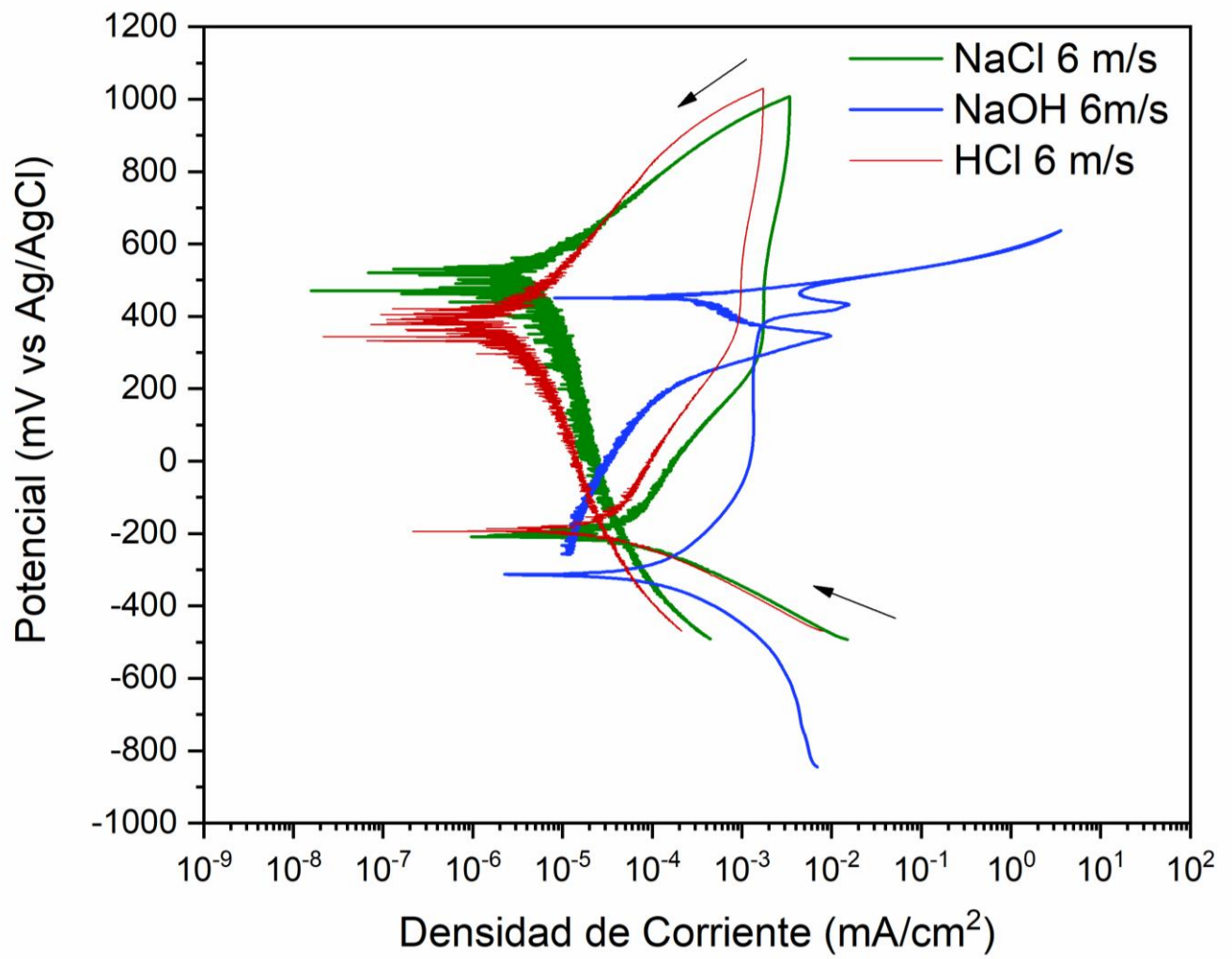


Figura 6.8. Curvas de polarización cíclica para 6 m/s en diferentes medios.

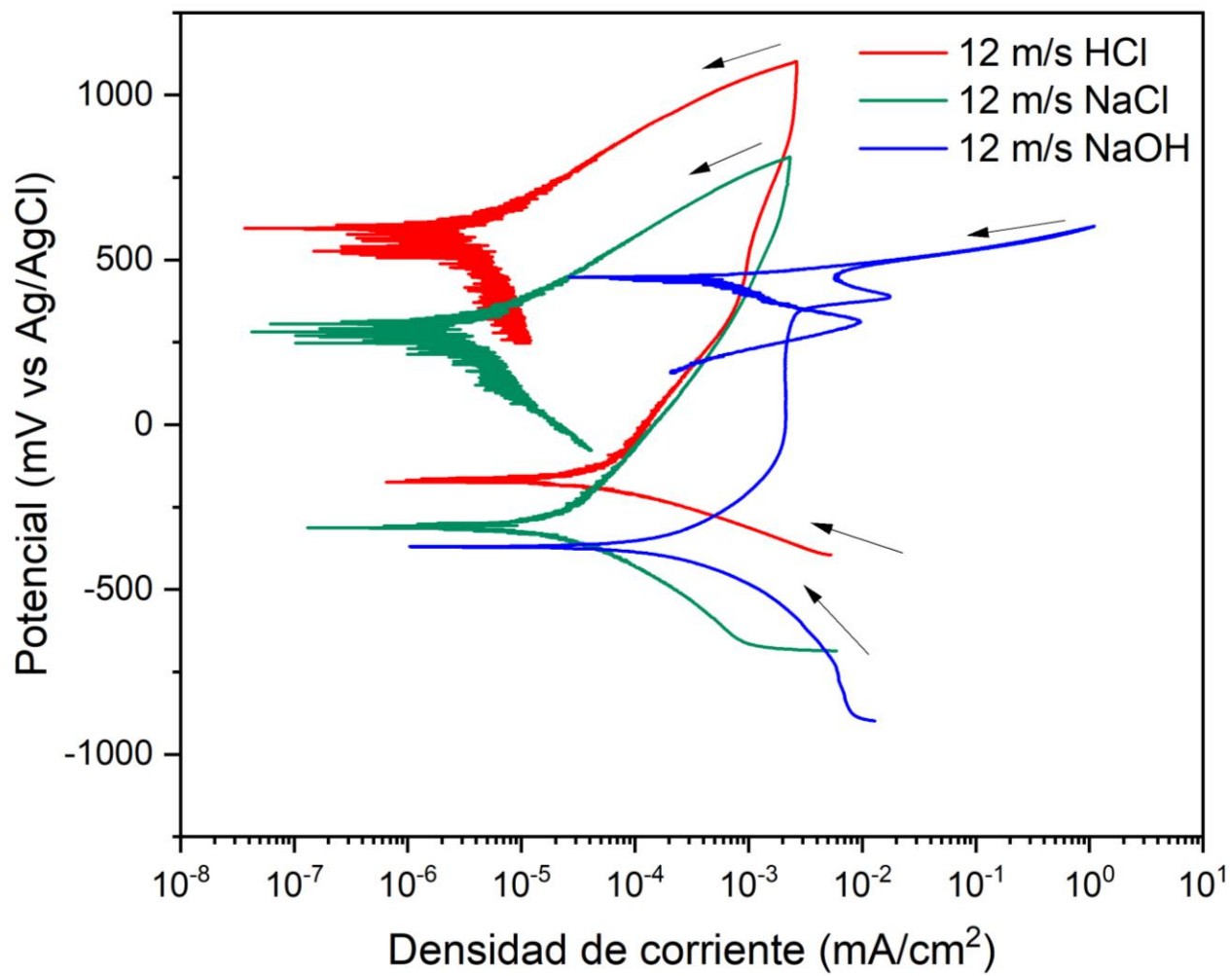


Figura 6.9. Curvas de polarización cíclica para 12 m/s en diferentes medios.

Tabla 6.2. Valores de ajuste del circuito eléctrico equivalente.

Medio	Velocidad (m/s)	Prueba	Rs (Ohm*cm ²)	CPEpo (S*sec ⁿ)	n	Rpo (Ohm*cm ²)	CPE dl (S*sec ⁿ)	n2	Rct (Ohm*cm ²)	Cdl (F/cm ²)
NaOH	25	a	7.832	3.33E-06	0.9747	8.83E+04	1.35E-05	0.8632	1.37E+05	6.31E-06
		a	7.832	3.33E-06	0.9747	8.83E+04	1.35E-05	0.8632	1.37E+05	6.31E-06
		b	7.827	3.33E-06	0.9744	8.02E+04	1.34E-05	0.8694	1.38E+05	6.77E-06
		b	7.827	3.33E-06	0.9744	8.03E+04	1.34E-05	0.8694	1.38E+05	6.78E-06
		c	7.827	3.33E-06	0.9744	8.16E+04	1.34E-05	0.873	1.38E+05	7.07E-06
		c	7.827	3.33E-06	0.9744	8.16E+04	1.34E-05	0.873	1.38E+05	7.08E-06
	12	a	1.89	8.90E-06	0.9733	5.90E+04	3.76E-05	0.9988	2.33E+04	7.43E-05
		a	1.89	8.90E-06	0.9733	5.90E+04	3.76E-05	0.9988	2.33E+04	7.43E-05
		b	1.903	8.78E-06	0.975	5.63E+04	3.77E-05	0.9988	2.38E+04	7.46E-05
		b	1.903	8.78E-06	0.975	5.63E+04	3.77E-05	0.9988	2.38E+04	7.46E-05
		c	1.902	8.79E-06	0.9749	5.63E+04	3.79E-05	0.9988	2.38E+04	7.49E-05
		c	1.902	8.79E-06	0.9749	5.63E+04	3.79E-05	0.9988	2.38E+04	7.49E-05
	6	a	7.824	3.34E-06	0.9743	2.29E+04	1.75E-05	0.8726	1.65E+05	9.54E-06
		a	7.824	3.34E-06	0.9743	2.30E+04	1.75E-05	0.8726	1.65E+05	9.55E-06
		b	7.837	3.32E-06	0.975	2.42E+04	1.67E-05	0.8695	1.62E+05	8.75E-06
		b	7.837	3.32E-06	0.975	2.42E+04	1.67E-05	0.8695	1.62E+05	8.75E-06
		c	7.827	3.33E-06	0.9744	2.24E+04	1.64E-05	0.8708	1.64E+05	8.69E-06
		c	7.827	3.33E-06	0.9744	2.24E+04	1.64E-05	0.8708	1.64E+05	8.69E-06
NaCl	25	a	15.39	4.19E-06	0.9858	1.18E+05	2.29E-05	0.874	5.91E+06	1.45E-05
		a	15.39	4.19E-06	0.9858	1.18E+05	2.29E-05	0.874	5.91E+06	1.45E-05
		b	15.4	4.14E-06	0.987	9.20E+04	2.34E-05	0.8733	5.92E+06	1.48E-05
		b	15.39	4.14E-06	0.9869	9.20E+04	2.34E-05	0.8733	5.92E+06	1.48E-05
		c	15.6	4.41E-06	0.9847	9.40E+04	2.28E-05	0.8622	5.90E+06	1.28E-05
		c	15.6	4.41E-06	0.9847	9.40E+04	2.28E-05	0.8622	5.90E+06	1.28E-05

	12	a	10.21	7.03E-06	0.9699	4.47E+04	3.62E-05	0.869	1.62E+06	2.20E-05
		a	10.21	7.03E-06	0.9699	4.47E+04	3.62E-05	0.869	1.62E+06	2.20E-05
		b	10.09	7.05E-06	0.9756	4.30E+04	3.53E-05	0.8697	1.63E+06	2.15E-05
		b	10.09	7.05E-06	0.9756	4.30E+04	3.53E-05	0.8697	1.63E+06	2.15E-05
		c	10.07	6.96E-06	0.9736	4.50E+04	3.63E-05	0.8735	1.60E+06	2.31E-05
		c	10.07	6.96E-06	0.9736	4.50E+04	3.63E-05	0.8735	1.60E+06	2.31E-05
	6	a	15.16	1.85E-06	0.9863	6.20E+04	2.15E-05	0.8992	8.89E+06	1.75E-05
		a	15.16	1.85E-06	0.9863	6.40E+04	2.15E-05	0.8992	8.89E+06	1.75E-05
		b	15.05	1.83E-06	0.9871	8.80E+04	2.17E-05	0.8989	8.88E+06	1.76E-05
		b	15.05	1.83E-06	0.9871	8.80E+04	2.17E-05	0.8989	8.88E+06	1.76E-05
		c	15.15	1.85E-06	0.9842	3.30E+04	2.15E-05	0.8919	8.89E+06	1.63E-05
		c	15.15	1.85E-06	0.9842	3.30E+04	2.15E-05	0.8919	8.89E+06	1.63E-05
HCl	25	a	3.901	1.08E-05	0.9349	5.84E+05	8.82E-05	0.9765	2.49E+06	1.46E-04
		a	3.901	1.08E-05	0.9349	5.84E+05	8.82E-05	0.9765	2.49E+06	1.46E-04
		b	4.014	1.18E-05	0.9304	5.60E+05	8.75E-05	0.981	2.57E+06	1.50E-04
		b	4.014	1.18E-05	0.9304	5.60E+05	8.75E-05	0.981	2.57E+06	1.50E-04
		c	3.896	1.07E-05	0.9352	6.01E+05	9.17E-05	0.9798	2.46E+06	1.56E-04
		c	3.896	1.07E-05	0.9352	6.01E+05	9.17E-05	0.9798	2.46E+06	1.56E-04
	12	a	2.696	1.54E-05	0.9786	1.65E+05	1.28E-04	0.8665	1.04E+06	7.50E-05
		a	2.696	1.54E-05	0.9786	1.65E+05	1.28E-04	0.8665	1.04E+06	7.50E-05
		b	2.733	1.14E-05	0.9775	1.80E+05	1.22E-04	0.8752	1.03E+06	7.82E-05
		b	2.733	1.14E-05	0.9775	1.80E+05	1.22E-04	0.8752	1.03E+06	7.82E-05
		c	2.735	1.14E-05	0.9777	1.95E+05	1.19E-04	0.8731	1.03E+06	7.39E-05
		c	2.735	1.14E-05	0.9777	1.95E+05	1.19E-04	0.8731	1.03E+06	7.39E-05
	6	a	3.176	5.49E-06	0.9832	3.07E+05	4.39E-05	0.9082	4.04E+06	3.58E-05
		a	3.176	5.49E-06	0.9832	3.07E+05	4.39E-05	0.9082	4.04E+06	3.58E-05
		b	3.003	5.56E-06	0.9814	3.81E+05	4.31E-05	0.9195	3.92E+06	3.93E-05

b	3.003	5.56E-06	0.9814	3.81E+05	4.31E-05	0.9195	3.92E+06	3.93E-05
c	2.973	5.48E-06	0.9827	3.73E+05	4.37E-05	0.922	3.98E+06	
c	2.973	5.48E-06	0.9827	3.73E+05	4.37E-05	0.922	3.98E+06	
