

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES BASE Ni-Zr EN UNA  
SOLUCIÓN DE NaCl AL 3%**

**ELVIA MARÍA GÓMEZ PIMIENTO  
LUIS ALBERTO ZAMBRANO CASTRO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
INGENIERÍA METALÚRGICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES BASE Ni-Zr EN UNA  
SOLUCIÓN DE NaCl AL 3%**

**ELVIA MARÍA GÓMEZ PIMIENTO  
LUIS ALBERTO ZAMBRANO CASTRO**

**TRABAJO DE GRADO, PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE INGENIERO METALÚRGICO**

**Director**

**Darío Yesid Peña Ballesteros**

**Ph.D en Corrosión**

**Dr. Sandro Báez Pimiento**

**Dr. en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
INGENIERÍA METALÚRGICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## AGRADECIMIENTOS

Al Director de proyecto profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por su confianza, su apoyo y guía en el desarrollo de esta investigación.

Al Co-Director Ph.D Sandro Báez Pimiento, por permitirnos llevar a cabo este proyecto y por su constante colaboración.

Al profesor Custodio Vásquez por su ayuda incondicional, su apoyo y guía en todo momento, pero sobre todo, por el conocimiento que nos aportó durante la carrera y el desarrollo de este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, estudiantes de pregrado, y de maestría, por la capacitación y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

A todos los profesores y técnicos en general, por su apoyo, paciencia, comprensión, asistencia y conocimiento aportado durante toda la carrera.

A Laura Quiroz, por su ayuda, su guía y por el conocimiento que nos transmitió.

A nuestros compañeros Jhon Torres, Adriana Vega y Juan Camilo Araque por siempre estar dispuestos a colaborarnos.

## DEDICATORIA

*A Dios, quien me dio la fe, la fortaleza, la salud y la esperanza para terminar con esta etapa de mi vida, permitiéndome cumplir el sueño de ser una profesional. Mil gracias Dios por todos los beneficios que me has concedido.*

*A mis padres, Horacio Gómez y Elvia Pimiento por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero sobre todo, por su amor. Ellos me enseñaron desde pequeña a luchar para alcanzar mis metas. Este triunfo es de ustedes, “recuerden siempre que los amo”*

*A mis Hermanos Arnoldo y Fabian por apoyarme en esta constante lucha, por creer en mí y además por brindarme las herramientas necesarias para el desarrollo de mi carrera profesional. Mi logro es de ustedes, “los quiero mucho, gracias”.*

*Al compañero y amigo que ocupa un lugar inmenso en mi corazón, Hemil Hernández por estar conmigo siempre, por apoyarme en todo momento, le agradezco la comprensión, el cariño, la paciencia y la ayuda incondicional que me brindo para culminar mi carrera profesional. Gracias por haber sido fuente de inspiración en mi deseo de salir adelante. “Te quiero mucho”.*

*A Mi compañero de estudio Luis Zambrano por apoyarnos y comprendernos mutuamente en nuestra formación profesional y ante todo por ser un verdadero amigo.*

*Finalmente a todas aquellas personas que en su momento supieron ofrecerme su ayuda y amistad. “Gracias”.*

ELVIA MARIA GOMEZ PIMIENTO

## *Dedicatoria*

*Ante todo a Dios por darme la vida y la salud para terminar esta etapa tan importante, a mi madre por su apoyo incondicional en todo momento, por su comprensión durante mi carrera y mi vida.*

*A José Silva, por ser una persona con la que siempre se puede contar y por soportar con tanta paciencia mis malos ratos, a Mary Silva mi hermanita de corazón, por escucharme en aquellos momentos difíciles.*

*A mis amigos Jorge, Andrés y Cristian por estar siempre ahí y darme una amistad y opinión sincera.*

*A Eliecer Serrano y Rosa Colmenares, mis segundos padres por sus buenos consejos y por darme ánimos cuando los necesité.*

*A mi compañera de proyecto, Elvira María Gómez, que además de compañera es una amiga verdadera, comprometida siempre con este proyecto y siempre dispuesta a dar lo mejor de sí, gracias por todo su apoyo y por tenerme tanta paciencia.*

*Luis Zambrano*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	16
1. OBJETIVOS.....	17
2. MARCO REFERENCIAL.....	18
2.1. ALEACIONES AMORFAS .....	18
2.2. EL NÍQUEL Y SUS ELEMENTOS ALEANTES .....	21
2.3. APLICACIONES .....	22
3. METODOLOGÍA.....	24
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.2. ADQUISICIÓN DE REACTIVOS Y MATERIALES .....	25
3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS. ....	25
3.4. COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES.....	25
3.5. EQUIPOS Y MATERIALES. ....	25
3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL .....	26
3.7. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	27
3.7.1. Pruebas preliminares.....	28
3.8. INFORME FINAL.....	28
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	29
4.1. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA .....	29
4.2. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).....	35
4.2.1. Diagramas de Bode y Nyquist.....	36
4.2.2. Circuito equivalente.....	41
4.2.3. Simulación de los circuitos utilizando el ZVIEW 3.1 C.....	43
4.3. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE EN FESEM .....	43
5. CONCLUSIONES.....	49
6. RECOMENDACIONES.....	50
7. BIBLIOGRAFÍA.....	51
8. ANEXOS.....	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática del método de solidificación rápida por enfriamiento en rueda de cobre. ....	18
Figura 2. Curva típica de polarización potenciodinámica. ....	20
Figura 3. Equipo para impedancia electroquímica. Fuente: Los autores.....	26
Figura 4. Electrodo de trabajo.....	27
Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación $Ni_{60}Nb_{30}Ti_5Zr_5$ a 0,7 y 15 días. ....	30
Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ a 0,7 y 15 días. ....	32
Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación $Ni_{65}Zr_{30}Ti_5$ a 0,7 y 15 días.....	34
Figura 8. Diagrama de Bode: Impedancia. 0 horas. ....	36
Figura 9. Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 0 horas.....	37
Figura 10. Diagrama de Nyquist. 0 horas.....	37
Figura 11. Diagrama de Bode: Impedancia. 7 Días. ....	38
Figura 12. Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 7 Días. ....	38
Figura 13. Diagrama de Nyquist: 7 Días. ....	39
Figura 14. Diagrama de Bode: Impedancia. 15 Días. ....	39
Figura 15. Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 15 Días. ....	40
Figura 16. Diagrama de Nyquist: 15 Días. ....	40
Figura 17. Circuito equivalente simulado para la aleación base níquel. ....	41
Figura 18. SEM Aleación $Ni_{60}Nb_{30}Ti_5Zr_5$ .....	43
Figura 19. Perfil de concentración de la aleación $Ni_{60}Nb_{30}Ti_5Zr_5$ . ....	44
Figura 20. SEM Aleación $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ .....	45
Figura 21. Perfil de concentración de la aleación $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ .....	46
Figura 22. FESEM Aleación $Ni_{65}Zr_{30}Ti_5$ .....	47
Figura 23. Perfil de concentración de la aleación $Ni_{65}Zr_{30}Ti_5$ .....	48

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de las cintas.....	25
Tabla 2. Tiempos de inmersión.....	27
Tabla 3. Parámetros de los equipos. ....	28
Tabla 4. Datos obtenidos de la extrapolación de Tafel.....	29
Tabla 5. Datos de los circuitos equivalentes. ....	42

## TABLA DE ANEXOS

Anexo A. Información de equipos y reactivos utilizados en el proyecto.....	55
Anexo B. Extrapolación de Tafel. ....	57
Anexo C. Resultados de la simulación de los circuitos de EIE.....	59

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACIONES BASE Ni-Zr EN UNA SOLUCIÓN DE NaCl AL 3%.<sup>□</sup>

**AUTORES:** GÓMEZ PIMIENTO, Elvia María y ZAMBRANO CASTRO, Luis Alberto.<sup>□ □</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Aleaciones amorfas, caracterización electroquímica, velocidad de corrosión.

Existe actualmente un significativo interés en la fabricación de aleaciones metálicas amorfas debido a sus propiedades físicas, térmicas y químicas generalmente superiores a las de los aceros convencionales y a recientes avances en la obtención de las mismas. En el presente trabajo se muestran los resultados de nuestros estudios realizados en aleaciones amorfas base níquel-zircón. Se trabajó con tres aleaciones [(Ni<sub>60</sub>Nb<sub>30</sub>Zr<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>), (Ni<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>) y (Ni<sub>65</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>5</sub>)]. Las aleaciones se obtuvieron mediante la técnica de enfriamiento rápido en rueda de cobre obteniendo cintas con un espesor aproximado de 30 μm.

Se efectuaron ensayos electroquímicos como EIE (Espectroscopía de impedancia electroquímica), polarización potenciodinámica y determinación de las pendientes de Tafel; con el objetivo de caracterizar electroquímicamente a las aleaciones anteriores (Velocidad de corrosión, picado, pasivación), además se estudiaron los productos de corrosión formados y la superficie de las muestras utilizando microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando un Quanta FEG 650 y para determinar la composición se hizo uso de la espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Las pruebas se realizaron en cintas con inmersión en una solución de NaCl al 3% en peso con tiempos de 0 horas, 7 días y 15 días. Para la realización de las pruebas se utilizó un potencióstato-galvanostato GAMRY 600, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Las pruebas se llevaron a cabo a 27±2°C.

---

□ Trabajo de grado.

□ □ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, grupo de investigaciones en corrosión. Director PhD Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector PhD Sandro Báez Pimiento.

## ABSTRACT

**TITLE: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF Ni-Zr-BASED ALLOYS IN 3% NaCl SOLUTION.**

\*

**AUTHORS:** GÓMEZ PIMIENTO, Elvia María y ZAMBRANO CASTRO, Luis Alberto. \*\*

**KEYWORDS:** Amorphous alloys, electrochemical characterization, corrosion rate.

There is actually a significant interest in amorphous alloys fabrications due its generally superior physical, thermal and chemical properties compared to conventional steels and also due to recent research in the obtaining of these ribbons. The results of our research with amorphous nickel-based alloys are shown in this work. It has been worked with three alloys [(Ni<sub>60</sub>Nb<sub>30</sub>Zr<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>), (Ni<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>) and (Ni<sub>65</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>5</sub>)]. These 30 μm thickness amorphous alloys ribbons were obtained using ultra-fast cooling on a cold copper metal wheel spinning at high velocities.

The following electrochemistry tests were carried out: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization and Tafel slopes; whose objective was to electrochemically characterize these alloys (e.g. corrosion rate, pitting corrosion and passivation), besides the corrosion products formed and superficial damage was studied using Field Emission Scanning Electronic Microscopy (FESEM) in a Quanta FEG 650 and to establish corrosion products composition it was used energy dispersive spectroscopy (EDS) to generate a composition profile. The tests was performed on ribbons with in a solution of NaCl (3% wt.) and with immersion times of 0 hours, 7 days and 15 days. It was used a GAMRY 600 pothentiostat galvanostat with two electrodes, an Ag/AgCl reference electrode and as auxiliary electrode a graphite shaft was used. The tests were carried out at 27±2°C.

---

\* Work degree.

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. Metallurgical engineering school. Group of corrosion investigations. Director Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector Ph.D Sandro Báez Pimiento.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la gama de aplicaciones de aleaciones amorfas en forma de cintas ha aumentado debido al comportamiento frente a su contraparte cristalina, por ejemplo en los núcleos de transformadores fabricados con un comprimido de capas de aleación amorfa en forma de cinta, las pérdidas de energía eléctrica se reducen en al menos un 40%, aunque estas aleaciones también se utilizan en la fabricación de sensores de presión y transductores, entre otras donde su desempeño es mejor que aquellos componentes fabricados con materiales tradicionales.

Por este motivo es necesario ampliar los conocimientos que se tienen de este tipo de materiales, razón por la cual es importante conocer su comportamiento frente a la corrosión, aunque se han hecho investigaciones de algunas aleaciones amorfas, principalmente base Fe, mientras que las aleaciones base níquel-zircón han sido escasamente investigadas.

Partiendo de lo mencionado anteriormente, el objetivo principal de este trabajo de grado fué evaluar las propiedades electroquímicas de las aleaciones estudiadas [(Ni<sub>60</sub>Nb<sub>30</sub>Zr<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub>), (Ni<sub>60</sub>Zr<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>) y (Ni<sub>65</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>5</sub>)] a diferentes tiempos de inmersión (0 horas, 7 y 15 días) en una solución estándar de NaCl y determinar si sus propiedades las hacen candidatas a ser utilizadas en las aplicaciones industriales mencionadas. Este análisis se llevó a cabo mediante la utilización de técnicas electroquímicas como polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se observaron los productos de corrosión con la ayuda del microscopio electrónico de barrido además del daño superficial y se determinó su composición aproximada utilizando la espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Los resultados mostraron los efectos del tiempo de inmersión y la composición en las propiedades corrosivas de las aleaciones base Ni-Zr al estar expuestas en NaCl (3% en peso) por 0 horas, 7 y 15 días.

## **DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA**

El interés en el desarrollo de aleaciones amorfas ha ido aumentando desde los años 90 cuando se comenzaron a reportar una gran variedad de aleaciones amorfas base Zr, Mg, Fe, La, Ti y Cu, con propiedades fisicoquímicas notables. Aunque las aplicaciones para estos materiales son aún limitadas como materiales estructurales, sus propiedades fisicoquímicas notables les dan grandes expectativas en el campo de los materiales funcionales tal como microcomponentes electrónicos y como elementos activos en dispositivos para transducción y de tipo sensor. De acuerdo a sus propiedades, las aleaciones amorfas entre las que se encuentran las aleaciones base níquel-zircón son de gran utilidad ya que pueden ser empleadas bajo condiciones de operación severas (medios altamente corrosivos, temperaturas elevadas, esfuerzos mecánicos altos o la combinación de dos o más de estos factores). Lo anterior se consigue debido a que las propiedades de la aleación, en general, son mejoradas en el estado amorfo, comparado con su contraparte cristalina.

Por lo anterior este proyecto está enfocado a estudiar el comportamiento corrosivo, mediante métodos electroquímicos, de aleaciones amorfas base Ni e incursionar en una línea de investigación poco estudiada, teniendo como finalidad publicar los resultados conjuntos obtenidos por nuestra investigación y la llevada a cabo por el grupo de investigación en ciencia de materiales de la UNAM (México) respecto a las propiedades magnéticas, mecánicas, micro-estructurales y térmicas, equipo dirigido por Sandro Báez Pimiento, Ph.D en ciencia de materiales de la UNAM y egresado de la UIS.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar las propiedades electroquímicas de aleaciones base Ni-Zr en una solución de NaCl al 3% en peso.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

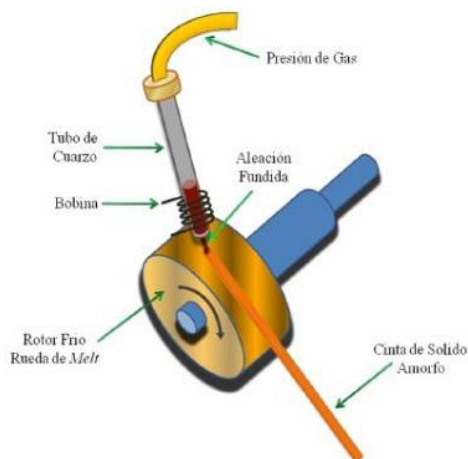
- Determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones Base Ni-Zr por métodos electroquímicos (Interpolación Tafel, EIE, polarización potenciodinámica).
- Analizar el tipo de daño superficial causado por la corrosión mediante FESEM.
- Determinar la composición de los productos de corrosión mediante EDS.

## 2. MARCO REFERENCIAL

### 2.1. ALEACIONES AMORFAS

Una aleación amorfa es un sólido cuyos átomos carecen de arreglo periódico de largo alcance [1,2]. La primer síntesis de una fase amorfa en una aleación en forma de laminilla ultra delgada (con espesores típicos inferiores a  $30\mu\text{m}$ ) se realizó en 1960, con la composición  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido por impacto, la cual puede lograr velocidades de enfriamiento de hasta  $1 \times 10^6 \text{ K/s}$  [3,4]. Este trabajo pionero mostró que los procesos de nucleación de la fase cristalina pueden evitarse en algunas aleaciones fundidas, lo que produce una estructura como la de un líquido congelado o vidrio metálico.

La posibilidad de producir los metales normalmente cristalinos en estado amorfo, y sus excelentes propiedades mecánicas, químicas y magnéticas, llevaron al desarrollo de una variedad de técnicas para obtener vidrios metálicos de diferentes tamaños y formas [5] (cintas, alambres, polvos, entre otras). Dentro de estas técnicas experimentales para preparar aleaciones amorfas la más reportada es la de enfriamiento ultrarrápido en rueda de cobre. Este método consiste en fundir la aleación por inducción y luego eyectarla utilizando un gas inerte a presión sobre una rueda de cobre en movimiento para obtener la aleación. El material resultante queda en forma de cinta metálica muy delgada (aproximadamente  $30 \mu\text{m}$  de espesor) [6].



El material resultante queda en forma de cinta metálica muy delgada (aproximadamente  $30 \mu\text{m}$  de espesor) [6].

**Figura 1.** Representación esquemática del método de solidificación rápida por enfriamiento en rueda de cobre. Disponible en: <http://www.genealog.cl>

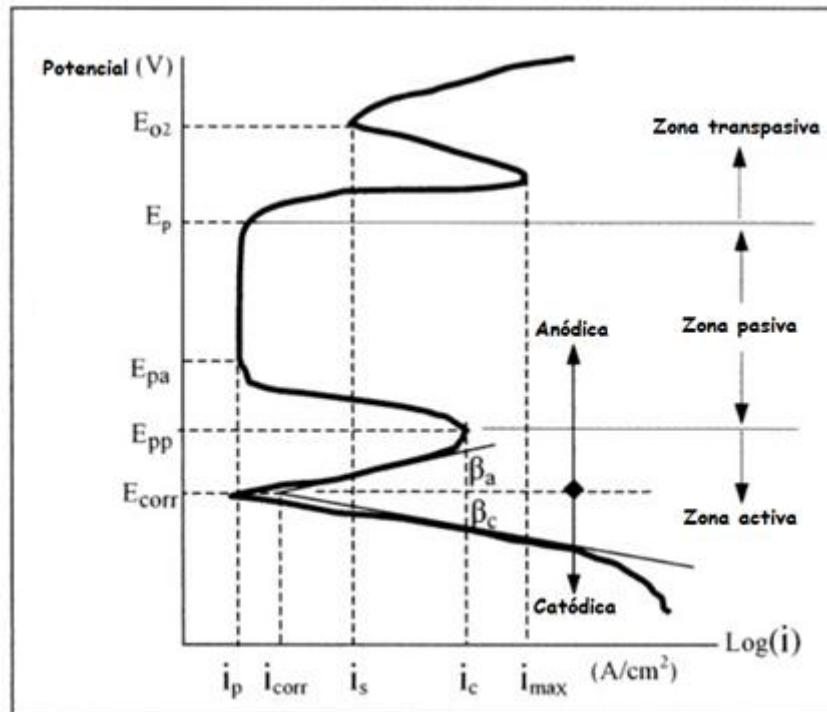
Muchos estudios han mostrado que las aleaciones amorfas poseen propiedades únicas superiores a los metales y aleaciones cristalinas convencionales, tal como una gran resistencia a la tracción [7,8], bajo módulo [9,10], buena tenacidad [11], alta resistencia a la fractura [12-14], alta dureza [15], fácilmente moldeable y alta conformabilidad [16-20], alto límite de fatiga [21,22], alta resistencia a la corrosión [23-25]. Estas propiedades indican que las aleaciones amorfas pueden ser mucho mejores que los metales convencionales y las aleaciones en amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, su aplicación a gran escala de las aleaciones amorfas no se ha podido llevar a cabo debido a la alta dificultad de obtenerlas en espesores superiores a un milímetro. Por lo general las muestras obtenidas son de dimensiones menores a un milímetro, debido a las velocidades de enfriamiento requeridas [26].

Se considera que las propiedades frente a la corrosión de las aleaciones amorfas se debe a su homogeneidad química y a la falta de microestructura. Las aleaciones amorfas no tienen bordes de grano, dislocaciones, y otros defectos que son comúnmente responsables de la corrosión localizada observada en aleaciones cristalinas. Las velocidades de enfriamiento requeridas para producir aleaciones amorfas se cree que promueven la homogeneidad química, debido a que no hay tiempo suficiente para que se presente alguna difusión apreciable del estado sólido. El corto tiempo disponible para una difusión significativa sugiere que las aleaciones amorfas deberían carecer de fases secundarias, precipitados, y segregados [27]. Sin embargo esta suposición no siempre es correcta, puesto que se han observado fases secundarias (inclusiones cristalinas) en algunas aleaciones amorfas como resultado de la nucleación heterogénea frecuentemente causada por impurezas en el metal fundido [28].

El comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones amorfas han sido principalmente evaluado utilizando métodos electroquímicos y/o de pérdida de peso, sino se observa cambio en el peso del espécimen antes y después de la

exposición, la velocidad de corrosión generalmente se reporta como menos de 1mm/año. Esto se debe a que esto representa el límite de reproducibilidad para el método [29]. Otra técnica común para evaluar el comportamiento frente la corrosión de las aleaciones es el uso de curvas de polarización potenciodinámica. Una curva típica de polarización anódica se muestra a continuación:

**Figura 2.** Curva típica de polarización potenciodinámica.



Fuente: Electrochemistry and corrosión science, p 171.

En la cual se gráfica el potencial como una función de la densidad de corriente. Tales curvas son obtenidas midiendo la corriente cuando se varía el potencial del material usando un potenciostato. La densidad de corriente es obtenida al dividir la corriente entre la sección transversal del espécimen. El potencial es siempre medido con referencia a un electrodo de potencial conocido y muy estable (Electrodo de referencia) y la densidad de corriente es graficada en una escala logarítmica [30].

Unos pocos parámetros importantes pueden ser definidos con referencia a la figura anterior. El espécimen es primero sumergido en la solución corrosiva por

cerca de 20 minutos, entonces se estabiliza el potencial de circuito abierto. El potencial de barrido es entonces iniciado por debajo del potencial de corrosión, el cual corresponde al potencial en el cual la densidad de corriente se aproximó a cero [31]. Durante la prueba, la densidad de corriente primero disminuye, alcanza su valor mínimo y entonces empieza a aumentar de nuevo.

El valor de potencial correspondiente a esa densidad mínima de corriente se denomina  $E_{corr}$ . Durante el proceso cuando la densidad de corriente aumenta, permanece constante un tiempo, sobre un rango de potencial, sugiriendo que la aleación se pasivó, es decir, el material está protegido de la corrosión debido a la formación de una película delgada de óxidos o hidróxidos [32]. Esta región es llamada región de pasivación, y el valor de densidad de corriente es denominado densidad de corriente pasiva  $I_p$ . Es deseable que  $I_p$  sea tan baja como sea posible. Entre menor sea  $I_p$  la aleación es más resistente a la corrosión. Adicionalmente, el ancho de la región pasiva, esto es, el rango de potencial en el cual la densidad de corriente permanece constante, es también importante.

Entre más amplia sea la región más resistente a la corrosión es la aleación. Es decir una densidad de corriente baja y una región de pasivación amplia son ambos indicadores de una alta resistencia a la corrosión [33]. Cuando el potencial continúa aumentando, la película pasiva se rompe y la densidad de corriente aumenta repentinamente. El potencial al cual esto sucede se denomina potencial de picado  $E_{pit}$ .

## **2.2. EL NÍQUEL Y SUS ELEMENTOS ALEANTES**

El níquel es un material de propósito general utilizado cuando otros materiales no satisfacen los requerimientos de servicio deseados, algunas propiedades útiles del níquel son sus propiedades magnéticas, alta conductividad térmica y eléctrica,

bajo contenido de gas y baja presión de vapor; pero es sobre todo conocido por su resistencia al daño superficial así como la erosión y abrasión, también por su resistencia a la corrosión localizada y por conservar sus propiedades mecánicas a altas temperaturas por tiempo prolongado, como límite de fluencia, resistencia al impacto y la dureza [34].

Se ha descubierto que la adición de Nb es muy efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones al aumentar el potencial de corrosión, también aumenta el potencial de picado [35].

### **2.3. APLICACIONES**

Los aceros inoxidable han sido utilizados para sensores de presión convencionales. Sin embargo, las aleaciones amorfas base Ni-Nb-Ti-Zr-Cu-Co tienen mayor módulo de tensión, menor módulo de Young y mejor resistencia a la corrosión. Los diafragmas base Ni pueden ser producidos mediante el proceso de casting. El patrón de calibración de tensión en la superficie del diafragma es hecho por la técnica de deposición de vapor químico a baja temperatura. Los sensores de presión que utilizan aleaciones amorfas base Ni y base Zr, han mostrado 3.8 veces más sensibilidad que los aceros convencionales. Esta sensibilidad significativamente mayor permite la miniaturización del sensor de presión. El diámetro de los sensores puede ser reducido desde 5.0 mm hasta 2.5 mm si se fabrican en base a aleaciones amorfas. En el presente, un fabricante de automóviles utiliza al menos 10 tipos de sensores de presión para el control de inyección, control de presión de aceite, control de frenos, y aire acondicionado. Si los sistemas de celdas de combustible se popularizan, se espera que el número de sensores se duplique. Además, se espera un aumento significativo en el mercado de sensores de presión para automóviles en el futuro próximo. Para

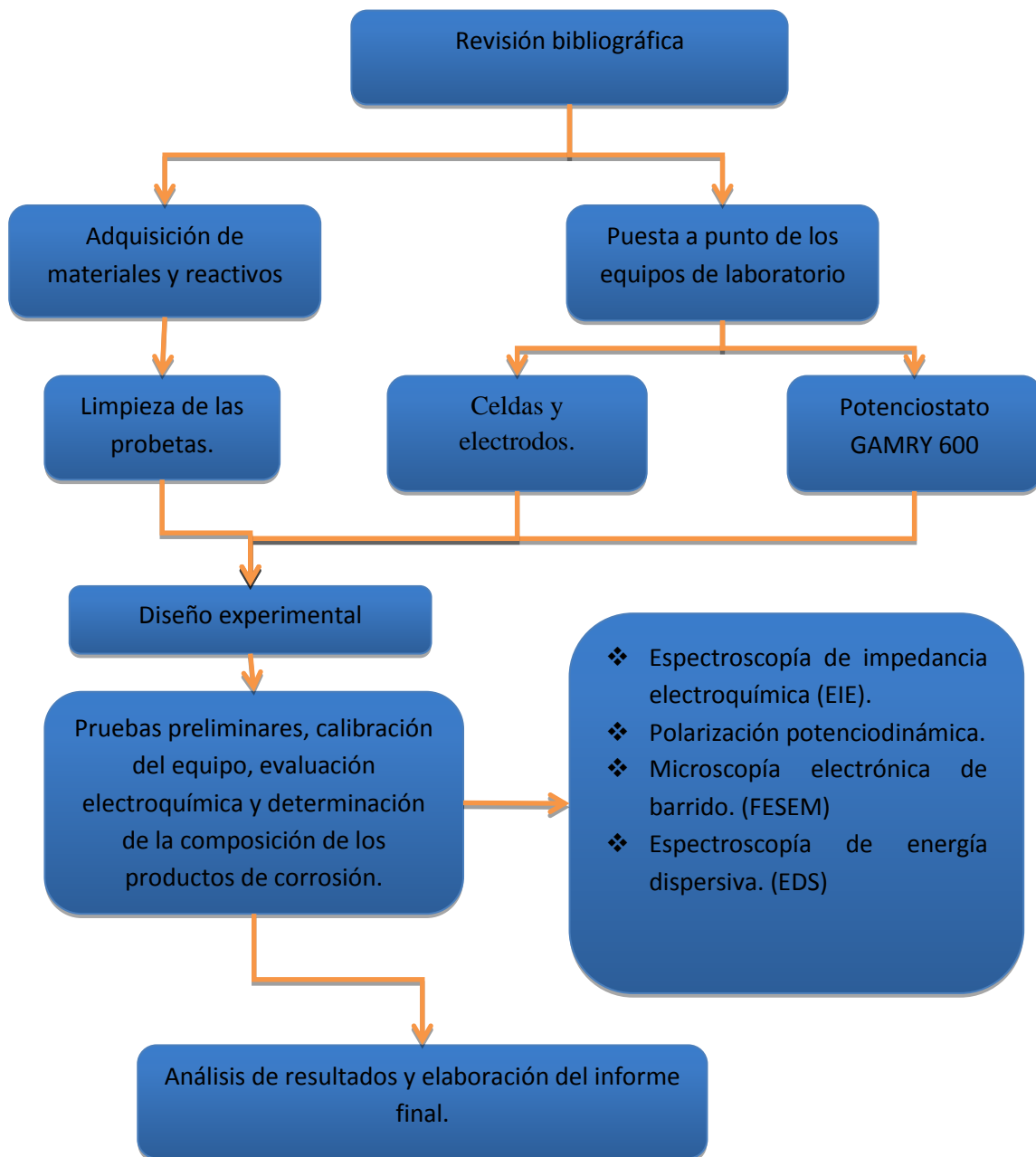
cumplir esta demanda, una línea de producción en masa con una capacidad de 50 millones de diafragmas por año está siendo preparada [36].

Los motores de microengranajes con altos torques han sido utilizados en varios campos ingenieriles, por ejemplo en equipo médico avanzado (catéteres y endoscopios) y micro robots. El tamaño mínimo de los motores ha disminuido de 12 mm en 1980 a 7 mm en el 2000, y actualmente es de 2,4 mm. La durabilidad de los engranajes base Ni en un motor de 2,4 mm ha aumentado 313 veces comparado con los engranajes de acero. Aún después de 1875 millones de revoluciones, el engranaje base Ni conserva su forma original, en contraste con el gran desgaste del engranaje de acero después de solo 6 millones de revoluciones [37].

### 3. METODOLOGÍA

Para desarrollar este proyecto, se diseñó el siguiente procedimiento que permite alcanzar los objetivos propuestos.

#### ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA



### 3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se llevó a cabo una revisión bibliográfica en libros u otras publicaciones: revistas (nacionales e internacionales), base de datos y artículos, relacionados con el tema a investigar.

### 3.2. ADQUISICIÓN DE REACTIVOS Y MATERIALES

Se adquirieron los reactivos necesarios para la realización de las pruebas (NaCl), alcohol industrial, Agar-Agar, KCl. Las cintas fueron suministradas por el Centro de investigación en materiales de la UNAM.

### 3.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.

La limpieza se llevó a cabo utilizando alcohol etílico industrial.

### 3.4. COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES

La composición fue suministrada por el Centro de investigación en materiales de la UNAM.

Aleación	Composición
1	Ni <sub>60</sub> Nb <sub>30</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub>
2	Ni <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub>
3	Ni <sub>65</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>5</sub>

**Tabla 1.** Composición de las cintas.

### 3.5. EQUIPOS Y MATERIALES.

Se utilizó un potenciostato-galvanostato GAMRY 600 para realizar las pruebas electroquímicas conectado a una celda de aproximadamente 1000 mL y utilizando un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El electrodo de trabajo fue una muestra de la aleación. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl analítico al 3% en peso.

Los instrumentos empleados durante las pruebas: Electrodo de referencia, contra electrodo, celda y demás equipos fueron suministrados por el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, el microscopio electrónico de barrido fue suministrado por el laboratorio central de Guatiguará. El montaje empleado para llevar a cabo los ensayos se puede observar en la figura 3.



**Figura 3.** Equipo para impedancia electroquímica. Fuente: Los autores

### **3.6. DISEÑO EXPERIMENTAL**

Los parámetros tenidos en cuenta en la realización de las pruebas fueron los siguientes: Temperatura de la solución, concentración del electrolito y tiempo de inmersión; donde la temperatura de la solución fue la temperatura ambiente y la

concentración del electrolito se mantuvo constante, siendo entonces el tiempo de inmersión la única variable.

En la siguiente tabla se muestra el número de días de inmersión de las probetas

Tiempo de inmersión [Días]	0	7	15
----------------------------	---	---	----

**Tabla 2.** Tiempos de inmersión.

### 3.7. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las cintas se montaron en resina epóxica, como se muestra en la figura:



**Figura 4.** Electrodo de trabajo.

Y posteriormente se hizo una limpieza con alcohol industrial para remover grasa y suciedad. La inmersión se hizo en tres celdas de 1000 mL, con 2 probetas en cada celda, sumergidas en una solución de NaCl al 3%, se sellaron las celdas y se dejaron a tiempos de inmersión de 0, 7 y 15 días a temperatura ambiente. Debido a la variabilidad presentada por las pruebas se hicieron 3 repeticiones de las pruebas, descartando los resultados más desviados. Para asegurar que hubiera repetitividad y descartar errores del equipo o humanos las no se llevaron a cabo consecutivamente, se hicieron dos pruebas para cada tiempo de inmersión y luego

de finalizar se hizo de nuevo el mismo procedimiento asegurándose de que los equipos estuvieran bien calibrados

### 3.7.1. Pruebas preliminares

Para obtener resultados confiables, se realizaron unas pruebas preliminares con el objetivo de establecer las condiciones más adecuadas para la realización de las pruebas electroquímicas. En la tabla 3 se pueden observar las condiciones establecidas para los ensayos:

Técnica	Condiciones
<b>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)</b>	Frecuencia inicial: 30.000Hz Frecuencia final: 0.005 Hz Hz Amplitud: 10 mV
<b>Polarización potenciodinámica</b>	Potencial inicial: -1 V Potencial final: 1 V Velocidad de barrido: 2,5 mV/s

**Tabla 3.** Parámetros de los equipos.

### 3.8. INFORME FINAL

Se reunieron los datos obtenidos durante todo el transcurso del proyecto y se realizaron los respectivos análisis de resultados y se llevó a cabo la elaboración del informe final.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

En las figuras 5, 6 y 7 se observan las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones estudiadas a 0, 7 y 15 días de inmersión en NaCl al 3% en peso. En la zona de reducción la densidad de corriente no forma una línea paralela al eje del potencial, es decir, no hay presencia de una corriente límite, por lo tanto se puede suponer que no hay control por difusión de oxígeno o hidrógeno.

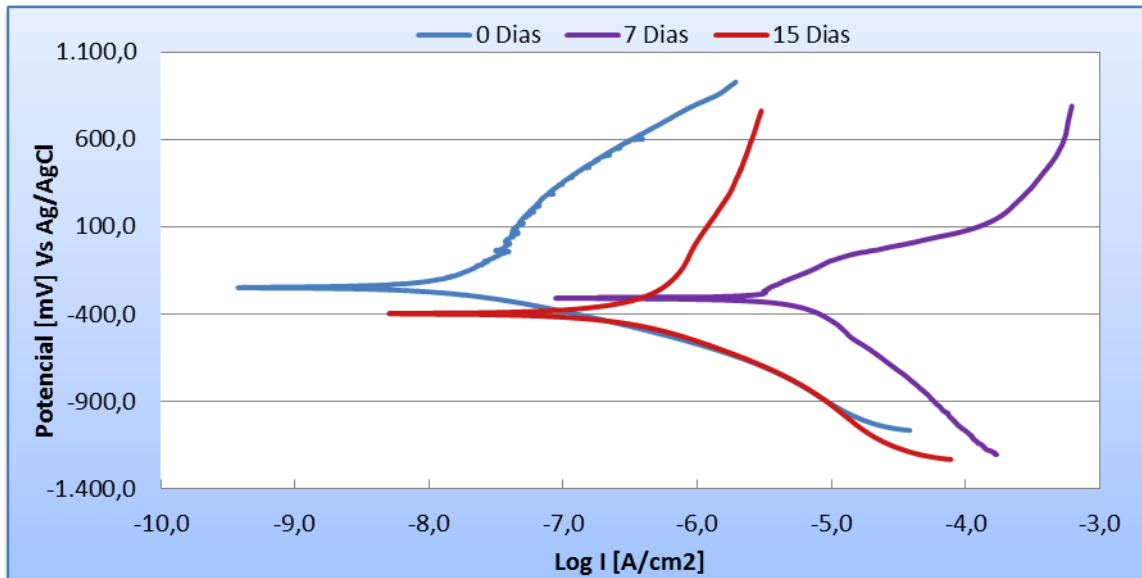
En la tabla 4 se muestran los datos obtenidos de la extrapolación (ver anexo B), el valor de las pendientes anódicas y catódicas no coinciden por lo que el control mixto se descarta. Se puede decir que el control de la reacción está dado por activación, la constante catódica en todos los casos es mayor que la anódica por consiguiente, el control es catódico.

**Tabla 4.** Datos obtenidos de la extrapolación de Tafel.

Aleación	Tiempo [Días]	$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$\beta_a$	$\beta_c$	mm/año
1 $\rho: 10,4 \frac{g}{\text{cm}^3}$ EW: 23,37	0	-249,07	0,00437	22,79	65,42	$[(3,20*10)]^{(-5)}$
	7	-309,09	2,089	17,670	97,940	$[(1,53*10)]^{(-2)}$
	15	-396,81	0,069	24,660	86,230	$[(5,07*10)]^{(-4)}$
2 $\rho: 11,1 \frac{g}{\text{cm}^3}$ EW: 25,46	0	-238,06	0,251	25,320	99,160	$[(1,87*10)]^{(-3)}$
	7	-348,79	3,162	21,390	86,610	$[(2,36*10)]^{(-2)}$
	15	-412,17	1,148	27,34	102,74	$[(8,57*10)]^{(-3)}$
3 $\rho: 11,2 \frac{g}{\text{cm}^3}$ EW: 26,02	0	-386,26	1,585	25,930	79,250	$[(1,2*10)]^{(-2)}$
	7	-444,14	1,072	27,430	75,820	$[(8,14*10)]^{(-3)}$
	15	-362,06	2,239	23,230	80,230	$[(1,7*10)]^{(-2)}$

1:  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$ , 2:  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{20}$ , 3:  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$

**Figura 5.** Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  a 0,7 y 15 días.



La figura 5 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  a 0 horas, 7 y 15 días de inmersión. Se puede observar que la menor densidad de corriente se presenta en la muestra que corresponde a cero horas de inmersión, es decir, sin inmersión previa a la prueba de polarización potenciodinámica, además su potencial de corrosión es mayor (termodinámicamente más estable) comparado con el potencial de las muestras que si fueron sumergidas presentando un desplazamiento hacia la izquierda y hacia arriba. Por otro lado las muestras con tiempos de inmersión de 7 y 15 días muestran velocidades de corrosión mayor en comparación con la muestra a 0 días, también se puede observar que a mayor tiempo de inmersión la velocidad de corrosión disminuye, sin embargo, el potencial se hace más negativo, lo que indica que la capa protectora es menos estable termodinámicamente a los 15 días que a los 7 días de inmersión.

Es probable que la razón por la cual las muestras a 7 y 15 días de inmersión tienen mayores velocidades de corrosión, se debe a que la capa protectora

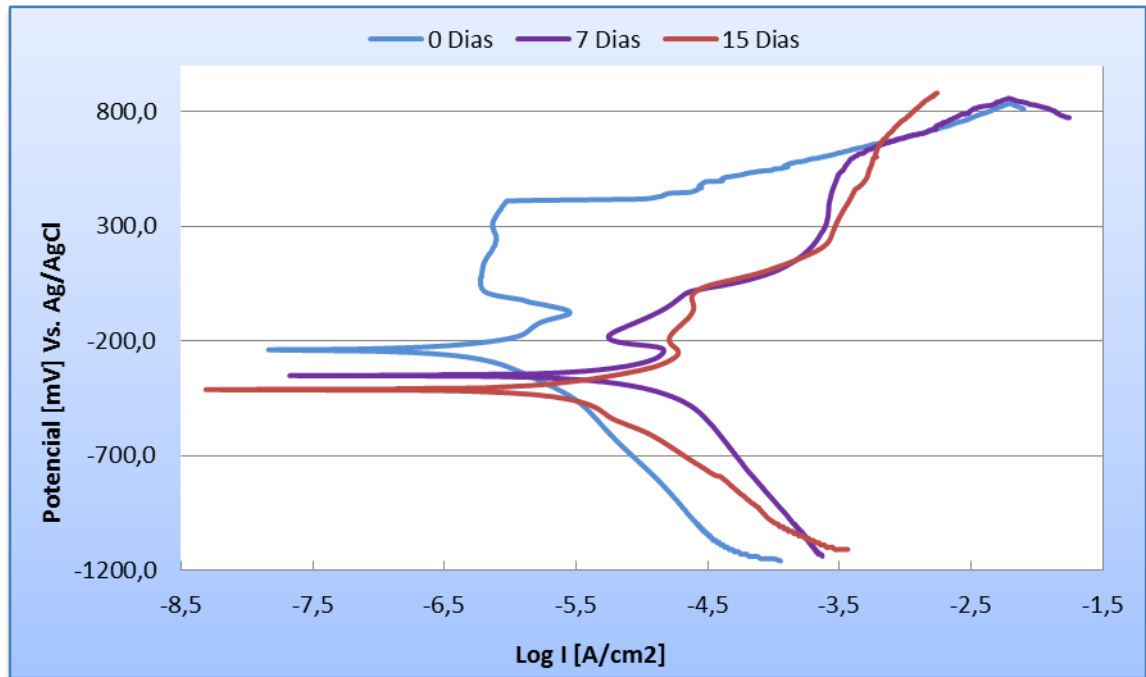
formada al aire no es estable en la solución por lo que tiene una pérdida de espesor, el contenido de Ni disminuye luego de la inmersión y el contenido de Nb, Zr y Ti en dicha capa protectora aumenta [38], esto podría explicar porque al aumentar el tiempo de inmersión disminuye la velocidad de corrosión. La causa de que la velocidad de corrosión disminuya a medida que aumenta el tiempo de inmersión podría deberse a que una vez en inmersión el contenido de elementos que se sabe que son fuertemente pasivantes como el Nb, Ti y Zr [39] siguen aumentando por lo que la capa comienza a recuperar sus propiedades protectoras.

Respecto a la zona activa se puede observar una disolución anódica sin presencia de zona de transición activa pasiva, tampoco se puede observar aumentos repentinos de la densidad de corriente por lo que se puede afirmar que no hay corrosión localizada, sin embargo hay presencia de sucesivas repasivaciones sin aumentos pronunciados en la densidad de corriente, es decir, un picado metaestable. se cree que este comportamiento se debe a la presencia de elementos fuertemente pasivantes, especialmente el Nb, además, el contenido de Nb puede ser el responsable de las bajas densidades de corrientes pues se ha observado que su presencia en porcentajes mayores al 20% causa la disminución de la densidad de corriente, esto indica que sólo altas concentraciones de Nb en la aleación amorfa pueden modificar efectivamente las propiedades protectoras de las capas superficiales anódicamente formadas [40].

La zona activa de la muestra a 0 horas tiene forma cóncava (Figura 5), lo cual indica que se presenta una disolución rápida sin indicios de pasivación, si no hay cambios en el comportamiento de la curva, no se estabilizará la densidad de corriente. Comparando las zonas activas de las muestras sumergidas, se puede ver que la zona es mayor para la muestra a los 7 días de inmersión y su densidad de corriente alcanza valores mayores que a los 15 días, es probable que esto se deba a que a mayor tiempo de exposición la capa protectora se hace más compacta por lo que las reacciones de disolución ocurren más lentamente.

La estabilidad termodinámica es inversamente proporcional al tiempo de inmersión, es posible que esto se deba a que la capa protectora formada al aire no es estable al sumergirse en la solución, por esta razón hay un descenso del potencial de corrosión (~60mV) entre las muestras a los 0 y 7 días de inmersión, comparando las muestras a los 7 y 15 días el descenso es de aproximadamente 87 mV lo que podría explicarse teniendo en cuenta que luego de la inmersión la capa protectora sigue empobreciéndose en níquel, por lo tanto algunos productos formados en la capa son inestables.

**Figura 6.** Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  a 0,7 y 15 días.



En la tabla 4 se puede observar que las densidades de corrosión de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  son mayores en todos tiempos de inmersión al compararlas con las muestras de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$ , esta diferencia en el comportamiento es posible que sea causada principalmente por la variación en la composición de la aleación, es poco probable que dicho cambio se deba a variaciones en la

superficie de la muestra porque las aleaciones amorfas son más influenciadas en su comportamiento corrosivo por el cambio de composición que por la amorficidad o defectos superficiales [41].

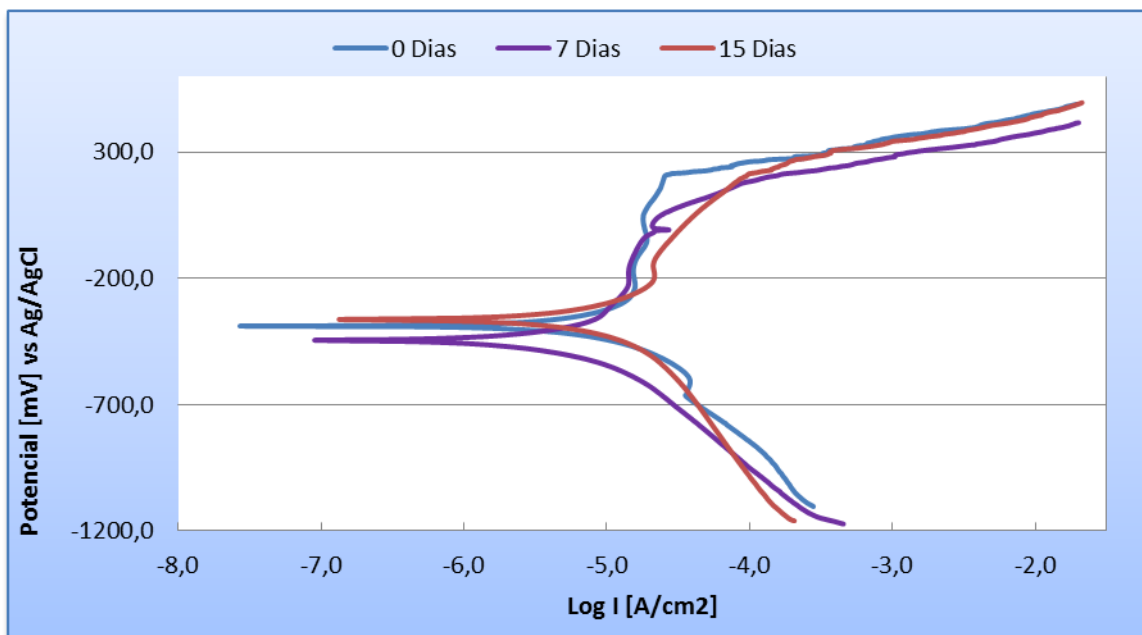
Por otra parte se puede observar que las densidades de corriente de las dos muestras de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  sumergidas son mayores que las densidades de corriente para las muestras de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  (Ver tabla 4), es posible que las mayores densidades de corriente para la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$  se deban principalmente al menor contenido de Nb.

Otro aspecto importante es la presencia de una zona de transición activa pasiva, una región de pasivación y finalmente el rápido aumento de la densidad de corriente en un intervalo pequeño de potencial. Es evidente que la muestra con mayor región de pasivación pertenece a la muestra a 0 horas, luego de la inmersión, la región de pasivación es menor y el potencial en el cual la zona activa pasa a pasiva se hace más negativo, además la muestra a los 15 días de inmersión se pasiva más fácilmente mientras que la muestra a los 7 días no experimenta una verdadera pasivación pues su densidad de corriente no tiende a estabilizarse para un rango de potencial determinado, aparentemente lo que ocurre es una segregación seguida de una disolución.

El comportamiento anterior puede estar relacionado no solo por la presencia de un menor contenido de Nb y Zr sino además por la ausencia de Ti, cuyo efecto combinado causa que la aleación presente propiedades corrosivas favorables, sin embargo para las tres muestras se presenta corrosión localizada posiblemente debido a que el contenido de Nb está en el límite por debajo del cual no afecta sensiblemente las propiedades corrosivas del material, también se puede ver que las muestras sumergidas presentan una zona de transpasivación lo cual podría ser debido a que en inmersión la película pasiva se va enriqueciendo en Nb y Zr, debido a las propiedades pasivantes de estos elementos, aún si la película se rompe se regenera con relativa facilidad.

La tendencia del potencial de corrosión es similar al de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$ , excepto que la diferencia de potencial entre las muestras a 0 y 7 días es mayor (~110 mV), es probable que esto se deba al menor contenido de niobio y la ausencia de titanio; a los 15 días el potencial ha disminuido aproximadamente 64 mV, valor inferior a los 87 mV de la aleación anterior, posiblemente el menor descenso se puede deber al mayor contenido de zirconio.

**Figura 7.** Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  a 0, 7 y 15 días.



La figura 7 muestra las curvas de polarización de la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  a 0, 7 y 15 días. La principal diferencia respecto a las aleaciones anteriormente analizadas es la ausencia de niobio, un alto contenido de zirconio (30%) y un 65% de níquel. Se puede ver que al sumergirse la muestra la densidad de corriente aumenta (Ver tabla 4), es posible que esto se deba al alto contenido de zirconio, elemento fuertemente pasivante que provocaría que la capa protectora formada al aire, aunque inestable en inmersión, no perdiera sus propiedades protectoras sino las acentuara posiblemente debido a que los productos de corrosión formados a partir del zirconio y el titanio van aumentando su proporción a medida que aumenta el

tiempo de inmersión, sin embargo se puede ver que la densidad de corriente transcurridos 15 días es mayor que a los 7 días de inmersión, este comportamiento opuesto al mostrado por las otras dos aleaciones podría deberse a la ausencia de niobio.

En cuanto al potencial se puede ver que la muestra que tiene mayor densidad de corriente (15 días) presenta un potencial más noble (Ver tabla 4), es decir es más estable termodinámicamente, este aumento en la densidad de corriente podría deberse a que el contenido de níquel va disminuyendo en proporción al tiempo de exposición a la solución, por lo tanto, esta capa no tiene el espesor suficiente para proteger efectivamente la superficie de la muestra.

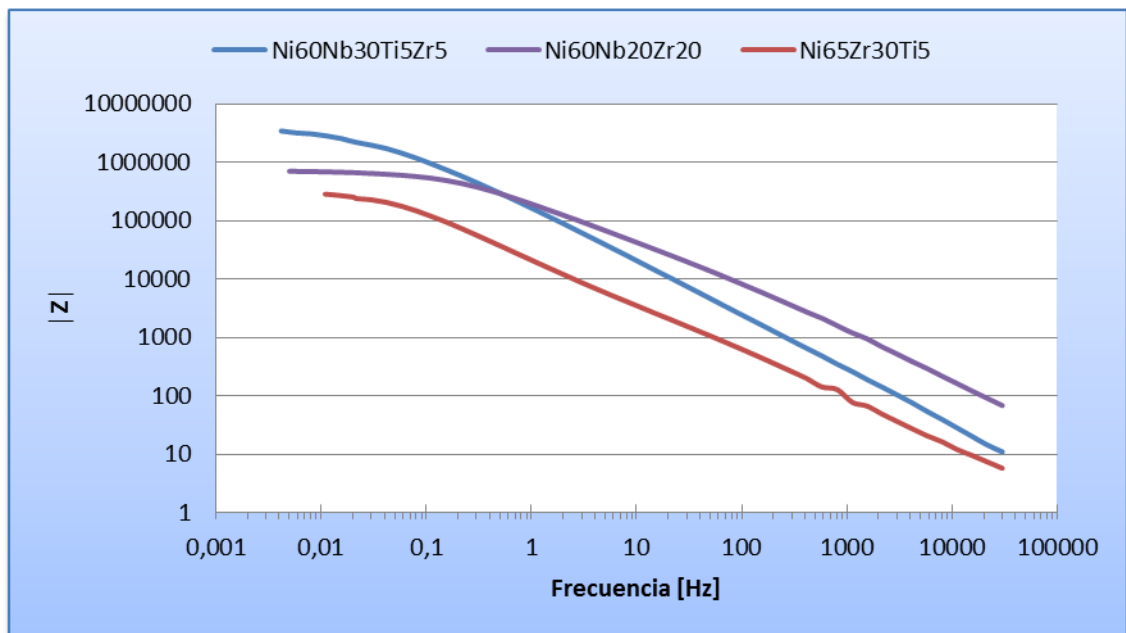
El alto contenido de zirconio podría explicar porque la muestra a los 7 días de inmersión tiene un valor menor de densidad de corriente, pues este elemento está presente en mayor proporción que en las otras dos aleaciones y es fuertemente pasivante, además, aunque el contenido de níquel en la capa protectora va disminuyendo con el tiempo, su proporción es mayor a los 7 días de inmersión que a los 15 días, razón por la cual esta capa es más protectora que la capa presente a los 15 días. Sin embargo, es la más inestable termodinámicamente, lo cual podría deberse a que los productos de corrosión base níquel-zircón formados al aire no son estables en inmersión y como se mencionó anteriormente, el contenido de zirconio va disminuyendo con el tiempo, y teniendo en cuenta que hay mayor cantidad de dichos productos a los 7 días que a los 15 días, la capa es más inestable cuando el tiempo de inmersión es menor. Se puede observar un aumento repentino de la densidad de corriente antes de que ocurra el picado, se cree que se produjo una corrosión localizada seguida de una repasivación, pero debido a las bajas propiedades de la capa protectora fue inevitable que ocurriera el picado.

#### **4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)**

Utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizó un análisis de los productos de corrosión formados, observando los fenómenos que ocurren en la doble capa electroquímica.

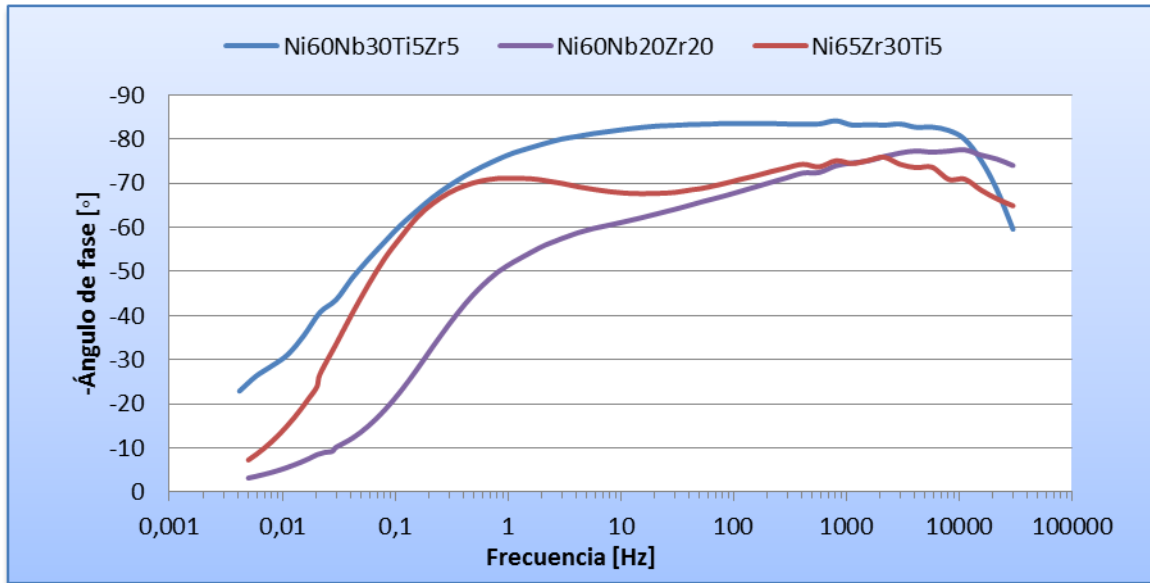
#### 4.2.1. Diagramas de Bode y Nyquist

**Figura 8.** Diagrama de Bode: Impedancia. 0 Horas.



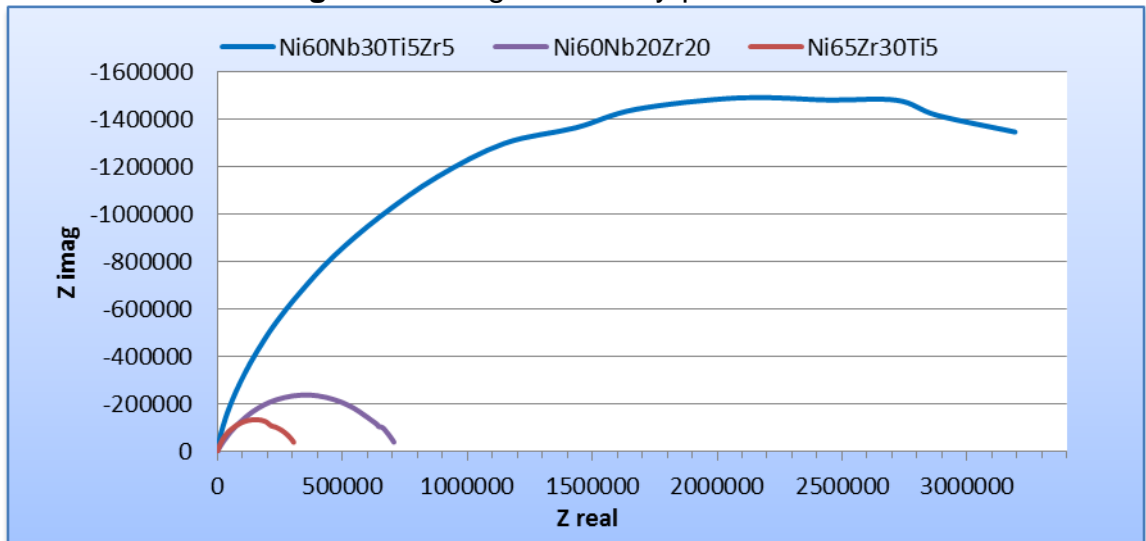
En la figura 9 se puede observar que el valor de la impedancia va disminuyendo a medida que disminuye el contenido de Nb en la aleación, por lo que se cree que este elemento es crucial en el comportamiento de las propiedades corrosivas del material investigado.

**Figura 9.** Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 0 horas.



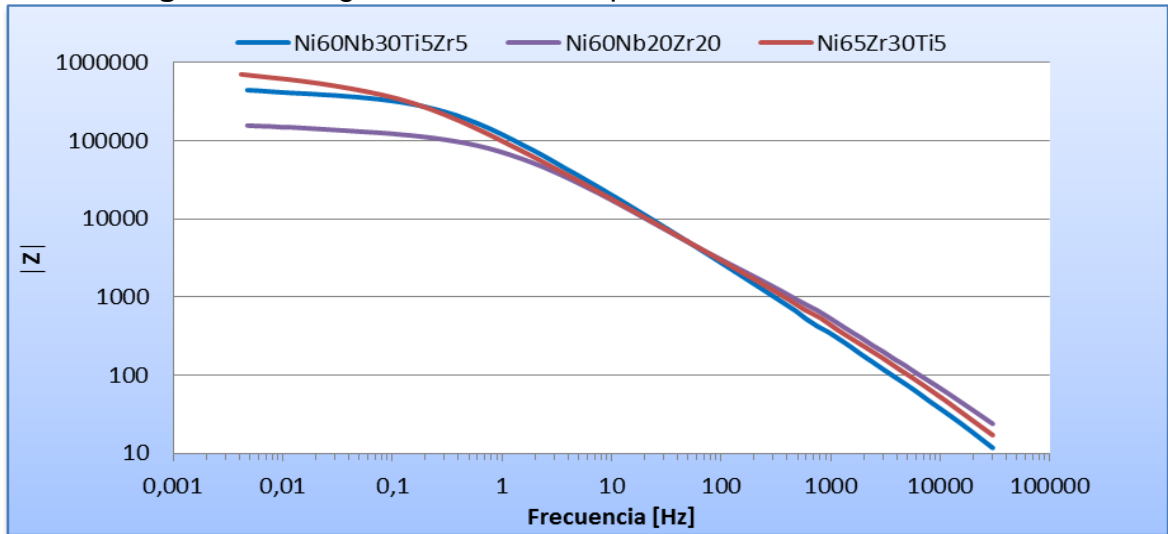
En la figura 9 se aprecia que el ángulo de fase se mantiene constante para frecuencias altas y medias, lo que indica un comportamiento de tipo capacitivo de las aleaciones que se puede atribuir a una capa porosa adherente, especialmente para en las aleaciones que contienen Nb, además una disminución constante del ángulo a frecuencias bajas que se puede atribuir a una capa compacta.

**Figura 10.** Diagrama de Nyquist. 0 horas.



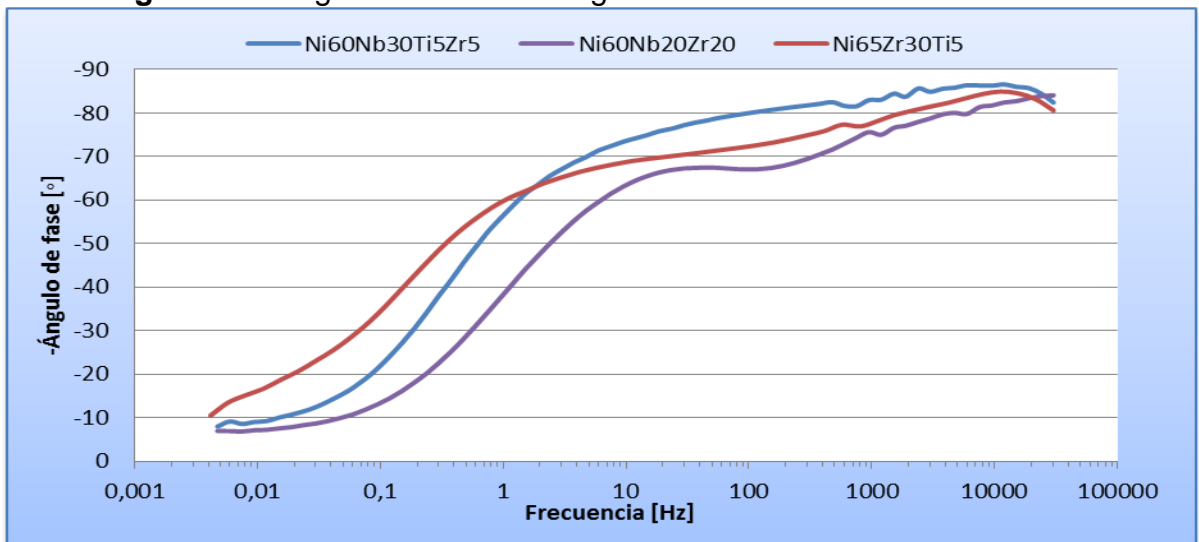
En la figura 10 se puede observar que el diámetro del domo disminuye conforme disminuye el contenido de Nb.

**Figura 11.** Diagrama de Bode: Impedancia. 7 días de inmersión.



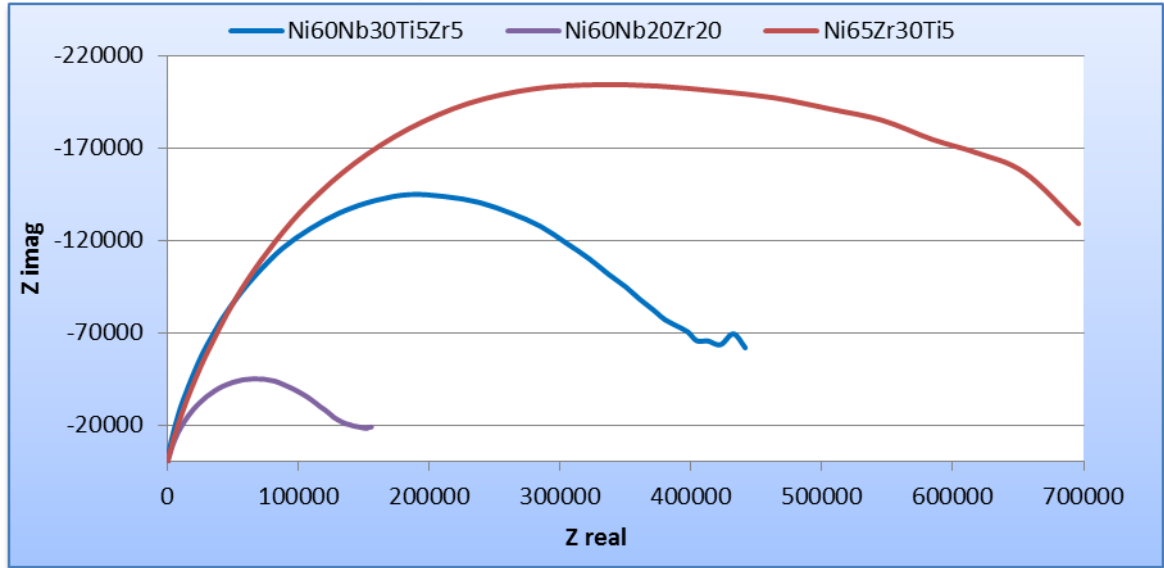
Se observa en la figura 11 que el módulo de la impedancia es muy similar para las tres aleaciones a frecuencias altas y medias, siendo más alto el valor de la impedancia a bajas frecuencias para la aleación con 30% de Zr.

**Figura 12.** Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 7 días de inmersión.



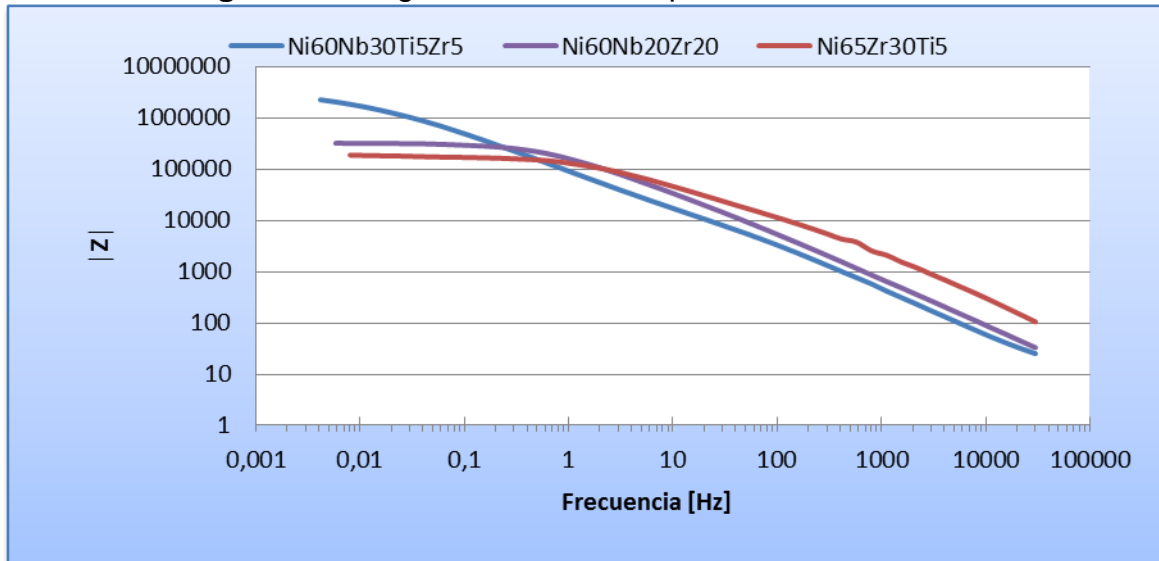
Los valores del ángulo de fase de la figura 12 muestran una tendencia similar al de la figura 9.

**Figura 13.** Diagrama de Nyquist: 7 días de inmersión.



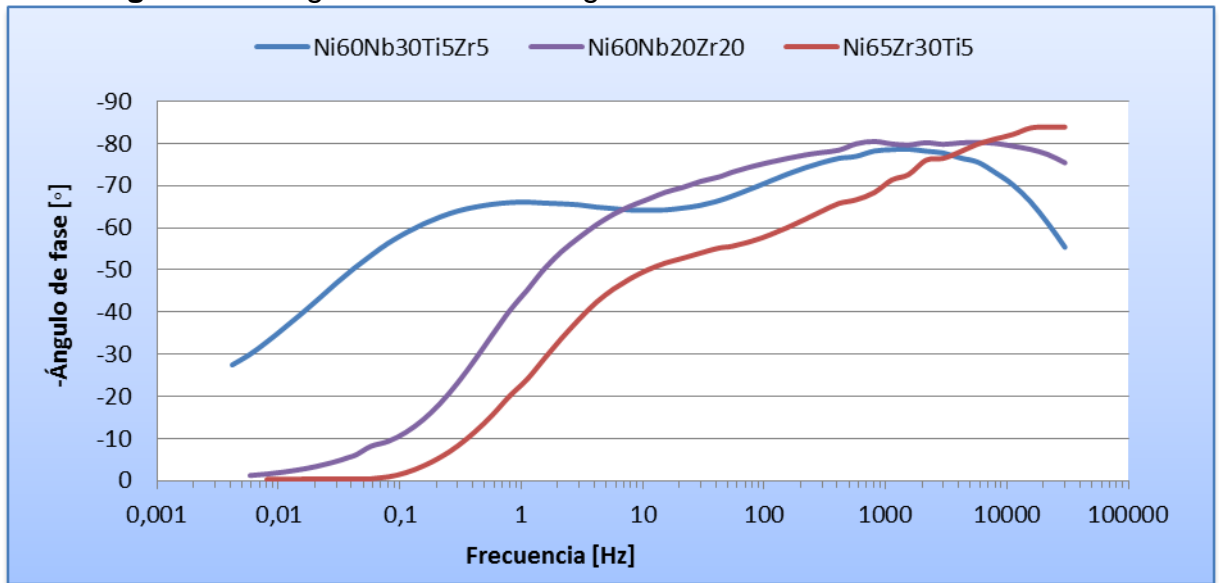
Los valores de impedancia correspondiente al diámetro del domo para las muestras con inmersión de 7 días (Figura 13) disminuyen significativamente en comparación con las muestras a 0 horas (Figura 10), lo que podría indicar que la capa que se forma antes de la inmersión no es estable en la solución.

**Figura 14.** Diagrama de Bode: Impedancia. 15 días de inmersión.



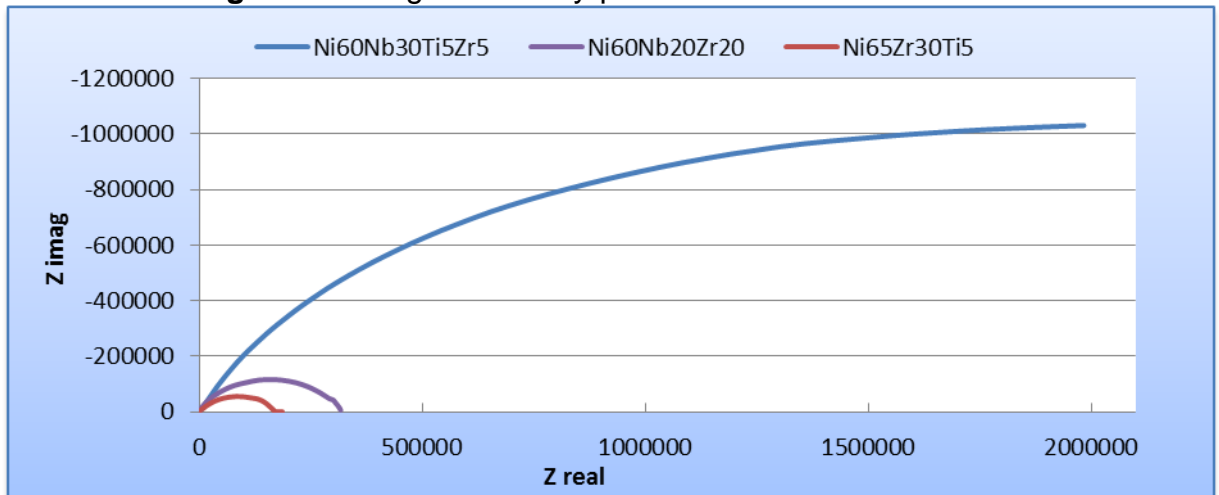
El comportamiento de las aleaciones a los 15 días de inmersión para la impedancia (Figura 14) coincide con el de las impedancias de los tiempos de inmersión anteriores (Figuras 8 y 11).

**Figura 15.** Diagrama de Bode: Ángulo de fase. 15 días de inmersión.



Se puede apreciar en la figura 15 que todas las aleaciones presentan una respuesta casi capacitiva a frecuencias altas y medias, a bajas frecuencias disminuye el ángulo de fase lo que se podría atribuir a la presencia de una capa compacta.

**Figura 16.** Diagrama de Nyquist: 15 días de inmersión.

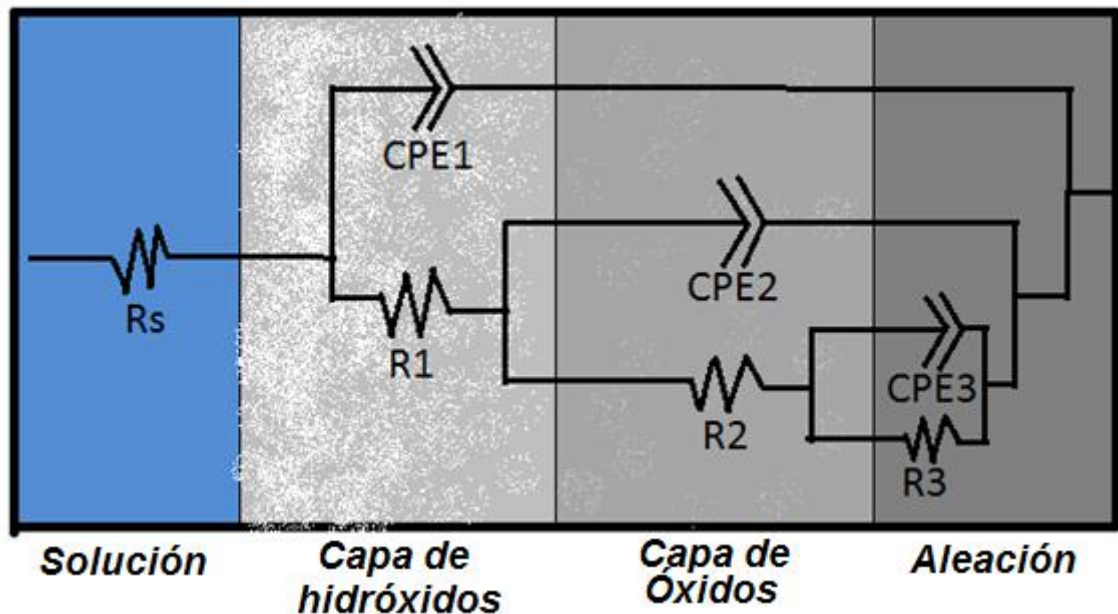


De acuerdo con las figuras 13 y 16, las aleaciones que contienen Nb, aumentan su resistencia entre los 7 y 15 días de inmersión, por otro lado, la aleación que no contiene Nb, pierde resistencia a la corrosión en el mismo intervalo de tiempo.

#### 4.2.2. Circuito equivalente

Se propone el siguiente circuito equivalente para describir las propiedades electroquímicas de las aleaciones estudiadas anteriormente.

**Figura 17.** Circuito equivalente simulado para la aleación base níquel.



Los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito se obtuvieron a partir de los datos experimentales utilizando para la simulación el software Zview 3.1C.

De acuerdo a las gráficas obtenidas y a la bibliografía consultada, se pueden describir los elementos del circuito como:

- ♣  $R_s$ : Resistencia del electrolito o solución.

- ♣ CPE1 y R1: Capacitancia asociada a la capa de hidróxidos y su respectiva resistencia a la transferencia de carga.
- ♣ CPE2 y R2: Capacitancia asociada a la capa compacta de óxidos y su respectiva resistencia a la transferencia de carga.
- ♣ CPE3 y R3: Capacitancia asociada al intercambio de iones con la superficie del electrodo (aleación base níquel-zircón) con los iones  $\text{Cl}^-$ , que se lleva a cabo por reacción química en la película de productos de corrosión formados y su respectiva resistencia a la corrosión.

**Tabla 5.** Datos de los circuitos equivalentes.

Aleación	Día	Rs	CPE1		R1	CPE2		R2	CPE3		R3
			CPE1 T	$\eta_1$		CPE2 T	$\eta_2$		CPE3 T	$\eta_3$	
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>30</sub> Ti <sub>5</sub> Zr <sub>5</sub>	0	9,743	1,61E-07	0,96455	729,8	6,43E-07	0,8167	3,78E+06	1,23E-06	0,47411	6,06E+06
	7	2,898	2,04E-07	0,94523	626,4	9,28E-07	0,83131	78161	1,29E-06	0,54759	370040
	15	11,9	6,51E-07	0,92422	7516	2,21E-07	0,84881	7991	1,98E-06	0,67153	3,07E+06
Ni <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub>	0	8,1	2,64E-07	0,90065	7866	6,46E-07	0,77737	135180	3,58E-07	0,66922	597710
	7	1,518	3,66E-07	0,97041	1199	2,11E-07	0,71417	112540	9,95E-05	0,47034	67489
	15	4,316	5,46E-07	0,89823	41525	6,15E-07	0,7124	267470	4,88E-05	0,61924	177160
Ni <sub>65</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>5</sub>	0	1,36	5,88E-06	0,85631	3688	1,96E-06	0,88569	11042	2,52E-06	0,82955	307820
	7	9,958	1,12E-06	0,94289	2352	3,00E-06	0,73276	249550	3,16E-05	0,66283	151860
	15	8,061	1,05E-07	0,93584	6277	6,63E-07	0,69033	53214	3,51E-07	0,81435	120860

De la tabla 5, los  $n_1$  y  $n_2$  toman valores cercanos a la unidad lo cual indica que las capas formadas se puede considerar como medios capacitivos, además  $n_1$  es mayor que  $n_2$ , indicando que la capa en contacto con la solución tiene un comportamiento más cercano a un capacitor ideal, es decir, es compacta; la capa interna podría suponerse que es compacta y adherente porque el valor de la resistencia correspondiente a la misma (R2) es mayor que R1. La tendencia de los valores de R3 podría ser un indicativo del comportamiento de las aleaciones en inmersión, se puede ver que las aleaciones que tienen Nb tienden a mejorar sus propiedades corrosivas con el aumento en el tiempo de inmersión, por otro lado la aleación que carece de Nb, va perdiendo paulatinamente su resistencia al medio corrosivo.

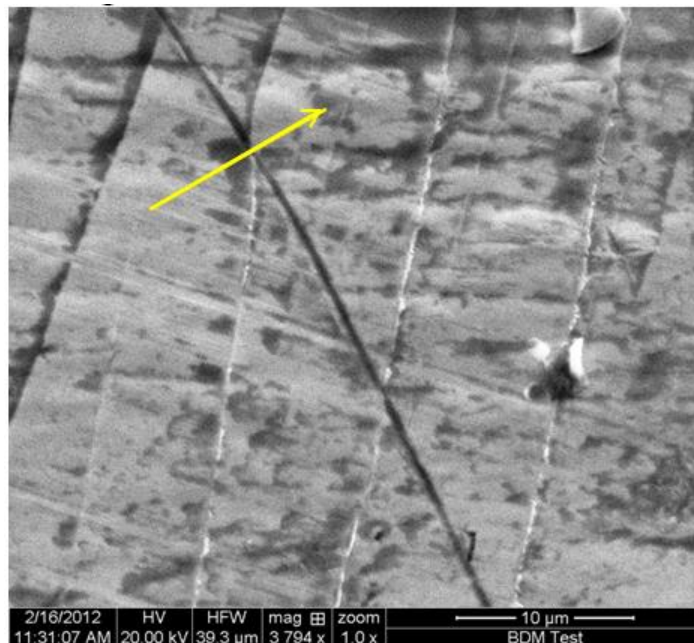
### 4.2.3. Simulación de los circuitos utilizando el ZVIEW 3.1 C

Después de ingresar los datos experimentales de las pruebas de impedancia en el Zview 3.1C (Scribner Associates Inc.) se procedió a realizar la simulación del circuito equivalente propuesto en la figura 17, los resultados se pueden observar en el Anexo C, donde se puede apreciar un bajo porcentaje de error y un valor aceptable de  $\chi^2$ , además, tanto en las curvas de Nyquist como de Bode se puede ver que el circuito propuesto simula bien el comportamiento de las aleaciones en todos los casos.

### 4.3. ANÁLISIS DE LA SUPERFICIE EN FESEM

A continuación se llevará a cabo un análisis de la superficie de las muestras luego de 15 días de inmersión en la solución.

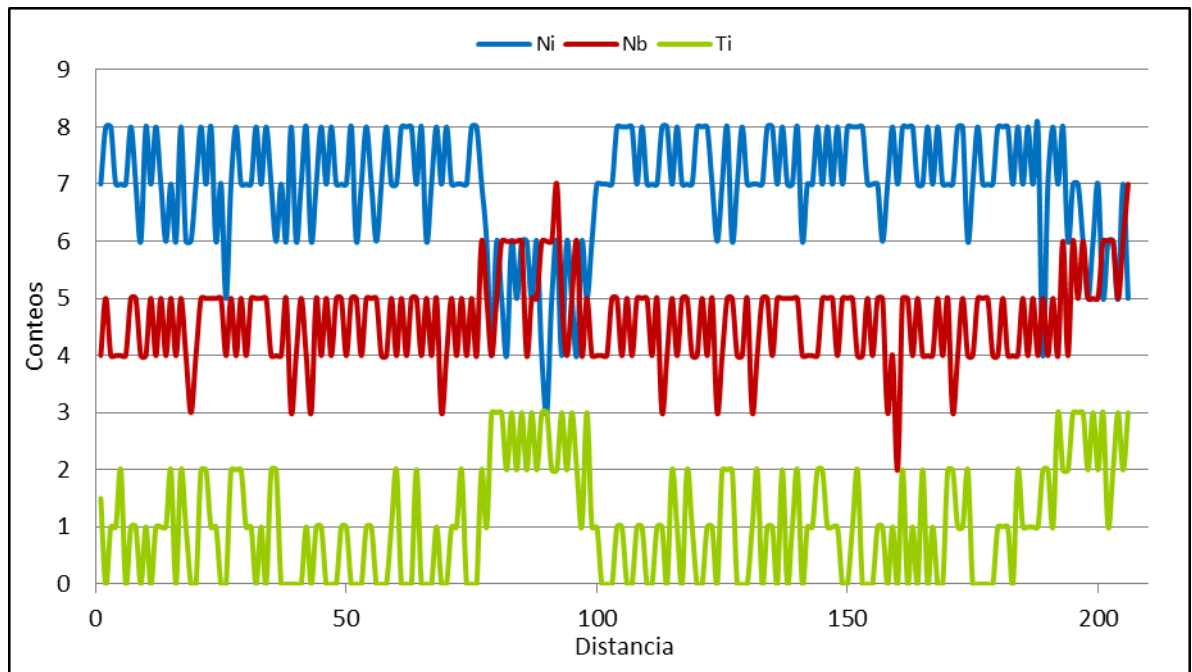
**Figura 18.** FESEM Aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$



Fuente: Los autores.

En la figura 18 se observa que no hay presencia de picado, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en la prueba de polarización potenciodinámica. Las líneas que se aprecian en la figura se deben al proceso de fabricación de la cinta, a pesar de ser zonas sometidas a esfuerzos residuales, sobre las mismas no hay aparición de picaduras.

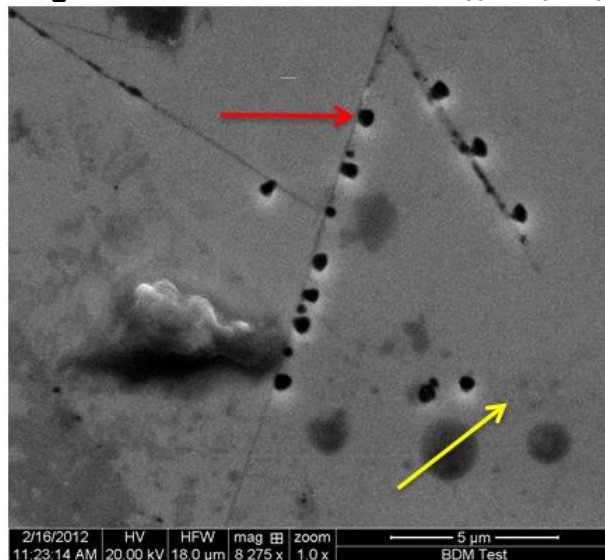
**Figura 19.** Perfil de concentración de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$ .



En la figura 19 se observan los perfiles de concentración correspondientes al níquel, niobio y titanio de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$ , donde se aprecia una menor cantidad de Ni y una mayor cantidad de Nb y Ti en la zona oscura respecto a la zona clara; razón por la cual se considera que la zona oscura corresponde a la capa que se forma antes de la inmersión en la solución, porque en dicha capa hay un empobrecimiento en Ni y enriquecimiento en los demás elementos, la zona clara corresponde por consiguiente, a la capa formada después de la inmersión, por otro lado, se cree que la presencia de Ti podría ser la causa al formarse preferencialmente productos de Ti en vez de Zr. Respecto a los posibles productos

de corrosión, la película formada por los mismos puede tener una configuración bicapa [49-50]. La capa interna está usualmente conformada por óxidos y la capa externa por hidróxidos, esta capa de hidróxidos puede actuar como un intercambiador de iones o al menos adsorber aniones [49-52]. Se supone que los productos de corrosión que se pueden encontrar son NbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb(OH)<sub>2</sub>, Ti(OH)<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiO, NiOOH, ZrO<sub>2</sub>, Zr(OH)<sub>4</sub> estos son los productos que generalmente forman la capa superficial de óxidos [53]. Es importante mencionar que los productos formados por el Ti y el Zr no son estables en soluciones que contengan Cl<sup>-</sup>, resultando en una pobre resistencia a la corrosión, es por esto que se adiciona Nb con el objetivo de formar una película pasiva estable [54,55].

**Figura 20.** FESEM Aleación Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>

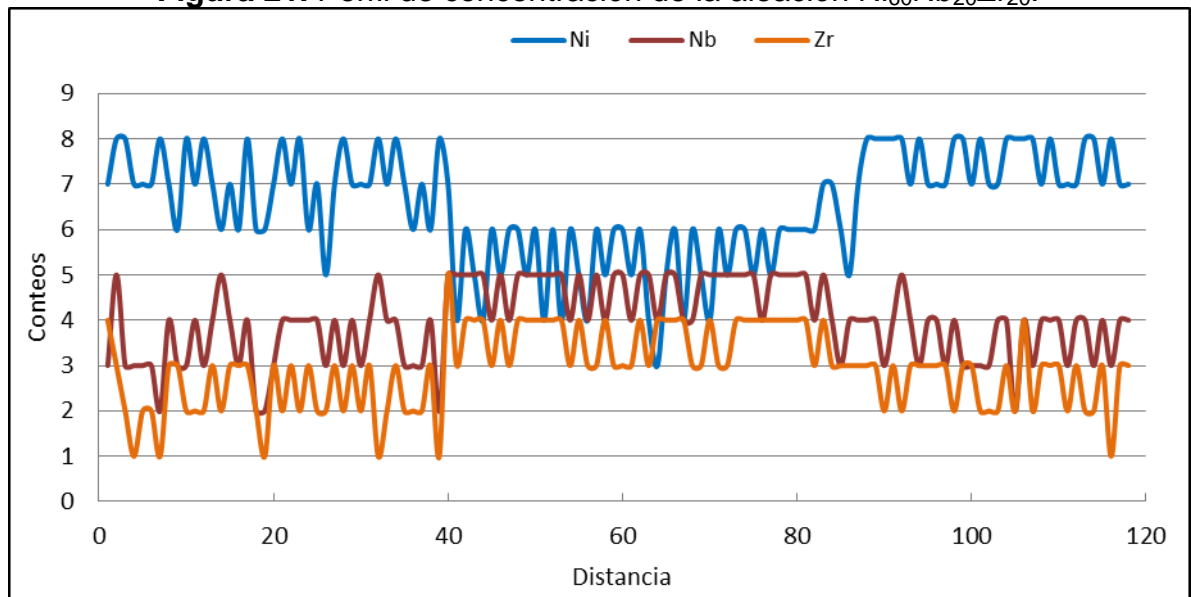


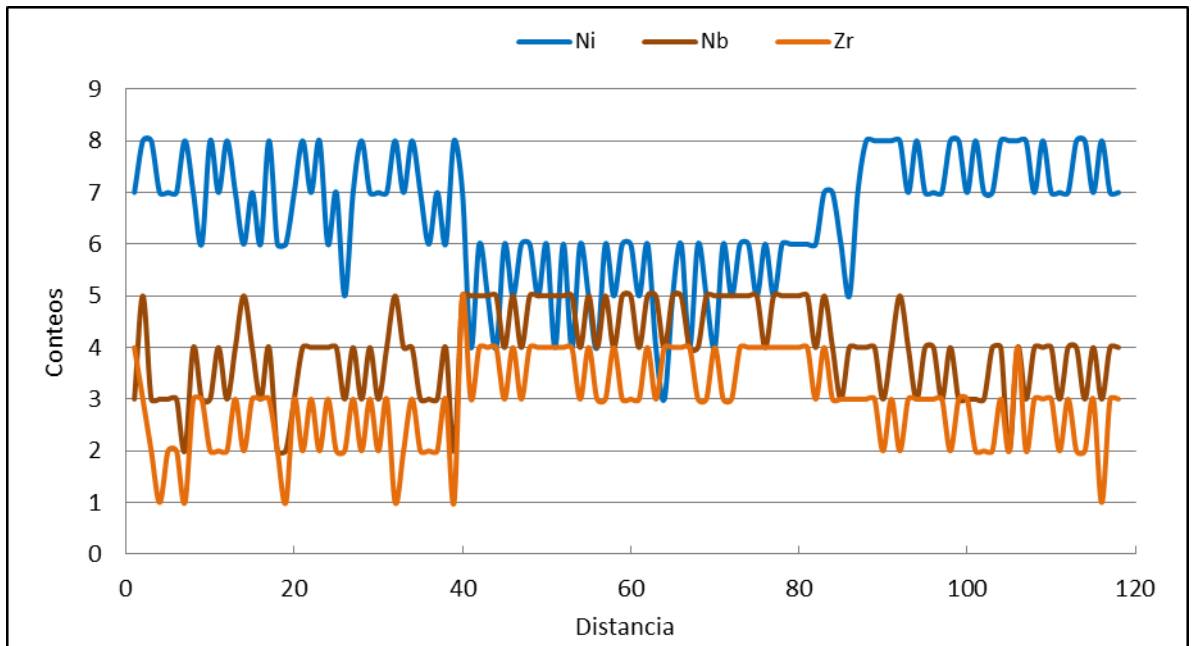
Fuente: Los autores.

En la figura 20 se puede apreciar corrosión localizada, lo cual concuerda con las gráficas de polarización potenciodinámica, especialmente sobre los defectos de la aleación, donde la película pasiva es más susceptible a la corrosión localizada, sin embargo se puede considerar que hay micropicaduras (~ 1 µm de diámetro) y no picaduras propiamente dichas (~200 µm). Los mecanismos mediante los cuales puede ocurrir el picado son: Penetración, propuesto por Hoar y otros [42]; ruptura de la película, propuesto por Vetter y Strehblow [43] y absorción, propuesto por

Kolotyркиn [44], Hoar y Jacob [45]. Se supone que la penetración o transferencia de aniones agresivos a través de la capa de óxido hacia el metal es el mecanismo predominante en la picadura del níquel y sus aleaciones en soluciones que contienen  $\text{Cl}^-$  [46]. Es posible que una alta concentración de defectos dentro de la estructura probablemente desordenada junto a un campo eléctrico de alta intensidad pueda explicar esta transferencia [47]. El mecanismo mediante el cual actúa el  $\text{Cl}^-$  no es bien entendido pues no es claro si interviene directamente en la ruptura de la película pasiva o interfiere con la repasivación una vez la película se ha roto debido a la disolución química [48].

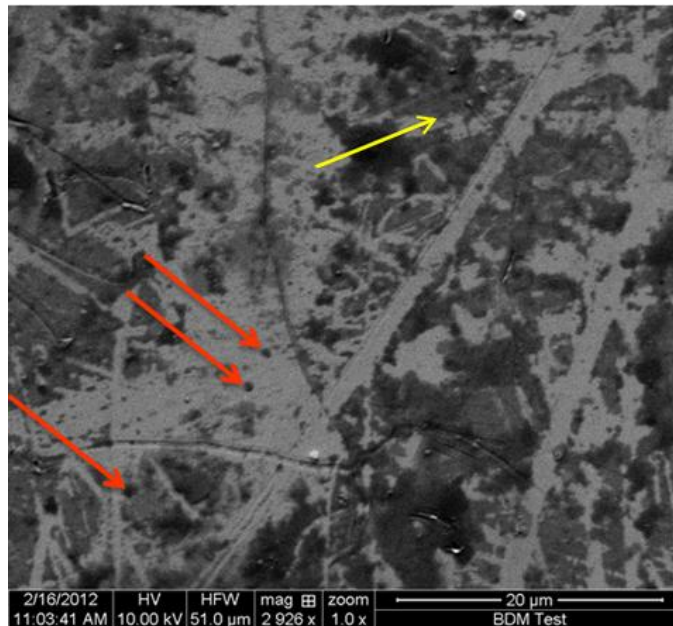
**Figura 21.** Perfil de concentración de la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ .





En la figura 21 se observa que el comportamiento de cada elemento es el mismo que en la figura 19, sin embargo, debido al mayor contenido de Zr, este elemento aparece en el perfil.

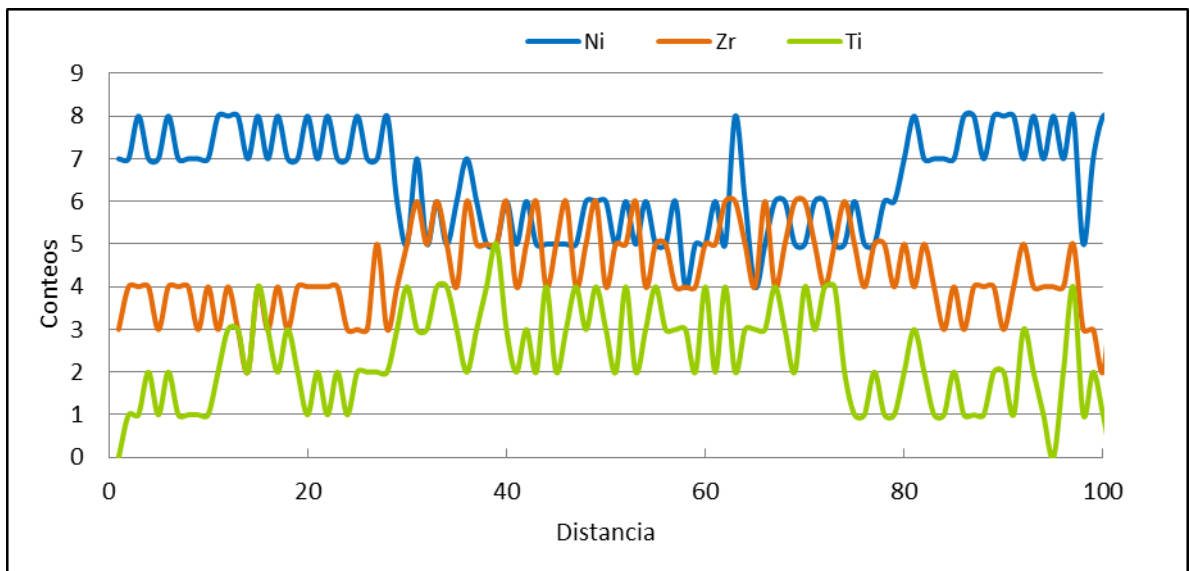
**Figura 22.** FESEM Aleación  $Ni_{65}Zr_{30}Ti_5$



Fuente: Los autores.

En la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  se observa corrosión localizada (flechas rojas), sin embargo la presencia de las picaduras no ocurre sobre los defectos superficiales de la muestra como en el caso anterior, sino que se distribuye sin una localización preferencial, se cree que la razón de este comportamiento es la ausencia de niobio cuyo efecto, como se mencionó anteriormente es producir una capa protectora más estable en presencia de  $\text{Cl}^-$ . Por otro lado se puede observar que la capa porosa (región clara) cubre menos proporción de la muestra, en comparación con lo que se puede apreciar en las figuras 20 y 22, es probable que esto se deba a que la capa porosa es menos adherente en comparación con las aleaciones anteriores.

**Figura 23.** Perfil de concentración de la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$



La figura 23 muestra que la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  presenta el mismo comportamiento que las aleaciones anteriores, con una capa protectora rica en Zr y Ti y pobre en Ni.

## 5. CONCLUSIONES

- Una interpretación adecuada del circuito equivalente permite aproximar los mecanismos de reacción presentes en la interface aleación-capa protectora y con ello establecer el efecto que tiene la corrosión en aleaciones base Ni-Zr.
- La presencia de Nb es fundamental para obtener una capa protectora estable y por consiguiente buenas propiedades frente a la corrosión lo cual es apreciable al comparar el cambio entre las densidades de corriente de las aleaciones  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  y  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ .
- Todas las aleaciones están sometidas a un control por activación catódico porque sus pendientes catódicas, en todos los casos son mayores que las pendientes anódicas.
- La acción combinada de la presencia de Ni y Nb hace posible que aun cuando la capa protectora pierda espesor, siga siendo muy resistente a la ruptura por disolución anódica y mantenga la densidad de corriente baja. Sin embargo la capa protectora que es inestable en presencia de cloruros no se regenera en ausencia de niobio.
- De acuerdo a las aleaciones estudiadas se determinó que la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  tiene el comportamiento que podría convertirla en la más apta para la utilización en medios que contengan cloruros.

## **6. RECOMENDACIONES**

- Se recomienda llevar a cabo estudios para evaluar las propiedades electroquímicas de las aleaciones a temperaturas superiores a la ambiente y además investigar el comportamiento en otros electrolitos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. INOUE, *Acta Mater.* 48 (2000) 279-306.
- [2] R. ZALLEN, *The physics of amorphous solids*, A wiley-Interscience Publication USA (1983).
- [3] W. KLEMENT, R. H. Willens and P. Duwez, *Nature* 187 (1960) 869.
- [4] W. H. WANG, C. Dong and C. H. Shek, *Mater. Sci. and Eng. R*, 44 (2004) 45-89.
- [5] SURYANARAYANA, C. ed.(1999). *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Oxford,.U.K..Elsevier.
- [6] LIEBERMANN, H.H. (1980). The dependence of the geometry of glassy alloy ribbons on the chill block melt-spinning process parameters. *Mater. Sci. Eng.* 43:203–210.
- [7] HAYS CC, Kim CP, Johnson WL. *Phys Rev Lett* 2000; 84(13):2901.
- [8] INOUE A, Kimura HM, Sasamori K, Masumoto T. *Mater Trans* 1994; 35(2):85.
- [9] VAIDYANATHAN R, Dao M, Ravichandran G, Suresh S. *Acta Mater* 2001; 49:3781.
- [10] BIAN Z, He G, Chen GL. *Scripta Mater* 2000;43:1003.
- [11] INOUE A, Zhang T. *Mater Trans* 1996;37:1726.
- [12] FLORES KM, Dauskardt RH. *Scripta Mater* 1999;41(9):937.
- [13] SCHNEIBEL JH, Horton JA, Munroe PR. *Met Mater Trans* 2001;32A:2819.
- [14] GILBERT CJ, Ritchie RO, Johnson WL. *Appl Phys Lett* 1997;71(4):476.
- [15] INOUE A, Zhang T, Chen MW, Sakurai T. *Mater Trans* 1999;40(12):1382.
- [16] INOUE A. *Mater Sci Eng* 1999;A267:171.
- [17] INOUE A, Zhang T. *Mater Sci Forum* 1997;243 – 245:197.

- [18] KAWAMURA Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T. Appl Phys Lett 1996; 69(9):1208.
- [19] KAWAMURA Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T. Acta Mater 1998; 46(1):253.
- [20] KAWAMURA Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T. Scripta Mater 2000; 37(4):431.
- [21] PETER WH, Liaw PK, Buchanan RA, Liu CT, Brooks CR, Horton JA, Carmichael CA, Wright JL. Intermetallics 2002;10 (11 – 12):1125.
- [22] PETER WH, Buchanan RA, Liu CT, Liaw PK. J Non-Cryst Solids 2003 317(1 – 2):187.
- [23] PETER WH, Buchanan RA, Liu CT, Liaw PK, Morrison ML, Horton JA, Carmichael CA, Wright JL. Intermetallics 2002;10 (11 – 12):1157.
- [24] HIROMOTO S, Tsai AP, Sumita M, Hanawa T. Mater Trans 2001;42(4): 656.
- [25] HIROMOTO S, Asami K, Tsai AP, Sumita M, Hanawa T. J Electrochem Soc 2002;149(4):B117.
- [26] SURYANARAYANA C, Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, 2011, p 150
- [27] Ibid, p 308
- [28] Ibid, p 309
- [29] Ibid, p 310
- [30] ASTM INTERNATIONAL. Standard method for conducting cyclic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based alloys. ASTM G-61. 1986 (Reaprobada 1998).
- [31] ASTM INTERNATIONAL Op. Cit. ASTM G-61. 1986 (Reaprobada 1998).
- [32] PEREZ, Nestor. Electrochemistry and corrosion science. Kluwer academic publishers. 2004. p 184.
- [33] ASM INTERNATIONAL. Corrosion, understanding the basics. 2000. P 465.

- [34] ASM INTERNATIONAL. Op. Cit. p 259-260
- [35] H. Habazaki, H. Ukai, K. Izumiya, and K. Hashimoto, Corrosion behaviour of amorphous Ni–Cr–Nb–P–B bulk alloys in 6M HCl solution, *Mater. Sci. Eng. A* 318(1–2), 77–86 (2001).
- [36] MILLER, Michael. Liaw, Peter. Bulk metallic glasses: An overview. Ed Springer. 2008 p 19
- [37] Ibid. p 19
- [38] SHUJIE Pang, Tao Zhang, Katsuhiko Asami, Akihisa Inoue. Bulk glassy Ni(Co)Nb–Ti–Zr alloys with high corrosion resistance and high strength.
- [39] V.R. Raju, U.Kühn, U. Wolff, F. Schneider, et. al. *Materials Letters* 57. 2002. Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti. p. 175.
- [40] Ibid p. 175.
- [41] A.P. Wang, X.C. Chang, W.L. Hou, J.Q. Wang. *Materials Science and Engineering A* 449–451 (2007) Preparation and corrosion behaviour of amorphous Ni-based alloy coatings. p. 280.
- [42] T.P Hoar, D. C. Mears, and G. P. Rothwell, *Corrosion Sciencie.* 5:279 (1965)
- [43] K.J. Vetter and H, -H. Strehblow, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem* 74:1024(1970).
- [44] Ya. J. Kolotyркиn, *Corrosion* 19:261t (1964).
- [45] T.P Hoar and W. R. Jacob, *Nature* 216:1299 (1967).
- [46] MARCUS, Philippe. *Corrosion mechanisms in theory and practice.* 2 Ed.p. 260
- [47] Ibid p. 248.
- [48] Ibid p. 204.
- [49] H.-H. STREHBLOW, *Proceedings Corrosion 91, NACE, Houston, 1991, p. 76/1.*
- [50] H.-H. STREHBLOW, *Proceedings Corrosion Prevention, Australasian Corrosion Association, Brisbane, Australia, November 1997.*

- [51] W. P. YANG, D. Costa, and P. Marcus, Oxide Films on Metals and Alloys (B. MacDougall, R. S. Alwitt, T. A. Ramanarayanan, eds.) Proceedings Vol. 92–22, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1992, p. 516.
- [52] P. MARCUS and J. M. Herbelin, Corrosion. Science. 34:1123 (1993).
- [53] A.P. Wang, X.C. Chang, W.L. Hou, J.Q. Wang. Corrosion behavior of Ni-based amorphous alloys and their crystalline counterparts. Corrosion Science 49 (2007) 2628–2635.
- [54] K. ASAMI, C.L. Qin, T. Zhang, A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 235.
- [55] D. ZANDER, U. Koster, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 53.

## 8. ANEXOS

**Anexo A.** Información de equipos y reactivos utilizados en el proyecto.

Reactivo	Empresa	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Reactividad
<b>NaCl</b>	Merck	2.2	No reactividad
<b>Agar-Agar</b>	Merck	0.5	Neutro
<b>KCl</b>	Merck	1.38	Tóxico

Tabla A- 1. Reactivos utilizados.



Figura A- 1 Equipo de pruebas

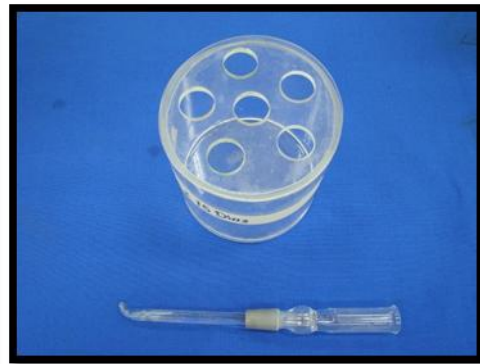


Figura A- 2 Celda y Capilar Haber-Luggin



Figura A-3 Electrodo de Ag/AgCl

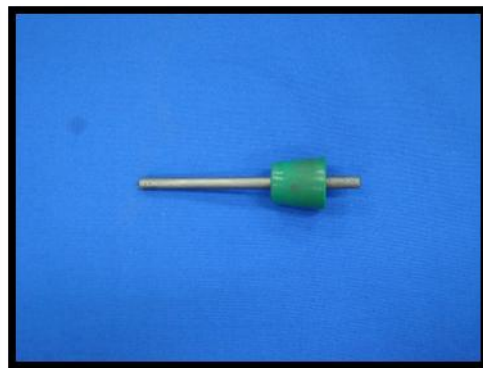


Figura A- 4 Contra electrodo de Grafito



**Figura A- 5** Plancha de calentamiento



**Figura A- 6** Multímetro



**Figura A- 7** Calibrador



**Figura A- 8** Microscopio electrónico Quanta

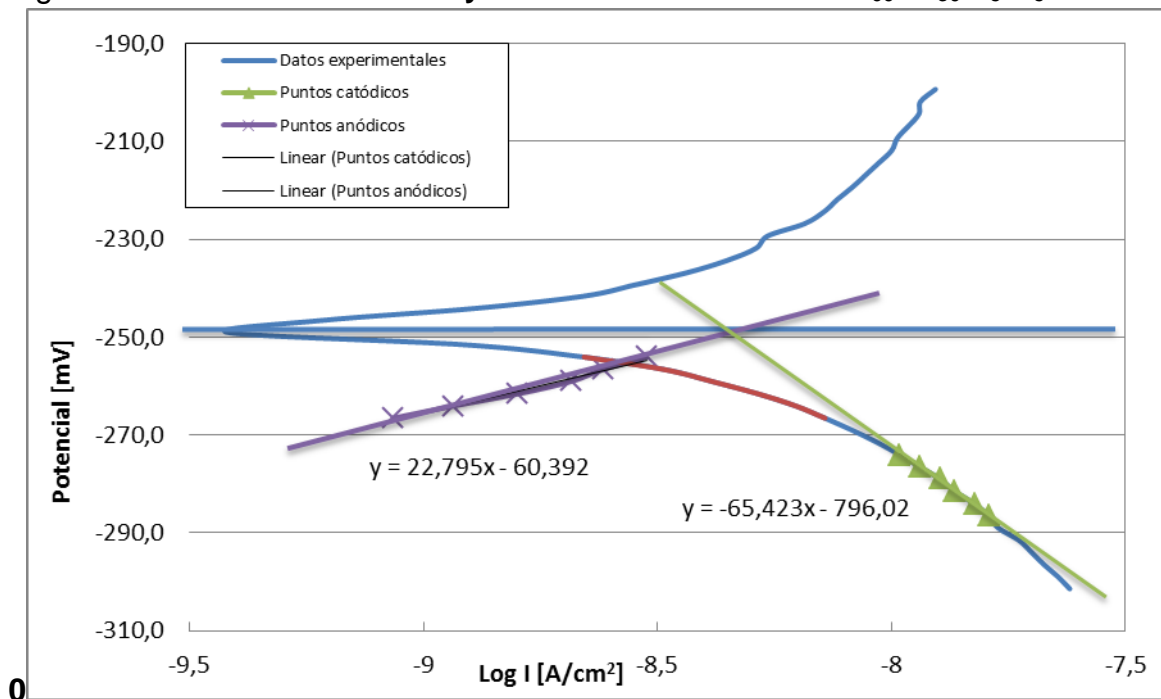
## ANEXO B.

### EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.

En este anexo se analiza el método empleado para determinar las pendientes anódica y catódicas de los datos experimentales obtenidos, según la norma ASTM G-102.

La región de la curva donde se hallaron las pendientes corresponde a  $\pm 50$  mV respecto al potencial de corrosión. Para calcular la pendiente catódica se utilizó desde este potencial, regresión lineal para 6 puntos que estuvieran en la parte lineal de la curva catódica (tabla B-1), dentro de dicho rango [ASTM G-102]

Figura B-1. Pendientes Anódica y Catódica de la Aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  Día



**Tabla B-24** Datos catódicos.

Potencial [mV]	I Catódica [A/ cm <sup>2</sup> ]
-286,53	1,61E-08
-284,06	1,50E-08
-281,53	1,37E-08
-279,01	1,27E-08
-276,53	1,15E-08
-274,06	1,04E-08

Con la ecuación obtenida de la tabla B-1 y utilizando los potenciales de la tabla B-2 se obtienen las  $I_{catódicas}$  de la ecuación:

$$I_a = I_c - I_{app}$$

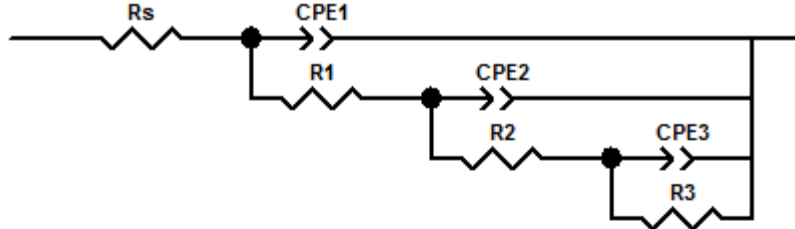
Finalmente con la ecuación anterior se hallan las  $I_{anódicas}$  que junto con los potenciales de la tabla B-1 permiten hallar la ecuación de la recta anódica que aparece en la figura B-1.

**Tabla B-2** Datos anódicos.

$I_{app}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	Log $I_{app}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{app}$ [mV]	$I_c$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$I_a$ [A/cm <sup>2</sup> ]	Log $I_a$ [A/cm <sup>2</sup> ]
7,21E-09	-8,142	-266,56	8,07E-09	8,62E-10	-9,065
6,25E-09	-8,204	-264,08	7,40E-09	1,16E-09	-8,937
5,18E-09	-8,285	-261,58	6,78E-09	1,59E-09	-8,798
4,14E-09	-8,383	-259,06	6,20E-09	2,06E-09	-8,685
3,26E-09	-8,487	-256,58	5,68E-09	2,42E-09	-8,616
2,20E-09	-8,657	-254,06	5,20E-09	3,00E-09	-8,523

**Anexo C.** Resultados de la simulación de los circuitos de EIE.

**Figura C-1.1** Circuito equivalente correspondiente a la aleación  $Ni_{60}Nb_{30}Ti_5Zr_5$  a 0 días de



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	9,743	0,24759	2,5412
CPE1-T	Free(+)	1,6134E-07	2,6081E-09	1,6165
CPE1-P	Free(+)	0,96455	0,00075685	0,078467
R2	Free(+)	729,8	38,523	5,2786
CPE2-T	Free(+)	6,4334E-07	4,4538E-09	0,69229
CPE2-P	Free(+)	0,8167	0,0018505	0,22658
R3	Free(+)	3,7714E06	1,4374E05	3,8113
CPE3-T	Free(+)	1,2322E-06	8,6808E-08	7,045
CPE3-P	Free(+)	0,47437	0,029178	6,1509
R4	Free(+)	6,059E06	4,1819E05	6,902

Chi-Squared: 0,0015976

Weighted Sum of Squares: 0,15337

Mode:

Run Fitting / Selected Points (0 - 48)

Maximum Iterations:

1000

Optimization Iterations:

1000

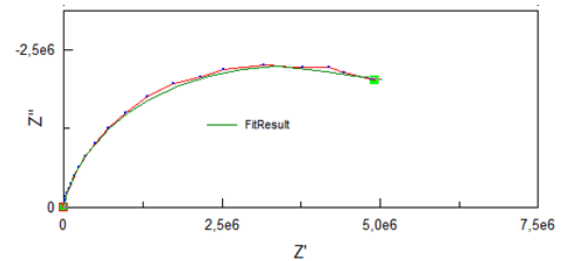
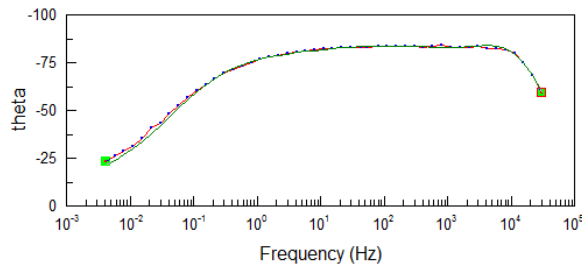
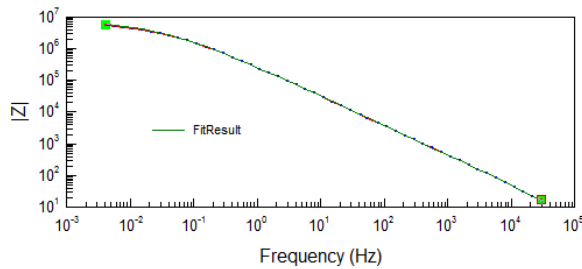
Type of Fitting:

Complex

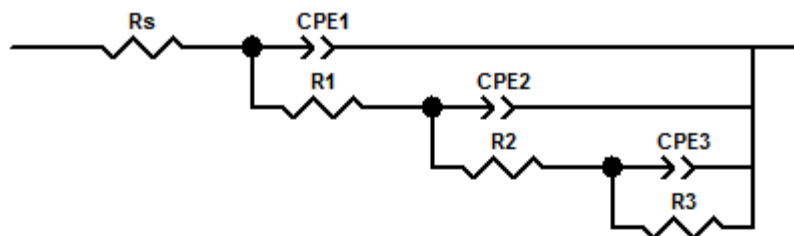
Type of Weighting:

Calc-Modulus

inmersión.



**Figura C-1.2** Circuito equivalente correspondiente a la aleación  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_5\text{Zr}_5$  a 7 días de



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	2,894	0,20307	7,0169
CPE1-T	Free(+)	2,0432E-07	4,2939E-09	2,1016
CPE1-P	Free(+)	0,94523	0,00074806	0,079141
R2	Free(+)	624,1	34,23	5,4847
CPE2-T	Free(+)	9,2812E-07	9,2388E-09	0,99543
CPE2-P	Free(+)	0,83149	0,0019264	0,23168
R3	Free(+)	78154	3801,7	4,8644
CPE3-T	Free(+)	1,2938E-06	3,9126E-08	3,0241
CPE3-P	Free(+)	0,54759	0,012012	2,1936
R4	Free(+)	3,7004E05	6404,7	1,7308

Chi-Squared: 0,0039568

Weighted Sum of Squares: 0,54208

Mode:

Run Fitting / Selected Points (0 - 68)

Maximum Iterations:

1000

Optimization Iterations:

1000

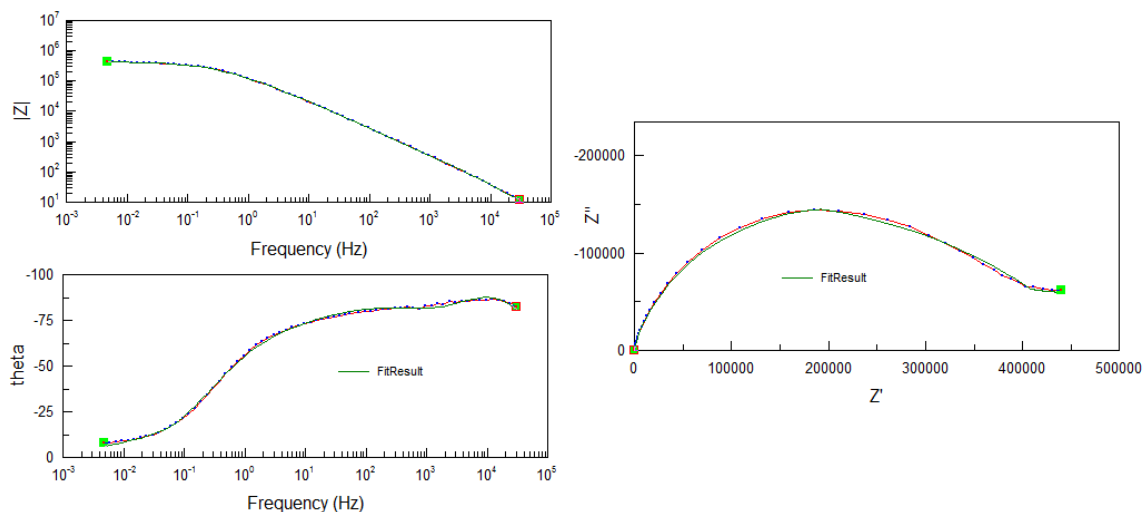
Type of Fitting:

Complex

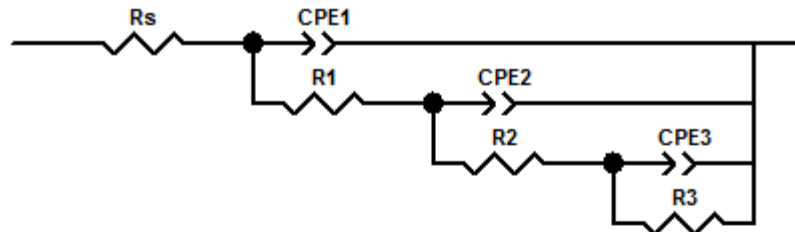
Type of Weighting:

Calc-Modulus

inmersión.



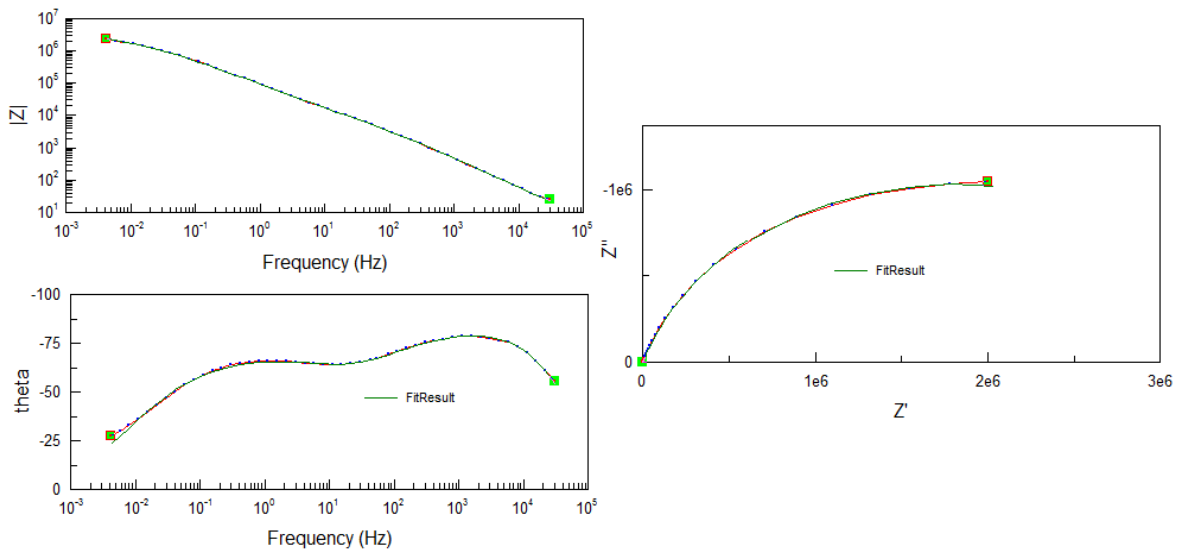
**Figura C-1.3** Circuito equivalente correspondiente a la aleación  $Ni_{60}Nb_{30}Ti_5Zr_5$  a 15 días de



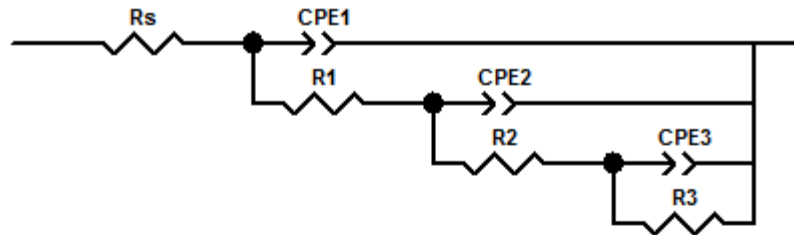
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	11,9	0,22595	1,8987
CPE1-T	Free(+)	6,5111E-07	8,9272E-09	1,3711
CPE1-P	Free(+)	0,92422	0,0013761	0,14889
R2	Free(+)	7516	296,45	3,9443
CPE2-T	Free(+)	2,1124E-07	5,0627E-09	2,3967
CPE2-P	Free(+)	0,84881	0,0062541	0,65915
R3	Free(+)	7991	399,66	5,0014
CPE3-T	Free(+)	1,978E-06	1,0013E-08	0,50622
CPE3-P	Free(+)	0,67143	0,002613	0,38917
R4	Free(+)	3,0675E06	37296	1,2158

Chi-Squared: 0,00050806  
 Weighted Sum of Squares: 0,047758  
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 48)  
 Maximum Iterations: 1000  
 Optimization Iterations: 1000  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

inmersión.

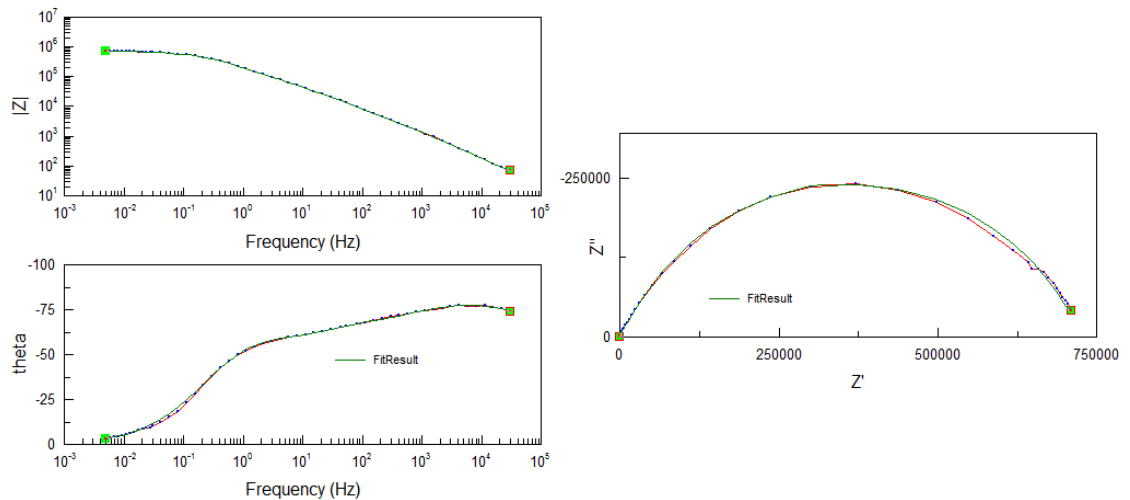


**Figura C-2.1.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub> a 0 Días.

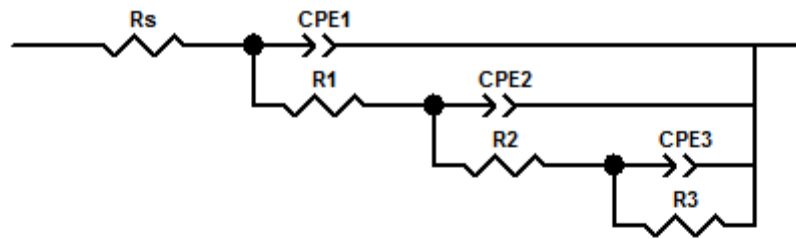


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	8,1	0,64555	7,9698
CPE1-T	Free(+)	2,638E-07	1,3486E-09	0,51122
CPE1-P	Free(+)	0,90065	0,0065437	0,72655
R2	Free(+)	7866	355,21	4,5158
CPE2-T	Free(+)	6,4592E-07	1,2469E-08	1,9304
CPE2-P	Free(+)	0,77737	0,026346	3,3891
R3	Free(+)	1,3518E05	4144,1	3,0656
CPE3-T	Free(+)	3,5747E-07	1,345E-07	37,626
CPE3-P	Free(+)	0,66922	0,027648	4,1314
R4	Free(+)	5,9771E05	26216	4,3861

Chi-Squared: 0,00067627  
 Weighted Sum of Squares: 0,055454  
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 45)  
 Maximum Iterations: 1000  
 Optimization Iterations: 1000  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus

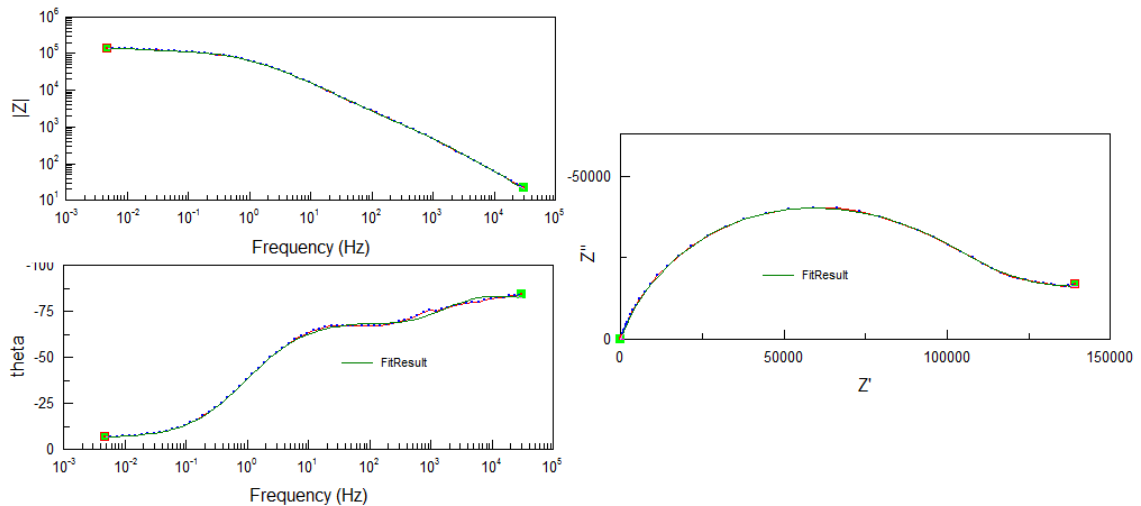


**Figura C-2.2.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub> a 7 Días.

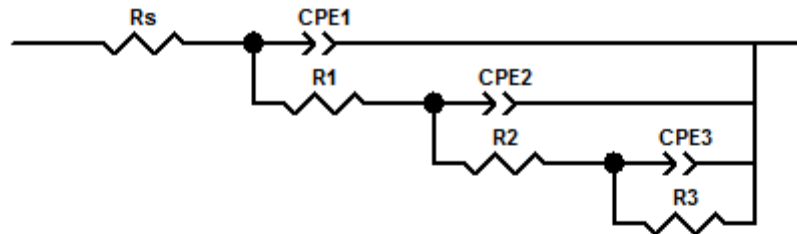


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	1,519	0,19039	12,534
CPE1-T	Free(+)	3,6603E-07	1,2944E-09	0,35363
CPE1-P	Free(+)	0,97041	0,000415	0,042765
R2	Free(+)	1179	33,509	2,8422
CPE2-T	Free(+)	2,2589E-06	1,2079E-08	0,53473
CPE2-P	Free(+)	0,71417	0,0012858	0,18004
R3	Free(+)	1,1254E05	489,82	0,43524
CPE3-T	Free(+)	9,955E-05	5,1413E-06	5,1645
CPE3-P	Free(+)	0,47152	0,04014	8,5129
R4	Free(+)	67552	4916,6	7,2782

Chi-Squared: 0,00095624  
 Weighted Sum of Squares: 0,12527  
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 68)  
 Maximum Iterations: 1000  
 Optimization Iterations: 1000  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus



**Figura C-2.3.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación Ni<sub>60</sub>Nb<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub> a 15 Días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	4,316	0,29253	6,7778
CPE1-T	Free(+)	5,461E-07	2,0365E-09	0,37292
CPE1-P	Free(+)	0,89823	0,00045658	0,050831
R2	Free(+)	41525	1660,6	3,999
CPE2-T	Free(+)	6,1476E-07	1,3429E-08	2,1844
CPE2-P	Free(+)	0,71243	0,0067215	0,94346
R3	Free(+)	2,6755E05	2760,9	1,0319
CPE3-T	Free(+)	4,884E-05	3,7476E-06	7,6732
CPE3-P	Free(+)	0,61924	0,026238	4,2371
R4	Free(+)	1,7716E05	10419	5,886

Chi-Squared: 0,0014669

Weighted Sum of Squares: 0,12908

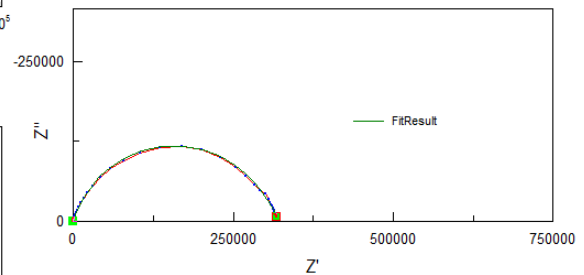
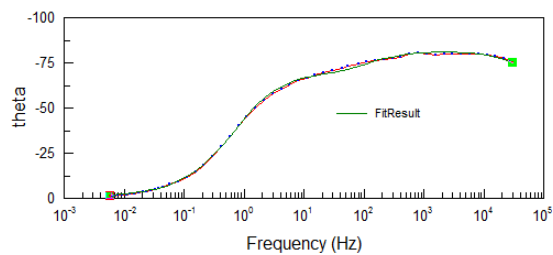
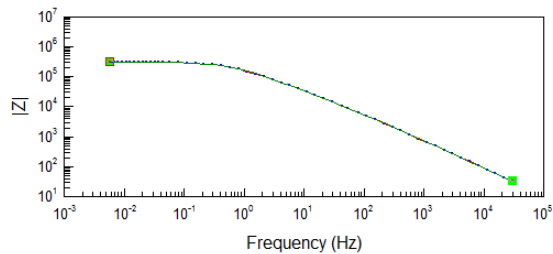
Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 45)

Maximum Iterations: 1000

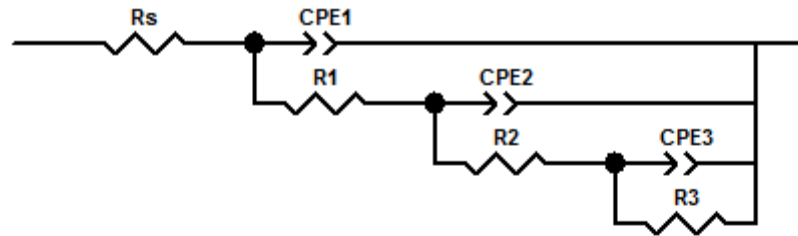
Optimization Iterations: 1000

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus



**Figura C-3.1.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  a 0 Días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	1,36	0,088148	6,4815
CPE1-T	Free(+)	5,8819E-06	3,034E-07	5,1582
CPE1-P	Free(+)	0,85631	0,0052348	0,61132
R2	Free(+)	3688	250,15	6,7828
CPE2-T	Free(+)	1,9177E-06	6,2081E-08	3,2373
CPE2-P	Free(+)	0,88569	0,043136	4,8703
R3	Free(+)	11859	1158,6	9,7698
CPE3-T	Free(+)	2,5217E-06	8,3763E-08	3,3217
CPE3-P	Free(+)	0,82955	0,020071	2,4195
R4	Free(+)	3,0782E05	4139	1,3446

Chi-Squared:

0,0018698

Weighted Sum of Squares:

0,18885

Mode:

Run Fitting / Selected Points (0 - 53)

Maximum Iterations:

1000

Optimization Iterations:

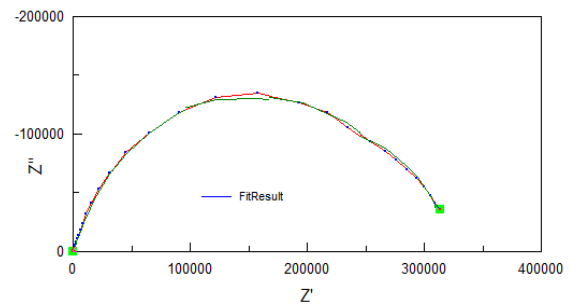
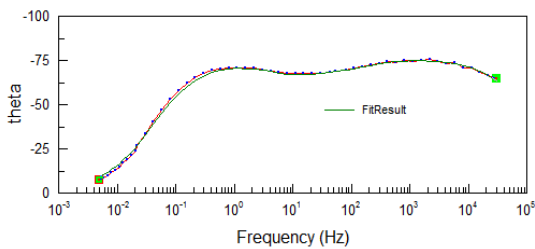
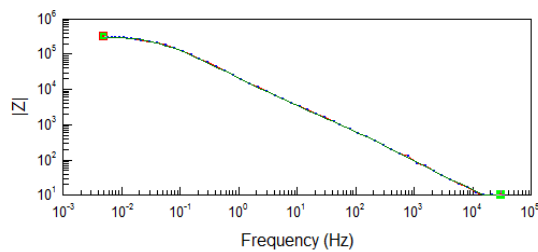
1000

Type of Fitting:

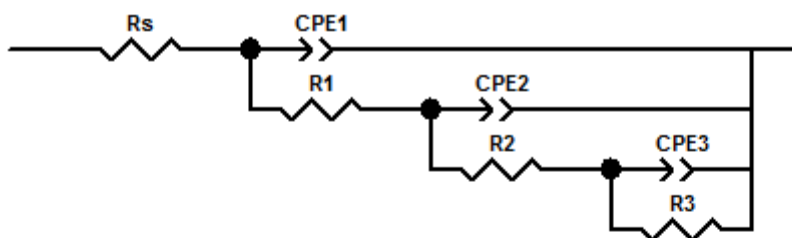
Complex

Type of Weighting:

Calc-Modulus



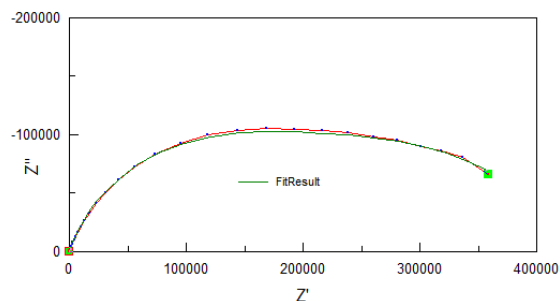
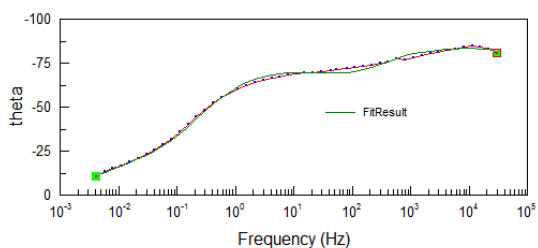
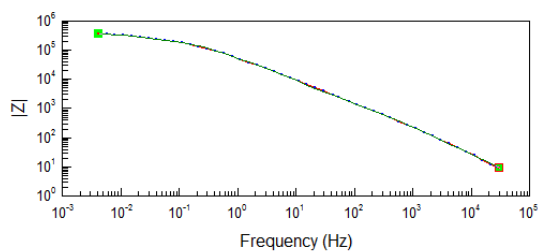
**Figura C-3.2.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación  $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_5$  a 7 Días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	9,958	0,23264	2,3362
CPE1-T	Free(+)	1,124E-06	7,3775E-09	0,65636
CPE1-P	Free(+)	0,94289	0,00075593	0,080172
R2	Free(+)	2352	126,66	5,3852
CPE2-T	Free(+)	3,0022E-06	3,3326E-08	1,1101
CPE2-P	Free(+)	0,73276	0,0041538	0,56687
R3	Free(+)	2,4955E05	3371,4	1,351
CPE3-T	Free(+)	3,1579E-05	3,1282E-06	9,906
CPE3-P	Free(+)	0,66283	0,055183	8,3254
R4	Free(+)	1,5186E05	10806	7,1158

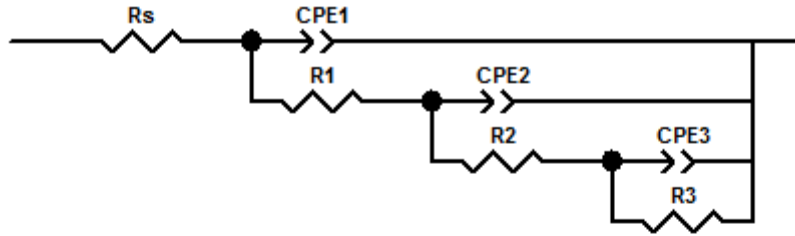
Chi-Squared: 0,0020796  
 Weighted Sum of Squares: 0,18925

Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 48)  
 Maximum Iterations: 1000  
 Optimization Iterations: 1000  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Calc-Modulus



type or weighting: Calc-Modulus

**Figura C-3.3.** Circuito equivalente correspondiente a la aleación Ni<sub>65</sub>Zr<sub>30</sub>Ti<sub>5</sub> a 15 Días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	8,061	0,4764	5,9099
CPE1-T	Free(+)	1,0523E-07	9,4557E-10	0,89857
CPE1-P	Free(+)	0,93584	0,011099	1,186
R2	Free(+)	6277	323,54	5,1544
CPE2-T	Free(+)	6,6264E-07	1,9136E-08	2,8878
CPE2-P	Free(+)	0,69033	0,0032108	0,46511
R3	Free(+)	53214	1218,5	2,2898
CPE3-T	Free(+)	3,5097E-07	2,3346E-08	6,6519
CPE3-P	Free(+)	0,81435	0,023876	2,9319
R4	Free(+)	1,2086E05	1525	1,2618

Chi-Squared: 0,0033613

Weighted Sum of Squares: 0,29579

Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 46)

Maximum Iterations: 1000

Optimization Iterations: 1000

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

