



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Análisis del comportamiento anticorrosivo de vidrios metálicos eutécticos binarios Ni-Nb en medio básico mediante técnicas electroquímicas

Analysis of anticorrosive behavior of Ni-Nb binary eutectic metallic glasses in a basic medium using electrochemical techniques

Soriano-Carranza, A.G.^a, Espinoza-Vázquez, A.^{b*}, Figueroa, I.A.^{a*}, Rodríguez-Gómez, F.J.^c

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

^b Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México.

^c Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

asoriano@pceim.unam.mx; araespinoza@uv.mx*; iafigueroa@unam.mx*; fxavier@unam.mx

Innovación tecnológica: Aleaciones vítreas que presentan un alto comportamiento anticorrosivo en medio básico.

Área de aplicación industrial: Metal mecánica, salud, militar, otros.

Recibido: 05 diciembre 2023

Aceptado: 20 marzo 2025

Abstract

Metallic glasses have emerged as innovative materials in the manufacture of everyday electronic devices such as mobile phones, smartwatches, memory cards, and hard drives. Due to these applications, they are frequently exposed to alkaline pH substances in products such as soaps, lotions, and creams, posing challenges in terms of chemical stability and corrosion resistance. An electrochemical corrosion study was therefore carried out on Ni-Nb binary metallic glasses with eutectic composition (Ni_{59.5}Nb_{40.5}) in 1M NaOH. The synthesis method was with fast solidification by Melt Spinner, three tape thicknesses obtained by varying the wheel spinning speed (6, 12 and 25 m/s) were studied. The structure of the ribbons was characterized by X-ray diffraction (XRD) to corroborate the vitrification. The electrochemical techniques used to evaluate the anticorrosive behavior of the metallic glasses were: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic polarization curves (CPC). The XRD results revealed that the vitrification of the material is maintained in the different thickness worked. The Electrochemical tests in alkaline medium

indicated that the thickest sample exhibited the highest corrosion potential (E_{corr}) and the lowest corrosion rate. Additionally, the CPC results a pseudo-passivation behavior was observed at 10^{-3} mA/cm². Upon potential reversal, a negative hysteresis was observed, which has been reported in the literature as indicative of immunity to localized corrosion. These findings suggest that Ni-Nb metallic glasses demonstrate high corrosion resistance in alkaline environments, reinforcing their potential for applications in electronic devices exposed to aggressive conditions.

Keywords: Corrosion, Melt Spinner, Ni-Nb, Passivation, Metallic glasses.

Resumen

Los vidrios metálicos han emergido como materiales innovadores en la fabricación de dispositivos electrónicos de uso cotidiano como teléfonos móviles, relojes inteligentes, tarjetas de memoria y discos duros, estos usos hacen que tengan una exposición frecuente a sustancias de pH alcalino presentes en productos como jabones, lociones y cremas que plantean desafíos en términos de estabilidad química y resistencia a la corrosión. Por lo que se realizó un estudio electroquímico de la corrosión en vidrios metálicos binarios Ni-Nb de composición eutéctica (Ni_{59.5} Nb_{40.5}) en NaOH 1M. El método de síntesis fue con solidificación rápida mediante Melt Spinner, se estudiaron tres espesores de cinta obtenidos al variar la velocidad de giro de rueda (6, 12 y 25 m/s). La estructura de las cintas se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) para corroborar la vitrificación. Las técnicas electroquímicas realizadas para evaluar el comportamiento anticorrosivo de los vidrios metálicos fueron: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización Cíclicas (CPC). Los resultados de DRX mostraron que en los diferentes espesores trabajados se mantiene la vitrificación del material. Las pruebas electroquímicas en medio básico arrojaron que el mayor espesor presentó el valor más alto potencial de corrosión (E_{corr}), y una velocidad de corrosión baja. Finalmente, en las curvas de polarización cíclicas se observó una pseudopasivación en 10^{-3} mA/cm², y al invertir el potencial el material presentó una histéresis negativa lo que se ha reportado como inmunidad a la corrosión localizada. Por lo que los vidrios metálicos han mostrado ser muy resistentes a la corrosión en medio básico.

Palabras clave: Corrosión, Melt Spinner, Ni-Nb, Pasivación, Vidrios metálicos.

I. Introducción

Los vidrios metálicos en bulto (BMG) se caracterizan por su estructura de corto alcance, y han llamado la atención debido a sus excelentes propiedades mecánicas, como la alta dureza, alta resistencia y buena resistencia a la corrosión [2-4] esto hace que sean de particular interés en áreas como la militar, arquitectura, biología, tratamientos médicos e industrias catalíticas [5]. Se ha

estudiado su comportamiento anticorrosivo en diversos medios, principalmente ácido como HCl 1M [6], HNO₃[7] y NaCl a diferentes concentraciones [8], identificando que los principales mecanismos que incrementan su resistencia a la corrosión son [9]: 1) adición de elementos aleantes, 2) formación de capa pasiva, 3) homogeneidad en la estructura y composición química.

Por otra parte, los vidrios metálicos binarios reducen su costo al tener menos elementos, y poseen propiedades similares a los sistemas multicomponentes debido a que mantienen la misma estructura de corto alcance. La composición eutéctica $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ se muestra en el diagrama de fases Ni-Nb (figura 1), en

este punto disminuye el punto de fusión de la aleación, volviéndola una opción más barata de producir. Para este trabajo se estudia el comportamiento anticorrosivo del sistema binario Ni-Nb eutéctico en medio básico, mediante técnicas electroquímicas.

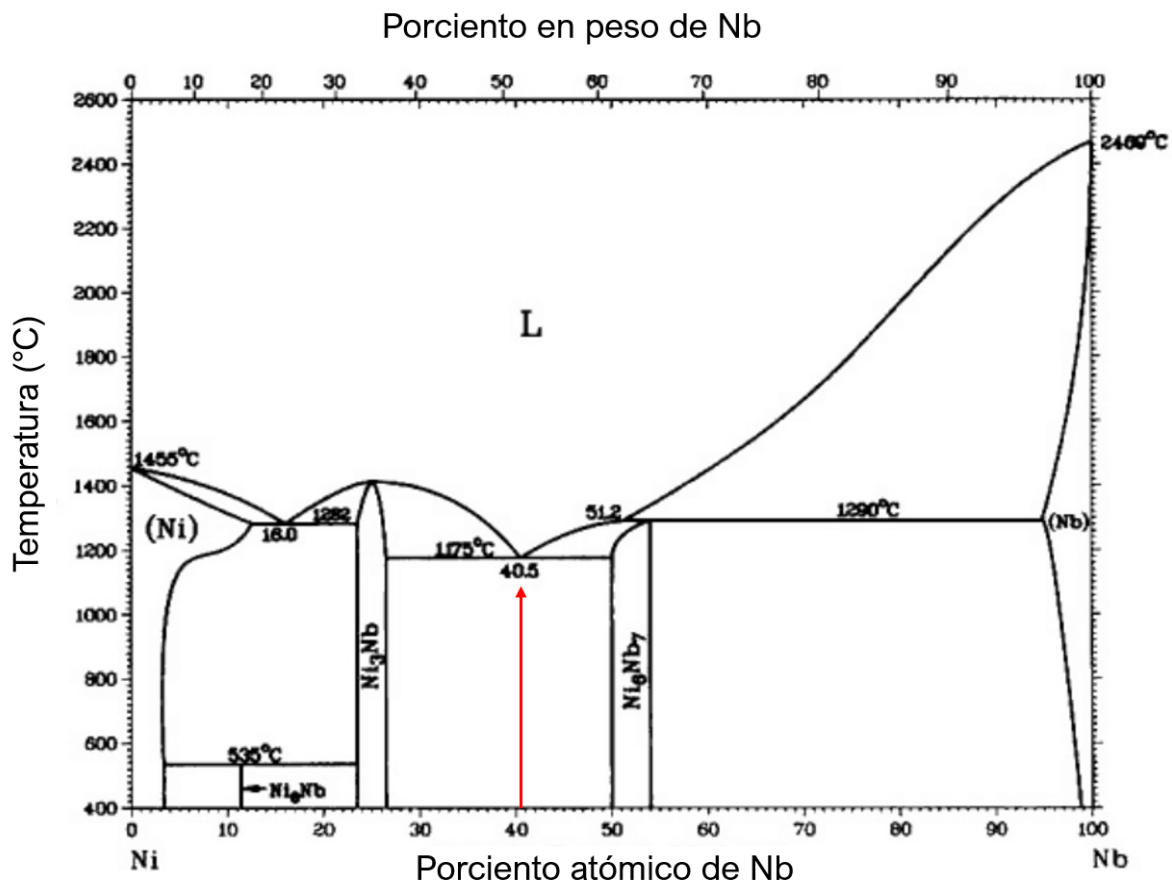


Figura 1. Diagrama de fases Ni-Nb adaptado de [1], se marca la composición eutéctica de $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ % at. con una flecha roja.

II. Materiales y equipos

Para la síntesis de los vidrios metálicos se utilizaron los elementos: Níquel y Titanio, ambos con 99.9% de pureza marca Sigma Aldrich, y Niobio con 99.99% de pureza marca American Elements. El lingote de titanio se utilizó para atrapar el oxígeno remanente en la cámara del horno. Para mantener la atmósfera inerte dentro de los hornos, se utilizaron Helio y Argón, ambos de la marca Infra. Para las pruebas electroquímicas se utilizó Hidróxido de Sodio

al 99.9% de pureza marca Meyer. Los electrodos empleados fueron: una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de referencia Ag/AgCl marca Cole-Parmer.

Los equipos utilizados para la síntesis de los vidrios fueron: Horno de arco eléctrico modelo MAM-1 y Melt Spinner modelo SC, ambos de la marca Edmund Bühler. Para difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de la marca Siemens, modelo D5000, con lámpara de Cobalto con radiación

$K\alpha$ de 0.1792 nm. Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato-galvanostato modelo Gill AC

marca ACM Instruments. En la figura 2 se muestra el procedimiento experimental y los equipos utilizados.

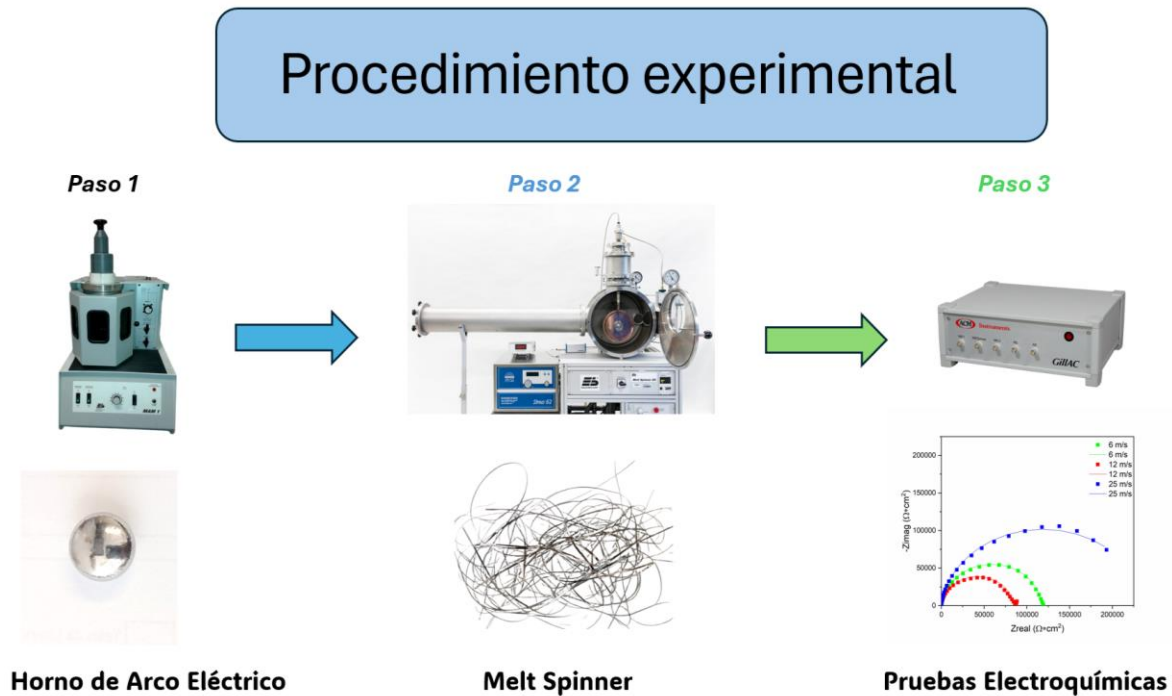


Figura 2. Procedimiento experimental.

III. Métodos experimentales

a) Síntesis de la aleación

Los vidrios metálicos se sintetizaron por la técnica de Melt Spinner. Previamente se fundió la aleación maestra a partir de Ni 99.9% de pureza marca Sigma Aldrich, y Nb 99.99% pureza marca American Elements. Una vez pesados los elementos para obtener la composición eutéctica, se fundió el lingote de la composición deseada en un horno de arco eléctrico marca Edmund Bruhler con atmósfera inerte de Ar, y un lingote de Ti que actúa como esponja absorbiendo el oxígeno residual dentro de la cámara.

Una vez obtenido el lingote de 5 g, se fundió la cinta en el Melt Spinner de marca Edmund Bruhler. Se utilizó atmósfera inerte de He con 0.30 Bar de presión de inyección, un crisol de cuarzo con un diámetro de boquilla de 0.7 mm, y se varió la velocidad de giro tangencial

de la rueda para obtener diferentes espesores a 6, 12 y 25 m/s.

b) Caracterización por DRX

Para corroborar la vitrificación de las cintas, se caracterizaron en un difractómetro marca Siemens modelo D5000. Se utilizó una lámpara de Cobalto como fuente de radiación. El barrido se hizo de 30° a 100° en 2θ . Las cintas se montaron sobre un portamuestras para asegurar las condiciones de difracción de acuerdo con la ley de Bragg.

c) Caracterización Electroquímica

La secuencia de pruebas electroquímicas fue: potencial vs tiempo, espectroscopia de impedancia electroquímica, y curvas de polarización cíclicas. Las pruebas se realizaron en NaOH 1M, en una celda cúbica con arreglo de 3 electrodos: la cinta como electrodo de trabajo, una barra de grafito

como contraelectrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. La prueba de potencial vs tiempo se realizó con una cuenta por segundo por 1800 segundos para estabilizar el potencial. La impedancia se realizó con una amplitud de onda de 10 mV, y un barrido de frecuencias de 10^4 a 10^{-2} Hz. Posteriormente, se le dio una pausa de 5 minutos, y se corrió la prueba de curva de polarización cíclica de -500 mV a 1000 mV con respecto al Ecorr, y se invirtió el potencial, con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

IV. Discusión de los resultados

a) Caracterización de la aleación

Los patrones de difracción de los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb se observan en la figura 3. En los tres casos se observa un pico amplio y difuso característico de los materiales vítreos [10] que abarca de 45° a 55° en 2θ . No se observa la presencia de picos definidos que denoten cristalinidad de la muestra. Al tener el máximo de intensidad en el mismo valor de 2θ indica que se trata de la misma aleación, con la misma composición. Por esta técnica se corrobora que la estructura del material es completamente vítrea [11], independientemente de la velocidad de enfriamiento durante la colada, haciendo que varíe únicamente el espesor de la cinta pudiendo así obtener mayores dimensiones en las piezas con estructura de corto alcance.

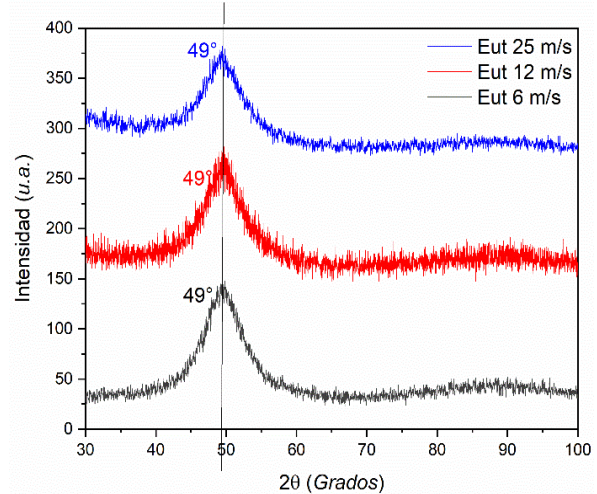


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los vidrios metálicos eutécticos fundidos a 6, 12 y 25 m/s.

b) Pruebas electroquímicas mediante EIS

El diagrama Nyquist se muestra en la figura 4 en la cual se observa un arco capacitivo para los tres casos, siendo el de 25 m/s el que tiene el mayor diámetro del semicírculo, seguido del de 6 m/s y el más pequeño el de 12 m/s, lo cual se asocia a que presenta mayor resistencia a la corrosión, debido a que se forma una especie de película pasiva de productos de corrosión en la superficie electrolito-metal solución, impidiendo el paso de las especies iónicas hacia este [12]. Para estos diagramas de Nyquist se proponen 2 constantes de tiempo acopladas, siendo una la resistencia de poros relacionada a la formación de una capa pasiva, y la segunda a la resistencia de transferencia de carga por la disolución de la aleación [13].

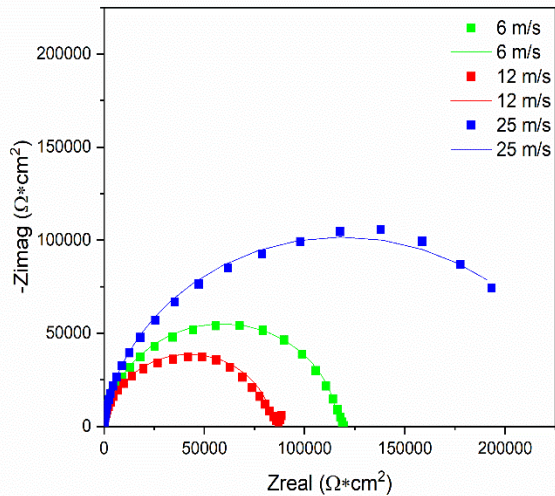


Figura 4. Diagrama Nyquist de los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb inmersos en 1M NaOH.

El circuito eléctrico equivalente utilizado para la interpretación de la figura 4 se muestra en la figura 5, el cual es conformado por tres resistencias, donde R_s es la resistencia de la solución, R_{po} la resistencia de poros es asociada al flujo de corriente a través de los poros generados por la degradación de la película pasiva formada, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, y sus dos respectivos CPE que son los elementos de fase constante (Q) debido a que el comportamiento del sistema no es el de un capacitor ideal [14].

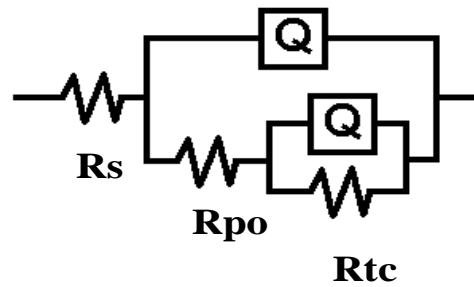


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente utilizado para el ajuste.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de los elementos del circuito eléctrico equivalente mediante la simulación en el programa Zfit, se muestran en la tabla 1. Se observó que la resistencia a la transferencia de carga aumentó cuando la velocidad fue mayor (25 m/s), y las CPE disminuyen conforme se disminuye el espesor de la cinta. En el caso de la resistencia de poros para la cinta de 25 m/s, se observó un ligero incremento para las diferentes cintas estudiadas cuando mayor fue la velocidad, lo que se atribuye a que la película pasiva formada tiene propiedades de barrera mejoradas [15].

Tabla 1. Valores del ajuste con el circuito eléctrico equivalente obtenidos con Zsim.

Velocidad (m/s)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE1 ($S \text{ sec}^n$)	n1	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE2 ($S \text{ sec}^n$)	n2	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)
6	4.111	8.04×10^{-6}	0.973	5.27×10^4	8.98×10^{-6}	0.9897	2.42×10^4
12	1.976	5.43×10^{-6}	0.9744	5.90×10^4	1.14×10^{-5}	0.8525	2.52×10^4
25	8.176	3.16×10^{-6}	0.9801	5.97×10^4	1.82×10^{-6}	0.9868	1.98×10^5

c) Curvas de polarización cíclicas

Para evaluar la susceptibilidad a corrosión se realizaron curvas de polarización cíclicas que se muestran en la figura 6. Las tres aleaciones muestran el mismo comportamiento, se observa una transición activo-pasiva

mostrando una pseudopasivación en torno a 10^{-6} A/cm^2 . En torno a -300 mV de potencial se observa la ruptura de la capa pasiva, formando otro pico y teniendo una segunda ruptura en -450 mV que al invertir el potencial los valores de corriente se regresan por el mismo camino, este comportamiento

está asociado a una reacción reversible, usualmente la formación de un gas en la superficie del electrodo. Pasado este punto de potencial en reverso, los valores de corriente son menores que los valores de ida formando una histéresis negativa, la cual se ha reportado como inmunidad a picaduras [16]. Las variaciones de densidad de corriente se

asocian a la formación de óxidos sucesivos en la capa pasiva, pues los valores coinciden con las zonas de transición de especies del diagrama de Pourbaix para el Ni [17] formando diferentes óxidos protectores, y al llegar el valor cercano de 500 mV, se daría la descomposición del agua, formando oxígeno.

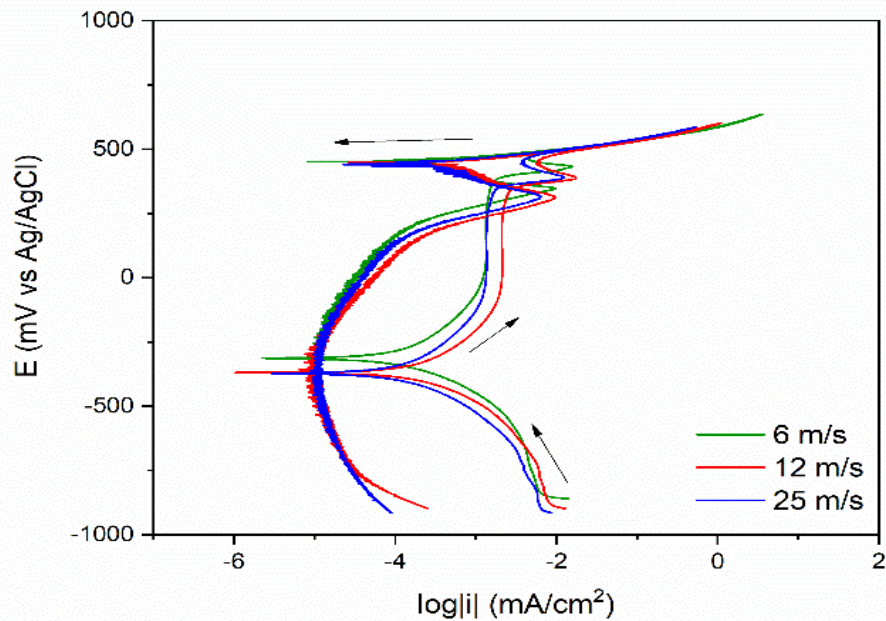


Figura 6. Curvas de polarización cíclicas para los vidrios metálicos inmersos en NaOH 1M.

La parte previa a la pasivación se analizó con extrapolación Tafel, y los valores obtenidos se encuentran en la tabla 2. Las pendientes de Tafel (b_a y b_c) presentan valores similares lo que corrobora que las reacciones son las mismas en los 3 casos. El E_{corr} disminuye conforme se aumenta la velocidad de giro de rueda, teniendo una mayor zona de estabilidad a mayor grosor de la cinta. Los

valores de i_{corr} obtenidos muestran que la de 12 m/s tiene la mayor, seguido de la de 6 m/s, siendo la de 25 m/s la más resistente a la corrosión. Para la i de pasivación, 6 y 25 m/s tienen valores muy cercanos de $10^{-2.86}$ mA/cm², siendo la de 12 m/s la que está más desplazada a la derecha, corroborando que es más susceptible a la corrosión en medio básico.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los vidrios metálicos Ni/Nb inmersos en NaOH por el método de extrapolación de Tafel.

Velocidad (m/s)	E_{corr} (mV)	i_{cor} (μ A/cm ²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	Log i_{pass} (mA/cm ²)
6	-319.491	0.232	390.2	207.1	-2.86899
12	-369.915	0.331	349.5	206.6	-2.67301
25	-370.625	0.162	393.1	203.8	-2.86761

V. Conclusiones

El sistema Ni-Nb vitrifica por enfriamiento rápido en Melt Spinner aún a bajas velocidades de giro de rueda. Los vidrios metálicos eutécticos Ni-Nb muestran un comportamiento resistente a la corrosión en medio básico. La histéresis negativa denota que es inmune a la corrosión localizada.

VI. Agradecimientos

Los autores agradecen al SNII (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el estipendio recibido. AGSC agradece a SECIHTI por la beca. IAFV agradece el apoyo financiero aportado por DGAPA-PAPIIT UNAM "IN103225". Por el apoyo en la parte técnica a: C. Flores, A. Tejada y L. Bazan.

VII. Bibliografía

- [1] Baker, H., & Okamoto, H. (1992). ASM handbook. vol. 3. alloy phase diagrams. *ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501.* <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634>
- [2] Yang, L., Zhang, H. R., Zhang, S., Shi, Z. L., Wei, C., Ma, M. Z., & Liu, R. P. (2023). "Effect of Cu content on the corrosion behavior of Ti-based bulk amorphous alloys in HCl solution". *Materials Letters*, 337, 133742. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133742>
- [3] Tamilselvam, K., Saini, J. S., Xu, D., & Brabazon, D. (2022). "Corrosion behavior of new rare-earth free CU-based metallic glasses in NaCl solution of different molarity", *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 482-494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.027>
- [4] Liu, C., Wang, Q., Han, B., Luan, J., Kai, J., Wu, G., & Lü, J. (2021). "Second phase effect on corrosion of nanostructured Mg-Zn-

Ca dual-phase metallic glasses", *Journal of Magnesium and Alloys*, 9(5), 1546-1555. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.03.016>

[5] Jiang, L., Bao, M., Dong, Y., Yuan, Y., Zhou, X., & Meng, X. (2023). "Processing, production and anticorrosion behavior of metallic glasses: A critical review". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 612, 122355. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122355>

[6] 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. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.014>

[7] Chae, W. S., Yusof, N. M., Lee, K. H., Kwan, S. K., Park, H. W., Jiang, J. Z., & Caron, A. (2022). "Corrosion effects on the nanotribology of a Ni₆₂Nb₃₈ metallic glass". *Applied Surface Science*, 573, 151628. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151628>

[8] 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. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.019>

[9] Zhang, M., Huang, T., Zhang, J., Deng, L., Gong, P., & Wang, X. (2022). "Influence of oxidation on structure, performance, and application of metallic glasses". *Advanced Materials*, 34(52), 2110365. <https://doi.org/10.1002/adma.202110365>

[10] Wang, Y., Si, J., Si, Y., & Shi, Z. (2023). "Preparation and electrochemical corrosion performances of Zr-Ti-Ni-Cu-Be high-entropy bulk metallic glasses". *Materials Science and Engineering: B*, 289, 116267. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116267>

[11] Sun, J., Zhang, M., Ding, G., Wang, Y., Yu, M., LiuWang, F., Sun, Y., Zhu, K., Zhao,

- X., & Liu, L. (2022). "Hydrophobic and corrosion resistance properties of the electrochemically etched ZR-based bulk metallic glasses after annealing and cryogenic thermal cycling treatment", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 635, 128107. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128107>
- [12] Nguyen, T.T., Arrighi C., Thai T.T., Dangreau L., Gonon M.F., Trinh A.T., Olivier M.-G. (2023). "Inhibitive effect of the Ce (III) chloride and nitrate on the corrosion resistance of Zn alloyed sacrificial coatings: Effect of alloying compounds of the sacrificial layer". *Electrochimica Acta*, 142296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142296>
- [13] Carnot, A., Frateur, I., Zanna, S., Tribollet, B., Dubois-Brugger, I., & Marcus, P. (2003). "Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS." *Corrosion science*, 45(11), 2513-2524. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00076-3)
- [14] Parau, A. C., Juravlea, G. A., Raczkowska, J., Vițelaru, C., Dinu, M., Awsruk, K., Vrânceanu, D. M., Ungureanu, E., Cotruț, C. M., & Vlădescu, A. (2023). "Comparison of 316L and Ti6Al4V biomaterial coated by ZRCU-based thin films Metallic glasses: structure, morphology, wettability, protein adsorption, corrosion resistance, biomineralization", *Applied Surface Science*, 612, 155800. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155800>
- [15] Xu, Y., D. G. (2021). Anticorrosive behavior of epoxy coating modified with hydrophobic nano-silica on phosphatized carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, 106051.
- [16] Liao, H., Wu, M., Deng, D., Zhong, W., Xiong, B., & Tong, Y. (2022). "Effects of Ti content on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti_xZrNb alloys". *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 1433-1443. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.140>
- [17] Pourbaix, M., & Burbank, J. (1964). "Atlas D-equilibres electrochimiques". *Journal of The Electrochemical Society*, 111(1), 14C. <https://doi.org/10.1149/1.2426051>