

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. А. В. Яковлев^а, Д. В. Балыбин^а, В. А. Федоров^а*, Т. Н. Плужникова^а, Д. Ю. Федотов^а, А. А. Шлыкова^а

^аТамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 10.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

В работе исследована коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония в жидкости, имитирующей биологическую, а также в водных растворах соляной кислоты (с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4 моль/л). При изучении действия моделируемой биологической жидкости, образцы подвергали воздействию среды двумя способами. В первом – образец полностью погружали в коррозионную жидкость. Во втором – образец подвергали локальному воздействию капли биологической жидкости, нанесенной на поверхность. Установлено, что длительное воздействие среды, приводит к растворению поверхностного слоя образца, локальное воздействие капель практически не влияет на поверхность. Предварительная имплантация ионов аргона и азота, приводит к снижению действия моделируемой биологической жидкости на образцы. Получены поляризационные кривые для всех исследованных сплавов. На кривых, полученных при измерениях на сплавах в моделируемой биологической жидкости, катодная и анодная ветви имеют стандартный вид. Установлено, что поляризационные кривые для сплавов на основе циркония в водной среде с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4) зависят от элементного состава сплавов. В образце без меди потенциал коррозии при различных концентрациях HCl меняется незначительно. У образца с содержанием меди 15% потенциал коррозии с ростом концентрации соляной кислоты смещается в катодную область. Поляризационные кривые образца с большим содержанием меди (45%) качественно отличны от кривых остальных образцов. Отмечено, что, как и в образце с 15% меди, с ростом концентрации соляной кислоты потенциал коррозии смещается в отрицательную область. Установлено, что коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония в изученных растворах увеличивается в сравнении с кристаллическим, что обусловлено аморфным строением материала электрода, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, аморфный сплав на основе циркония, моделируемая биологическая жидкость, поляризационные кривые, потенциал коррозии, катодная область, концентрация, поверхность, охрупчивание.

DOI: 10.31857/S1028096023090133, EDN: ZMMQTX

ВВЕДЕНИЕ

Объемные металлические стекла (МС) на основе циркония из-за набора превосходных свойств являются предметом многочисленных исследований [1], имеют широкую перспективу для различных отраслей промышленности, а также находят широкое применение в медицине [2]. Одним из этих свойств является низкий модуль упругости равный 70–80 ГПа, что обеспечивает наименьшую разность между модулем упругости имплантата и кости. Кроме того, аморфные сплавы на основе Zr демонстрируют аналогичную или лучшую адгезию и пролиферацию клеток по сравнению с коммерческими биомедицинскими сплавами [3].

Однако объемные МС на основе Zr подвержены точечной коррозии в галогенсодержащих растворах, а также коррозионному растрескиванию под напряжением [4, 5]. В [6] предложен механизм коррозионной усталости циркониевого сплава.

Варьирование элементного состава влияет на свойства объемных аморфных металлических сплавов. В частности, чтобы биоматериал был практичным для использования в организме человека, необходимо избегать токсичных элементов, таких как Ni и Be, которые могут ограничивать использование сплавов с этими составляющими в качестве биоматериалов [7], несмотря на преимущество этих элементов в качестве добавок для повышения коррозионной стойкости [11]. Никель

Таблица 1. Состав образцов

Номер образца	Состав, мас. %
1	Zr 46.0%, Cu 36.8%, Ag 9.2%, Al 8.0%
2	Zr 55%, Co 25%, Al 20%
3	Zr 65%, Al 10%, Ni 10%, Cu 15%
4	Zr 46%, Cu 45%, Al 7%, Ti 2%

вызывает аллергические реакции [8], оказывает антипролиферативное действие на клетки [9], является канцерогеном для организма человека [10].

Для устранения возможной аллергической реакции был разработан ряд безникелевых МС на основе Zr, с хорошей стеклообразующей способностью, биосовместимостью и сохраняющих жизнеспособность клеток [12]. Среди таких сплавов: Zr–Al–Cu [13], Zr–Al–Co–(Cu) [14], Zr–Al–Co–Nb [15], Zr–Al–Co–Ag [16], Zr–Al–Cu–Fe [17], Zr–Al–Cu–Ag [18], Zr–Cu–Pd–Al–Nb [19] и Zr–Al–Cu–Fe–(Ti/Nb) [20]. Высокая коррозионная стойкость сплавов, находящихся под влиянием биологических жидкостей, позволяет предотвратить попадание ионов металлов сплава в организм человека, что делает их использование более безопасным [21].

Для улучшения коррозионных свойств МС на основе Zr исследователями предложен ряд методов, включающих изменение морфологии поверхности посредством микродугового окисления, ионной имплантации или других видов обработки поверхности [22]; уменьшение свободного объема в сплаве [23]; введение второй фазы в аморфную матрицу путем отжига или синтеза *in situ* [24]; добавление элементов с сильными пассивирующими характеристиками [25, 26]. Некоторые из разработанных МС на основе Zr, а именно Zr–Ti–Cu–Fe–Al, Zr–Nb–Cu–Fe–Al и Zr–Co–Al–Ag

[12], демонстрируют превосходную стеклообразующую способность, широкую область переохлажденной жидкости и превосходную стойкость к биокоррозии в смоделированных биологических жидкостях. В рамках указанных проблем, комплексное исследование коррозионных свойств поверхности, массивных МС является актуальным направлением прикладных исследований.

МЕТОДИКА

В настоящей работе исследована коррозионная стойкость аморфных сплавов на основе циркония (табл. 1), полученных методом вакуумной индукционной плавки в условиях левитации. Аморфное состояние сплавов проверяли рентгенографическими методами (рис. 1). Вначале были проведены эксперименты по установлению коррозионной стойкости аморфных сплавов, подверженных влиянию раствора, моделирующего биологическую жидкость. В исследованиях применяли две методики воздействия жидкости, моделирующей биологическую (МБЖ) [27].

По первой методике образцы с размерами $5 \times 5 \times 2$ мм выдерживали в МБЖ в течение нескольких недель. Периодически, с интервалом 1 нед. проводили фрактографические исследования.

По второй методике на поверхность образцов наносили каплю раствора и наблюдали за поверхностью. После высыхания капли наносили в это же место следующую. После каждого высыхания капли и фрактографирования поверхность промывали этиловым спиртом. В экспериментах использовали образцы в исходном состоянии и образцы подверженные ионной (Ag, N₂) обработке. Имплантацию ионов Ag и N₂ осуществляли универсальным источником широкого ионного пучка “Пион”/“Пульсар”, обеспечивающего ионную обработку, как в непрерывном, так и в импульсно-периодическом режимах генерации. Площадь сечения ионного пучка составляла около 100 см². Модификацию поверхности проводили ионно-лучевой обработкой ионами газа с энергией 15 кэВ при флуенсе 3×10^{15} и 8×10^{16} см⁻².

Для сравнения коррозионных свойств массивных металлических стекол на основе циркония с кристаллическим цирконием были проведены потенциометрические исследования в МБЖ, а

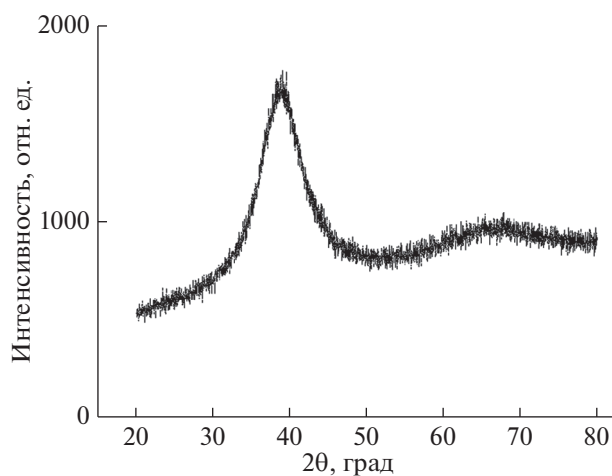


Рис. 1. Рентгенограмма образца 4.

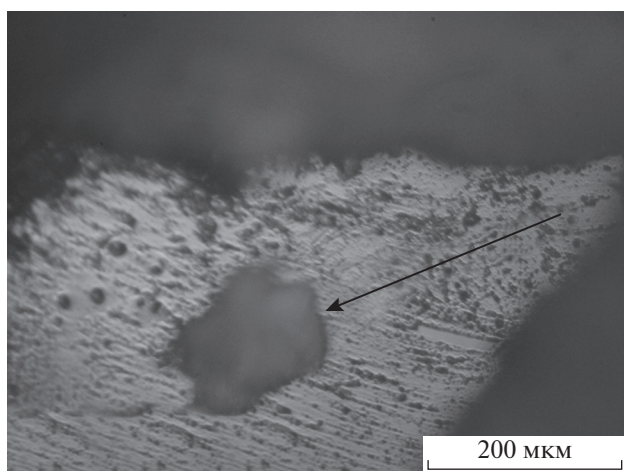


Рис. 2. Питтинговое разрушение поверхности образца после выдержки в течение 1680 ч (отмечено стрелкой).

также для выяснения особенностей действия других агрессивных сред на аморфные циркониевые сплавы в водных растворах соляной кислоты с содержанием HCl 0.1; 0.2; 0.4 моль/л, полученных разбавлением растворов соляной кислоты из фиксаналов до заданной кислотности. Кинетику электрохимических реакций исследовали на электродах из аморфного и кристаллического циркония на образцах 1–4 (табл. 1) в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0.66 мВ/с) на потенциостате Solartron 1255 в отсутствие принудительной деаэрации (воздушная атмосфера) при комнатной температуре; потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале. Рабочий электрод с видимой площадью 0.15 и 0.49 см² армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой с разной зернистостью, обезжиривали пастой оксида магния или ацетоном, промывали бидистиллятом и сушили с помощью фильтровальной бумаги. Использована трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая платина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах, обработанных по первой методике в течение 168 ч, наблюдали сглаживание рельефа поверхности. После выдержки в течение 336 ч наблюдали охрупчивание по краям образца. Дальнейшая выдержка в течение 1512 ч привела к охрупчиванию не только по краям образца, но и по поверхности всего образца. Произошло растворение поверхностного слоя, выявлена массовая крупноочаговая питтинговая коррозия (рис. 2), приводящая в дальнейшем к масштабным изме-

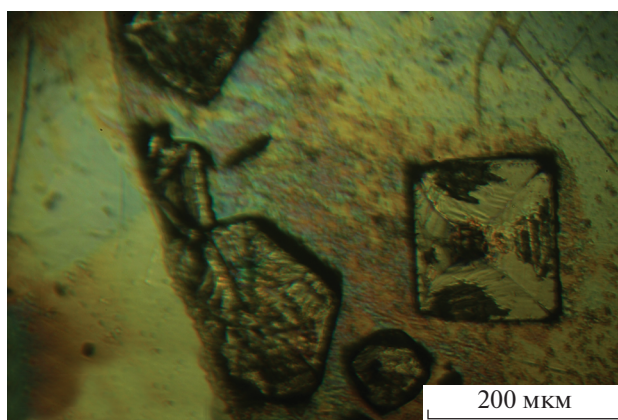


Рис. 3. Новообразования на поверхности образцов после локального воздействия моделируемой биологической жидкости.

нениям. На поверхности сформировался солевой налет, практически не смываемый спиртом. Это приводит к необратимому изменению свойств объемных аморфных металлических сплавов, например, трибологических.

По второй методике исследовали локальное действие биологической жидкости на объемные металлические стекла в исходном состоянии. После воздействия на поверхности появляются кристаллические новообразования (рис. 3), соответствующие по составу солям, содержащимся в жидкости. Промывка образцов в этиловом спирте после высыхания капли приводит практически к полному возвращению поверхности к исходному состоянию.

Далее исследовали образцы, подверженные ионной имплантации. Фрактографические исследования поверхности образцов после имплантации показали наличие отслоений (рис. 4), при котором происходит разрушение поверхности. Такой эффект определяется целой совокупностью процессов, проходящих в поверхностном слое под облучением: внедрение ионов, образование простых дефектов, объединение простых дефектов и внедренных атомов в комплексы, ростом таких комплексов, изменением макроскопических параметров поверхностного слоя и т.д. После ионной имплантации в независимости от режимов на поверхности образцов обнаружено образование некой упорядоченной субзеренной структуры, что, вероятно, может привести к получению материалов с новыми свойствами. Проникновение ионов азота в приповерхностный слой облучаемого материала приводит к увеличению предела текучести, и, как следствие, увеличению микротвердости. Также за счет структурно-фазовой перестройки, происходящей при имплантировании, возможно повышение прочности. Проведенные исследования показали, что после имплан-

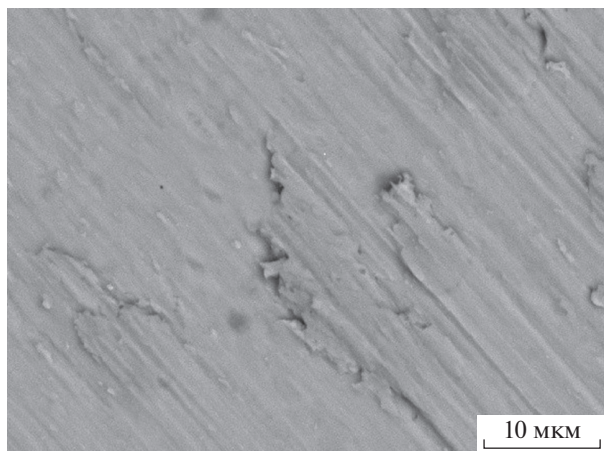


Рис. 4. Отслоение поверхности исследуемого материала после имплантации ионов аргона и азота (отмечено стрелкой).

тации ионов Ag и N₂ морфология поверхности практически не меняется, несмотря на локальные участки с отслоением поверхностного слоя. Анализ элементного состава показал, что имплантация не влияет на среднестатистическое его изменение. На поверхности также образуются кристаллические структуры, соответствующие солям, входящим в состав МБЖ, однако они имеют не явно выраженную геометрическую конфигурацию. Причем у образцов, обработанных пучком ионов с большим флуенсом, это наиболее выражено, т.е. при флуенсе $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ затруднена кристаллизация. Солевые новообразования наблюдали преимущественно на границе локального воздействия раствора, в центральных областях плотность появления новообразований намного меньше (рис. 5).

Проведены поляризационные измерения на аморфных циркониевых сплавах в МБЖ, которые показали, что катодная и анодная ветви поляризационной кривой имеют стандартный вид для всех сплавов (рис. 6).

Потенциал коррозии составлял -0.17 В , ток коррозии принимал значение $3.78 \times 10^{-4} \text{ А/м}^2$, что представляет собой заниженные величины по сравнению со стандартным потенциалом для процесса ионизации циркония $E_0 = -1.53 \text{ В}$. Тафелевские константы, позволяющие оценить электродный потенциал материала, составляют $b_k = -0.080 \text{ В}$ и $b_a = 0.100 \text{ В}$. В соответствии с уменьшением потенциала коррозии аморфного циркония его коррозионная стойкость существенно возрастает для всех сплавов.

Объяснением данного явления может быть аморфное строение материала электрода, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние (ионизация металла). Таким образом,

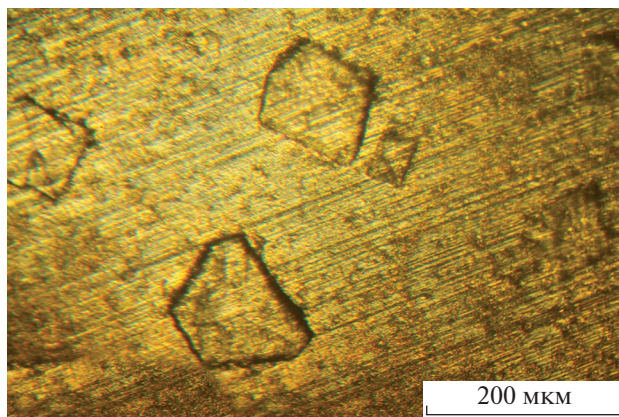


Рис. 5. Новообразования, в центре зоны локального воздействия раствора моделируемой биологической жидкости в образцах, подверженных имплантации ионов аргона и азота.

энергия ионизации существенно возрастает и, как следствие, резко снижается потенциал коррозии электрода аморфного строения по сравнению с кристаллическим цирконием. В этом случае аморфный цирконий имеет потенциал коррозии близкий к значению стандартных электродных потенциалов благородных металлов [28].

Кристаллический цирконий в большинстве водных растворов имеет стационарный потенциал от -0.1 до -0.5 В . Это связано с наличием на поверхности циркония защитной оксидной пленки. В большинстве нейтральных неокисляющих сред при стационарном потенциале цирконий находится в пассивном состоянии, кривая поляризации циркония в растворах сульфатов имеет пассивную область и область перепассивации [29].

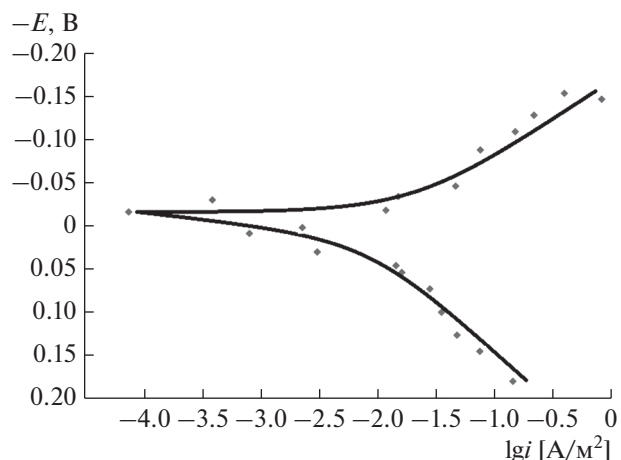


Рис. 6. Поляризационные кривые для образца 1 в моделируемой биологической жидкости в координатах потенциал E — логарифм плотности тока lgi .

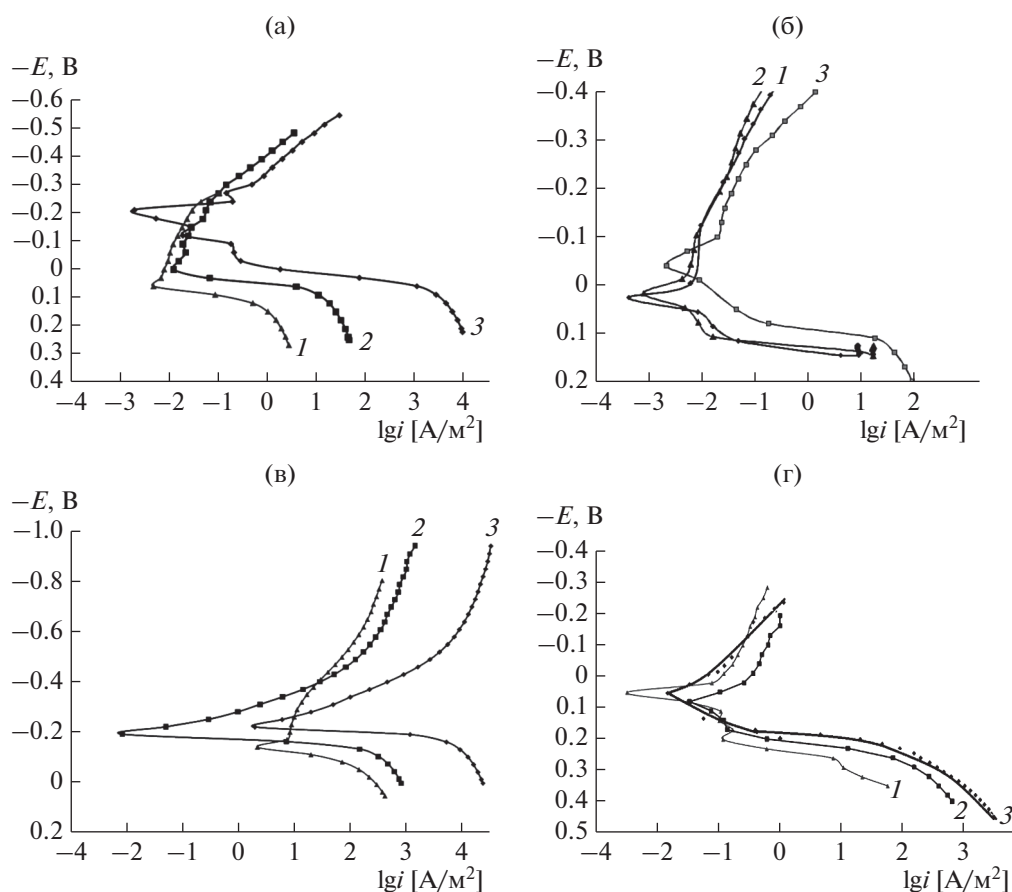


Рис. 7. Поляризационные кривые для образцов 1–4 (а–г соответственно) в среде с концентрацией HCl 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3) моль/л в координатах потенциал E – логарифм плотности тока lgi .

Примечательно, что кинетика анодного процесса на цирконии зависит от состояния поверхности. Если непрерывно зачищать в растворе циркониевый электрод, удаляя защитную оксидную пленку, то пассивное состояние сохраняется, а скорость анодного процесса в анодной области возрастает. Таким образом, оксидная пленка – не единственная причина пассивации кристаллического циркония в нейтральных неокисляющих средах. Вместе с тем, на пребывание циркония в пассивном состоянии могут влиять и адсорбционные процессы. Кроме того, исследования осложняются тем, что состав и свойства оксидной пленки на цирконии зависят от состава электролита и различных других факторов, например, облучения.

Далее были получены поляризационные кривые для всех сплавов при воздействии водных растворов соляной кислоты с содержанием HCl 0.1, 0.2, 0.4 моль/л.

На образце 1 в присутствии HCl в водном растворе поляризационные кривые при различной кислотности имеют сходный вид (рис. 7а). Значение b_k составляет около -0.12 В. Тафельская

константа для анодного процесса составляет от 0.05 до 0.07 В и для различных значений кислотности также остается практически неизменным. При содержании HCl 0.1 и 0.2 моль/л различия оказываются несущественными, при 0.4 моль/л – скорости как катодного, так и анодного процессов существенно возрастают за счет увеличения частиц окислителя депольаризатора (H_3O^+), а потенциал коррозии смещается в катодную область, что можно объяснить увеличением концентрации поверхностно-активных хлорид-ионов.

Поляризационные кривые для остальных сплавов на основе циркония представлены на рис. 7б–7г. Для образца 2 (рис. 7б) установлено, что потенциал коррозии при различных концентрациях электролита меняется незначительно. Для образца 3 ход поляризационных кривых имеет следующий вид, представленный на рис. 7в.

Значение тафельской константы катодного процесса составляет от -0.100 до -0.110 В. Для растворов с различной кислотностью величина b_k практически не меняется, что говорит об одном и том же механизме катодного процесса. Тафельская константа для анодного процесса составляет

от 0.05 до 0.07 В и для различных значений кислотности раствора, в который помещен материал, также остается практически неизменной. Анодный процесс существенным образом зависит от концентрации окислителя-деполяризатора, порядок анодной реакции по НС1 составляет 5. Потенциал коррозии с ростом концентрации электролита смещается в катодную область, что в нулевом приближении можно объяснить адсорбцией на границе раздела фаз металл/раствор поверхностно-активных хлорид-ионов, которые встраиваясь в плотную часть двойного электрического слоя приводят к уменьшению адсорбционного потенциала.

Поляризационные кривые для образца 4 несколько отличаются (рис. 7г) от кривых для других образцов. Прежде всего, в катодной области наблюдается переход к предельному току при потенциалах на 0.250 В отрицательнее потенциала коррозии. Тафелевская константа, однако, не меняется и составляет от -0.100 до -0.120 В, следовательно механизм катодного процесса с изменением кислотности среды не меняется. Тафелевская константа анодного процесса составляет 0.03–0.05 В, что ниже, чем в предыдущих случаях. Таким образом, зависимость анодного процесса от кислотности среды с одной стороны повышается, однако, порядок анодной реакции по НС1 составляет 3. Как и в предыдущем случае, с ростом концентрации электролита потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что можно объяснить теми же причинами, что и для образца 3. Поскольку окислителем в данных растворах является катион гидроксония H_3O^+ , то значительную роль будет играть не только структура материала электрода, но и качественный состав. В образце 4 повышенное содержание циркония и меди (табл. 1) должно смещать потенциал электрода в положительную область, однако, рост концентрации ионов гидроксония приводит к обратному эффекту (рис. 7), что можно объяснить адсорбцией поверхностно-активных ионов хлора на поверхности электрода, точнее встраивание анионов в плотную часть двойного электрического слоя, что вызывает смещение потенциала электрода в отрицательную область при повышении концентрации НС1. Аналогичная зависимость наблюдается и для образца 3 в тех же растворах, в котором также значительную часть материала составляют электроположительные металлы (табл. 1). С ростом концентрации НС1 наблюдается смещение потенциала коррозии в катодную область.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, локальное воздействие коррозионной среды, моделирующей биологическую, практически не влияет на свойства поверхности образцов, аморфных сплавов на основе цирко-

ния. Длительная выдержка в моделируемой биологической жидкости приводит к коррозионному растрескиванию, растворению поверхностного слоя, питтинговой коррозии. Это связано с воздействием жидкости на дефекты, присутствующие в образцах. Предварительная ионная имплантация ионов аргона и азота незначительно снижает действие биологической жидкости на образцы в случае локального воздействия.

Для аморфных сплавов на основе циркония сохраняется пассивное состояние в изученных кислотных и нейтральных растворах. Можно также утверждать, что увеличивается их коррозионная стойкость. Это позволяет применять такие сплавы в реальных условиях без каких-либо дополнительных мер по их защите, например, легирования, ингибирования, предварительной подготовки материала и т.д. Объяснением возрастания коррозионной стойкости аморфного циркония является аморфное строение материала, из-за которого осложняется переход металла в ионное состояние (ионизация металла). Необходимо отметить, что аморфные материалы являются более склонными к взаимодействию с поверхностно-активными веществами, что объясняется наличием большего количества активных центров, приходящегося на единицу условной поверхности, что способствует созданию пассивирующей пленки на поверхности исследуемых сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-42-680001 р_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayana C., Inoue A.* Bulk Metallic Glasses. Boca Raton. CRC Pres. 2017. 542 p. <https://www.doi.org/10.1201/9781315153483>
2. *Li H.F., Zheng Y.F.* // Acta Biomaterialia. 2016. V. 36. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.047>
3. *Hua N., Huang L., Chen W., He W., Zhang T.* // Mater. Sci. Eng. 2014. V. 44. P. 400. <https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.049>
4. *Geissler D., Uhlemann M., and Gebert A.* // Corrosion Sci. 2019. V. 159. P. 108057. <https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.012>
5. *Gostin P.F., Eigel D., Grell D., Uhlemann M., Kerscher E., Eckert J., Gebert A.* // Metals. 2015. V. 5. P. 1262. <https://www.doi.org/10.3390/met5031262>
6. *Grell D., Wilkin Y., Gostin P., Gebert A., Kerscher E.* // Frontiers in Materials. 2017. V. 3. P. 1. <https://www.doi.org/10.3389/fmats.2016.00060>
7. *Wataha J., Lockwood P., Schedle A.* // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 52. P. 360. [https://www.doi.org/10.1002/1097-4636\(200011\)52:2<360::aid-jbm16>3.0.co;2-b](https://www.doi.org/10.1002/1097-4636(200011)52:2<360::aid-jbm16>3.0.co;2-b)
8. *Sunderman F.* // Fed. Proc. 1978. V. 37. P. 40.
9. *Liu L., Qiu C., Chen Q., Zhang S.* // J. Alloy. Comp. 2006. V. 425. P. 268. <https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.01.048>

10. *Hiromoto S., Tsai A., Sumita M., Hanawa T.* // *Corros. Sci.* 2000. V. 42. P. 2193.
[https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00056-1](https://www.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00056-1)
11. *Li Y., Zhang W., Dong C., Qiang J., Fukuhara M., Makino A., Inoue A.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 8551.
<https://www.doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.077>
12. *Zberg B., Uggowitz P., Lofer J.* // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. P. 887.
<https://www.doi.org/10.1038/nmat2542>
13. *Raju V., Kühn U., Wol U., Schneider F., Eckert J., Reiche R., Gebert A.* // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. P. 173.
14. *Qin C., Asami K., Zhang T., Zhang W., Inoue A.* // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. P. 749.
15. *Pang S., Zhang T., Asami K., Inoue A.* // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. P. 1652.
<https://www.doi.org/10.1557/JMR.2003.0227>
16. *Inoue T., Zhang J., Saida M., Matsushita M., Sakurai T.* // *Mater. Trans. JIM.* 1999. V. 40. P. 1181.
<https://www.doi.org/10.2320/matertrans1989.40.1181>
17. *Liu L., Chan K., Pang G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 2788.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1801677>
18. *Liu Y., Wang Y.-M., Pang H.-F., Zhao Q., Liu L.* // *Acta Biomaterialia.* 2013. V. 9. P. 7043.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.02.019>
19. *Huang H.-H., Huang H.-M., Lin M.-C., Zhang W., Sun Y.-S., Kai W.* // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 615. P. S660.
<https://www.doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.01.098>
20. *Huang H.H., Sun Y.S., Wu C.P., Liu C.F., Liaw P.K., Kai W.* // *J. Int.* 2012. V. 30. P. 139.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.015>
21. *Liu L., Liu Z., Chan K., Luo H., Cai Q., Zhang S.* // *Scr. Mater.* 2008. V. 58. P. 231.
<https://www.doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.09.040>
22. *Jiang Q., Qin C., Amiya K., Nagata S., Inoue A., Zheng R., Cheng G., Nie X., Jiang J.* // *Intermetallics.* 2008. V. 16. P. 225.
<https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2007.09.009>
23. *Schroeder V., Ritchie R.* // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 1785.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.006>
24. *Kawashima A., Kurishita H., Kimura H., Inoue A.* // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. P. 1969.
<https://www.doi.org/10.2320/matertrans.mrp2007085>
25. *Kawashima A., Yokoyama Y., Inoue A.* // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 2950.
<https://www.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.007>
26. *Yokoyama Y., Fujita K., Yavari A., Inoue A.* // *Philos. Mag. Lett.* 2009. V. 89. P. 322.
<https://www.doi.org/10.1080/09500830902873575>
27. *Иванов М.Б., Ерубавев Е.А., Кузьменко И.Н., Колобов Ю.П.* // *Научные ведомости. Серия: Математика. Физика.* 2013. № 26(169). Вып. 33. С. 152.
28. *Улиг Г.Г., Реву Р.У.* *Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику.* Л.: Химия, 1989. 456 с.
29. *Флорианович Г.М., Ларченко Е.А.* // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. № 11. С. 1227.

Investigation of the Corrosion Properties of Bulk Amorphous Metal Alloys Based on Zirconium

A. V. Yakovlev¹, D. V. Balybin¹, V. A. Fedorov^{1,*}, T. N. Pluzhnikova¹, D. Yu. Fedotov¹, A. A. Shlykova¹

¹Tambov State University named G.R. Derzhavin, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

Corrosion resistance of zirconium-based amorphous alloys in simulating a biological fluid, as well as in aqueous solutions of hydrochloric acid (with HCl concentration 0.1, 0.2, 0.4 mol/L) was studied in this work. When studying the effect of simulating a biological fluid, the samples were exposed to the environment in two ways. In the first case, the sample was completely immersed in a corrosive liquid. In the second case, the sample was subjected to local action of a drop of biological fluid deposited on the surface. It has been established that prolonged exposure to the medium leads to the dissolution of the surface layer of the sample, while the local impact of drops practically does not affect the surface. Preliminary ion implantation of argon and nitrogen ions leads to a decrease in the effect of the biological fluid on the samples. Polarization curves are obtained for all investigated alloys. On the curves obtained during measurements on alloys in simulating a biological fluid, the cathode and anode branches have a standard form. It has been established that the polarization curves for zirconium-based alloys in an aqueous solutions (with HCl concentration 0.1, 0.2, 0.4 mol/l) depend on the elemental composition of the alloys. It has been established that in a sample without copper, the corrosion potential at different concentrations of HCl changes insignificantly. For a sample with a copper content of 15%, the corrosion potential shifts to the cathodic region with an increase in the concentration of hydrochloric acid. The polarization curves of the sample with a higher copper content of 45% are qualitatively different from the curves of the other samples. It is noted that, as in the previous sample, with an increase in the concentration of hydrochloric acid, the corrosion potential shifts to the negative region. It has been established that the corrosion resistance of amorphous alloys based on zirconium, which is the basis of the alloys under study, in the studied solutions increases in comparison with the crystalline one, which is due to the amorphous structure of the electrode material, which complicates the transition of the metal to the ionic state.

Keywords: corrosion resistance, zirconium-based amorphous alloy, simulating a biological fluid, polarization curves, corrosion potential, cathode region, concentration, surface, embrittlement.