



DZIEDZINA: Nauki Inżynieryjno-Techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria Materiałowa

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Modelowanie numeryczne procesu krystalizacji podczas
nieizotermicznego wygrzewania oraz analiza korozji
amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ o potencjalnym
przeznaczeniu biomedycznym**

mgr inż. Aleksandra Maria Pierwoła

Promotor: prof. AGH, dr hab. inż. Janusz Lelito

Promotor pomocniczy: Prof. Dr.-Ing. Michał Szucki

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych

Kraków, 2025



FIELD OF SCIENCE: Engineering and Technology

SCIENTIFIC DISCIPLINE: Materials Engineering

DOCTORAL THESIS

**Numerical modelling of crystallization process during non-
isothermal annealing and analysis of corrosion of an
amorphous $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ alloy with potential biomedical
applications**

mgr inż. Aleksandra Maria Pierwoła

Supervisor: prof. AGH, dr hab. inż. Janusz Lelito

Auxiliary supervisor: Prof. Dr.-Ing. Michał Szucki

AGH University of Krakow

Faculty of Foundry Engineering, Department of Process Foundry Engineering

Kraków, 2025

*Składam podziękowania Panom Promotorom prof. Januszowi Lelito i prof. Michałowi Szuckiemu,
oraz Pani prof. Halinie Krawiec za pomoc i cenne uwagi w trakcie realizacji pracy.*

Dziękuję także mojej rodzinie za cierpliwość i wsparcie.

Spis treści

Streszczenie.....	6
Abstract	7
1. Wstęp	8
2. Szkła metaliczne.....	10
2.1. Struktura amorficzna.....	10
2.2. Zdolność do zeszklenia.....	11
2.3. Klasyfikacja	13
2.4. Właściwości.....	13
2.5. Metody wytwarzania.....	15
2.6. Zastosowanie	18
2.7. Szkła metaliczne na bazie magnezu	19
3. Krystalizacja.....	29
3.1. Sieć krystaliczna	29
3.2. Dyfuzja	30
3.3. Zarodkowanie i wzrost kryształu	32
3.4. Wybrane metody termiczne do analizy krystalizacji	37
3.5. Modele kinetyczne krystalizacji.....	40
4. Korozja.....	45
4.1. Chemiczny i elektrochemiczny mechanizm korozji	45
4.2. Pasywacja	46
4.3. Rodzaje korozji.....	47
4.4. Badania korozyjne w warunkach laboratoryjnych.....	50
5. Cele i tezy pracy	56
6. Metodyka badań	57
6.1. Wytworzenie badanego materiału	57
6.2. Potwierdzenie struktury amorficznej.....	57
6.3. Metody analizy krystalizacji	58
6.4. Metody analizy korozji	59
6.5. Modele procesów	60
7. Wyniki badań	61
7.1. Struktura stopów bazowych	61
7.2. Kinetyka krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	63
7.3. Analiza korozji amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	76

8. Numeryczne modelowanie procesu krystalizacji podczas nieizotermicznego wygrzewania amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	87
8.1. Wprowadzenie do modelu.....	87
8.2. Model matematyczny.....	87
8.3. Model numeryczny	91
8.4. Wyniki symulacji	93
8.5. Podsumowanie.....	95
9. Numeryczne modelowanie korozji galwanicznej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	96
9.1. Wprowadzenie do modelu.....	96
9.2. Model matematyczny.....	96
9.3. Model numeryczny	99
9.4. Wyniki symulacji	100
9.5. Podsumowanie.....	102
10. Wnioski	104
11. Literatura	106
Spis rysunków	113
Spis tabel	115

Streszczenie

Stopy magnezu, dzięki biokompatybilności i zdolności do rozpuszczania w płynach ustrojowych, stanowią atrakcyjną alternatywę dla dotychczasowych stałych implantów. Jednak ich praktyczne zastosowanie ogranicza szybka i niekontrolowana korozja. W stopach amorficznych, pozbawionych granic ziaren sprzyjających powstawaniu mikroogniw, oczekuje się wyższej odporności korozyjnej, jednak stabilność termiczna struktury amorficznej jest ograniczona. W niniejszej pracy przybliżono zagadnienia dotyczące struktury i właściwości szkielet metalicznych, mechanizmów i modeli krystalizacji oraz procesów korozyjnych, które stanowiły podstawę do badań nad amorficznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ o potencjalnym przeznaczeniu biomedycznym. Celem było zrozumienie mechanizmów krystalizacji podczas nieizotermicznego wygrzewania oraz korozji w roztworze symulującym płyny ustrojowe człowieka (roztwór Hanka, 37 °C). Amorficzny stop otrzymano z użyciem koła do szybkiej krystalizacji (melt-spinning) i potwierdzono jego amorficzną strukturę za pomocą XRD i FE SEM/EDS). Nieizotermiczna analiza DSC wykazała, że dodatek platyny podnosi temperaturę początku krystalizacji oraz wyraźnie zwiększa zdolność do zeszklenia i stabilność termiczną w porównaniu ze stopem dwuskładnikowym. Proces krystalizacji polega na heterogenicznym zarodkowaniu i kontrolowanym przez dyfuzję wzroście ziaren w jednym lub dwóch preferowanych kierunkach. Wykazano, że dynamika procesu silnie zależy również od szybkości nagrzewania. W analizie XRD fazy krystaliczne zidentyfikowano wzrastające fazy jako α -Mg, $Mg_{12}Zn_{13}$, $MgZn_2$ i Mg_2Zn_{11} . Zgodnie z obserwacjami SEM po wygrzewaniu izotermicznym rozmiar ziaren nie przekracza 100 nm. Badania korozyjne wykazały, że amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ ma znacznie większą odporność na degradację niż jego odpowiednik krystaliczny. Potencjał korozyjny był wyższy o ok. 300 mV, a opór polaryzacyjny dwudziestokrotnie większy. Proces roztwarzania przebiegał dwuetapowo i mniej gwałtownie, z cechami korozji wżerowej i nitkowej oraz produktami zgodnymi z typowymi reakcjami elektrochemicznymi magnezu. W warunkach korozji galwanicznej degradacji ulegała wyłącznie faza krystaliczna, podczas gdy faza amorficzna pełniła funkcję katody. Ponadto opracowano matematyczne i numeryczne modele procesów krystalizacji i korozji galwanicznej wykorzystując uzyskane dane eksperymentalne. Model krystalizacji w warunkach nieizotermicznego wygrzewania opisuje wzrost kilku wybranych ziaren z uwzględnieniem dyfuzji jako czynnika ograniczającego i wpływu szybkości nagrzewania. Natomiast model korozji odwzorowuje różnice potencjałów, kierunki przepływu prądu i selektywną degradację w układzie pary galwanicznej krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$.

Abstract

Magnesium alloys, due to their biocompatibility and ability to dissolve in body fluids, are an attractive alternative to permanent metallic implants. However, their practical application is limited by rapid and uncontrolled corrosion. Amorphous alloys, which lack grain boundaries promoting micro-galvanic cells, are expected to exhibit higher corrosion resistance, although the thermal stability of the amorphous structure remains limited. This study reviews the structure and properties of metallic glasses, crystallization mechanisms and models, and corrosion processes, which formed the basis for the investigation of the amorphous $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ alloy with potential biomedical applications. The aim was to understand the crystallization mechanisms during non-isothermal annealing and the corrosion behavior in simulated body fluid (Hank's solution, 37 °C). The amorphous alloy was produced by melt-spinning process and its amorphousness was confirmed using XRD and FE-SEM/EDS analyses. Non-isothermal DSC measurements showed that the addition of platinum increases the onset temperature of crystallization and significantly improves the glass-forming ability and thermal stability compared to the binary alloy. Crystallization proceeds through heterogeneous nucleation followed by diffusion-controlled one- or two-dimensional grain growth, and the process dynamics were shown to strongly depend on the heating rate. XRD analysis identified the crystalline phases as α -Mg, $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$, MgZn_2 and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. SEM observations after isothermal annealing revealed that the grain size did not exceed 100 nm. Corrosion tests demonstrated that the amorphous $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ alloy exhibits substantially higher resistance to degradation compared to its crystalline one. The corrosion potential was approximately 300 mV higher and the polarization resistance was twenty times greater. The dissolution process occurred in two stages and was less aggressive, with features of pitting and filiform corrosion and products consistent with the typical electrochemical reactions of magnesium. Under galvanic corrosion conditions, only the crystalline phase degraded, while the amorphous phase acted as the cathode. In addition, mathematical and numerical models of the processes of crystallisation and galvanic corrosion were developed using the experimental data. The crystallization model for non-isothermal annealing describes the growth of several chosen grains considering diffusion as the rate-limiting factor and the influence of the heating rate. The corrosion model reproduces the potential differences, current flow directions, and selective degradation observed in the galvanic couple of crystalline and amorphous $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ alloys.

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój medycyny w dziedzinie implantologii motywuje badaczy i inżynierów do pracy nad nowymi materiałami biomedycznymi, które będą gwarantowały właściwą wytrzymałość i nie będą powodowały skutków ubocznych dla organizmu [1]. Materiały te mogą posłużyć m.in. jako tymczasowe implanty do łączenia i naprawy złamanych kości. Powszechnie wykonywane są one ze stopów tytanu, kobaltu, chromu lub stali nierdzewnej [1,2]. Po upływie okresu gojenia wymagane jest usunięcie implantu z organizmu, a każda kolejna operacja niesie ze sobą ryzyko powikłań, stresu i dodatkowych kosztów. Można jednak wyeliminować konieczność przeprowadzenia ponownego zabiegu, jeśli tymczasowy implant będzie ulegał biodegradacji w organizmie człowieka po określonym czasie i w bezpieczny sposób [1–3]. Z punktu widzenia biokompatybilności najprościej byłoby użyć materiału z takich pierwiastków, które są korzystne dla organizmu człowieka np. magnez, cynk lub wapń [2–4]. Przykładowo w ciele dorosłej osoby ważącej 70 kg znajduje się około 25 g magnezu zlokalizowanego głównie w tkance kostnej [2]. Dobowe zapotrzebowanie na wspomniane pierwiastki wynosi [5]: 800–1000 mg dla Ca; 400–420 mg (mężczyźni) i 310–320 mg (kobiety) dla Mg; oraz 6,8–11 mg dla Zn. Ponadto magnez nie powoduje alergii i jest niezbędny w kilku mechanizmach biologicznych [6].

Już w 1878 r. pojawiły się pierwsze doniesienia, że magnez może mieć zastosowanie w biomedycynie [2], jednak jego polikrystaliczne stopy wcale nie były tak intensywnie wykorzystywane ze względu na jedną główną wadę - nadmierną skłonność do korozji w środowisku płynów ustrojowych [2,3,6]. Produktami korozji są rozpuszczone jony Mg^{2+} , kationy pierwiastków stopowych, duża ilość anionów OH^- i gazowy wodór [6]. Uwalniane składniki muszą być utrzymywane na poziomie bezpiecznym dla organizmu ludzkiego, czyli nie przekraczać dziennych norm. W przeciwnym razie istnieje ryzyko degradacji implantu przed upływem czasu leczenia, co poza spadkiem wytrzymałości elementu będzie się wiązało też z niebezpiecznym wzrostem stężenia produktów korozji. Ponadto kumulacja pęcherzy wodorowych może działać niszcząco na otaczające tkanki [2]. Wykazan, że dodatki stopowe takie jak Ca, Zn, Al, Mn i pierwiastki ziem rzadkich mogą spowolnić rozpuszczanie się stopów na bazie magnezu [3]. Jednak ograniczona rozpuszczalność składników w osnowie w stanie stałym powoduje powstawanie licznych wydzielen, które ostatecznie stają się mikro-ogniwami inicjującymi korozję galwaniczną [2,3,7].

Nowe nadzieje przyniósł obserwowany w ostatnich latach rozwój badań nad szklami metalicznymi, czyli stopami o strukturze całkowicie lub częściowo amorficznej [2,3,8].

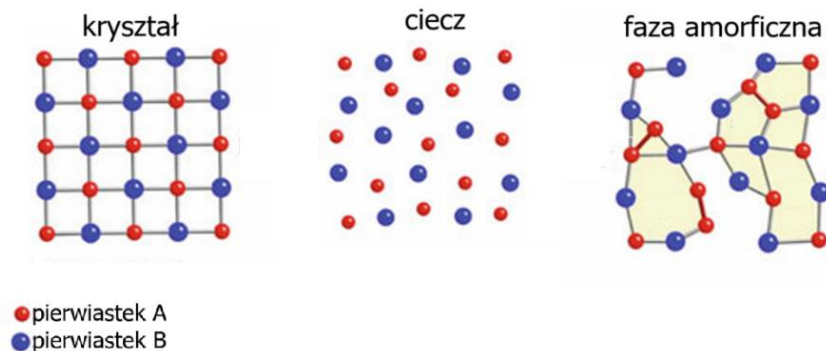
Charakteryzują się one wysoką wytrzymałością, a brak uporządkowania dalekiego zasięgu (w praktyce brak ziaren) znacznie spowalnia proces korozji [8]. Wykonanie tymczasowych implantów z biomedycznego szkła metalicznego pozwalałoby na wyeliminowanie konieczności zabiegu jego usuwania, ze względu na powolne roztwarzanie się w organizmie ludzkim. Literatura [2–4,6,7,9–11] wskazuje, że szkła metaliczne na bazie magnezu, a szczególnie stopy Mg-Zn-Ca i Mg-Cu-Y, są dobrymi kandydatami do zastosowań biomedycznych. Dodatkowo wszczepiony magnez działa jak antybiotyk przeciwko wielu tlenowym bakteriom oraz stymuluje wzrost kości w otaczającej tkance [2,7]. Niestety szerokie zastosowanie stopów amorficznych jest ograniczone ze względu na ich małą plastyczność i trudności w uzyskaniu dużych przekrojów struktury w pełni amorficznej [2,3,6,8]. Zjawiska krystalizacji i korozji w szklach metalicznych ściśle zależą od składu chemicznego i wciąż nie są wystarczająco wyjaśnione.

W literaturze jak dotąd nie badano szkła metalicznego na bazie Mg-Zn-Pt, tym bardziej w kontekście biomedycznym. Może to mieć związek m.in. z dużą różnicą w wartościach temperatury topnienia składników. Natomiast pod względem toksyczności platyna uznawana jest za nietoksyczną [12], a jej dodatek w stopie Mg-Zn może ułatwić proces zeszklenia ze względu na różnicę w wielkości atomu w stosunku do magnezu i cynku i jeszcze bardziej poprawić odporność korozyjną. Z tego względu w niniejszym zagadnieniu badawczym do analizy wybrano amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$.

2. Szkła metaliczne

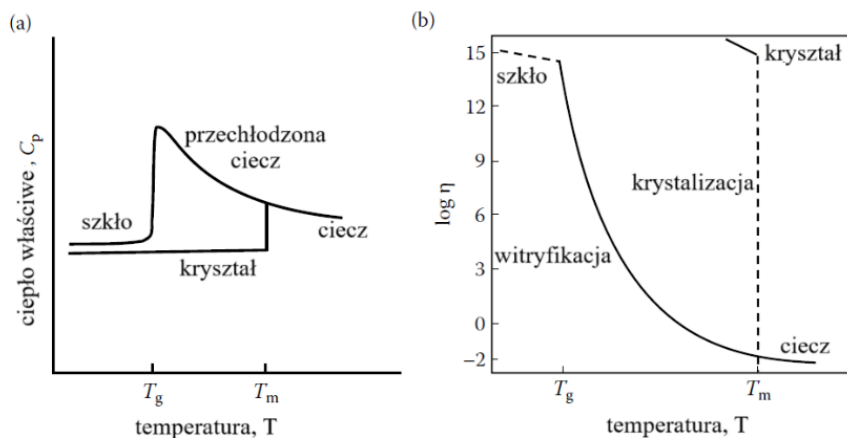
2.1. Struktura amorficzna

Szklá metaliczne to jednorodné i jednofazowe stopy metali o strukturze amorficznej, które powstają na skutek gwałtownego chłodzenia ciekłego metalu. Wysoki gradient temperatury powoduje, że ciecz zostaje „zamrożona” zanim rozpocznie się proces krystalizacji. Wówczas atomy poszczególnych pierwiastków nie mają wystarczająco czasu, aby utworzyć sieć krystaliczną i znajdują się w przypadkowym rozmieszczeniu, tj. w różnych odległościach od siebie. W strukturze amorficznej nie występuje zatem uporządkowanie atomowe dalekiego zasięgu takie, jakie jest obserwowane w strukturze krystalicznej (rys. 1), ale można zaobserwować lokalne uporządkowanie w obrębie najbliższych sąsiadujących ze sobą atomów. Wielkość takich agregatów zwykle nie przekracza 1 nm [8,13,14].



Rys. 1. Schemat rozmieszczenia atomów w dwuskładnikowym kryształ, cieczy i fazie amorficznej [15]

Zeszklenie powoduje zmianę parametrów termodynamicznych np. ciepła właściwego c_p [J/K]. Podczas formowania się szkła metalicznego c_p wzrasta wraz ze spadkiem temperatury aż do osiągnięcia temperatury zeszklenia T_g [°C lub K] (rys. 2a). Następnie wskutek zmniejszenia się liczby stopni swobody następuje nagły spadek c_p i różnica w jego wartości pomiędzy strukturą krystaliczną a amorficzną nie jest już tak wyraźna.



Rys. 2. Zmiana [8]: a) ciepła właściwego i b) lepkości wraz z temperaturą podczas tworzenia się szkła i kryształu

Podobnie lepkość η [kg/m·s] przechłodzonej cieczy rośnie wykładniczo wraz ze spadkiem temperatury (rys. 2b). Po osiągnięciu T_g lepkość osiąga tak wysoki stopień, że nie ma już możliwości przepływu cieczy, a materiał staje się sztywny [8,16].

Stan amorficzny jest stanem przejściowym tzw. metastabilnym, który metal utrzymuje przez pewien czas. Oznacza to, że szkła metaliczne będą krystalizować z biegiem czasu, a szczególnie wraz ze wzrostem temperatury [8,16]. Proces krystalizacji nie jest pożądanym z uwagi na drastyczną zmianę właściwości materiału [16].

2.2. Zdolność do zeszklenia

W celu uzyskania struktury całkowicie amorficznej wymagane jest szybkie przejście ze stanu ciekłego (powyżej temperatury topienia T_m [°C lub K]) do stanu szklistego (poniżej temperatury zeszklenia T_g [°C lub K]). Szybkość chłodzenia nie może być mniejsza niż krytyczna szybkość chłodzenia R_c (K/s), aby zapobiec powstaniu zarodków i wzrostowi ziaren [8,16,17]. Wartość R_c jest wyznaczana empirycznie podczas wielu prób chłodzenia z różnymi szybkościami. Zwykle stosuje się szybkości chłodzenia rzędu 10^4 - 10^6 K/s [8], ale w przypadku niektórych stopów możliwe jest zastosowanie szybkości rzędu 10^3 K/s [17].

Teoretycznie każdy stop posiada zdolność do zeszklenia, ale jego krytyczna szybkość chłodzenia może przekroczyć wszelkie możliwości technologiczne. Literatura [8,14,17] wskazuje pewne reguły, które powinien spełniać stop, aby był zdolny do zeszklenia:

- Stop powinien składać się z minimum trzech składników;
- Wielkości atomowe poszczególnych składników powinny się różnić co najmniej o 12%, natomiast zbyt duże różnice mogą sprzyjać tworzeniu się faz międzymetalicznych (badania wykazały, że stosunek wielkości atomów pierwiastka o większym udziale procentowym do tego o mniejszym mieści się w przedziale 0,79–1,41, a dominują te z zakresu 0,85–1,15 [8]);
- Ciepła mieszanina podstawowych składników powinny być ujemne;
- Pomiędzy atomami różnych rozmiarów powinny wystąpić silne oddziaływania przyciągające, a pomiędzy atomami tych samych rozmiarów odpychające;
- Stop powinien krystalizować z niskotopliwą eutektyką;
- Skład stopu powinien być okołoeutektyczny, ponieważ stopy, których skład chemiczny znacznie różni się od punktu eutektycznego wymagają większej szybkości chłodzenia;
- W stopie wyjściowym powinny być fazy krystaliczne o złożonej budowie.

Zdolność zeszklenia stopu *GFA* (ang. *glass formability*) określa w jakim stopniu w materiale o danym składzie chemicznym możliwe jest utworzenie struktury amorficznej podczas procesu chłodzenia. Podczas badań nad szklami metalicznymi opisano wzorami wielkości, które pomagają w ocenie tejże zdolności zeszklenia i stabilności termicznej stopu. Znając charakterystyczne wartości temperatury takie jak temperatura zeszklenia T_g [°C lub K], temperatura pojawienia się pierwszych kryształów T_x [°C lub K] i temperatura likwidus T_l [°C lub K] możliwe jest obliczenie następujących parametrów:

- Współczynnik Lu-Liu γ [-] opisany wzorem [18-21]:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (1)$$

Im wyższa wartość, tym wyższa zdolność zeszklenia. Literatura wskazuje, że wartości γ wynoszące około 0,4 są typowe dla stopów o wysokiej zdolności zeszklenia [18–20].

- Zredukowana temperatura zeszklenia T_{rg} [-] opisana wzorem [8,14,17]:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2)$$

Podobnie jak przy poprzednim parametrze, wyższa wartość T_{rg} oznacza większą łatwość zeszklenia. Minimalna wartość gwarantująca zeszklenie to 0,4, natomiast przy $T_{rg} = 0,6$ zarodkowanie jest prawie całkowicie wyeliminowane [17–20].

- Zakres występowania cieczy w stanie przechłodzonym ΔT_x [°C lub K], który można wyznaczyć za pomocą równania [17–20]:

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (3)$$

Wysokie wartości ΔT_x są związane z powolną kinetyką zarodkowania i wzrostu kryształów w przechłodzonej cieczy, a zatem i z dobrą stabilnością termiczną szkła metalicznego. Literatura wskazuje, że wartości powyżej 60 K uznawane są za wysokie [18–20].

- Temperatura początku krystalizacji T_x [°C lub K] – wyższa wartość świadczy o dłuższej stabilności szkła metalicznego.
- Krytyczna średnica d_c [mm] – jest to parametr wyznaczany empirycznie na podstawie eksperymentów, natomiast Lu i Liu [20] zdefiniowali zależność pomiędzy średnicą krytyczną a parametrem γ w następujący sposób:

$$d_c = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(41,7\gamma) \quad (4)$$

Im większa średnica przekroju o strukturze w pełni amorficznej, tym lepsza zdolność zeszklenia. Niektóre układy mają na tyle wysoką *GFA*, że możliwe jest tworzenie masywnych szkieł metalicznych (ang. *bulk metallic glasses* BMG), zdefiniowanych jako

trójwymiarowe masywne obiekty amorficzne o rozmiarze nie mniejszym niż 1 mm w każdym wymiarze [8,14,17].

2.3. Klasyfikacja

Na przestrzeni lat podejmowano próby sklasyfikowania szkieł metalicznych, biorąc pod uwagę różne kryteria m.in. wielkość pierwiastków, ciepła mieszania, przeznaczenie lub właściwości [21]. Natomiast klasyfikacją popularnie wykorzystywaną w praktyce jest podział ze względu na skład chemiczny, który przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Klasyfikacja typowych szkieł metalicznych z uwagi na skład chemiczny [16,18]

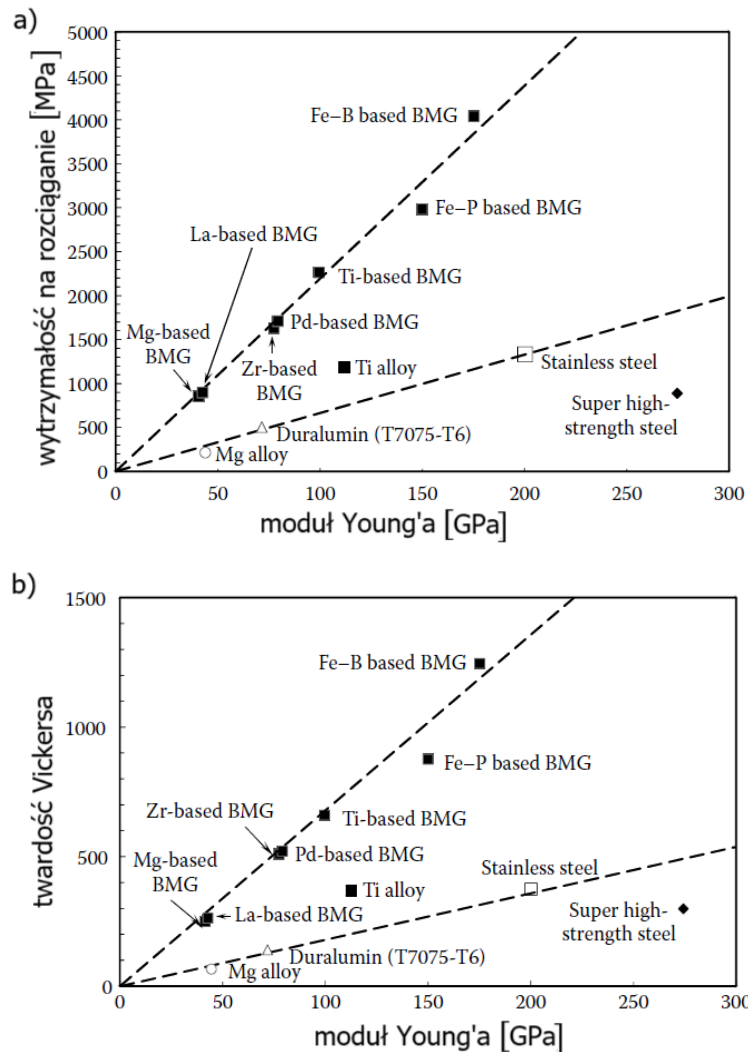
Składnik główny	Składniki pozostałe	Przykłady
Późny Metal przejściowy (ang. <i>late transition metal</i> – LTM)	Niemetal (ang. <i>nonmetals</i> – NM)	Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B, Pd-Si
Wczesny metal przejściowy (ang. <i>early transition metal</i> – ETM)	Późny metal przejściowy (LTM)	Zr-Ti-Cu-Ni-Be Zr-Cu-Ni-Al, Ni-Nb
Wczesny metal przejściowy (ETM)	Niemetal (NM)	Ti-Si
Prosty metal lub półmetal (ang. <i>simple metal</i> SM)	Metal ziem rzadkich (RE)	Al-La-Ni-Co
Metal ziem rzadkich (ang. <i>rare-earth metals</i> – RE)	Metal przejściowy (TM)	Gd-Fe
Metal alkaliczny lub ziem alkalicznych (ang. <i>alkali and alkaline-earth metal</i> – AM)	Późny metal przejściowy (LTM)	Ca-Mg-Zn Mg-Cu

2.4. Właściwości

Struktura amorficzna w stopach pozwala na uzyskanie unikalnych właściwości jak np. połączenie twardości, odpowiedniej wytrzymałości, dobrych właściwości magnetycznych i doskonałej odporności na korozję, których nie spotyka się w innych materiałach konstrukcyjnych [8,14,16]. Mimo że można określić pewne wspólne cechy dla szkieł metalicznych, to ich właściwości są silnie związane ze składem chemicznym. Ponadto szkła są wyjątkowo czułe na czystość pierwiastków, jednorodność składu stopu przed zeszkleniem, ale też na parametry procesu wytwarzania i ewentualnego dalszego przetwarzania [14].

W strukturze krystalicznej mechanizmy dyslokacji i poślizgów ułatwiają odkształcenia plastyczne [22]. Z kolei brak ziaren, granic faz i segregacji składników powoduje, że wytrzymałość właściwa szkieł metalicznych jest bardzo wysoka [2,8,13,16]. W zależności od składu chemicznego możliwe jest uzyskanie wyższej wytrzymałości na obciążenia mechaniczne niż w przypadku stali lub tytanu dochodzącej do 5 GPa [22,23] (rys. 3). Dzięki

wysokiej granicy sprężystości możliwy jest powrót amorficznego elementu do pierwotnego kształtu nawet pomimo dużych naprężeń. Odształcenie sprężyste podczas rozciągania i ściskania dla szkieł metalicznych może osiągać nawet 2% [8,18,23], podczas gdy dla popularnych materiałów krystalicznych nie przekracza ono 1% [18]. Materiały te mają zatem zdolność do magazynowania energii sprężystej, czasem prawie czterokrotnie większą niż materiały krystaliczne [18]. Ponadto ze względu na brak struktury krystalicznej właściwości szkieł metalicznych są izotropowe, czyli identyczne niezależnie od kierunku badań [16].



Rys. 3. Zależność [8]: a) wytrzymałości na rozciąganie i b) twardości od modułu Younga dla wybranych stopów

Brak ziaren w strukturze i niewielki skurecz przy krzepnięciu gwarantują bardzo dobrą jakość powierzchni i wysoki połysk. Wspomniana wysoka jakość powierzchni oraz twardość i wysoki stosunek granicy plastyczności do modułu sprężystości sprawia, że szkła metaliczne są trwałe i mają wysoką odporność na ścieranie [16,18].

Niewątpliwą wadą szkieł metalicznych jest ich znikoma plastyczność. Pod wpływem odkształcenia plastycznego w materiale zachodzi plastyczne płynięcie, ale materiał nie umacnia

się. W celu obniżenia naprężeń pojawiają się lokalne pasma ścinania, które całkowicie ograniczają plastyczność. Konsekwencją jest pęknięcie materiału zwykle w jednym dominującym paśmie ścinania [2,8,16,18,22]. To niekorzystne zjawisko można złagodzić dzięki obróbce wyżarzania, tworząc kompozyt amorficzny z drobnymi ciągliwymi wydzieleniami krystalicznymi [14].

Szklą metaliczne w zależności od składu chemicznego mają dobre właściwości magnetyczne [8,18]. Charakteryzują się wysoką przenikalnością i predyspozycjami do pracy przy wysokich częstotliwościach. Ponadto ich oporność elektryczna jest wysoka i prawie nie zmienia się wraz z temperaturą [16].

Brak granic ziaren, zróżnicowania fazowego, wydzieleni i defektów w strukturze amorficznej, które mogłyby stanowić punkty początkowe korozji, gwarantuje większą odporność na roztwarzanie w porównaniu z materiałami krystalicznymi o identycznym składzie chemicznym [3,18,22]. Struktura amorficzna także ulega roztwarzaniu, ale z dużo wolniej niż krystaliczna. Ponadto mechanizm korozji i odporność antykorozyjna materiału jest ściśle zależna od składu chemicznego [18]. Krystalizacja zachodząca z biegiem czasu także będzie sprzyjać roztwarzaniu się stopu, ale warto zauważyć, że procesy krystalizacji i korozji w szkle metalicznym zachodzą niezależnie od siebie i z różną szybkością [8,18].

2.5. Metody wytwarzania

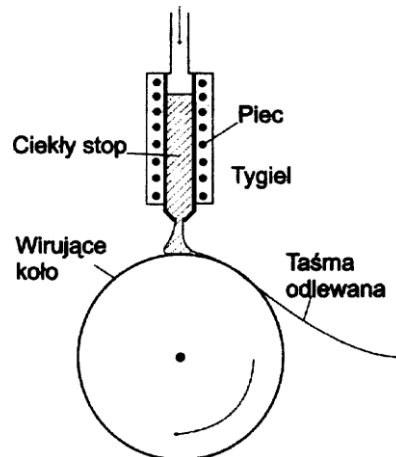
Istnieją różne metody wytwarzania materiałów amorficznych, które wykorzystują przejścia ze stanu ciekłego, stałego, a także gazowego. Trudności technologiczne w osiągnięciu wymaganych szybkości chłodzenia zdecydowanie ograniczają grubość produktu w pełni amorficznego do kilku mm (w zależności od składu chemicznego). Z tego względu produktami są zwykle cienkie taśmy, włókna lub arkusze [8]. Otrzymywane wymiary szkieł wytwarzanych w warunkach przemysłowych są zwykle mniejsze niż w skali laboratoryjnej z uwagi na utlenianie składników, drobne rozbieżności w składach chemicznych lub materiały wsadowe o niewystarczającej czystości [14].

Opracowano liczne metody wytwarzania szkieł metalicznych, wśród których jako najpopularniejsze można wyróżnić odlewanie na kole do szybkiej krystalizacji i odlewanie do form miedzianych [8,17,24].

2.5.1. Odlewanie na kole do szybkiej krystalizacji (ang. *Melt-spinning*)

Odewanie na kole do szybkiej krystalizacji to metoda, w której niewielka ilość metalu zostaje stopiona w atmosferze ochronnej, a następnie wytłoczona pod ciśnieniem gazu przez cienką dyszę na obracające się chłodzone miedziane koło. Wypływający metal w kontakcie

z kołem gwałtownie zmienia stan skupienia na stały w postaci taśmy, włókna lub arkusza, a następnie w wyniku działania siły odśrodkowej odrywa się od koła i kontynuuje chłodzenie w temperaturze otoczenia [8,14,17]. Schemat odlewania techniką *Melt-spinning* został przedstawiony na rysunku 4. Układ pozwala kontrolować wiele parametrów m.in. temperaturę wygrzewania stopu, prędkość obrotu walca chłodzącego (300-1800 obr/min [14]), rodzaj i ciśnienie użytego gazu, czy wielkość dyszy [17]. Ostatecznie pozwala to osiągnąć szybkość chłodzenia rzędu 10^6 – 10^8 K/s [14], ale grubość taśm mieści się w przedziale 20-200 μm [6].

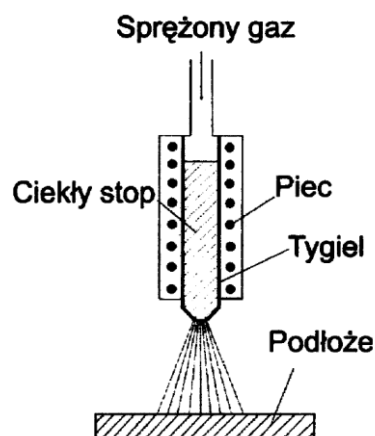


Rys. 4. Schemat metody odlewania z użyciem koła do szybkiej krystalizacji [14]

Wyróżnia się także odmianę melt-spinningu w swobodnym przepływie (FFMS), kiedy to stop zostaje zeszlony podczas wylotu z dyszy w wyniku chłodzenia z otoczenia, bez kontaktu z kołem miedzianym [8].

2.5.2. Natryskiwanie ciekłego metalu (ang. *Spray deposition of liquid metal*)

Metoda natryskiwania, której schemat przedstawiono na rysunku 5, polega na rozbiciu ciekłego metalu na drobne krople za pomocą sprężonego gazu obojętnego, a następnie osadzeniu ich na metalicznym podłożu [14,24].



Rys. 5. Schemat urządzenia do natryskiwania ciekłego metalu [14]

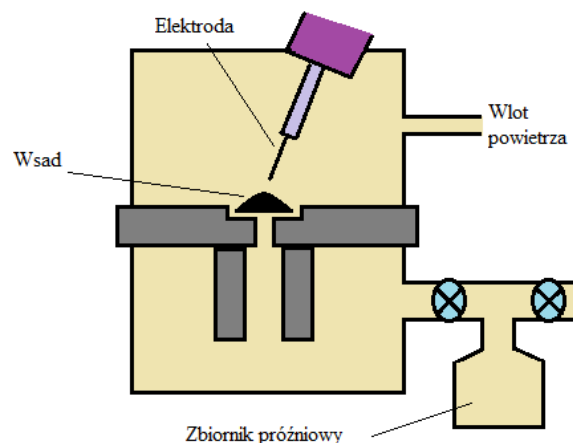
Krople przechodzą w stan stały w kontakcie z metalicznym blokiem. W przypadku podłoża o słabej przewodności cieplnej dodatkowo używa się zimnego strumienia gazu obojętnego lub powietrza. Powstałe amorficzne krople zestalają się w spójną powłokę. Taki sposób krzepnięcia pozwala osiągnąć szybkości chłodzenia rzędu 10^3 – 10^4 K/s, ale jest to zależne m.in. od temperatury ciekłego metalu, grubości natrykiwanej warstwy, powierzchni styku pomiędzy metalem a podłożem i przewodnictwa podłoża [14,24]. Istnieje także inna odmiana tej metody polegająca na natrysku metalu na podłoże proszkowe, a następnie kształtowanie wyrobu za pomocą technik metalurgii proszków [14].

2.5.3. Topienie strefowe (ang. *Selective laser melting*)

Topienie strefowe to laserowa obróbka powierzchni stopu. Materiał jest punktowo topiony, a następnie gwałtownie chłodzony w wyniku oddawania ciepła do niestopionej objętości metalu. Dobór odpowiednio dużych odległości między topionymi punktami, dużej szybkości grzania oraz krótkiego czasu naświetlania pozwala zmierzyć się z istotnym wyzwaniem jakim jest zapobieganie krystalizacji materiału zarówno podczas chłodzenia jak i wtórnego grzania, ponieważ może on ulegać ponownej krystalizacji pod wpływem ciepła wiązki lasera skierowanego na kolejne punkty powierzchni [25].

2.5.4. Zasysanie próżniowe do formy miedzianej (ang. *Suction-casting*)

Zasysanie próżniowe to metoda pozwalająca na uzyskanie masywnych szkieł metalicznych i umożliwia seryjne wytwarzanie małych lub średnich produktów o wysokiej jakości i niskiej porowatości. Niewątpliwą zaletą odlewania tą techniką jest niski skurcz odlewu i jego wysokie właściwości mechaniczne bez konieczności dalszej obróbki cieplnej [23]. Składa się ona z dwóch połączonych procesów zachodzących w jednym urządzeniu tj. topienia łukowego stopu w komorze pieca i odlewaniu do formy miedzianej znajdującej się w komorze próżniowej (rys. 6) [8,24].



Rys. 6. Schemat działania metody zasysania próżniowego do formy miedzianej [24]

Podczas topienia wymagana jest wysoka czystość składników stopowych, ochronna atmosfera argonu oraz wielokrotne przetapianie stopu dla ujednorodnienia [23]. W przeciwnym razie zanieczyszczenia mogłyby skutkować zwiększeniem ilości podkładek do heterogenicznego zarodkowania. Po stopieniu metal jest zasysany z dużą szybkością do formy miedzianej w wyniku różnicy ciśnień między komorami [8,24]. Otwór łączący obie komory ma średnicę 2–16 mm, w celu zapewnienia dużej szybkości chłodzenia. Jednak istnieje ryzyko słabej płynności ciekłego metalu w formie [8].

2.5.5. Kształtowanie w stanie przechłodzonej cieczy (ang. *Thermoplastic forming*)

W przypadku wytwarzania BMG alternatywną techniką dla zasysania próżniowego do formy miedzianej jest kształtowanie w stanie przechłodzonej cieczy (TPF). Proces znany jest także jako formowanie na gorąco (ang. *Hot forming*), prasowanie na gorąco (ang. *Hot pressing*), formowanie super-plastyczne (ang. *Super-plastic forming*) i obróbka w lepkim przepływie (ang. *Viscous flow forming*) [23].

Szkło metaliczne w zakresie przechłodzonej cieczy (pomiędzy T_g a T_x) charakteryzuje się wysoką lepkością i plastycznością, ale nadal zachowuje strukturę amorficzną. Kształtowanie w stanie przechłodzonej cieczy stwarza możliwość przeróbki termoplastycznej podobnej jak w przypadku polimerów i pozwala na uzyskanie cienkościennych wyrobów o skomplikowanych kształtach, wysokiej jakości powierzchni i dokładności wymiarowej. Przeróbka nie wymaga ochronnej atmosfery, ponieważ szkło metaliczne w stanie przechłodzonej cieczy nie jest narażone na zanieczyszczenie [14,16].

2.6. Zastosowanie

Ze względu na swoje unikalne właściwości i pomimo trudności technologicznych szkła metaliczne znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach [8]. W ciągu ostatnich dziesięcioleci największą popularnością cieszą się szkła metaliczne na bazie Zr, Ti, Fe, Co, Ni i Cu [8,14]. Dzięki wysokiej wytrzymałości, odporności na korozję i zużycie materiały te (szczególnie stopy Ni) idealnie nadają się na części dla przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego i kosmicznego [8]. Z uwagi na niską ścieralność szkła metaliczne (np. $Ni_{53}Nb_{20}Zr_8Ti_{10}Co_6Cu_3$) nadają się do wytwarzania mikrosilników [8]. Ze względu na właściwości magnetyczne (np. Fe-Si-B) znajdują zastosowanie w elektronice jako rdzenie transformatorów, ekrany i taśmy magnetyczne lub czujniki kontrolne [8,14,22]. Z uwagi na dobrą odporność ścierną oraz wysoką jakość powierzchni szkła metaliczne (głównie na bazie Au i Pt [8]) znajdują zastosowanie jako stalówki, biżuteria oraz obudowy aparatów, telefonów, zegarków i tym podobnych sprzętów elektronicznych (rys. 7) [16]. Ze względu na zdolność

do magazynowania energii szkła metaliczne zostały też wykorzystane do produkcji sprężyn i sprzętu sportowego np. raket tenisowych, nart, desek snowboardowych, wędek i kijów baseballowych. Jednak jednym z bardziej udanych wdrożeń na rynku są końcówki do kijów golfowych z amorficznych stopów Zr [8,16,18].



Rys. 7. Przykłady wyrobów ze szkieł metalicznych wykonanych metodą rozdmuchu [16]

Dzięki wspomnianej wysokiej odporności na korozję obserwuje się także coraz większe zainteresowanie biokompatybilnymi szklami na bazie Mg, Zn, Ca w kontekście biomedycznym [2,3]. Duża nadzieja pokładana jest w rozwijanych stale stentach sercowo-naczyniowych, śrubach i płytach kostnych, mikroklipsach do mikrochirurgii krtani, biodegradowalnych implantach ortopedycznych i urządzeniach do zamykania ran [3].

2.7. Szkła metaliczne na bazie magnezu

Do niedawna większość opracowanych składów BMG na bazie magnezu znajdowała zastosowanie w inżynierii przemysłowej i konstrukcyjnej [3]. W ostatnich latach bardzo intensywnie badano biodegradowalne stopy na bazie magnezu do zastosowań implantologicznych np. Mg-Zn-Ca, Mg-Cu-Y-Zn, Mg-Al-Zn, Mg-Ca, Mg-Zn i Mg-Zn-Mn [3,6,26]. Jednak uwaga naukowców od 2008 roku skupiła się w szczególności na stopach Mg-Zn-Ca, które charakteryzują się wysoką biogodnością w badaniach cytotoxycznosci [2,3].

2.7.1. Właściwości mechaniczne szkieł metalicznych na bazie magnezu

Ogółem badania wykazują, że BMG na bazie magnezu mają nawet trzykrotnie większą wytrzymałość oraz większą odporność na korozję i zużycie niż ich krystaliczne odpowiedniki. Ich moduł Younga jest o około 30% wyższy niż w przypadku materiałów krystalicznych o tej samej wytrzymałości na rozciąganie, a zależność pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie i modułem Younga jest liniowa [6].

Biodegradowalne stopy Mg z powodu niskiej gęstości, dużej wytrzymałości i modułu Younga zbliżonego do kości korowej zdają się być idealnymi kandydatami na tymczasowe implanty do regeneracji kości. Amorficzne stopy o składzie Mg-Zn-Ca, Mg-Cu-Gd i Mg-Cu-Y-Nd-Ag wykazują zdecydowanie wyższą wytrzymałość niż krystaliczne stopy magnezu, a odporność na naprężenia rozciągające i ściskające może wynosić nawet 800–1000 MPa [2,3]. Implanty wykonane z amorficznego stopu Mg-Zn-Ca są 2–4 krotnie lżejsze i zdecydowanie bardziej wytrzymałe w porównaniu z konkurencyjnymi materiałami takimi jak np. stopy tytanu, stale nierdzewne (tabela 2), czy nawet stopy kobaltowo-chromowe [1–3]. Niemniej moduł sprężystości szkła metalicznego jest zdecydowanie niższy niż w materiałach konkurencyjnych, ale wystarczająco zbliżony do kości korowej [2].

Tabela 2. Porównanie wybranych właściwości potencjalnych stopów biomedycznych względem kości korowej [2]

	Kość korowa	MgZnCa BMG	Krystaliczny stop Mg	Ti-6Al-4V	Stal nierdzewna
Gęstość [g/cm ³]	1,8–2,1	1,8–2,8	1,8–2,2	4,4–4,5	7,9–8,1
Moduł sprężystości [GPa]	3–30	22–50	41–45	110–117	189–205
Granica plastyczności na ściskanie [MPa]	130–180	400–1190	100–560	758–1117	170–310

Istotnym problemem jest wspomniana słaba plastyczność szkieł metalicznych. Zauważono jednak, że dodatek iterbu do amorficznych stopów magnezu pozwala na wzrost ciągliwości podczas zginania, nie pogarszając biokompatybilności. Przykładowo przy dodaniu 2–4 at.% [27] zdolność odkształcenia plastycznego dla amorficznego $Mg_{68}Zn_{27}Ca_4Y_1$ przekroczyła 3,1%. Z kolei Lu i in. [28] dodając 2–8 at.% Yb do stopu Mg-Zn-Ag zauważyli, że wśród badanych próbek największe odkształcenie plastyczne (3,8%) otrzymano dla stopu $Mg_{68}Zn_{28}Yb_2Ag_2$, a najmniejsze (1%) dla $Mg_{62}Zn_{28}Yb_8Ag_2$. Natomiast próbki z 4 i 6 at.% udziałem Yb miały wyższą wytrzymałość właściwą.

2.7.2. Wpływ składników stopowych na zdolność do zeszklenia i krystalizację w szklach metalicznych na bazie magnezu

Zauważono, że kompozycja Mg-TM-RE (gdzie TM to metal przejściowy np. nikiel lub miedź, a RE to pierwiastek ziem rzadkich np. itr, iterb, gadolin i neodym) gwarantuje wysoką łatwość zeszklenia [11]. Taki skład chemiczny pozwala na uzyskanie materiału całkowicie amorficznego o średnicach zwykle nie przekraczających 20 mm [6]. BMG ze stopów magnezu produkowane są m.in. metodą topienia indukcyjnego i zasysania próżniowego do formy miedzianej.

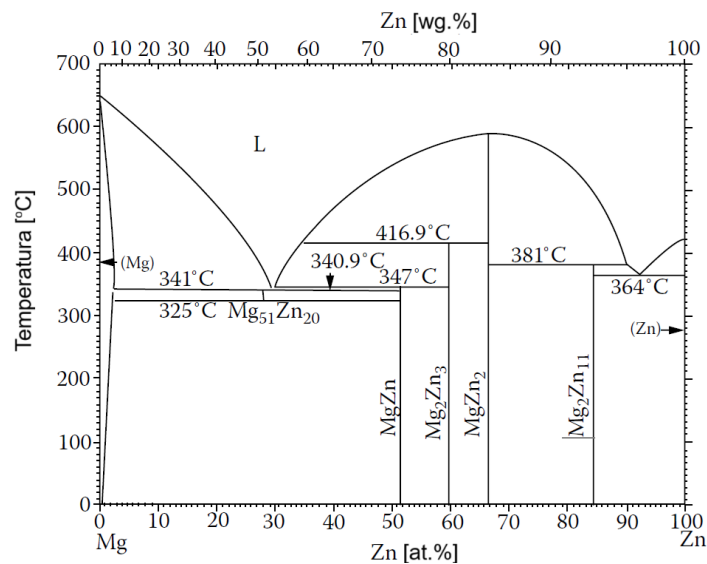
Kim i in. [29] badając stopy na bazie Mg-Ni-Y oraz Mg-Cu-Y ocenili, że struktura amorficzna jest możliwa do uzyskania za pomocą techniki *Melt-spinning* w szerokim zakresie

udziału niklu, miedzi oraz itru tj. 0–40 at.%. Analizowane stopy wykazywały szeroki region przechłodzonej cieczy, przy czym maksimum 61 K zanotowano dla składu $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ oraz 41 K dla składu $Mg_{50}Ni_{30}Y_{20}$. Z kolei najwyższe właściwości wytrzymałościowe uzyskano dla stopów $Mg_{80}Ni_{15}Y_5$ i $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$. Nowosielski i in. [30] zauważyli, że proces krystalizacji w amorficznym stopie $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ zachodzi jednoetapowo. Wyznaczyli wartości temperatury zeszklenia $T_g = 430$ K i początku krystalizacji $T_x = 463$ K oraz stosunkowo szeroki zakres przechłodzonej cieczy $\Delta T_x = 33$ K. Natomiast Babilas i in. [11] wykonali w pełni amorficzne płytki o grubości 1 mm oraz pręty o przekroju 2 mm ze stopów $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ i $Mg_{37}Cu_{36}Ca_{27}$. Dodatek Y podwyższył wartość T_x w porównaniu ze stopem z Ca. Dalsze badania pozwoliły na ocenę, że krystalizacja w stopie $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ zachodzi jednoetapowo z wydzieleniem Mg, Mg_2Cu i Y_2O_3 , podczas gdy w stopie $Mg_{37}Cu_{36}Ca_{27}$ zachodzi dwuetapowo, a zidentyfikowane fazy to Mg, Mg_2 , Cu, Cu_2Mg i CaCu. Inoue i in. [10] badali szkła metaliczne na bazie magnezu z udziałem 10–35 at.% Cu i 10–20 at.% Y. Maksymalna d_c wynosiła 4 mm przy składzie $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. Ten sam stop charakteryzował także największy ΔT_x i najmniejsza wymagana szybkość chłodzenia (93 K/s). Przypuszcza się, że dokładnie taka kombinacja pierwiastków o różnej wielkości atomowej pozwoliła na najgęstsze upakowanie atomowe utrudniające krystalizację. Wu i in. [31] uzyskali BMG na bazie Mg-Cu-Dy stosując odlewanie do form miedzianych. Maksymalna d_c (8 mm) została otrzymana dla składu $Mg_{60}Cu_{27}Dy_{13}$. Dodatkowo wykazali, że składy $Mg_{55}Cu_{32}Dy_{13}$, $Mg_{60}Cu_{27}Dy_{13}$, $Mg_{65}Cu_{25}Dy_{10}$ i $Mg_{70}Cu_{17}Dy_{13}$ w odmienny sposób ulegają krystalizacji i topieniu, natomiast wszystkie mają stosunkowo wysokie wartości $\Delta T_x = 41$ –65 K oraz wskazujące na dobrą zdolność zeszklenia wartości $T_{rg} = 0,5363$ –0,5974 i parametru $\gamma = 0,4038$ –0,4136. Sun i in. [32] zbadali, że podczas krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{61}Cu_{28}Gd_{11}$ jako pierwsza wydzieliła się faza Mg_2Cu . Natomiast przy dodaniu 2 at.% Cd wzrost fazy krystalicznej został wstrzymany, co poprawiło stabilność termiczną badanego stopu. Tłumaczono to silnym powinowactwem kadmu z magnezem i gadolinem oraz wprowadzeniem pierwiastka o odmiennej wielkości atomu. Opitek i in. [33] potwierdzili, że amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{24}Ca_4$ jest stabilny w temperaturze ciała człowieka (36,6°C). Przewidują, że początek krystalizacji w tych warunkach nastąpi po 13 latach, a zakończy po tysiącu, co sugeruje wysoką stabilność termiczną. Dodatkowo podczas wyżarzania izotermicznego badanych stopów wykazali, że krystalizacja na początku procesu polega na szybkim zarodkowaniu, a następnie dalszy wzrost kryształów jest kontrolowany przez dyfuzję. Średnia szybkość wydzielania ciepła podczas zarodkowania i wzrostu kryształów rośnie wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania. Jest to związane ze wzrostem szybkości dyfuzji cynku

w osnowie magnezu przy wyższych wartościach temperatury wyżarzania. Badania XRD pozwoliły zidentyfikować wydzielającą się heksagonalną fazę o sumarycznym wzorze $Mg_{x-1}Zn_x$. Natomiast podczas wyżarzania izotermicznego binarnego stopu amorficznego $Mg_{72}Zn_{28}$ [34] w zakresie temperatur 352–355 K zidentyfikowali dwie współistniejące fazy α -Mg i $Mg_{12}Zn_{13}$, przy czym ta pierwsza zaczyna wzrastać wcześniej. Natomiast w zakresie 475–599 K zaobserwowali współistniejące fazy α -Mg i Mg_2Zn_{11} .

W przypadku stopów Mg-Zn-Ca zdolność zeszklenia i osiągnięte szybkości chłodzenia pozwalają na uzyskanie wartości d_c nie przekraczającej 5 mm [3]. Nie jest to wystarczająca wielkość umożliwiająca tworzenie implantów ortopedycznych. Potencjalne zastosowanie zostaje więc ograniczone do małych kołków i śrub [2]. Wymyślono pewne strategie radzenia sobie z trudnością uzyskania większych średnic. Na początku kluczowy jest dobór najbardziej odpowiedniego składu chemicznego pierwiastków, ponieważ nawet niewielka ilości może wpływać na właściwości, w tym na GFA , stabilność termiczną, ale też właściwości mechaniczne szkieł metalicznych.

Układ Mg-Zn posiada niskotopliwą eutektykę (rys. 8), a proces zeszklenia będzie najłatwiejszy dla okołoeutektycznego składu chemicznego [8,14,17,35]. Z tego względu udział cynku w amorficznych stopach Mg-Zn zazwyczaj nie przekracza 35 at.%.



Rys. 8. Diagram fazowy układu Mg-Zn [35]

Matias i in. [9] badając stopy $Mg_{60}Zn_{34}Ca_6$ i $Mg_{73}Zn_{23}Ca_4$ ocenili, że większy udział Zn poprawił GFA o 50%, odporność korozyjną czterokrotnie i właściwości mechaniczne o 28%. Wang i in. [36] badając stop $Mg_{(96-x)}Zn_xAg_4$ ($x = 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35$) wykazali, że najlepszą zdolność do zeszklenia ($T_{rg} = 0,525$) otrzymano przy zawartości 29 at.% Zn. Ponadto podczas badania XRD otrzymanych taśm z zawartością 17, 20, 32 i 35 at.% Zn

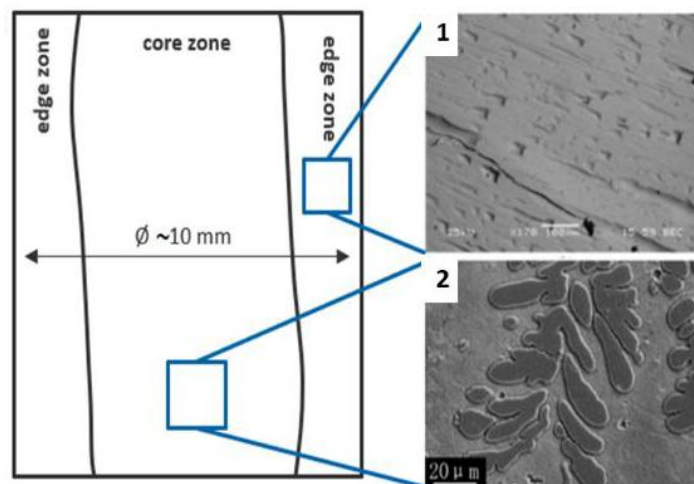
zaobserwowano refleksy od struktury krystalicznej. Li i in. [37] podczas analizy stopów $Mg_{(72-x)}Zn_{28}Ca_x$ ($x = 1-4$ %at.) udowodnili, że każde kolejne zwiększanie udziału wapnia wpływało korzystnie na zdolność zeszklenia. Na obrazach mikrostruktury wlewków o przekroju 3 mm przy składach $x = 1, 2, 3$ %at. Ca obserwowano kolejno coraz mniejszy udział dendrytów, a przy udziale 4 %at. Ca struktura była w pełni amorficzna. Z kolei Nowosielski i in. [38] stwierdzili, że dla układów $Mg_{(69-x)}Zn_{28}Ca_{(3+x)}$, $Mg_{(67-x)}Zn_{30}Ca_{(3+x)}$ i $Mg_{(65-x)}Zn_{32}Ca_{(3+x)}$ najlepszym wyborem jest udział 4–5 %at. Ca.

Należy rozważyć także rozszerzenie składu chemicznego o dodatkowe pierwiastki. Porównanie wartości uzyskanych średnic krytycznych dla wybranych składów chemicznych szkieł metalicznych zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości krytycznej średnicy uzyskania struktury amorficznej dla wybranych stopów magnezu

Szko metaliczne	Średnica krytyczna d_c [mm]
$Mg_{60}Zn_{34}Ca_6$ [3,9]	3
$Mg_{63}Zn_{32}Ca_5$ [3]	3
$Mg_{64}Zn_{30}Ca_6$ [3]	2
$Mg_{65}Zn_{30}Ca_5$ [3]	3
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ [3]	5
$Mg_{67}Zn_{28}Ca_5$ [3]	3
$Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ [3]	4
$Mg_{70}Zn_{30}Ca_5$ [9]	2
$Mg_{73}Zn_{23}Ca_4$ [3,9]	2
$Mg_{73}Zn_{23}Ca_4$ [3]	2
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_{3,5}Sr_{0,5}$ [39]	6
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_3Sr_1$ [39]	6
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_{2,5}Sr_{1,5}$ [39]	4
$Mg_{68}Zn_{27}Ca_4Y_1$ [3]	1,5
$Mg_{68}Zn_{27}Ca_4Mn_1$ [3]	1,5
$Mg_{68,5}Zn_{27}Ca_4Mn_{0,5}$ [3]	1,5
$Mg_{66}Zn_{23}Ca_5Pd_6$ [3]	2
$Mg_{70}Zn_{23}Ca_5Pd_2$ [3]	2
$Mg_{65}Zn_{30}Ca_4Ag_1$ [3]	2
$Mg_{65}Cu_{20}Y_{10}Zn_5$ [6]	3
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [13,10]	4
$Mg_{58}Cu_{30,5}Y_{11,5}$ [13]	9
$Mg_{65}Cu_{20}Y_{10}Cr_2$ [6]	3
$Mg_{65}Cu_{20}Y_{10}Zn_5Ti_2$ [10]	3
$Mg_{65}Cu_{15}Ag_5Pd_5Gd_{10}$ [6]	10
$Mg_{65}Cu_{7,5}Ag_5Ni_{7,5}Y_5Gd_5$ [6]	14
$Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ [6]	6
$Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_2Gd_8$ [6]	9
$Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Er_{10}$ [6]	3
$Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ [6]	4
$Mg_{80}Ni_{10}Nd_{10}$ [13]	0,6

Badania potwierdziły, że dodatek do 2 at.% srebra lub strontu (w miejsce wapnia) poprawia zdolność zeszklenia, właściwości korozyjne, biogodność i wytrzymałość stopu [2,3]. Ponadto Ag ma działanie antybakteryjne, a Sr wpływa pozytywnie na wzrost kości [2]. Oceniono także, że większy udział (ok. 3%) Ag nie jest korzystny [3,26], a wręcz osłabia zdolność zeszklenia i powoduje pogorszenie odporności korozyjnej. Podczas badania stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_{(4-x)}Sr_x$ ($x = 0, 0,5, 1, 1,5$ at.%) wykazano, że największą wartość d_c (6 mm) uzyskano przy udziale 0,5 i 1 at.% Sr [39]. Odpowiednia ilość strontu sprowadziła skład stopu do bardziej eutektycznego położenia, a dodatkowo odmienna wielkość atomów w odniesieniu do pozostałych składników utrudniło uporządkowanie atomów w sieci krystalicznej. Według Zai i in. [40] dodatek galu również wpływa korzystnie na zdolność zeszklenia stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$. Dodając go w ilości 0–1,25 at.% zauważyli, że największą wartość d_c (5 mm) otrzymuje się przy udziale 1 at.%, a tak dobrany udział pierwiastków odpowiada składowi eutektycznemu.

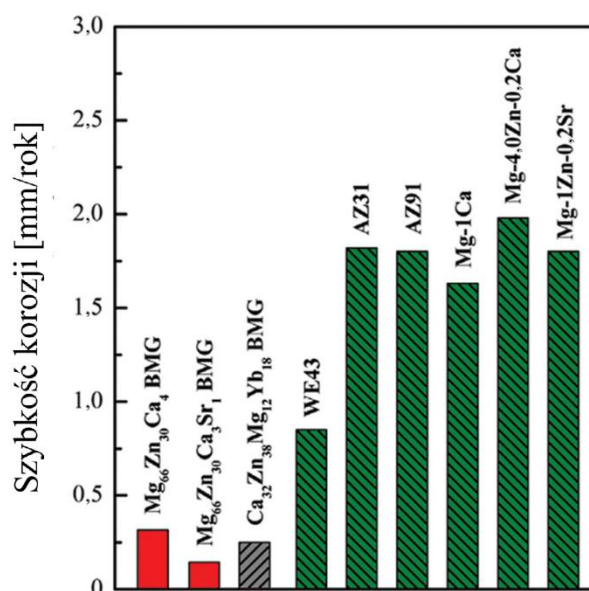


Rys. 9. Przewidywana struktura kompozytu z osnową BMG z przykładowymi zdjęciami SEM [41]

Alternatywnym rozwiązaniem dla stopowania jest wytwarzanie kompozytu na osnowie szkła metalicznego z odpowiednio drobnymi wydzieleniami krystalicznymi (ang. *metallic glass matrix composites* – MGMCs). Idea struktury takiego kompozytu została przedstawiona na rysunku 9. Odpowiednie rozdrobnienie i jednorodne rozmieszczenie wydzieleni sprzyja inicjacji licznych pasm ścinania zamiast jednego pojedynczego (jak w przypadku struktury w pełni amorficznej), co pozwala powstrzymać kruche pęknięcie [41]. Przeprowadzony eksperyment dodania do stopu Mg-Zn-Ca 10 at.% itru, pozwolił na uzyskanie MGMCs z wydzieleniami w postaci kryształów o wielkości około 10 μm . Plastyczność i ciągliwość stopu wzrosła o 19% przy zachowaniu wytrzymałości i elastyczności szkła metalicznego, a odporność korozyjna spadła tylko nieznacznie [42].

2.7.3. Odporność korozyjna szkieł metalicznych na bazie magnezu o przeznaczeniu biomedycznym

Ocena odporności korozyjnej stopów o przeznaczeniu biomedycznym jest bardzo istotna, ponieważ pozwala przewidzieć, czy ilość składników uwalnianych do organizmu ludzkiego na drodze degradacji nie przekracza bezpiecznych norm. Zgodnie z założeniami śruba stabilizująca kości musi utrzymać 95% początkowej nośności przez ponad 6 tygodni po implantacji, natomiast stenty sercowo-naczyniowe muszą spełniać swoje zadanie przez około 18 miesięcy [3]. Określono również, że bezpieczna szybkość korozji tymczasowego implantu powinna mieścić się w zakresie 0,2–0,5 mm/rok [43]. Badania wykazały, że mechanizm korozji szkieł metalicznych w płynach fizjologicznych jest ściśle związany ze składem chemicznym i może mieć zarówno charakter ogólny jak i lokalny. Natomiast szybkość korozji struktury amorficznej jest zdecydowanie niższa niż stopów krystalicznych zawierających identyczne pierwiastki (rys. 10) [2,26].



Rys. 10. Szybkości korozji stopów na bazie Mg w roztworach istotnych fizjologicznie [2]

Badania korozyjne na początkowych etapach nie są wykonywane bezpośrednio w organizmie, ale w medium symulującym płyn ustrojowy człowieka. Najczęściej wykorzystywanymi są roztwór Hanka, roztwór Ringera, zbuforowany roztwór soli fizjologicznej (PBS), roztwór MEM i symulowany płyn ustrojowy (SBF). Podstawowymi pomiarami jest wykonanie krzywych polaryzacyjnych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), ale także pomiar pH, ilości wydzielanego wodoru i stężenia jonów [3]. W tabeli 4 zostały zestawione parametry korozyjne wybranych biodegradowalnych szkieł metalicznych.

Tabela 4. Parametry korozji elektrochemicznej dla wybranych szkieł metalicznych

Szkoło metaliczne	Roztwór	Szybkość korozji R_c [mm/rok]	E_{corr} [V]	i_{corr} [μ A/cm ²]
Mg ₆₂ Zn ₃₂ Ca ₆ [3]	Ringera	0,850	-1,180	40
Mg ₆₃ Zn ₃₂ Ca ₅ [3]	Ringera	0,510	-1,270	24,7
Mg ₆₄ Zn ₃₀ Ca ₆ [3]	Ringera	0,730	-1,200	33
Mg ₆₄ Zn ₃₂ Ca ₄ [3]	Ringera	0,510	-1,320	24,6
Mg ₆₅ Zn ₃₀ Ca ₅ [3]	Ringera	0,630	-1,210	28
Mg ₆₅ Zn ₃₂ Ca ₃ [3]	Ringera	0,430	-1,320	21
Mg ₆₆ Zn ₂₈ Ca ₆ [3]	Ringera	1,670	-1,210	76
Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ [3]	PBS	0,340	-	-
Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄ [3]	Ringera	0,640	-1,340	29
Mg ₆₇ Zn ₂₈ Ca ₅ [3]	Ringera	1,170	-1,260	55
Mg ₆₇ Zn ₂₉ Ca ₄ [3]	SBF	0,210	-1,180	18,9
Mg ₆₇ Zn ₃₀ Ca ₃ [3]	Ringera	0,640	-1,260	30
Mg ₆₈ Zn ₂₈ Ca ₄ [3]	Ringera	0,880	-1,350	41
Mg ₆₉ Zn ₂₈ Ca ₃ [3]	Ringera	1,330	-1,270	62
Mg _{65,2} Zn ₃₀ Ca ₄ Mn _{0,8} [3]	PBS	2,400	-1,219	104
Mg _{64,9} Zn ₃₀ Ca ₄ Mn _{0,8} Sr _{0,3} [3]	PBS	1,320	-1,117	34,6
Mg _{64,7} Zn ₃₀ Ca ₄ Mn _{0,8} Sr _{0,5} [3]	PBS	0,360	-1,117	16,1
Mg _{64,4} Zn ₃₀ Ca ₄ Mn _{0,8} Sr _{0,8} [3]	PBS	1,810	-1,117	71,8
Mg ₆₆ Zn ₂₉ Ca ₄ Ag ₁ [3]	PBS	0,308	-	-
Mg ₆₆ Zn ₂₇ Ca ₄ Ag ₃ [3]	PBS	0,265	-	-
Mg ₆₉ Zn ₂₇ Ca ₄ z powłoką MAO [3]	Hanka	0,310	-1,330	0,95
Mg ₆₉ Zn ₂₇ Ca ₄ z powłoką Ca-P [3]	Hanka	0,100	-1,280	0,31
Mg ₆₇ Zn ₂₉ Ag ₄ [36]	SBF	0,190	-	-
Mg ₇₀ Zn ₂₆ Ag ₄ [36]	SBF	0,300	-	-
Mg ₇₃ Zn ₂₃ Ag ₄ [36]	SBF	0,310	-	-
Mg ₆₂ Zn ₂₈ Yb ₈ Ag ₂ [28]	SBF	-	-1,213	6,84
Mg ₆₄ Zn ₂₈ Yb ₆ Ag ₂ [28]	SBF	-	-1,204	6,35
Mg ₆₆ Zn ₂₈ Yb ₄ Ag ₂ [28]	SBF	-	-1,186	5,43
Mg ₆₈ Zn ₂₈ Yb ₂ Ag ₂ [28]	SBF	-	-1,235	16,83

Li i in. [44] wykazali, że ze względu na obecność cynku, amorficzny stop Mg₆₅Cu₂₀Zn₅Gd₁₀ ma lepszą odporność na korozję niż stop Mg₆₅Cu₂₅Gd₁₀. Określono też, że przy ok. 28–29 at.% cynku obserwuje się wyraźny wzrost odporności na korozję [2]. Na powierzchni tworzy się wtedy amorficzna warstwa ZnO/Zn(OH)₂ oraz ZnO/ZnCO₃, która zapobiega szybkiemu roztwarzaniu magnezu i wydzielaniu wodoru [2,7,9,28]. Pozwala to na zachowanie uwalniania ilości jonów w porcjach bezpiecznych dla organizmu ludzkiego. Natomiast niewielka ilość Sr powoduje lokalny wzrost pH, prowadząc do szybszego tworzenia

się warstwy ochronnej $Zn(OH)_2$ [3]. Gu i in. [7] badając amorficzne stopy $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ i $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$, potwierdzili, że większa zawartość cynku poprawia odporność na korozję oraz opisali mechanizm korozyjny. Po zanurzeniu próbek w roztworze nastąpiło anodowe rozpuszczanie magnezu z jednoczesnym tworzeniem się warstwy wodorotlenku magnezu. Jony Cl^- zaatakowały najsłabsze miejsca warstwy ochronnej, tworząc łatwo rozpuszczalny $MgCl_2$. Niechroniona powierzchnia uległa dalszej korozji uwalniając jony Mg^{2+} i Zn^{2+} . W przypadku obu stopów wżery były mniejsze i bardziej równomiernie rozmieszczone niż w próbkach czystego Mg. Po dłuższym czasie stężenie Zn^{2+} wzrosło i wydzielił się $Zn(OH)_2$, trudniej rozpuszczalny niż $Mg(OH)_2$. Powstała jednolita ciągła warstwa ochronna, która stanowi idealne podłoże do zarodkowania apatytu, który do swojego rozrostu czerpie wapń i fosforany z otaczającego elektrolitu. Wang i in. [36] również stwierdzili, że większy udział cynku (29 at.%) spowalnia korozję. Ponadto szybkość korozji badanych stopów Mg-Zn-Ag spełniała wymagania kliniczne. Lu i in. [28] badali mechanizm korozji w stopach $Mg_{(70-x)}Zn_{28}Yb_xAg_2$ z 2–8% udziałem Yb. Stwierdzili, że już bliski kontakt powierzchni szkieł metalicznych z powietrzem spowodował utworzenie się grubej warstwy tlenków. Po zanurzeniu stopów z 2–6 at.% Yb w SBF korozja miała charakter ogólny (warstwa po warstwie), a przy 8 at.% Yb pojawiły się wżery. MgO stopniowo ulegał uwodnieniu do $Mg(OH)_2$. W miarę postępu reakcji metal został zaatakowany powodując wydzielenie jonów Mg^{2+} , Zn^{2+} , Yb^{3+} i Ag^+ . Jony wchodziły w dalsze reakcje tworząc $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $Zn(OH)_2$. Jony Yb stworzyły bardziej złożoną mieszaninę Yb_2O_3 i $Yb(OH)_3$, a jony srebra połączyły się z jonami chlorkowymi. W miarę pojawiania się produktów korozji próbka stała się bardziej odporna na korozję. Kiedy roztwór wodorotlenku osiągnął określony poziom na powierzchni powstał hydroksyapatyt $Ca_5(PO_4)_3(OH)$.

W przypadku materiałów o przeznaczeniu biomedycznym szczególną uwagę należy zwrócić na możliwą korozję lokalną. Powstające wżery mogą stać się miejscem inicjacji pęknięć i prowadzić do degradacji implantu. Celarek i in. [47] wykazali jednak, że ze względu na wrastanie kości w implant powstałe pęknięcia nie prowadzą do poważnych konsekwencji. Dodatkowo stwierdzili, że szkła metaliczne w roli czasowych implantów sprawdzają się lepiej niż polimer PHB lub stop MGWZ21.

Mimo ogólnie wysokiej odporności na korozję stopy Mg-Zn-Ca w większości nie są w stanie sprostać wymaganiom bezpiecznej degradacji, jakie są stawiane implantom biomedycznym. Odporność korozyjną można jeszcze bardziej poprawić stosując powłoki [3]. Chen i in. [48] osadzili na powierzchni amorficznych stopów $Mg_{65,2}Zn_{28,8}Ca_6$ i $Mg_{67,2}Zn_{26,8}Ca_6$ powłokę (o grubości 12 μm) składającą się z MgO, CaO i krzemianów wykorzystując utlenianie

mikrołukowe (ang. *Micro-arc oxidation* – MAO). Potencjał korozyjny wzrósł o 101 mV, a gęstość prądu korozyjnego zmalała o dwa rzędy wielkości, co wskazuje na poprawę odporności korozyjnej. Otrzymana powłoka była porowata, ale zauważono tendencję do utworzenia na powierzchni węglowego apatytu, który wypełnia mikropory i jeszcze bardziej zapobiega przedostawaniu się żrących jonów. Natomiast Zhou i in. [49] osadzili na amorficznym stopie $Mg_{68}Zn_{28}Ca_4$ powłokę (o grubości 16 μm) z nano-HA/ZnO wykorzystując prostą jednoetapową metodę hydrotermalną w środowisku kwaśnym. Otrzymana powłoka charakteryzowała się wysoką odpornością na korozję, ponieważ wartość potencjału korozyjnego została obniżona o 500 mV. Ponadto materiał powłoki wykazywał wysoką biokompatybilność i antybakteryjne działanie przeciwko gronkowcom.

2.7.4. Cytotoksyczność szkieł metalicznych na bazie magnezu o przeznaczeniu biomedycznym

Pojawiły się także badania szkieł metalicznych w organizmach. Gu i in. [7] po testach cytotoksyczności komórkowej stwierdzili, że amorficzne stopy $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ i $Mg_{70}Zn_{25}Ca_5$ sprzyjają wzrostowi komórek, jednak ten pierwszy wykazuje lepszą adhezję do komórek. Z kolei Chena i in. [50] ocenili, że amorficzny stop $Mg_{69}Zn_{27}Ca_4$ pozwala na lepszy wzrost komórek niż czysty Mg ze względu na niższe *pH* i większą ilość składników odżywczych (Mg^{2+} , Zn^{2+} i Ca^{2+}). Dodatkowo wszczepili w łapy królika dwa implanty, jeden wykonany z amorficznego stopu $Mg_{69}Zn_{27}Ca_4$, a drugi ze stopu tytanu (TCP). Biodegradowalny implant wykazywał zwartą strukturę z kością zarówno w jamie korowej jak i rdzeniowej, podczas gdy między kością a tytanowym implantem powstała luka. Dodatkowo zbadano, że stopy Mg-Zn-Ca z dodatkiem srebra wykazują wyższą cytokompatybilność niż bez niego [3].

W 2013 roku ukazało się badanie [51] dotyczące wszczepienia po raz pierwszy u ludzi rozpuszczalnego stenta ze stopu magnezu, który dodatkowo uwalniał lek. Grupą docelową było 47 pacjentów ze zmianami w tętnicach wieńcowych. Badanie trwało 12 miesięcy. Oceniono stu procentowy sukces zabiegu i biodegradacji. Ponadto u 7% osób ustąpiły objawy chorobowe i nie zaobserwowano wyraźnych skutków ubocznych. Natomiast w 2020 roku ukazało się badanie [50] z zastosowaniem śrub ze stopu MgY(RE)Zr i stopu tytanu na grupie 26 pacjentów z łagodną koślawością palucha. Ocena kliniczna, laboratoryjna i radiologiczna pozwoliły stwierdzić, że biodegradowalne śruby na bazie magnezu są równoważne śrubom tytanowym o identycznej konstrukcji. Ponadto nie zaobserwowano reakcji na ciało obce, osteolizy, ani reakcji zapalnych.

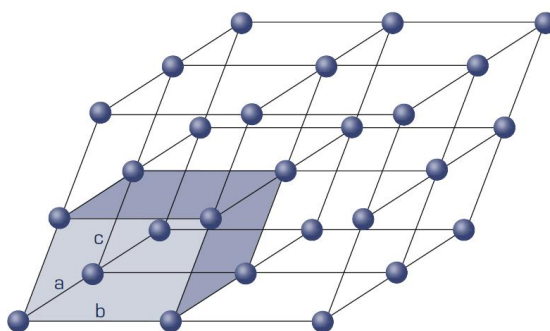
3. Krystalizacja

3.1. Sieć krystaliczna

W każdym z trzech stanów skupienia atomy mają inne możliwości mobilności. W przypadku gazów odległości między atomami mogą być znaczne, dzięki czemu atomy stale przemieszczają się swobodnie we wszystkich kierunkach. W cieczy odległości między atomami są mniejsze, co skutkuje gęstszym upakowaniem i wzrostem lepkości. Atomy teoretycznie mogą przyjmować losowe miejsca w swojej objętości, ale jest to trudniejsze niż w gazach. Substancja przechodząc ze stanu ciekłego w stały zwykle ulega krystalizacji poza wyjątkami, jakimi są amorficzne ciała stałe. W stanie stałym atomy, cząsteczki lub jony ułożone są w sposób uporządkowany w trójwymiarowej sieci krystalicznej tj. w periodycznie powtarzających się odstępach, a ruch atomów jest bardzo ograniczony [51].

Sposób uporządkowania w sieci krystalicznej jest charakterystyczny dla danego materiału, jednakże nie ma dwóch identycznych kryształów. Mogą się one różnić rozmiarami lub kształtem zewnętrznym, ponieważ różne ograniczenia wpływają na hamowanie lub przesadny wzrost kryształu w poszczególnych kierunkach. Natomiast istotny jest stały kąt między dowolnymi dwiema ścianami kryształu [22,51].

Sieć krystaliczna powstaje przez wielokrotne powielanie komórki elementarnej w trzech wymiarach (rys. 11). Dla wielu krystalizujących związków taka komórka jest w pewnym stopniu symetryczna. Wyróżnia się symetrię względem punktu, linii lub płaszczyzny. Idealna symetria jest rzadko spotykana, ale symetria krystalograficzna pozwala na łatwą identyfikację związku za pomocą np. dyfrakcji rentgenowskiej. Ten sam materiał może jednak krystalizować w więcej niż jednym układzie strukturalnym. W takim przypadku określa się jego odmiany polimorficzne, w obrębie których wykazuje on charakterystyczne uporządkowanie [22,51].



Rys. 11. Schemat komórki elementarnej w sieci krystalicznej [52]

W tabeli 5 zaprezentowano 7 układów krystalograficznych wyróżnionych przez Bravais'go z uwzględnieniem czterech możliwych sposobów centrowania tj. wypełniania

komórki elementarnej atomami. Zależności między parametrami takimi jak długości boków (a , b , c) czy kątami (α , β , γ) są zawsze stałe w obrębie takiego układu [51–53].

Tabela 5. Układy i typy sieci krystalicznych Bravais'go [51-53]

Układ sieci	Typ	Parametry sieciowe
Regularny	Prymitywny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Przestrzennie centrowany	
	Ściennie centrowany	
Tetragonalny	Prymitywny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Przestrzennie centrowany	
Rombowy	Prymitywny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Przestrzennie centrowany	
	O centrowanej podstawie	
	Ściennie centrowany	
Trygonalny (romboedryczny)	-	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Heksagonalny		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Jednoskośny	Prymitywny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
	O centrowanej podstawie	
Trójskośny	-	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

3.2. Dyfuzja

Mimo dużych ograniczeń atomy w ciele stałym mogą przemieszczać się względem siebie na skutek naprężeń zewnętrznych albo na drodze dyfuzji. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie amplitudy i energii drgań atomu na tyle, że w pewnym momencie energia osiąga wartość wystarczającą do zrównoważenia siły utrzymującej atom w konkretnym węźle sieci krystalicznej. Energie aktywacji dyfuzji w różnych materiałach nie są jednakowe. Wpływ ma wielkość atomów, wartościowość pierwiastków, temperatura topnienia oraz typ sieci krystalicznej. Substancje łatwiej topliwe mają też lepszą zdolność do dyfuzji [22,53]. W przypadku ruchu atomów tego samego pierwiastka mówi się o samodyfuzji, natomiast ruch atomów różnego rodzaju określa się mianem dyfuzji chemicznej (heterodyfuzji). Siłą pędzą dyfuzji chemicznej jest gradient stężeń (koncentracji), który dąży do stabilizacji, czyli wyrównania składu chemicznego. Innym czynnikiem może być także gradient temperatury,

gradient naprężeń, a w przypadku układów wieloskładnikowych – gradient potencjałów chemicznych. Dyfuzja zachodzi w kierunku przeciwnym do gradientu koncentracji [22,53].

Dyfuzja zachodzi nie tylko w ciele stałym, ale również w cieczech i gazach. Umożliwia osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej, a ponadto dzięki niej zachodzi szereg ważnych procesów jak np. krystalizacja, przemiany fazowe, utlenianie, tworzenie roztworów stałych, czy ujednorodnianie [22].

Dyfuzję opisują dwa prawa Ficka. Pierwsze z nich określa zależność strumienia dyfuzji J [mol/m²·s] od gradientu stężeń dc/dx [mol/m⁴] z uwzględnieniem współczynnika dyfuzji D [m²/s] charakterystycznego dla materiału, zgodnie z równaniem [22,53,54]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

Drugie prawo Ficka przedstawia zależność szybkości dyfuzji od pochodnej gradientu koncentracji lub drugiej pochodnej stężenia względem miary odległości, zgodnie z równaniem [22,53,54]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

Temperatura wywiera bardzo duży wpływ na dyfuzję. Zależność współczynnika dyfuzji D [m²/s] od temperatury T [K] z uwzględnieniem stałej proporcjonalności dyfuzji D_0 [m²/s], energii aktywacji dyfuzji E_D [J/mol] i uniwersalnej stałej gazowej $R = 8,314$ [J/mol·K] opisuje równanie Arrheniusa [22,53,54]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (7)$$

Czas również wpływa na dyfuzję, ale w mniejszym stopniu niż temperatura. Z uwzględnieniem stałej reakcji A [-] i współczynnika dyfuzji D [m²/s] zależność drogi dyfuzji x [m] od czasu można opisać za pomocą równania [53]:

$$x = A\sqrt{Dt} \quad (8)$$

Najpopularniejsze mechanizmy dyfuzji to wakancyjny i międzywęzłowy, ale mogą także zachodzić specyficzne formy np. związane z defektami sieci krystalicznej (dyfuzja przez dyslokację i po powierzchni swobodnej) lub związane z tworzeniem się nowych związków (dyfuzja reaktywna). Mechanizm wakancyjny zachodzi w roztworach substytucyjnych i polega na wytworzeniu wakancji i zastąpieniu jej atomem. Mechanizm międzywęzłowy polega na przejściu atomów z jednej luki międzywęzłowej do następnej. Przemieszczanie się w ten sposób jest możliwe dla atomów mniejszych niż atomy osnowy znajdujące się w węzłach sieci i najczęściej jest obserwowane dla atomów wodoru węgla, azotu i tlenu. Brak konieczności tworzenia wakancji obniża zużycie energii układu o połowę w porównaniu z mechanizmem

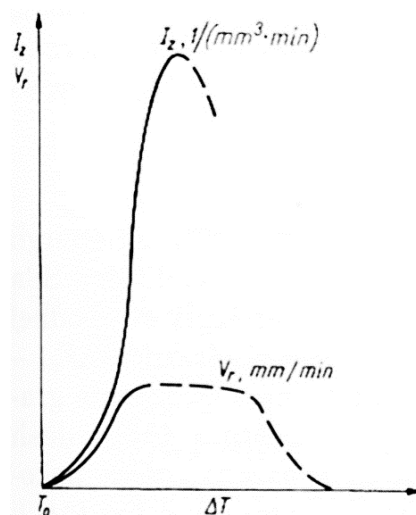
wakancyjnym. Zachodzi zatem szybciej i łatwiej, ale jest zależny od gęstości upakowania atomów w sieci krystalicznej [53].

3.3. Zarodkowanie i wzrost kryształu

Proces krystalizacji obejmuje nakładające się na siebie dwa procesy zarodkowanie i wzrost kryształów. W obu przypadkach przyczyna jest ta sama – układ dąży do obniżenia energii, a w tym przypadku energia początkowa fazy ciekłej jest większa od sumy swobodnych energii nowej fazy krystalicznej i końcowej fazy roztworu [22,55].

3.3.1. Prawo Tammanna

Szybkość krystalizacji zależy od szybkości zarodkowania I_z [liczba/mm³·min] i szybkości liniowego wzrostu kryształu V_r [mm/min]. Zgodnie z prawem Tammanna szybkości te rosną wraz ze wzrostem przechłodzenia ΔT [°C lub K] do ustabilizowania, ale szybkość zarodkowania wzrasta gwałtowniej niż szybkość rozrostu (rys. 12) [22,52,53]. Przechłodzeniem określa się obniżenie równowagowej temperatury współistnienia fazy stałej i ciekłej T_0 [°C lub K], która jest charakterystyczna dla danego materiału. Przy dużym przechłodzeniu szybkość zarodkowania jest wyraźnie większa od prędkości wzrostu, można się zatem spodziewać powstania wielu zarodków i niewielkiego rozrostu ziaren, czyli struktury drobnoziarnistej. Natomiast przy mniejszych przechłodzeniach powstanie mniej zarodków, a ziarna mają szansę na większy rozrost [22,52,53].



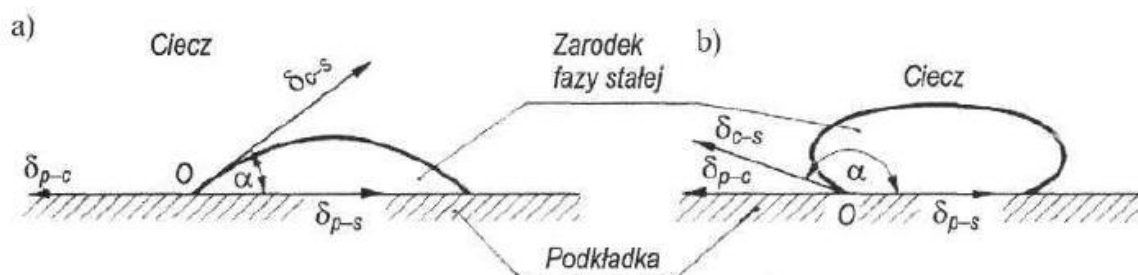
Rys. 12. Zależność szybkości zarodkowania i prędkości wzrostu kryształów od przechłodzenia [22,53]

3.3.2. Zarodkowanie homo- i heterogeniczne

Zarodkowanie polega na tworzeniu się w fazie ciekłej niewielkich kilkuatomowych skupisk cząstek o określonym sposobie uporządkowania. Takie zarodki rozrastają się atom po atomie i mają potencjał do przekształcenia się w makroskopowe ziarno. W sposób ciągły

zmniejsza się udział fazy ciekłej, a zwiększa udział fazy stałej [22,53,55,56]. Analogicznie proces może występować w ciele amorficznym, kiedy nieuporządkowane atomy osiągają na tyle wysoką energię, że zaczynają budować uporządkowane agregaty i rozrastać się, tworząc strukturę krystaliczną.

Najkorzystniejszym kształtem zarodka jest kula ze względu na najmniejszy stosunek powierzchni do objętości. Kiedy zarodkowanie następuje jedynie w wyniku fluktuacji atomów i w każdym miejscu w układzie istnieje jednakowe prawdopodobieństwo pojawienia się zarodka, określa się je zarodkowaniem homogenicznym. W rzeczywistości jednak zarodkowanie homogeniczne zachodzi rzadko, ponieważ wymaga dużych nakładów energetycznych i wysokiego przechłodzenia [22,53,57]. Znacznie częściej zachodzi zarodkowanie heterogeniczne, które wykorzystuje obecność w fazie ciekłej nierozpuszczonych cząstek fazy stałej (np. zanieczyszczenia, defekty, powierzchnie międzyfazowe w tym także ścianki naczynia). Z tego powodu dla zwiększenia stabilności termicznej amorficznych ciał stałych istotne jest zastosowanie składników najwyższej czystości oraz unikanie powstawania faz nierozpuszczalnych. Takie cząstki mogą stać się podkładkami do zarodkowania, ponieważ energia międzyfazowa pomiędzy fazą krystaliczną a podkładką jest niższa niż energia pomiędzy fazą ciekłą i krystaliczną. Czynnikiem ułatwiającym zarodkowanie heterogeniczne jest dobra zwilżalność cząstki przez osadzającą się fazę [22,53–55,57]. Zarodek wzrastający na płaskiej powierzchni podkładki ma kształt wycinka kuli (rys. 13a-b). Jeśli kąt zwilżania podkładki jest niewielki, to nawet zarodek składający się z niewielu atomów może osiągnąć duży promień (rys. 13a) [22,53].



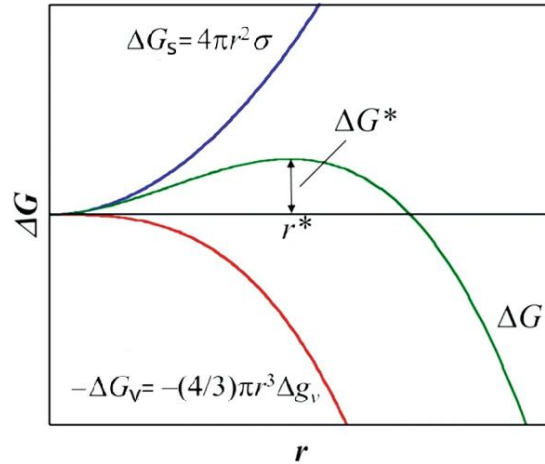
Rys. 13. Wpływ zwilżalności podkładki na kształt zarodka [53]: a) dobre zwilżanie, b) brak zwilżania

3.3.3. Zarodek krytyczny

Każde makroskopowe ziarno powstało z zarodka, ale nie z każdego zarodka powstanie ziarno. Jest to uwarunkowane energetycznie. W trakcie zarodkowania występują dwa przeciwstawne procesy wpływające na zmianę energii swobodnej Gibbsa ΔG [J], tj. tworzenie się powierzchni międzyfazowej między ciekłą a zarodkiem, które zwiększa energię ΔG_S [J];

oraz pojawienie się nowej fazy o mniejszej energii, które ją obniża ΔG_V [J]. Wypadkową ΔG [J] można zatem opisać za pomocą równania [57]:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S \quad (9)$$



Rys. 14. Zależność energii swobodnej układu od promienia zarodka [54]

Zależność powierzchniowej energii swobodna Gibbsa ΔG_S od promienia zarodka r [mm] przedstawia niebieska krzywa na rysunku 14. Uwzględniając właściwą energię powierzchniową σ [J/m²] wspomnianą zależność można opisać w następujący sposób [22,54,55,57]:

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (10)$$

Podobnie objętościowa energia swobodna Gibbsa ΔG_V jest związana z wielkością zarodka (czerwona krzywa na rysunku 14) i uwzględniając jednostkową energię objętościową Δg_V [J/m³] można ją opisać za pomocą równania [22,54,55,57]:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V \quad (11)$$

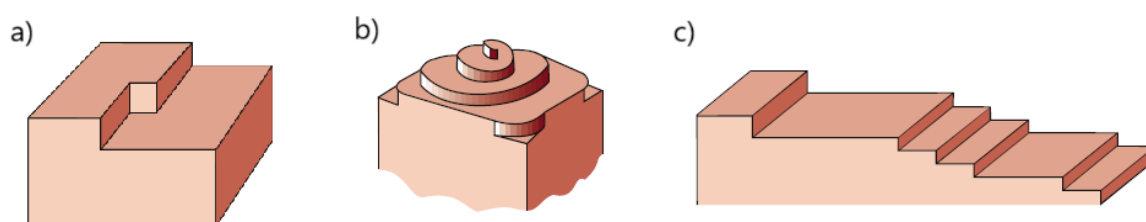
Uwzględniając równania 10 i 11, równanie 9 można zapisać w następującej formie

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \cdot \alpha \quad (12)$$

Wypadkową zmianę energii swobodnej Gibbsa przedstawiono w formie zielonej krzywej na rysunku 14. Jak widać istotnym parametrem jest wielkość promienia wzrastającego zarodka. Dla pewnej krytycznej wartości promienia zarodka r^* [m] występuje maksimum funkcji ΔG , co można zaobserwować na rysunku 14. Układ ma tendencję do obniżenia energii, dlatego dla zarodków $r > r^*$ rozrost będzie następował samorzutnie. Z kolei zarodki podkrytyczne, dla których finalnie jest $r < r^*$ ulegną rozpuszczeniu, żeby energia układu mogła się obniżyć [22,55]. Ponadto krytyczna wielkość zarodka jest odwrotnie proporcjonalna do przechłodzenia [22,53,54].

3.3.4. Wzrost kryształu

Wzrost kryształu następuje na drodze przyłączania cząstek z roztworu. Aby nastąpił przyrost ziarna strumień cząstek przyłączanych do powierzchni międzyfazowej musi być większy niż strumień cząstek odłączanych. Odłączenie cząstki zależy od siły wiązań pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami. Temperatura wpływa na siłę tego wiązania, natomiast stężenie ma na niego bardzo znikomy wpływ. Z kolei strumień cząstek przyłączanych jest proporcjonalny do stężenia roztworu. Stan, w którym strumienie te równoważą się, odpowiada maksymalnej rozpuszczalności. Zatem modyfikacja rozpuszczalności i przesycanie jest kolejnym czynnikiem kontrolującym kinetykę wzrostu kryształów [55]. Jeśli proces dyfuzji, czyli transportu cząstek do wzrastającej powierzchni kryształu jest najwolniejszym etapem, wtedy proces jest kontrolowany przez dyfuzję. Natomiast jeśli proces adsorpcji cząstek na powierzchni wzrastającego kryształu jest tym przebiegającym z najmniejszą szybkością, wtedy proces jest kontrolowany przez powierzchnię [56].

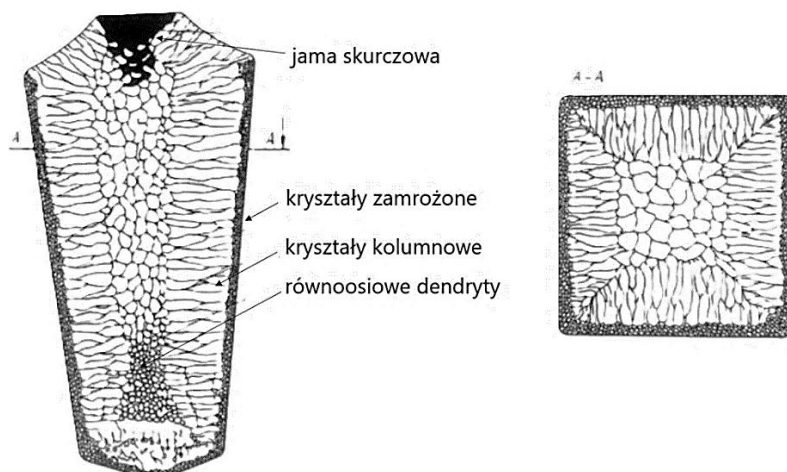


Rys. 15. Modele wzrostu kryształów [52]: a) schodkowy, b) śrubowy i c) tarasowy

Zasugerowano również, że dominującą barierą, jaką muszą pokonać cząsteczki podczas przyłączania się do fazy wzrastającej jest zerwanie wiązania z cząstkami roztworu, a podczas transportu masy tego typu wiązania są zrywane i przywracane wielokrotnie [55]. Kossel i Stransky proponując schodkowy model wzrostu kryształu (rys. 15a) jako pierwsi wskazali, że miejsca przyłączania się atomów do powierzchni międzyfazowej są uzależnione od wydatku energii. Energia jest potrzebna na utworzenie przez atomy nowych wiązań, a im mniej nowych wiązań, tym łatwiejsze przyłączenie atomu [53]. Frank rozwinął tę teorię i wskazał, że najkorzystniejsze energetycznie dla atomów jest przyłączanie się do stopnia utworzonego na powierzchni międzyfazowej przez dyslokację śrubową (rys. 15b). Stopień taki pozostaje stale na powierzchni zakrzepłej i pozwala na ciągłe przyłączanie atomów i tworzenie się spirali wzrostu [53,54]. Chalmers i in. doszli do wniosku, że migracja atomów ma charakter dyfuzyjny. Ponadto w trakcie rozrostu nakładają się na siebie dwa procesy: krystalizacja i topienie, które zachodzą na granicy międzyfazowej. W temperaturze równowagowej procesy te zachodzą z jednakową szybkością. Natomiast poniżej T_0 przeważa krystalizacja, a powyżej topienie. Wskazali również, że przyłączany atom łatwiej znajdzie miejsce na płaszczyźnie

międzyfazowej rzadko wypełnionej atomami aniżeli na gęsto wypełnionej, ale równie ważna jest zgodność orientacji atomu względem płaszczyzny. Powoduje to formowanie się tarasów zarówno za pomocą mechanizmu schodkowego jak i śrubowego (rys. 15c) [53,54,58].

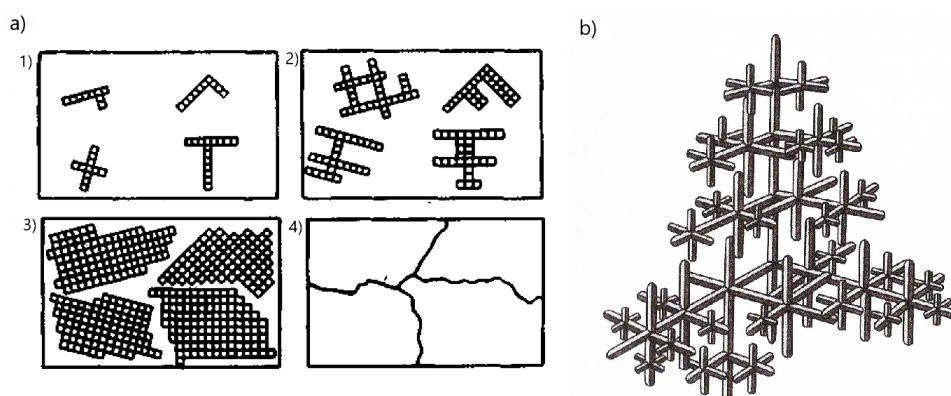
Szybkość odprowadzania ciepła będzie miała wpływ na kształt kryształu i powierzchni międzyfazowej, co można zaobserwować na przykładzie wlewka stalowego (rys. 16) [22,53]. Szybkie odprowadzenia ciepła przy ściankach, będzie powodowało powstanie drobnoziarnistej struktury kryształów zamrożonych. Takie kryształy zwykle mają przypadkową orientację krystalograficzną, ale charakteryzują się dużą jednorodnością chemiczną. Struktura drobnoziarnista sprzyja także dobrym właściwościom wytrzymałościowym. Wolniejsze odprowadzanie ciepła powoduje formowanie się w dalszej warstwie znacznie większych kryształów kolumnowych. Wzrastają one szczególnie w kierunku równoległym do odprowadzania ciepła, a front krystalizacji spycha nierozpuszczone cząstki (m.in. zanieczyszczenia) do środka wlewka. W centralnej części powstaje duża ilość zarodków o przypadkowej orientacji, które wzrastają w formie kryształów równoosiowych, a ich wzrost jest ograniczony jedynie przez sąsiadujące cząstki lub inne nierozpuszczone fazy stałe [22]. Objętość fazy stałej jest mniejsza niż fazy ciekłej, z tego powodu krystalizacji metali i stopów bardzo często towarzyszy skurecz, co można zaobserwować w postaci jam skurczowych zlokalizowanych zwykle w górnej części wlewka [53,59].



Rys. 16. Strefy wzrostu kryształów na przykładzie wlewka stalowego [22]

Wydzielenie się utajonego ciepła krzepnięcia może powodować, że na granicy międzyfazowej temperatura w fazie stałej lokalnie będzie wyższa niż w otaczającej cieczy. Taki odwrócony gradient temperatury sprzyja wzrostowi dendrytycznemu na zarodkach krystalizacji powstałych w silnie przechłodzonej cieczy (rys. 17). Również kumulacja domieszek przed frontem krystalizacji w cieczy może wywołać przechłodzenie stężeniowe, które sprzyja wzrostowi dendrytycznemu. Przy odpowiednio dużym przechłodzeniu z powierzchni

międzyfazowych zaczynają wyrastać rozgałęzienia w kierunkach największego przechłodzenia, najczęściej prostopadłych do gałęzi głównej. Rosną one do momentu utraty stabilności, które będzie powodowało powstanie na nich nowych rozgałęzień (rys. 17a). Efektem jest dendryt przypominający swoim kształtem drzewo (rys. 17b). W momencie wyrównania temperatury ciecicy i kryształu wzrost dendrytu zostaje zatrzymany. Ciekły metal w przestrzeniach międzydendrytycznych krystalizuje powoli odprowadzając ciepło przez fazę stałą. Dendryt wraz z ciecżą zakrzepłą w przestrzeniach międzydendrytycznych finalnie przybiera postać ziarna, które będzie się rozrastać do wyczerpania się ciecicy i ścisłego przylegania do siebie poszczególnych ziaren (rys. 17a) [52,53,59].



Rys. 17. Wzrost dendrytyczny: a) kolejne etapy wg Rosenheina [59], b) schemat dendrytu [54]

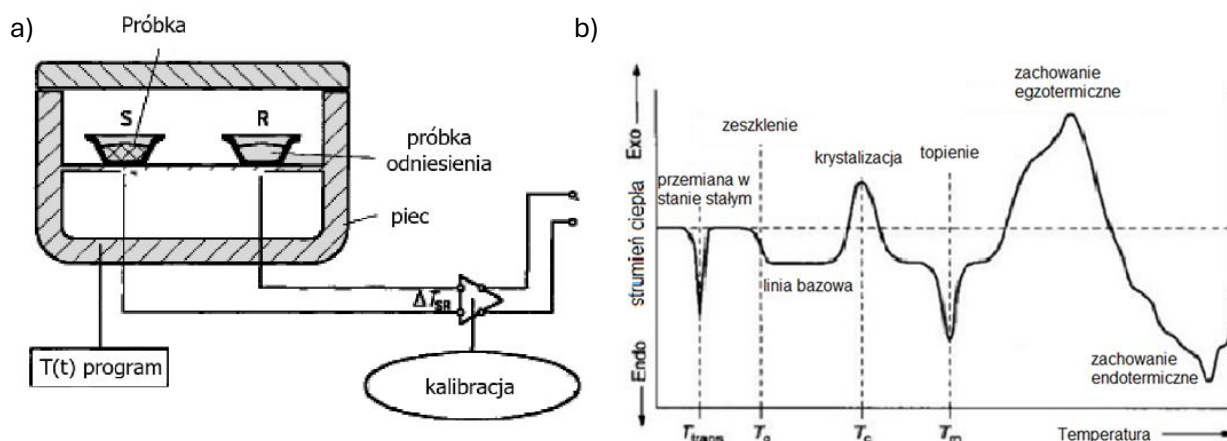
3.4. Wybrane metody termiczne do analizy krystalizacji

Podczas badania przemian zachodzących w materiale i jego stabilności nieodłącznym zagadnieniem są metody termiczne. Są one wykorzystywane w celu pozyskania potrzebnych informacji o zachodzących przemianach i odpowiadających im wartościach temperatury.

W kontekście analizowanych w niniejszej pracy szkieł metalicznych najczęściej wykorzystywanymi są Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) i Termiczna analiza różnicowa (DTA), jednakże uzupełnieniem może być Termograwimetria (TG).

3.4.1. Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (DSC)

Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) to technika termoanalityczna, która umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, ale także efektów cieplnych zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych (rys. 18a). Mierzona jest różnica ilości ciepła potrzebnego do osiągnięcia liniowego wzrostu/spadku temperatury badanej próbki. Rezultatem jest wykres różnicy strumienia cieplnego pomiędzy próbką badaną a odniesienia dh [W/g] w funkcji temperatury T [K lub °C] lub czasu t [min] (rys. 18b) [60,61].



Rys. 18. Schemat a) działania DSC [60] i b) przykładowej krzywej z interpretacją [63]

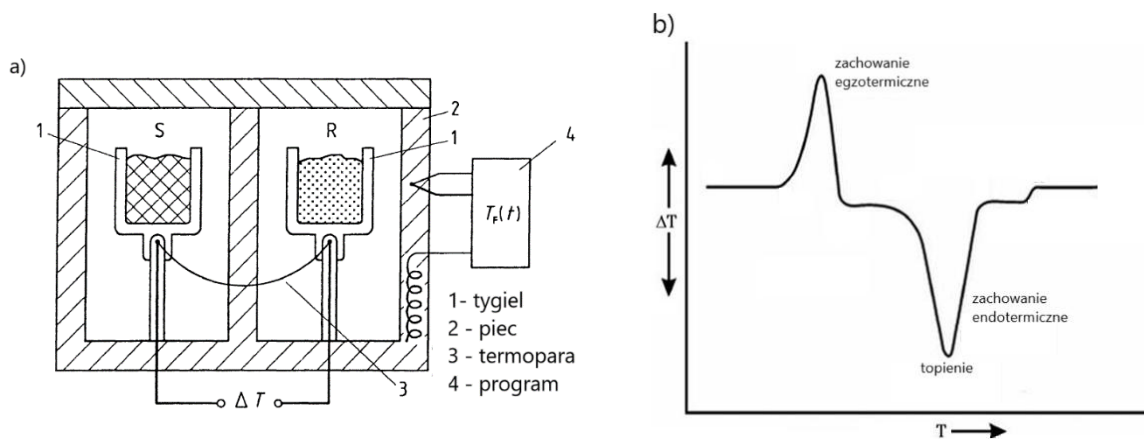
Interpretacja termogramu (rys. 18b) pozwala na wyznaczenie wartości temperatury odpowiadających konkretnym przemianom następującym w badanym materiale. Z punktu widzenia szkieł metalicznych interesującymi punktami są [8,60,63]:

- Temperatura zeszklenia T_g [K lub $^{\circ}\text{C}$] – jest to temperatura, w której lepkość cieczy i ograniczenie ruchów atomów są na tyle duże, że nie istnieje możliwość przemieszczania się atomów. Zazwyczaj mieści się ona w zakresie $T_g = 0,3 \div 0,5 T_m$ [17]. Na wykresie DSC poszukuje się charakterystycznego zagięcia krzywej przed wystąpieniem piku krystalizacji i w tym rejonie T_g jest punktem środkowym pomiędzy ekstrapolowanymi liniami bazowymi przepływu ciepła.
- Temperatura początku krystalizacji T_x [K lub $^{\circ}\text{C}$] – jest to temperatura, w której pojawiają się pierwsze zarodki i zaczynają wzrastać kryształy w ciele amorficznym. Na wykresie DSC w celu wyznaczenia T_x wyznacza się dwie styczne - pierwszą przy linii bazowej i drugą wzdłuż rosnącej strony piku, a T_x znajduje się na ich przecięciu.
- Temperatura piku krystalizacji T_p [K lub $^{\circ}\text{C}$] – jest to temperatura odpowiadająca maksimum efektu cieplnego krystalizacji (maksimum piku).
- Temperatura solidus T_s [K lub $^{\circ}\text{C}$] – to temperatura, w której materiał rozpoczyna przejście ze stanu stałego w ciekły.
- Temperatura likwidus T_l [K lub $^{\circ}\text{C}$] – to temperatura, powyżej której materiał znajduje się w fazie ciekłej.

3.4.2. Termiczna analiza różnicowa (DTA)

Termiczna analiza różnicowa (ang. *Differential thermal analysis* – DTA) to technika analityczna, która dzięki układowi różnicowych termoelementów umożliwia badanie różnicy wartości temperatury pomiędzy próbką badaną i referencyjną w danej temperaturze i czasie

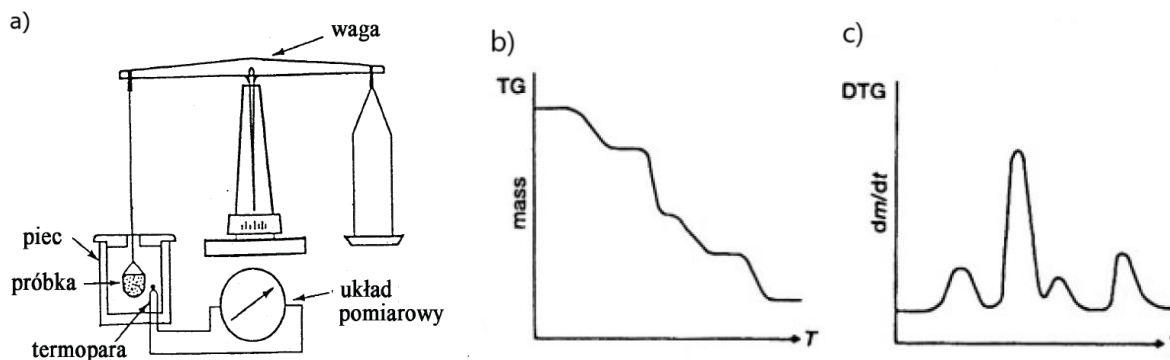
(rys. 19a). Rezultatem jest wykres różnicy temperatury ΔT [K lub $^{\circ}\text{C}$] w funkcji temperatury T [K lub $^{\circ}\text{C}$] lub czasu t [min] (rys. 19b). Na krzywej można zaobserwować pionowe linię bazową, oraz wszelkie odstępstwa od tej linii zarówno w kierunku exo- jak i endotermicznym, które wskazują na zachodzenie w próbce przemian i procesów związanych odpowiednio z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Podczas interpretacji istotne jest wyznaczenie dla każdego efektu cieplnego jego temperatury początkowej, temperatury maksimum pików, powierzchni jaką zajmuje pik oraz określenie symetrii kształtu pików [60,61].



Rys. 19 Schemat a) działania DTA [60] i b) przykładowej krzywej [64]

3.4.3. Termogravimetria (TG)

Termogravimetria (ang. *Thermogravimetry* – TG) to technika termoanalityczna, która umożliwia badanie zmian masy próbki w funkcji czasu i temperatury. Termowaga (rys. 20a) składa się z wagi, na której umieszczony jest tygielek z próbką, pieca elektrycznego, termopary rejestrującej temperaturę w układzie oraz układu programującego i rejestrującego. Podobnie jak w przypadku DSC, możliwe jest prowadzenie eksperymentu izotermicznego w stałej temperaturze oraz nieizotermicznego podczas grzania lub chłodzenia, gdy wartość temperatury zmienia się w sposób liniowy [61,63].



Rys. 20. Schemat a) działania termowagi [63], b) przykładowa krzywa TG [61] i c) pochodną DTG [61]

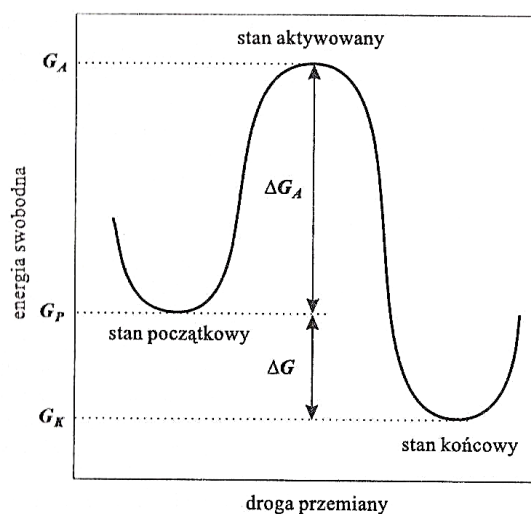
Po tym, że krzywa zmiany masy zaczyna odbiegać od linii bazowej (rys. 20b), można wnioskować o zachodzących przemianach i reakcjach np. odparowaniu wody, utlenieniu itd. Jeśli w próbce zachodzi jednocześnie kilka reakcji, efekty te mogą się na siebie nakładać. Bardzo często dodatkowo wykonuje się analizę termogravimetryczną różniczkową (DTG, rys. 20c), czyli wykonanie pierwszej pochodnej krzywej TG względem czasu lub temperatury. Sumaryczny ubytek masy w badanej próbce odpowiada polu powierzchni pod krzywą DTG [61,63].

3.5. Modele kinetyczne krystalizacji

Jedną z podstawowych analiz dostarczających informacji na temat stabilności termicznej i mechanizmu powstawania szkieł metalicznych, jest analiza kinetyki krystalizacji w strukturze amorficznej. Chociaż badania nad kinetycznymi modelami krystalizacji dla różnych materiałów trwają od lat 30 XX wieku, to nadal pojawiają się coraz nowsze modyfikacje dotychczasowych modeli.

3.5.1. Energia aktywacji

Energia aktywacji E_A (inaczej ΔG_A) [kJ/mol] to minimalna ilość energii, jakiej potrzebują cząstki (cząsteczki, atomy, jony), aby mogła zajść między nimi reakcja chemiczna lub przemiana fazowa. Jest to pewna bariera energetyczna, która musi zostać pokonana, aby dany proces zaszedł. Porównując dwie przemiany z różnymi wartościami energii aktywacji, to ta z nich, dla której wartość jest mniejsza, zajdzie łatwiej i szybciej. Na rysunku 21 można zauważyć, że układ od stanu początkowego do końcowego zawsze będzie dążył do obniżenia energii. Podobnie jak szkło metaliczne będące stanem przejściowym z biegiem czasu ulegnie krystalizacji [8,22,54].



Rys. 21. Zależność energii swobodnej od drogi przemiany [54]

W przypadku szkieł metalicznych wyższa wartość energii aktywacji krystalizacji oznacza większą stabilność termiczną. Jeśli różnice w wartościach energii aktywacji między stanami są małe, ich stabilność jest zbliżona, a układ łatwiej przechodzi do stanu o niższej energii swobodnej [65]. Obliczenie wartości E tych przemian możliwe jest po przeprowadzeniu eksperymentu nieizotermicznego tj. nagrzewania próbki z różnymi szybkościami grzania β [K/min] czyli dT/dt , a następnie wyznaczenie charakterystycznych wartości temperatury T [K] dla każdej z szybkości wygrzewania. Otrzymane wartości można zaimplementować do jednego z modeli [8,66–73] uwzględniających dodatkowo uniwersalną stałą gazową $R = 8,314$ [J/molK] i stałą szybkości reakcji k_0 [s⁻¹]. Mimo że bardziej rozbudowane modele (jak np. model Matusity-Sakki [74,75]) również sprawdzają się do wyznaczania wartości energii aktywacji to jednak w literaturze częściej spotykane są następujące proste modele izokinetyczne:

- Kissingera [66] – prawdopodobnie najpopularniejsza metoda wyznaczania energii aktywacji, która wykorzystuje poniższą zależność:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_A}{RT} + \ln\left(\frac{k_0 R}{E_A}\right) \quad (12)$$

- Ozawy-Flynn-Walla (OFW) [67,68]:

$$\ln(\beta) = -1,0516 \frac{E_A}{RT} + const \quad (13)$$

- Boswella [69]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) = -\frac{E_A}{RT} + const \quad (14)$$

- Tanga [70]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,894661}}\right) = -1,00145033 \frac{E_A}{RT} + const \quad (15)$$

- Augisa-Bennetta [70] – pozwala na obliczenia dopiero po rozpoczęciu krystalizacji. Energię aktywacji można obliczyć za pomocą następującego równania:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T-T_x}\right) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(k_0) \quad (16)$$

- Gao-Wanga [72,73] – jest to szczególny przypadek metody Friedmana i podobnie jak metoda Augisa-Bennetta pozwala na obliczenie energii aktywacji dopiero po rozpoczęciu krystalizacji. Metoda ta jako jedyna spośród wymienionych uwzględnia stosunek dx/dT w badanym punkcie. Wartość energii aktywacji można wyznaczyć za pomocą następującego równania:

$$\ln\left(\beta \frac{dx}{dT}\right)_p = -\frac{E_A}{RT} + const \quad (17)$$

3.5.2. Model Kołmogorov-Johnson-Mehl-Avrami-Evans (KJMAE)

Model KJMAE został niezależnie opracowany przez pięciu naukowców tj. Kołmogorova [76], Johnsona i Mehla [77], Avramiego [78–80] oraz Evansa [81] w podobnym okresie czasu. Podstawowe założenie to stałość temperatury tj. modelowanie przemiany zachodzącej w warunkach izotermicznych. Wspomniany model można opisać za pomocą równania uwzględniającego udział objętości krystalicznej x [-] ($0 \div 1$) w stosunku do całej objętości w danej chwili t [min], stałą szybkości reakcji K [min^{-n}] i wykładnik Avramiego n [-] [76-81]:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (18)$$

Stosując modyfikację z uwzględnieniem zależności procesu od czasu, czyli podwójne logarytmowanie, otrzymuje się następujące równanie:

$$\ln[-\ln(1-x(t))] = \ln K + n \ln t \quad (19)$$

Dane potrzebne do modelu można pozyskać z eksperymentu izotermicznego DSC, którego wynikiem w tym przypadku jest zmiana wydzielanego/pochłanianego ciepła w czasie $\frac{dH}{dt}$ [W/g]. W pierwszej kolejności konieczne jest wyznaczenie zależności $x(t)$. Po wyznaczeniu piku krystalizacji oraz czasu początku t_x [min] i końca przemiany t_{x_end} [min], względny udział fazy skryształizowanej x w konkretnej chwili czasu t można obliczyć jako stosunek całek oznaczonych [82]:

$$x = \frac{\int_{t_x}^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_{t_x}^{t_{x_end}} \frac{dH}{dt} dt} \quad (20)$$

Z kolei do wyznaczenia bezwzględnego udziału fazy skryształizowanej zgodnie z poniższym równaniem konieczna jest znajomość równowagowej entalpii tworzenia substancji ΔH^0 [J/g] oraz masy próbki m [g] [83].

$$x = \frac{\int_{t_x}^t \frac{dH}{dt} dt}{m \Delta H^0} \quad (21)$$

W dalszej kolejności parametry n i K dobierane są empirycznie po utworzeniu wykresu $\log(-\ln(1-x))$ względem $\log t$. Zależność ta ma charakter liniowy, gdzie współczynnik n odpowiada nachyleniu, a K wyrazowi wolnemu [83]. Otrzymane wartości n pozwalają na interpretację mechanizmu krystalizacji zachodzącej w badanym stopie. Według literatury konkretne wartości n odpowiednio oznaczają [83]:

- $n = 1$ – zarodkowanie na powierzchni;
- $1 < n < 1,5$ – wzrost cząstek o dużej objętości;
- $n = 1,5$ – wzrost kryształów przy braku zarodkowania;
- $1,5 < n < 2,5$ – wzrost kryształów przy malejącym tempie zarodkowania;

- $n = 2,5$ – wzrost kryształów ze stałą szybkością zarodkowania;
- $n > 2,5$ – wzrost kryształów ze wzrastającą szybkością zarodkowania.

Zgodnie z założeniami w szkłe metalicznym nie powinny wcześniej znajdować się zarodki kryształów. W takim przypadku współczynnik m mówiący o ilości wymiarów, w jakich wzrastać będą nowopowstające kryształy, będzie wynosił $m = n - 1$. Wartość $m = 3$ wskazuje na trójwymiarowy wzrost kryształu, a $m = 2$ i $m = 1$ odpowiednio na dwu- i jednowymiarowy wzrost [76–81].

Stała szybkości reakcji K zgodnie z prawem Tammanna uwzględnia szybkość zarodkowania I_z i prędkość wzrostu kryształów V_r . Można ją opisać za pomocą równania [76–81]:

$$K = \frac{\pi}{3} I_z V_r^3 \quad (22)$$

Wartość K może się zmieniać w trakcie procesu, na podstawie czego możliwa jest porównanie szybkości reakcji na różnych etapach przemiany. Ponadto punkty przegięcia na krzywej zależności $K(x)$ pomagają w identyfikacji procesu zarodkowania i rozrostu ziaren [83].

3.5.3. Model Jeziorny-Avrami

Jak wspomniano, model KJMAE [76–81] jest przeznaczony do warunków izotermicznych, ponieważ nie uwzględnia w sobie członów związanych ze zmianą temperatury. Jednakże w praktyce dużo częściej procesy zachodzą w warunkach nieizotermicznych, czyli np. podczas ogrzewania lub chłodzenia [84]. Jeziorny [84] rozszerzył model KJMAE do warunków nieizotermicznych. Wówczas równania 18 i 19 oraz sposób wyznaczania współczynnika Avramiego n pozostają w niezminionej formie, a modyfikację obserwuje się podczas obliczenia skorygowanej stałej szybkości reakcji K_c . Zostaje ona wyznaczona z uwzględnieniem pierwotnej stałej szybkości reakcji K oraz szybkość grzania/chłodzenia β [K/min] zgodnie z poniższym równaniem [84]:

$$\log K_c = \frac{\log K}{\beta} \quad (23)$$

3.5.4. Model Matusita-Sakka

Model Matusita-Sakka [74,75] przeznaczony jest do analizy kinetyki krystalizacji w warunkach nieizotermicznych. W pewnym stopniu bazuje on na modelu KJMAE (równanie 19) i modelu Ozawy-Flynn-Walla (równanie 13). Model w swojej postaci uwzględnia udział fazy skryształizowanej zależny od temperatury $x(T)$ [-], współczynnik Avramiego n [-], szybkość grzania/chłodzenia β [K/min], współczynnik wymiarowości wzrostu m [-], energię

aktywacji krystalizacji E_A [J/mol], uniwersalną stałą gazową $R = 8,314$ [J/molK] i temperaturę T [K].

$$\ln(\ln(1 - x(T))) = -n \ln \beta - 1,052m \frac{E_A}{RT} + C \quad (24)$$

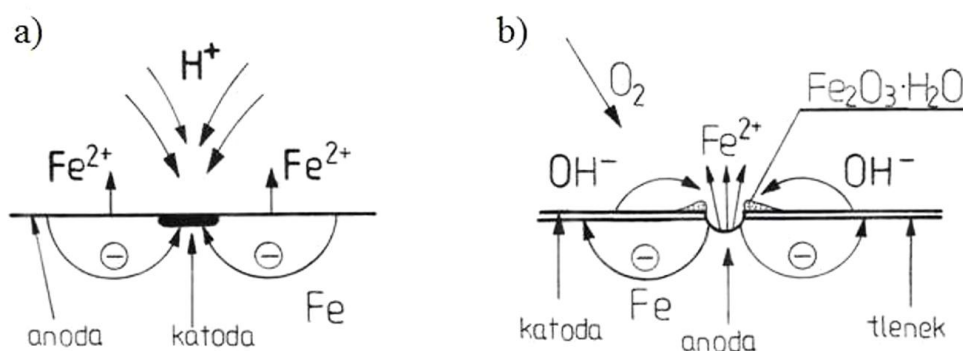
W tym modelu wartość n odpowiada nachyleniu linii trendu powstałej po połączeniu punktów wykreślonych na podstawie zależności $\ln(\ln(1 - x(T)))$ względem $\ln \beta$ dla kilku wybranych temperatur. Wyznaczenie współczynnika wymiarowości wzrostu m oraz interpretacja n i m są analogiczne jak w przypadku modelu KJMAE. Znając ich wartości w dalszej kolejności możliwe jest obliczenie energii aktywacji krystalizacji E_A [74,75].

4. Korozja

4.1. Chemiczny i elektrochemiczny mechanizm korozji

Korozja to fizykochemiczne oddziaływanie na granicy faz materiał - otoczenie, którego skutkiem jest pogorszenie się właściwości mechanicznych i użytkowych materiału. Jest to proces samorzutny i nieodwracalny [52,85,86]. Korozji ulegają głównie metale, jednak degradację obserwuje się także dla polimerów, ceramiki i kompozytów [85,86].

Literatura wyróżnia dwa podstawowe mechanizmy korozji: chemiczny i elektrochemiczny. Korozja chemiczna to niszczenie materiału spowodowane jedynie chemicznym (lub fizykochemicznym) oddziaływaniem środowiska agresywnego na materiał. Zachodzi w środowiskach pozbawionych jonów przewodzących, zatem przepływ ładunku elektrycznego nie jest możliwy. Do takich środowisk można zaliczyć gazy suche np. H_2S , H_2 , CO , CO_2 , Cl_2 , NH_3 . W przypadku metali i stopów mechanizm polega na bezpośredniej reakcji metalu z tlenem, w wyniku którego na powierzchni powstaje warstwa zgorzeli, czyli tlenków metalu [85,86]. Korozji chemicznej sprzyja wysoka temperatura. Rozróżnia się korozję niskotemperaturową w $T < 300^\circ\text{C}$ oraz wysokotemperaturową w $T > 300^\circ\text{C}$, jednak zwykle są to wartości temperatury rzędu $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Wysoka temperatura sprzyja procesom dyfuzji, co powoduje narastanie grubszej warstwy tlenków na powierzchni metalu. Oprócz składu chemicznego i temperatury środowiska agresywnego wpływ na przebieg reakcji korozji ma także szybkość przepływu gazów/cieczy, współczynnik wzajemnej dyfuzji reagentów oraz energia aktywacji reakcji [85–87].



Rys. 22. Schemat procesu korozji na przykładzie żelaza występującego w środowisku [89]: a) kwaśnym, b) obojętnym lub zasadowym

W materiałach przewodzących prąd elektryczny procesy korozji zdecydowanie częściej mają charakter elektrochemiczny [87]. Wymagana jest jednak obecność elektrolitu, czyli wody lub wodnego roztworu soli, kwasów i zasad, który umożliwia przepływ jonów i elektronów [52,85-87]. W wyniku zanurzenia metalu w elektrolicie rozpoczyna się lokalny przepływ prądu

elektrycznego, któremu towarzyszą chemiczne reakcje utleniania i redukcji. Na anodzie zachodzić będzie utlenianie metalu:



W zależności od *pH* czynnikiem utleniającym mogą być jony wodorowe (rys. 22a) lub tlen (rys. 22b). Zatem na katodzie będzie zachodziła redukcja jonów wodorowych w środowisku kwaśnym (równanie 26a), wody (równanie 26b) i tlenu (równanie 26c) w środowisku obojętnym i zasadowym [86]



Mimo że procesy utleniania i redukcji można zapisać w prostej postaci reakcji chemicznych, to pod kątem fizykochemicznym całość składa się z sekwencji etapów m.in. [90]:

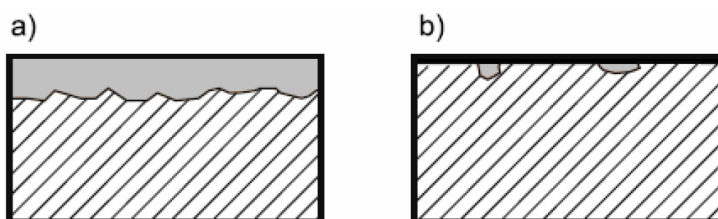
- Dyfuzja substratu z elektrolitu/materiału do powierzchni elektrody;
- Dyfuzja produktu w przeciwnym kierunku;
- Przeniesienie ładunku;
- Strukturalne przegrupowania;
- Reakcje chemiczne poprzedzające, następujące lub równoległe do etapu przeniesienia ładunku;
- Adsorpcja.

4.2. Pasywacja

Pasywacja to uodpornienie się metalu na korozyjne działanie środowiska agresywnego przez wytworzenie na powierzchni cienkiej, szczelnej, stabilnej i spójnej z podłożem warstwy produktów korozji. Natychmiast po kontakcie z utleniaczem wytwarza się cienka pierwotna ochronna warstwa tlenków, a w wyniku dalszych reakcji i zaadsorbowania wody kolejnymi warstwami stają się wodorotlenki, uwodnione tlenki metalu lub sole. Zjawisko to dotyczy metali aktywnych chemicznie, takich jak glin, żelazo, cynk, chrom lub tytan, które w teorii powinny łatwo ulegać korozji. W wyniku pasywacji szybkość korozji radykalnie zmniejsza się, a w niektórych przypadkach może ona odpowiadać zaledwie kilku warstwom atomowym na rok. Warstwy pasywne mogą wytwarzać się samorzutnie na niektórych metalach, jednak częściej jest to proces wymuszony [85,87,88].

4.3. Rodzaje korozji

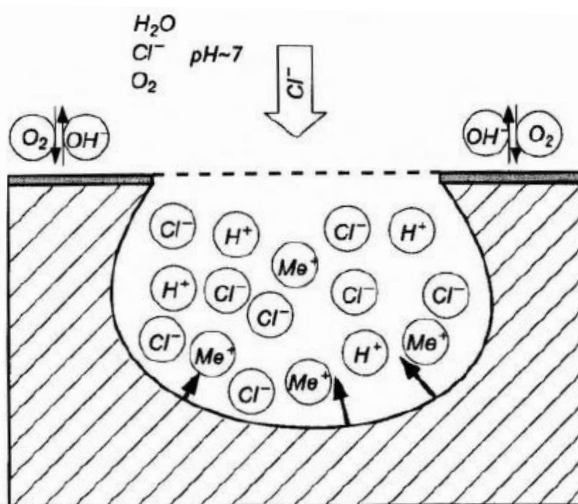
W zależności od właściwości materiału oraz czynników otoczenia degradacja może postępować w różny sposób. Korozja, podczas której ubywa materiału z wierzchniej warstwy jednakowo w każdym miejscu poprzez reakcję z agresywnym środowiskiem, określana jest korozją jednorodną/ogólną (rys. 23a) [52]. Natomiast korozję, która w wybranym miejscu na powierzchni postępuje z większą szybkością niż w pozostałych, określa się mianem korozji lokalnej (rys. 23b). Czynnikiem sprzyjającymi korozji lokalnej mogą być wielofazowość, defekty mikrostruktury, segregacja atomów lub zróżnicowanie orientacji krystalograficznej ziaren na powierzchni [86].



Rys. 23. Schematyczne przedstawienie korozji [91]: a) ogólnej, b) lokalnej

4.3.1. Korozja wżerowa

Korozja wżerowa (rys. 24) jest jednym z rodzajów korozji lokalnej. Zwykle zachodzi w środowisku zawierającym agresywne jony chlorkowe oraz na powierzchniach metali, które mają zdolność do pasywacji.



Rys. 24. Schemat rozwoju korozji wżerowej [85]

Jony Cl^- zostają zaadsorbowane przez warstwę pasywną, a następnie przenikają do metalu. Zarodki wżerów pojawiają się w najslabszych miejscach warstwy pasywnej, w miejscach uszkodzeń mechanicznych, przy wtrąceniach niemetalicznych, defektach mikrostruktury lub na granicach ziaren. Wżer będzie się pogłębiał na skutek reakcji anodowej utleniania na powierzchni wżeru i reakcji katodowej redukcji tlenu w bliskim otoczeniu wżeru.

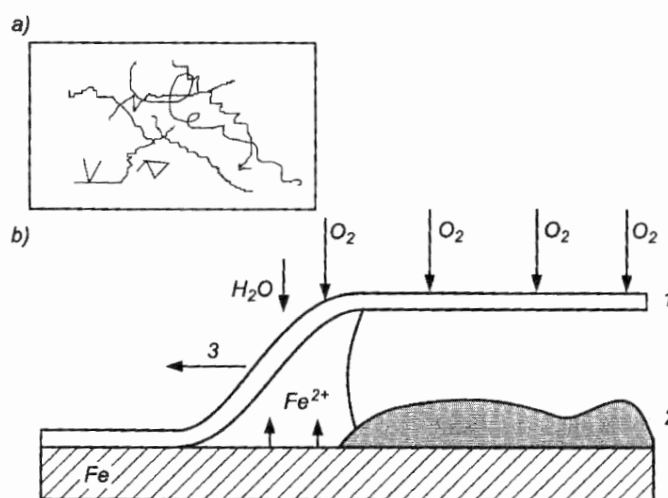
W zależności od rodzaju materiału, elektrolitu i innych warunków procesu wżery mogą przyjmować różne kształty. Mimo że początkowo mogą być niewidoczne gołym okiem i stanowić niewielki ubytek masy, to dalsza penetracja materiału może bardzo szybko doprowadzić do utraty spójności [86,87].

4.3.2. Korozja szczelinowa

W trudno dostępnych miejscach, np. pomiędzy dwoma elementami połączonymi ze sobą za pomocą nitów lub śrub, w zagłębieniach konstrukcyjnych, pęknięciach, czy też pod uszczelnieniami znajdującymi się w roztworze elektrolitu będzie zachodziła korozja szczelinowa. Lokalny wzrost stężenia agresywnych jonów Cl^- oraz spadek pH w szczelinach będzie sprzyjał roztwarzaniu się warstwy pasywnej. Z tego względu szczególnie narażone są metale ulegające pasywacji. Ujścia szczelin często mogą zostać zatkane przez produkty korozji, co utrudnia wymianę elektrolitu i dostęp tlenu w otoczeniu szczeliny [85,87].

4.3.3. Korozja nitkowa

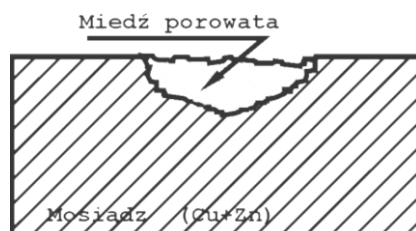
Szczególnym przypadkiem korozji szczelinowej występującej głównie na powierzchni stali, magnezu, aluminium, lakierów i powłok z tworzyw sztucznych jest korozja nitkowa. Przejawia się w postaci niejednorodnie rozmieszczonych i splątanych „nitki” na powierzchni materiału (rys. 25a), a miejscami inicjacji są załamania i nieciągłości w wierzchniej warstwie (powłoce) materiału. Przy dużej wilgotności względnej w szczelinie zaczyna się gromadzić woda. Ograniczony dostęp tlenu sprzyja anodowemu roztwarzaniu metalu pod powłoką i katodowej redukcji na wierzchniej warstwie przy większym dostępie tlenu. Powoduje to lokalne odrywanie się powłoki od powierzchni materiału (rys. 25b). Obserwowane „nitki” to w rzeczywistości szczeliny przemieszczające się pod powłoką materiału [85].



Rys. 25. Schemat [85] a) korozji nitkowej na powierzchni, b) przekrój poprzeczny „nitki” na przykładzie stopów żelaza (1 – warstwa ochronna, 2 – produkty korozji, 3 – kierunek propagacji nitki)

4.3.4. Korozja selektywna

Korozja zachodząca w wybranych fazach stopu z wyraźnie zróżnicowaną szybkością w porównaniu z osnową nazywana jest korozją selektywną (rys. 26). Składnik mniej szlachetny zostaje wypłukany, a właściwości mechaniczne porowatej osnowy zostają wyraźnie osłabione pomimo zachowania pierwotnego kształtu. Jest to typowy mechanizm w przypadku stopów metali szlachetnych, żeliwa szarego czy mosiądzów [52,87].



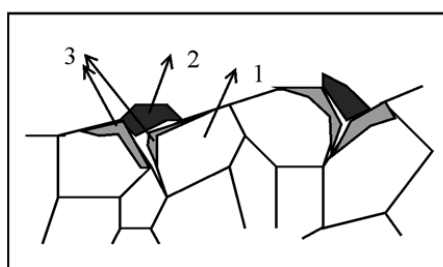
Rys. 26. Schemat postępowania korozji selektywnej na przykładzie mosiądzu [87]

4.3.5. Korozja galwaniczna

Kolejnym przykładem lokalnej korozji jest korozja galwaniczna. W wyniku zróżnicowania fazowego powierzchni stopów metali można określić jako zbiór dodatnich i ujemnych elektrod. Takie powierzchnie po zanurzeniu w elektrolicie stają się ogniwami galwanicznymi podobnie jak zanurzone dwa stykające się metale. Ogółem o tym, czy dany metal stanie się anodą czy katodą decyduje jego równowagowy potencjał elektrochemiczny, czyli potencjał, jaki wykazuje metal zanurzony w roztworze zawierającym własne jony. Wszystkie metale zostały uporządkowane w szeregu napięciowym zgodnie ze wzrastającym potencjałem równowagowym. Anodowa reakcja utlenienia będzie zachodziła na powierzchni metalu/fazy o niższym potencjale, natomiast katodowa reakcja redukcji na powierzchni metalu/fazy o wyższym potencjale [52,86].

4.3.6. Korozja międzykrystaliczna

Korozja przebiegająca po granicach ziaren to korozja międzykrystaliczna (rys. 27). Segregacja składników często jest obserwowana właśnie na granicach ziaren i jeśli potencjał tej warstwy jest niższy od potencjału wnętrza ziarna tworzy się ogniwo galwaniczne.



Rys. 27. Schemat przebiegu korozji międzykrystalicznej (1 – ziarno, 2 – warstwa produktów korozji, 3 – segregacja na granicach ziaren) [87]

Ten rodzaj korozji jest szczególnie niebezpieczny, ponieważ nie daje oznak na powierzchni metalu, a wewnątrz postępuje bardzo gwałtownie i może powodować poważne uszkodzenia prowadzące do obniżenia wytrzymałości i plastyczności, a nawet utraty spójności materiału [51,86,87].

4.3.7. Korozja podczas oddziaływań mechanicznych

Często oprócz środowiska korozyjnego na materiał jednocześnie oddziałują inne czynniki. Przykładowo medium korozyjne zawierające stałe cząstki może przepływać w sposób burzliwy w otoczeniu materiału. Następuje wtedy korozja erozyjna, czyli jednoczesne roztwarzanie i niszczenie na skutek tarcia. Ponadto takie tarcie powoduje ciągłe usuwanie produktów korozji z powierzchni metalu, co dodatkowo utrudnia jego ochronę [52,87].

Jeżeli na element znajdujący się w agresywnym środowisku dodatkowo działają naprężenia mechaniczne (zewnętrzne lub wewnętrzne wskutek przemian strukturalnych) mówi się o korozji naprężeniowej, a kiedy działają w sposób naprzemienny jest to korozja zmęczeniowa. Jeśli naprężenia rozciągające są wystarczająco duże, może nastąpić pękanie korozyjne, zarówno po granicach ziaren jak i na wskroś kryształu [52,87].

4.3.8. Korozja w akwenach wodnych

W wodzie morskiej i innych akwenach wodnych, w których znajdują się bakterie, może zachodzić korozja mikrobiologiczna. Na powierzchni metalu tworzy się biofilm, który w zależności od warunków może albo przyspieszać, albo spowalniać postęp korozji [85]. Ponadto warto zauważyć, że woda morska jest bardzo agresywnym środowiskiem korozyjnym, ponieważ oprócz mikroorganizmów i bakterii zawiera w swoim składzie dużą ilość jonów (chlorków, siarczanów, węglanów, bromków) pochodzących z rozpuszczonych soli oraz rozpuszczone gazy (O_2 i CO_2) [87].

4.4. Badania korozyjne w warunkach laboratoryjnych

Korozyjne badania laboratoryjne prowadzone są w sztucznie stworzonych warunkach, które mają na celu przyspieszenie procesu korozji w porównaniu z warunkami użytkowymi. Jednocześnie sztuczne środowisko powinno jak najbardziej odwzorowywać to naturalne. Celem badań jest określenie szybkości korozji, ocena odporności korozyjnej lub porównanie wpływu różnych środowisk na korozję [87,88].

Układy pomiarowe do badań składają się z trzech elektrod:

- Pracującej (ang. *working electrode* – WE) – czyli badanego materiału;

- Przeciwelektrody (ang. *counter electrode* – CE) – czyli elektrody współtworzącej ogniwo galwaniczne; najczęściej używaną jest elektroda platynowa;
- Elektrody odniesienia (ang. *reference electrode* – RE) – czyli elektrody pozwalającej na pomiar potencjału.

Podstawową elektrodą odniesienia dla potencjałów wszystkich pierwiastków jest normalna elektroda wodorowa (NEW), jednak do celów pomiarowych stosuje się inne elektrody odniesienia o znanym potencjale w stosunku do NEW, np. [85,87,88]:

- Nasycona elektroda kalomelowa (NEK): Hg, Hg₂Cl₂/KCl nasycony;
- Elektroda kalomelowa: Hg, Hg₂Cl₂/KCl (0,1 M);
- Elektroda chlorosrebrowa: Ag, AgCl/KCl (0,1 M);
- Elektroda siarczanowo-rtęciowa: Hg, Hg₂SO₄(s)/K₂SO₄ (1 M).

Badania elektrochemiczne polegają na rejestracji wielkości elektrycznych tj. potencjału i natężenia prądu w układzie elektrod podczas procesu korozji swobodnej lub wymuszonej [87]. Do ustawienia parametrów procesu i rejestracji wyników wykorzystuje się potencjostat/galwanostat. Urządzenie pozwala utrzymywać stałą wartość lub zaprogramować szybkość zmian potencjału/natężenia prądu [88].

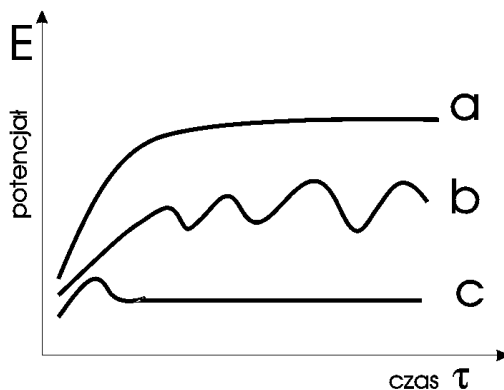
Podstawowe rodzaje metod badań korozyjnych to [88]:

- Potencjostatyczne – polegają na rejestracji zmian natężenia prądu w funkcji czasu, przy stałym potencjale;
- Potencjodynamiczne – polegają na rejestracji zmian natężenia prądu w funkcji potencjału, przy ustalonych zmianach potencjału;
- Galwanostatyczne – polegają na rejestracji zmian potencjału w funkcji czasu, przy stałym natężeniu prądu;
- Galwanokinetyczne – polegają na rejestracji zmian potencjału w funkcji natężenia prądu, przy ustalonych zmianach wartości natężenia prądu.

4.4.1. Potencjał obwodu otwartego (ang. *Open Circuit Potential* – OCP)

Pomiar OCP to najprostsza i nieniszcząca metoda badania korozji elektrochemicznej, stanowiąca często pierwszy etap i odniesienie w dalszych krokach badawczych. Polega na pomiarze różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą odniesienia i roboczą w układzie dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie bez zewnętrznego źródła prądu. Pomiar może być prowadzony przez dowolnie długi okres czasu, a wynikiem jest krzywa E(t) (rys. 28) [87,92]. Wyższe wartości OCP wskazują na prawdopodobieństwo zachodzenia na elektrodzie pracującej katodowych reakcji redukcji, natomiast niższe mogą świadczyć o anodowym

roztwarzaniu [92]. Ponadto kształt krzywej potencjału w czasie pomaga w identyfikacji np. korozji ogólnej (rys 28a), wżerowej (rys 28b) lub wytworzeniu się pasywnej warstwy ochronnej (rys 28c) [86]. Na podstawie wartości OCP możliwa jest także ocena skuteczności zastosowanych środków ochrony przed korozją [88,92].



Rys. 28. Schematyczne krzywe zmiany potencjału w czasie podczas pomiaru OCP, które można zinterpretować jako [87]: a) korozję ogólną, b) korozję wżerową i c) pasywną ochronę

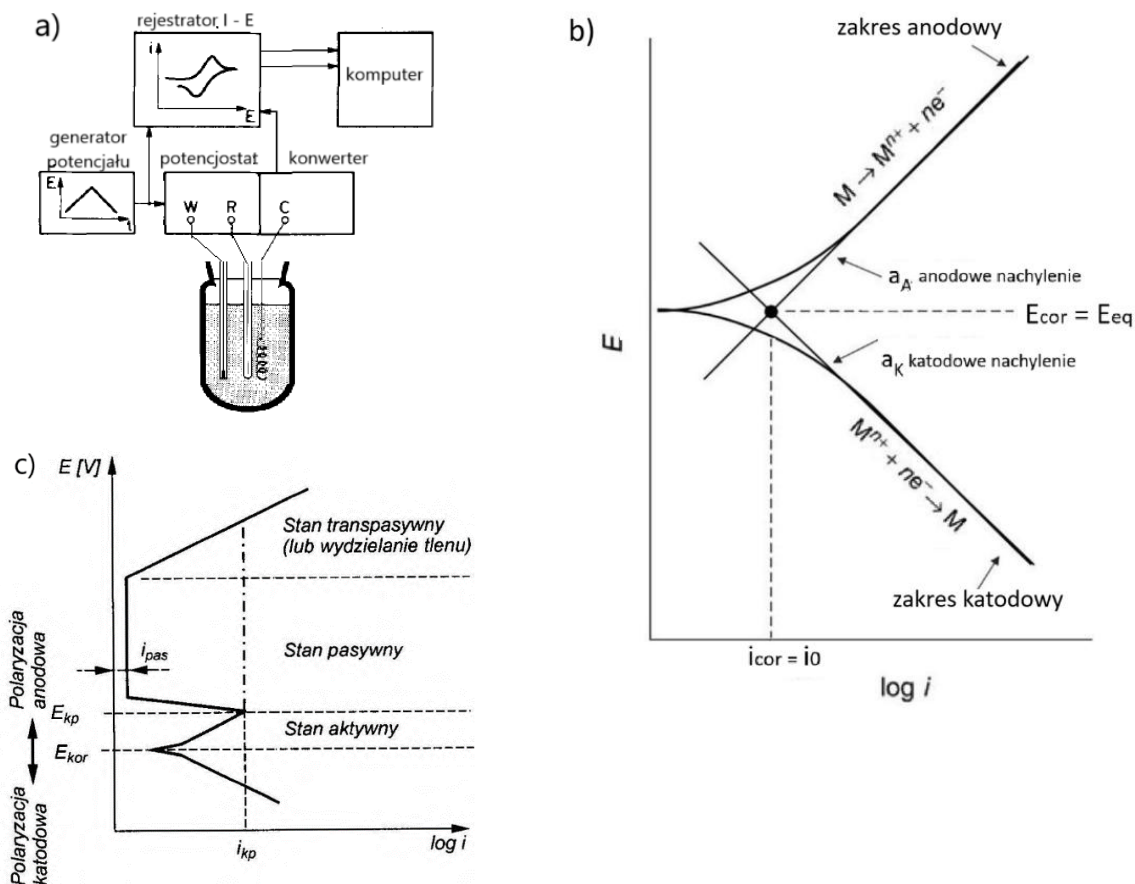
Utrzymująca się przez dłuższy czas stała wartość OCP sugeruje, że układ jest stabilny termodynamicznie (co w tym przypadku niekoniecznie oznacza stan równowagi). Z tego względu popularną praktyką jest wykonanie testu OCP do momentu ustabilizowania potencjału przed wykonaniem kolejnych badań korozyjnych. Niektóre techniki wykorzystują wartość OCP jako bazową, tworząc w jej otoczeniu pewien zakres badawczy [92].

4.4.2. Woltamperometria liniowa przemiatań (ang. *Linear Sweep Voltammetry* – *LSV*)

Woltamperometria liniowa przemiatań (LSV) jest jedną z najszerzej stosowanych technik badania procesu korozji, ponieważ w stosunkowo krótkim czasie dostarcza wiele informacji na temat procesów elektrochemicznych zachodzących w układzie [91]. Jest to niszcząca metoda badania materiału i szczególnie przydatna w zakresie badania korozji wżerowej [88].

Układ pomiarowy składa się z trzech elektrod zanurzonych w elektrolicie. Metoda polega na polaryzacji elektrody, czyli zmianie potencjału pomiędzy elektrodą pracującą i odniesienia w stosunku do potencjału równowagowego (OCP), oraz rejestracji natężenia prądu płynącego pomiędzy elektrodą pracującą i przeciwelektrodą (rys. 29a) [87,93]. Początkowo wartość potencjału odpowiada zakresowi katodowemu (redukcja), a następnie zmienia się liniowo przechodząc w zakres anodowy (utlenianie). Efektem jest krzywa polaryzacyjna w skali półlogarytmicznej (rys. 29b), czyli zależność pomiędzy gęstością prądu na elektrodzie i [A/m^2] a potencjałem elektrody E [V] [87,88,93]. W przypadku aktywnie roztwarzającego się metalu krzywa ma przebieg podobny do tej przedstawionej na rysunku 29b. Na krzywej polaryzacji

wykonanej dla metalu ulegającego pasywacji (rys. 29c) można dodatkowo zaobserwować zatrzymanie w zakresie anodowym, a następnie gwałtowny spadek gęstości prądu korozyjnego. Potencjalne uszkodzenie warstwy pasywnej będzie skutkowało inicjacją korozji wżerowej, co również można zaobserwować w postaci ponownie wzrastających wartości i [87,88].



Rys. 29. Schemat a) aparatury do wykonania pomiaru LSV [93], b) krzywej polaryzacyjnej z ekstrapolacją Tafela dla zakresu anodowego i katodowego [94], c) krzywej polaryzacji dla metalu ulegającego pasywacji [85]

Analiza krzywych polaryzacyjnych pozwala na określenie następujących wielkości elektrochemicznych [88]:

- Potencjał korozyjny E_{kor} [V] lub równowagowy E_{eq} [V], czyli taki, w którym szybkość reakcji utleniania i redukcji jest taka sama;
- Gęstość prądu korozyjnego i_{kor} [A/m²] lub gęstość natężenia prądu przepływającego w stanie równowagi elektrochemicznej i_0 [A/m²] (kiedy szybkość reakcji utleniania i redukcji jest jednakowa);
- Opór polaryzacyjny R_p [Ωcm²];
- Potencjał pasywacji E_{pas} [V] czyli utworzenia się warstwy pasywnej;
- Potencjał przebicia E_{prz} [V] czyli inicjacji korozji wżerowej;
- Potencjał repasywacji E_{rep} [V] czyli (ponownego) uodpornienia się na korozję wżerową.

W interpretacji krzywej polaryzacyjnej pomaga wykonanie ekstrapolacji Tafela (rys. 29b). Polega ona na wyrysowaniu dwóch prostych pokrywających się z zakresem liniowego przebiegu części katodowej i anodowej wykresu. Równanie opisujące ekstrapolowaną prostą odpowiada zależności nadpotencjału η [V] (czyli różnicy potencjału rzeczywistego i równowagowego E_{eq}) od gęstości prądu $\log i$ dla części anodowej (równanie 27a) i katodowej (równanie 27b):

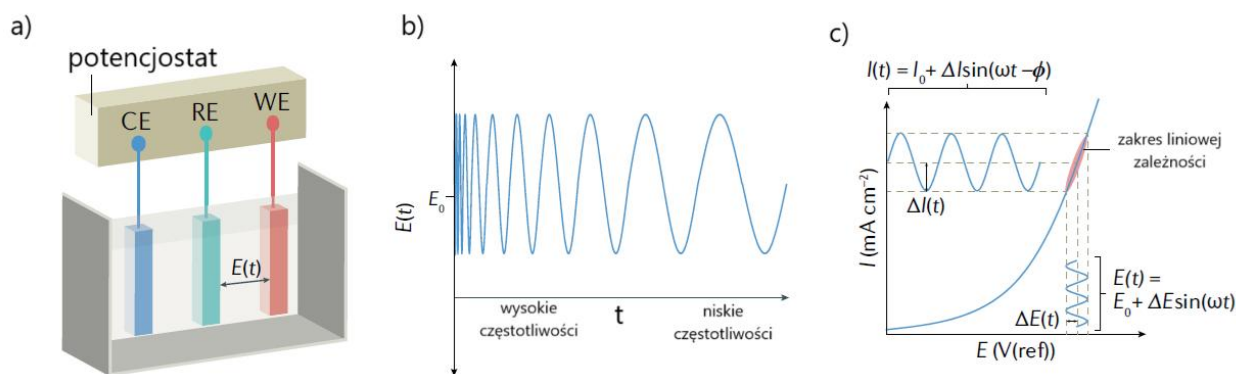
$$\eta = a_A \log i + b \quad (27a)$$

$$\eta = a_K \log i + b \quad (27b)$$

Współczynniki a_A i a_K to nachylenia ekstrapolowanych prostych, a b to wyraz wolny.

4.4.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*)

W trakcie pomiaru EIS w układzie elektrochemicznym (rys. 30a) następuje polaryzowanie badanego materiału niewielkimi sinusoidalnie zmiennymi napięciami E_t [V] (10–20 mV) w szerokim zakresie częstotliwości (10^{-3} – 10^6 Hz, rys. 30b), co wywołuje odpowiedź prądową I_t [A] (rys. 30c). W trakcie pomiaru stan stacjonarny próbki jest minimalnie zakłócony i ulega ona mniejszemu zniszczeniu niż podczas pomiaru metodą LSV. Ponadto metoda EIS daje więcej możliwości niż metody stałoprądowe (np. oddzielenie zjawisk elektrochemicznych i dyfuzyjnych), jednak interpretacja wyników jest trudniejsza [85].

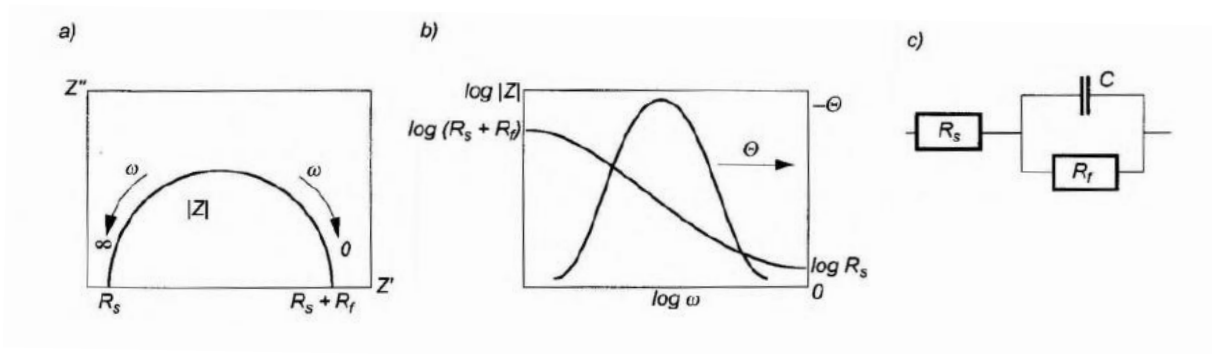


Rys. 30. Schemat [94]: a) układu elektrochemicznego, b) zależności napięcia przyłożonego pomiędzy elektrodami WE i RE od czasu, c) zależności prądowej odpowiedzi od przykładanego potencjału; w metodzie EIS

Układ elektrochemiczny zostaje potraktowany jako układ rezystorów i kondensatorów, który stawia opór płynącemu prądowi korozyjnemu (anodowemu). Opór jest stawiany przez badany materiał (R_f [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]) i elektrolit (R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]), ale też przez pojemność elektryczną tworzących się warstw podwójnej, pasywnej lub innej powłoki (C) oraz przez procesy dyfuzyjne (W). Zgodnie z prawem Ohma możliwe jest wyznaczenie oporu znając napięcie i natężenie płynącego prądu stałego. Natomiast w przypadku prądu zmiennego możliwe jest

określenie impedancji Z_ω [$\Omega \cdot \text{cm}^2$], czyli zespolonego wektora składającego się z części rzeczywistej Z'_ω [Ωcm^2] i urojonej Z''_ω [$\Omega \cdot \text{cm}^2$].

Najczęstszą reprezentacją graficzną eksperymentalnych wyników EIS są wykresy Nyquista i Bodego. Wykres Nyquista (rys. 31a) przedstawia wzajemną zależność części rzeczywistej i urojonej. Natomiast wykres Bodego (rys. 31b) prezentuje zależność modułu impedancji i kąta przesunięcia fazowego (obliczonych z Z'_ω i Z''_ω) od częstotliwości. Do interpretacji elektrochemicznych pomiarów impedancyjnych (rys. 31a–b) wykorzystuje się elektryczne obwody zastępcze (rys. 31c), co pozwala na zrozumienie mechanizmu korozji [85,95].



Rys. 31. Przykładowy [85] a) wykres Nyquista, b) wykres Bodego i c) dobrany elektryczny obwód zastępczy

5. Cele i tezy pracy

W niniejszym zagadnieniu badawczym do analizy wybrano amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ z potencjalnym przeznaczeniem biomedycznym.

Głównymi celami pracy są:

- 1) Zrozumienie mechanizmu krystalizacji zachodzącej w amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ podczas nieizotermicznego wygrzewania.
- 2) Utworzenie modelu kinetycznego procesu krystalizacji podczas nieizotermicznego wygrzewania w amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$.
- 3) Zrozumienie mechanizmu roztwarzania amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w środowisku symulującym płyn ustrojowy człowieka (roztwór Hanka, 37°C) i porównanie ze stopem krystalicznym.
- 4) Utworzenie modelu korozji galwanicznej amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$.

Tezy pracy:

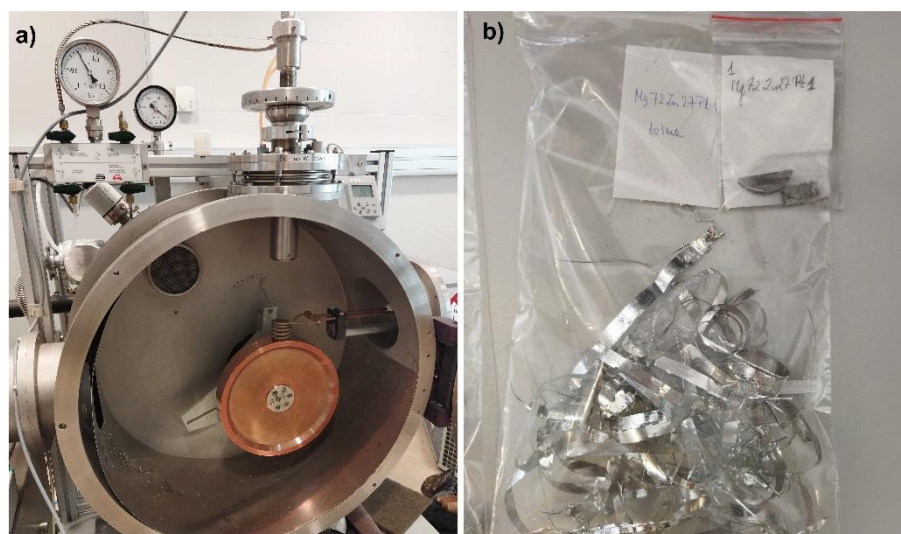
- 1) Dodatek 1 at.% platyny do stopu Mg-Zn ułatwia proces zeszklenia i poprawia czasową stabilność termiczną szkła metalicznego ze względu na różnicę w wielkości atomu platyny w stosunku do magnezu i cynku.
- 2) Amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ ma zdecydowanie lepszą odporność korozyjną niż polikrystaliczny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$.
- 3) Możliwe jest opisanie procesu krystalizacji w amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ podczas nieizotermicznego wygrzewania za pomocą modelu matematycznego i jego numeryczne rozwiązanie.
- 4) Możliwe jest opisanie procesu korozji galwanicznej pomiędzy fazą amorficzną i krystaliczną stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ za pomocą modelu matematycznego i jego numeryczne rozwiązanie.

6. Metodyka badań

6.1. Wytworzenie badanego materiału

Wejściowy stop o wzorze $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (at.%) został przygotowany za pomocą topienia indukcyjnego w atmosferze ochronnej argonu. Zaproponowany udział pierwiastków zapewnia okołoeutektyczny skład stopu. Do wytopu wykorzystano magnez i cynk o czystości 99,9% oraz platynę o czystości 99,95% (Goodfellow) w postaci drutów o grubości 10 mm (dla Mg i Zn) oraz 1 mm (dla Pt). Znikome zanieczyszczenia mogą pojawić się zarówno w magnezie (280 ppm wg. Fe, 170 ppm wg. Mn, 70 ppm wg. Al, 50 ppm wg. Si i 20 ppm wg. Cu), cynku (< 200 ppm wg. Cd, < 300 ppm wg. Pb, < 100 ppm wg. Fe) jak i platynie (50 ppm wg. Pd).

Pewna ilość stopu krystalicznego została ponownie przetopiona indukcyjnie w kwarcowym tyglu w atmosferze argonu. Następnie stopiony metal został wprowadzony na wirujące koło do szybkiej krystalizacji za pomocą dyszy szczelinowej o wymiarach $0,4 \times 10$ mm (rys. 32a). Odległość pomiędzy dyszą a kołem wynosiła 0,4 mm, liniowa prędkość 50 m/s, a ciśnienie gazu wypychającego stop 300 mbar. Pozwoliło to na uzyskanie materiału amorficznego w postaci taśm o grubości 150 μ m (rys. 32b).



Rys. 32. a) Melt spinner HV (Edmund Buehler GmbH) wykorzystany do odlewania amorficznych taśm, b) amorficzne taśmy ze stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

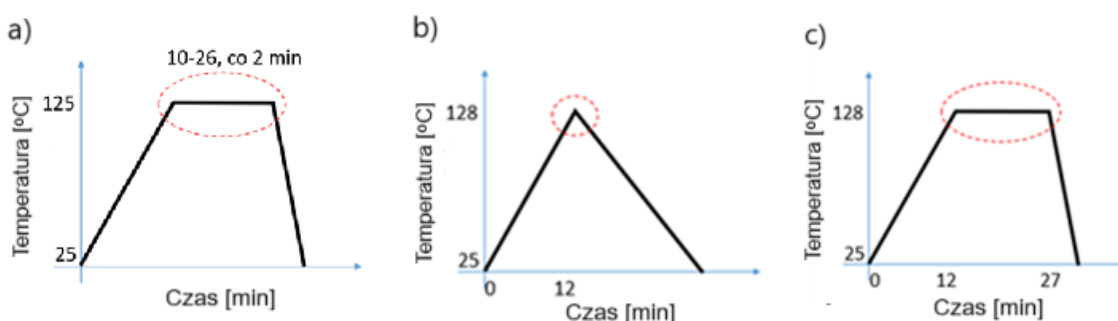
6.2. Potwierdzenie struktury amorficznej

Do potwierdzenia amorficznej struktury otrzymanych taśm wykorzystano dyfrakcję rentgenowską (ang. *X-ray diffraction* – XRD). Zastosowano lampę $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), dyfraktometr (Bruker D8-A25-Advance) i detektor (LynxEye). Przebadano zakres kątowy 2θ w obrębie $10\text{--}100^\circ$, a otrzymane widma analizowano przy użyciu pakietu oprogramowania Topas i metody Rietvela (model strukturalny) [96].

Dodatkowo wykonano badania z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową ze zintegrowaną spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (ang. *field emission scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy* – FE-SEM/EDS, JEOL 7600F). Wykorzystano tryb obrazowania elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *low-angle back scattered electron* – LABE) dla uzyskania informacji o składzie chemicznym; oraz tryb obrazowania elektronów wtórnych (ang. *lower secondary electron imaging* – LEI) dla informacji topograficznych. Wykorzystano napięcie przyspieszające 15 kV, które zgodnie z symulacją Monte Carlo (Casino v2.51) pozwala na penetrację elektronów w próbce na głębokość 260 nm.

6.3. Metody analizy krystalizacji

Do analizy termicznej wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy (DSC, TA DSC Q20) z ochronną atmosferą argonu. Pierwsza seria badań została wykonana w warunkach nieizotermicznych. Próbkę amorficzną wygrzewano od temperatury pokojowej do około 820 K (ok. 550°C) z pięcioma różnymi szybkościami nagrzewania $\beta = 5, 10, 20, 40$ i 80 K/min. Do interpretacji wyników wykorzystano model Kissingera i Jeziorny-Avrami. Druga seria pomiarów polegała na szybkim nagrzaniu i izotermicznym wytrzymywaniu próbek w temperaturach 398 K (125°C) przez zadany okres czasu $t = 10, 12, \dots, 24, 26$ min (rys. 33a). Próbkę o strukturze krystalicznej, amorficznej oraz wybrane próbki amorficzne po wygrzewaniu w DSC zostały poddane obserwacji FE-SEM/EDS. Dodatkowe obserwacje mikroskopowe przeprowadzono dla wybranych próbek amorficznych (bezpośrednio po odlaniu), wykorzystując FE-SEM/EDS wyposażony w wysokotemperaturową komorę grzewczą. Komora ta stanowi integralną część układu mikroskopowego i umożliwia prowadzenie obserwacji zmian morfologicznych oraz składu chemicznego próbek w czasie rzeczywistym, bezpośrednio po obróbce cieplnej. Podczas tego badania próbki poddano wygrzewaniu w dwóch wariantach temperaturowych w sposób izotermiczny (rys. 33b) oraz nieizotermiczny (rys. 33c) aż do temperatury 401 K (128°C).



Rys. 33. Schematyczna procedura wygrzewania a) izotermicznego w DSC, b) nieizotermicznego oraz c) izotermicznego w komorze grzewczej FE-SEM/EDS

Próbki amorficzne (bezpośrednio po odlaniu) zbadano również z wykorzystaniem wysokotemperaturowej dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *High-temperature X-ray diffraction* – HT-XRD). Wykorzystano dyfraktometr (Panalytical Empyrean, Almelo) z lampą $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) z dodatkową komorą do wygrzewania badanej próbki (Anton Paar HTK 1200N). Próbki wygrzewano nieizotermicznie w zakresie 300–700 K z szybkością 5 K/min, a rejestracja widma następowała co 10 K. Położenie próbki skorygowano o przemieszczenie termiczne (stabilizacja temperatury z dokładnością do 0,2 K).

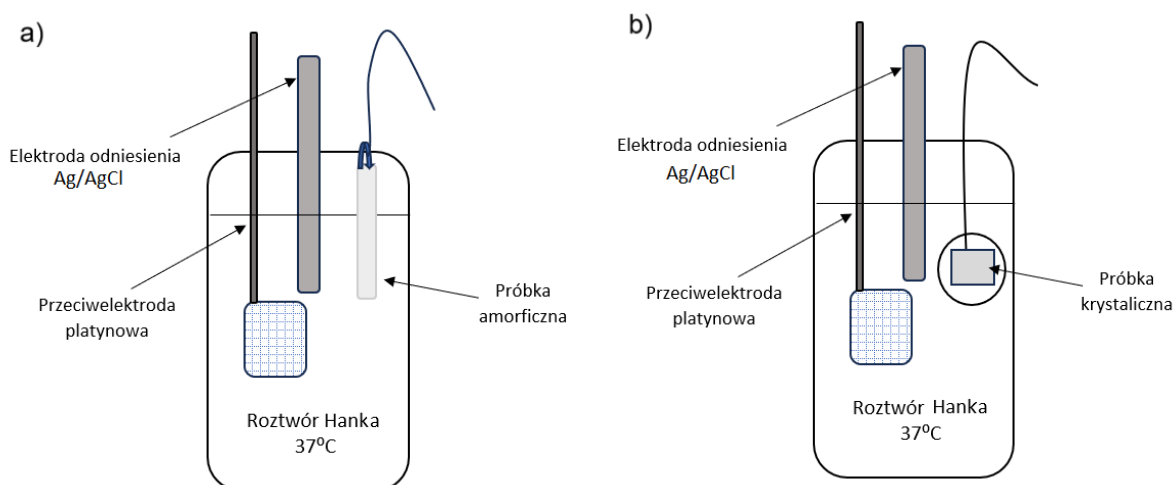
6.4. Metody analizy korozji

Testy korozyjne przeprowadzono w temperaturze 37°C oraz niebuforowanym roztworze Hanka, co pozwoliło w uproszczony sposób odwzorować warunki panujące w ciele człowieka. Dokładny skład chemiczny roztworu przedstawiono w tabeli 6, a zmierzona wartość pH roztworu wynosiła 7,2.

Tabela 6. Skład chemiczny roztworu Hanka

Składnik	NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	MgCl ₂ · 6H ₂ O	MgSO ₄	D-glukoza
Udział [g/l]	8,000	0,400	0,140	0,350	0,217	0,060	0,406	0,029	1,000

Do przeprowadzenia testów korozyjnych użyto klasycznej trójelektrodowej celi (rys. 34). Jako elektrodę odniesienia wykorzystano elektrodę chloro-srebrną (Ag/AgCl, 3M KCl), natomiast jako przeciwelektrodę – elektrodę platynową w postaci płytki o powierzchni 4 cm². Użyto również potencjostatu/galwanostatu PGSTAT128 z pakietem oprogramowania Nova 2.1 (Metrohm Autolab). Przed wszystkimi pomiarami elektrochemicznymi zmierzono OCP przez 30 min, aby osiągnąć stan stacjonarny.



Rys. 34. Schemat układu elektrod do badań korozyjnych dla struktury a) amorficznej, b) krystalicznej

Wykorzystując woltamperometrię liniową przemiatań (LSV) wykreślono potencjodynamiczne krzywe polaryzacji krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w zakresie ± 200 mV względem OCP z szybkością skanowania potencjału 1 mV/s.

Krzywe LPR określono poprzez polaryzację krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w zakresie potencjału ± 10 mV względem OCP z szybkością skanowania potencjału 1 mV/s. Jeżeli wykres zależności prądu od potencjału w badanym zakresie jest liniowy, to wartość LPR jest równa współczynnikowi kierunkowemu prostej.

Badania impedancji przeprowadzono na krystalicznym i amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w OCP wykorzystując Elektrochemiczną Spektroskopię Impedancyjną (EIS). Napięcie sinusoidalne AC o amplitudzie ± 10 mV było przyłożone w zakresie częstotliwości od 50 kHz do 0,1 Hz. Dopasowanie elektrycznego obwodu zastępczego do eksperymentalnych widm EIS przeprowadzono przy użyciu pakietu oprogramowania Z-View 4 (Scribner Associates).

Ponadto przeprowadzono testy ZRA (ang. *Zero Resistance Amperometry*). Polegały one na jednoczesnym zanurzeniu krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w elektrolicie oraz na zmierzeniu potencjału i prądu galwanicznego między próbkami w funkcji czasu. Ta metoda pozwala na pomiar prądu w obwodzie bez zmiany jego rzeczywistej wartości dzięki zastosowaniu różnicy potencjałów równej co do wielkości, ale przeciwnie skierowanej do spadku napięcia na rezystancji, którą sama wprowadza [97].

Dodatkowo próbki po testach korozyjnych zostały poddane obserwacji z wykorzystaniem FE-SEM/EDS oraz mikroskopu konfokalnego. Analizy chemiczne produktów korozji przeprowadzono w FE-SEM/EDS przy napięciu przyspieszającym 5 kV, a głębokość penetracji elektronów wynosi blisko 50 nm (symulacje wykonane przy użyciu Casino v2.51).

6.5. Modele procesów

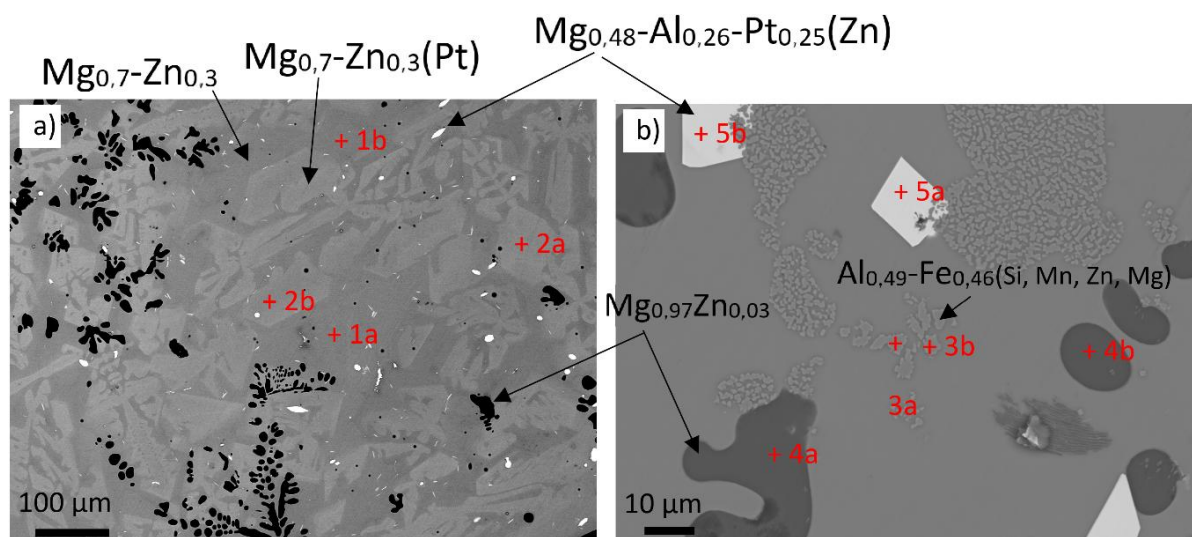
Na podstawie uzyskanych wyników badań w dalszej kolejności zostały sformułowane matematyczne modele wraz z rozwiązaniem numerycznym dla procesu:

- Krystalizacji w stopie amorficznym podczas nieizotermicznego wygrzewania, gdzie do rozwiązania wykorzystano metodę różnic skończonych i autorskie oprogramowanie w języku C++ (szczegółowy opis w rozdziale 8);
- Korozji galwanicznej zachodzącej pomiędzy stopem amorficznym i krystalicznym, gdzie do rozwiązania wykorzystano metodę elementów skończonych i oprogramowanie Comsol Multiphysics (szczegółowy opis w rozdziale 9).

7. Wyniki badań

7.1. Struktura stopów bazowych

Analiza FE-SEM (w trybie LAGE) mikrostruktury krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ pozwoliła wyodrębnić pięć różnych faz (rys. 35a–b). W zaznaczonych na rysunku punktach przeprowadzono analizę EDS celem określenia ich składu chemicznego. Wartości zostały zestawione w tabeli 7 [98].



Rys. 35. Obrazy FE-SEM dla krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w powiększeniu a) 200x i b) 1000x

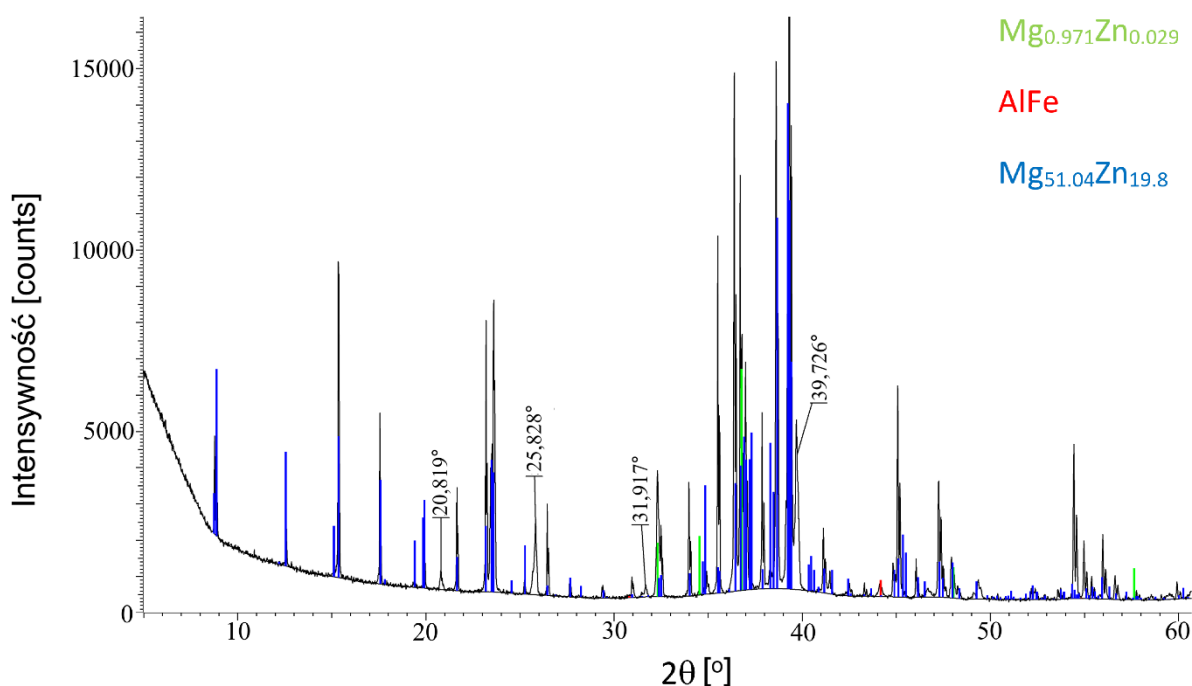
Fazy tworzące osnowę składały się z magnezu i cynku (punkty 1a–b) oraz magnezu i cynku z bardzo małą ilością platyny (punkty 2a–b). Szacowany skład chemiczny może odpowiadać fazom $Mg_{0,7}Zn_{0,3}$ oraz $Mg_{0,7}Zn_{0,3}(Pt_{0,002})$. W domyślnym trybie obrazowania obie fazy są w tym samym kolorze, natomiast znaczne zwiększenie kontrastu pozwoliło na ich rozróżnienie. W trakcie analizy zidentyfikowano również trzy inne fazy: $Al_{0,49}Fe_{0,46}$ z około 1% at. Si, Mn, Zn i Mg (punkty 3a–b), $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ (punkty 4a–b) oraz $Mg_{0,48}Al_{0,26}Pt_{0,25}(Zn)$ (punkty 5a–b) [98].

Tabela 7. Wyniki analizy EDS w punktach zaznaczonych na rysunku

Punkt	at. %						
	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Zn	Pt
1a	70,2	-	-	-	-	29,8	-
1b	70,4	-	-	-	-	29,6	-
2a	70,2	-	-	-	-	29,6	0,2
2b	70,0	-	-	-	-	29,7	0,2
3a	2,7	48,7	0,5	1,1	45,7	1,2	-
3b	2,2	49,0	0,5	0,8	45,9	1,6	-
4a	96,6	-	-	-	-	3,4	-
4b	96,6	-	-	-	-	3,4	-
5a	48,2	26,5	-	-	-	0,5	24,5
5b	48,1	26,4	-	-	-	0,8	24,7

Na widmie XRD próbki krystalicznej (rys. 36) można zaobserwować wyraźne piki pochodzące od faz metalicznych. Biorąc pod uwagę bazę danych kart ICDD oraz interpretację EDS (rys. 35) piki przypisano następującym fazom [98]:

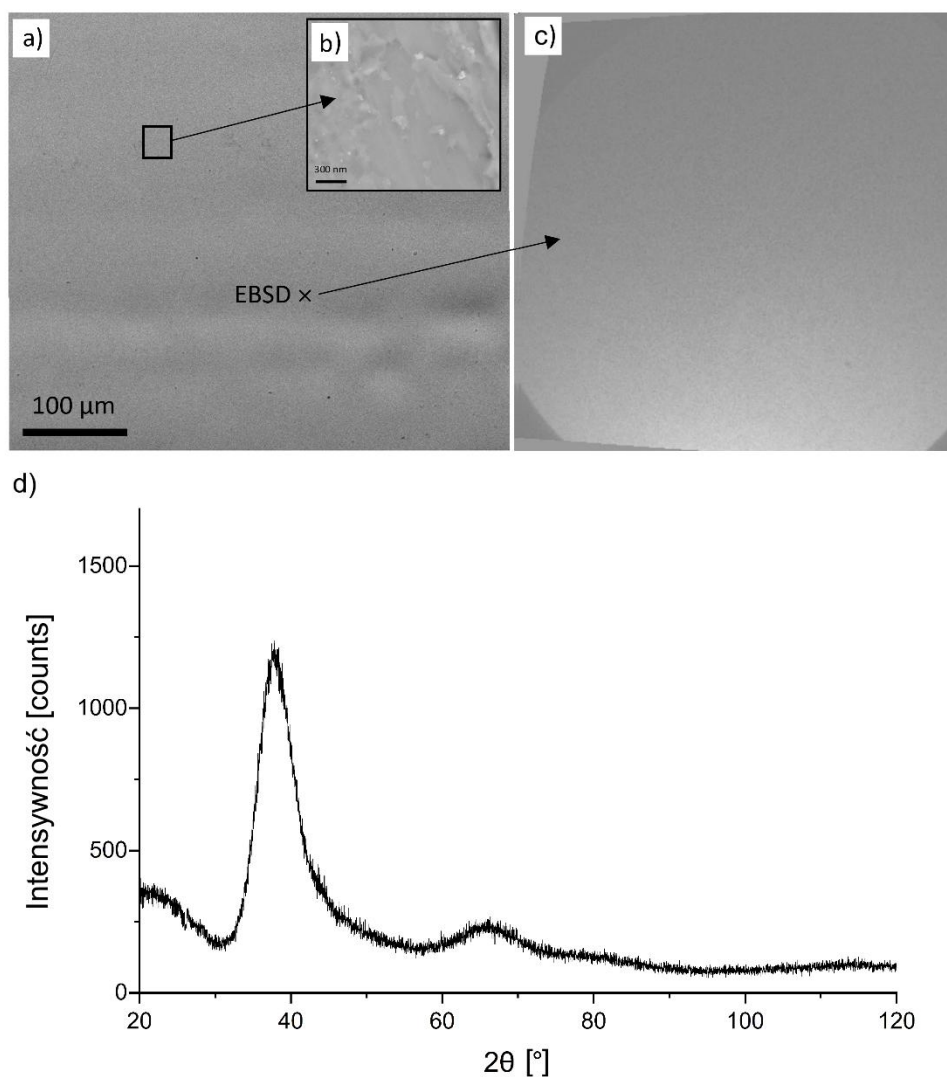
- Niebieskie piki – skład chemiczny $Mg_{51,04}Zn_{19,8}$ (karta ICDD nr 01-071-9627) zbliżony do składów $Mg_{0,7}Zn_{0,3}$ i $Mg_{0,7}Zn_{0,3}(Pt_{0,002})$ znalezionych przez EDS, udział 93,4 obj.%;
- Zielone piki – faza $Mg_{0,971}Zn_{0,029}$ (karta ICDD nr 01-071-9628), której skład jest zbliżony do $Mg_{0,97}Zn_{0,03}$ znalezionej dzięki EDS, udział 5,6 obj.%;
- Czerwone piki – faza Al-Fe (karta ICDD nr 01-071-9627) traktowana jako zanieczyszczenia, której skład jest zbliżony do zidentyfikowanej przez EDS $Al_{0,49}-Fe_{0,46}$ (z niewielką ilością Si, Mn, Zn i Mg), udział 1 obj.%;
- Niezidentyfikowane piki przy $20,819^\circ$, $25,828^\circ$, $31,671^\circ$ i $39,726^\circ$ - mogą odpowiadać ujawnionej dzięki EDS fazie $Mg_{0,48}-Al_{0,26}-Pt_{0,25}(Zn)$, jednak nie znaleziono żadnych kart ICDD dla związków o porównywalnym składzie chemicznym.



Rys. 36. Widmo XRD dla krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

Analiza FE-SEM w trybie LABE (ang. *low-angle back scattered electron*) mikrostruktury amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (rys. 37a) ujawniła wyraźną gładkość powierzchni, nawet w wysokiej rozdzielczości (rys. 37b), co jest cechą charakterystyczną stopów amorficznych. Podczas wykreślenia linii Kikuchiego (przy pochyleniu pod kątem 75°) w dowolnie wybranych punktach próbki nie zaobserwowano żadnych linii pochodzących od sieci krystalicznych (rys. 37c). Ponadto zgodnie z oczekiwaniami widmo XRD (rys. 37d) w zakresie kątów $30-45^\circ$

wykazywało charakterystyczne dla materiałów amorficznych rozmycie oraz brak pików pochodzących od jakichkolwiek faz krystalicznych. Można zatem stwierdzić, że taśmy wykonane ze stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ posiadają strukturę amorficzną oraz pozbawione są jakichkolwiek cech mikrostrukturalnych i klasycznych defektów sieci znanych z materiałów krystalicznych (dyslokacje, granice ziaren, błędy ułożenia itp.). Jednakże mogą posiadać wewnętrzne niejednorodności strukturalne zwane objętościami swobodnymi [98-100].



Rys. 37. Potwierdzenie amorficzności dla taśm wykonanych z $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ za pomocą a) FE-SEM, b) FE-SEM w wyższej rozdzielczości, c) EBSD – linii Kikuchiego oraz d) XRD

7.2. Kinetyka krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

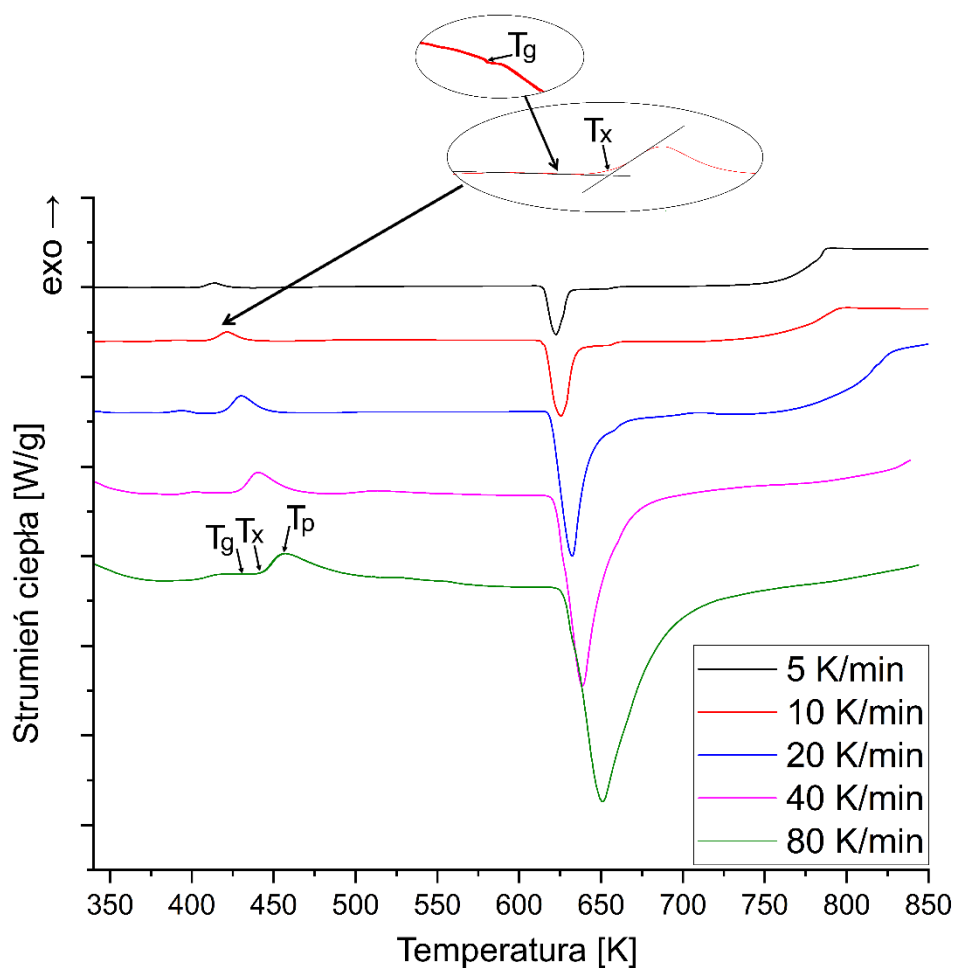
W celu oceny kinetyki krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ podczas nieizotermicznego wygrzewania przeprowadzono eksperyment DSC. Analiza termogramów umożliwiła wyznaczenie charakterystycznych temperatur przemian fazowych, a także oszacowanie wskaźników zdolności do zeszklenia (ang. *glass formability*, *GFA*). Wykorzystując otrzymane wyniki możliwe jest opisanie procesu krystalizacji za pomocą

różnych modeli kinetycznych. W szczególności wykorzystano powszechnie stosowaną w literaturze metodę Kissingera do wyznaczenia energii aktywacji oraz model Jeziorny–Avrami do określenia wykładnika Avramiego n [-] i stałej szybkości reakcji K [min^{-n}]. Metody te poza dostarczaniem wartości liczbowych pozwalają również na interpretację mechanizmu przemiany.

Zastosowanie dodatkowych metod analitycznych takich jak FE-SEM oraz XRD z wbudowanymi komorami wysokotemperaturowymi umożliwia określenie składu fazowego powstającej struktury krystalicznej oraz weryfikację wyników uzyskanych z DSC, w którym analiza opiera się wyłącznie na pomiarze efektów cieplnych związanych z przemianami.

7.2.1. Wygrzewanie w warunkach nieizotermicznych

Nieizotermiczne wygrzewanie szkieł metalicznych w kalorymetrze przy różnych szybkościach nagrzewania (5, 10, 20, 40 i 80 K/min) umożliwiło sporządzenie termogramów, czyli wykresów zależności przepływu ciepła od temperatury (rys. 38).



Rys. 38. Termogram DSC podczas nieizotermicznego wygrzewania amorficznego $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ z różnymi szybkościami grzania

Na wszystkich krzywych obserwowany jest „mikro-pik” endotermiczny odpowiadający zeszkleniu, po którym następuje reakcja egzotermiczna charakterystyczna dla procesu krystalizacji. Krystalizacja zachodzi po pewnym czasie od rozpoczęcia nagrzewania, określanym jako czas inkubacji τ [min]. Wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania, szybciej osiągane są wartości temperatury inicjujące przemianę krystaliczną, co prowadzi do skrócenia czasu inkubacji. W dalszej części zarejestrowanych krzywych widoczny jest wyraźny pik endotermiczny odpowiadający procesowi topienia. Ilość ciepła (czyli pole powierzchni pod pikiem) pochłanianego w trakcie topienia jest około trzy razy większa niż ilość ciepła wydzielonego w trakcie krystalizacji. Podobne zjawisko zaobserwowali A. Calka in. [101], którzy tłumaczą je dużym nadmiarem ciepła właściwego przechłodzonej cieczy w stosunku do ciała stałego oraz stosunkowo niewielką zmianą entalpii podczas nagrzewania do temperatury krystalizacji.

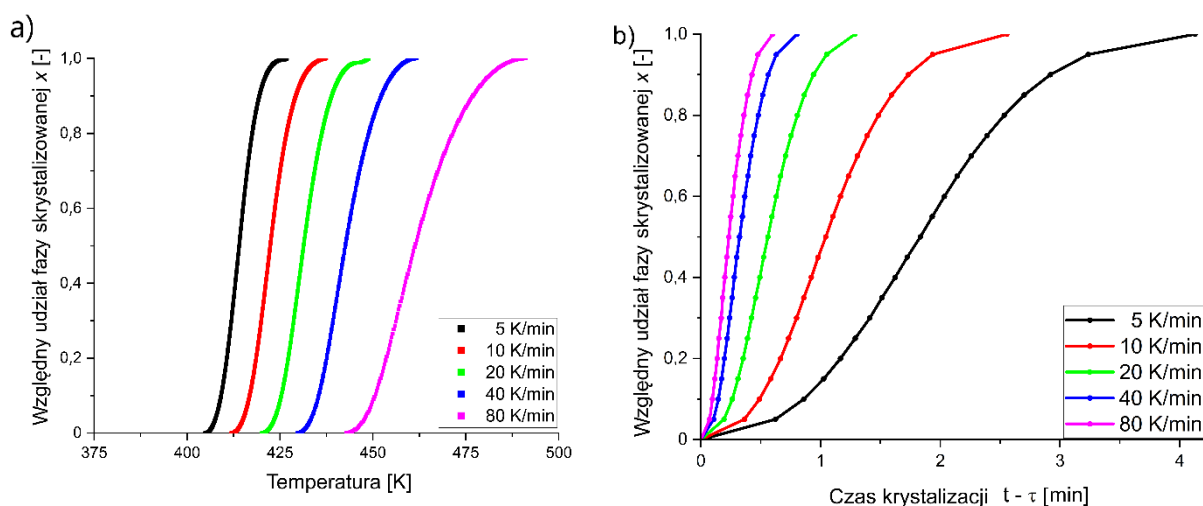
Jak wspomniano w części teoretycznej, szczegółowa analiza termogramu z eksperymentu DSC umożliwia wyznaczenie charakterystycznych wartości temperatury przemian fazowych takich jak: temperatura zeszklenia T_g [°C lub K], początku krystalizacji T_x [°C lub K], piku krystalizacji T_p [°C lub K], końca krystalizacji T_{x_end} [°C lub K], solidus T_s [°C lub K] i likwidus T_l [°C lub K]. Wartości odpowiadające wymienionym parametrom zestawiono w tabeli 8. Wykazują one wyraźną zależność od szybkości nagrzewania, tj. wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania obserwuje się przesunięcie przemian w kierunku wyższych wartości temperatury. W przypadku zeszklenia i krystalizacji może to wynikać z termicznej aktywacji procesów nukleacji i wzrostu ziarna, jak również z relaksacji strukturalnej w rejonie temperatury zeszklenia. Dodatkowo przy wyższych szybkościach nagrzewania piki krystalizacji i topienia stają się szersze i bardziej intensywne, co świadczy o wpływie warunków prowadzonej obróbki na charakter efektów cieplnych [102].

Tabela 8. Wartości wyznaczonych temperatur charakterystycznych, czasu inkubacji i udziału fazy skryształizowanej w piku dla poszczególnych szybkości grzania

β [K/min]	T_g [K]	T_x [K]	T_p [K]	T_{x_end} [K]	T_s [K]	T_l [K]	τ [min]	x_p
5	393,9	404,8	414,4	425,5	615,2	622,6	21,43	0,54
10	397,7	411,9	421,5	437,5	615,9	625,5	11,98	0,42
20	404,8	420,1	430,1	445,8	619,4	632,4	6,53	0,42
40	415,3	429,5	440,5	461,9	623,4	638,6	3,18	0,38
80	423,8	442,6	456,9	491,2	630,6	650,9	1,92	0,33

Korzystając z równania 20 obliczono względny udział fazy krystalicznej w funkcji temperatury (rys. 39a) oraz w funkcji czasu trwania procesu krystalizacji, tj. $t - \tau$ (rys. 39b).

Wszystkie krzywe na rysunku 39a, jak również krzywe aproksymowane na podstawie danych punktowych rysunku 39b, wykazują sigmoidalny przebieg, charakterystyczny dla krystalizacji stopów amorficznych podczas nieizotermicznego wygrzewania [76,78–80]. Ze względu na szybszy przyrost temperatury przy wyższych szybkościach nagrzewania zakres wartości temperatury, w którym zachodzi krystalizacja, jest szerszy. Jednocześnie czas trwania procesu krystalizacji jest wyraźnie krótszy przy większych szybkościach nagrzewania (rys. 39b) [102].



Rys. 39. Zależność względnego udziału fazy skryształizowanej od a) temperatury i b) czasu, dla różnych szybkości wygrzewania nieizotermicznego

7.2.2. Ocena zdolności zeszklenia i stabilności termicznej

W oparciu o wyniki z nieizotermicznego eksperymentu DSC dokonano analizy zdolności zeszklenia (*GFA*) oraz stabilności termicznej amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$, szczególnie zestawiając go z amorficznym dwuskładnikowym stopem $Mg_{72}Zn_{28}$ [34]. W porównaniu do $Mg_{72}Zn_{28}$, dodatek platyny powoduje wzrost temperatury początku krystalizacji T_x o około 50–60 K (w zależności od szybkości nagrzewania). Zjawisko to można tłumaczyć wysoką temperaturą topnienia platyny (1768,3°C / 2041,4 K) [103] oraz znaczącym zróżnicowaniem promieni atomowych pierwiastków składowych. Promień atomowy (van der Waalsa) dla magnezu wynosi 170 pm, dla cynku 139 pm, natomiast dla platyny 209 pm. Różnica ta utrudnia uporządkowanie atomowe w sieci krystalicznej i prowadzi do zwiększenia stabilności termicznej fazy amorficznej.

W tabeli 9 zestawiono wybrane parametry, które pozwalają na ocenę zdolności zeszklenia i stabilności termicznej badanego stopu. Zakres występowania cieczy w stanie przechłodzonym ΔT_x dla $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ przyjmuje wartości od 10,92 K do 18,77 K w zależności od szybkości wygrzewania. Są to wartości stosunkowo niskie, mogące wskazywać na ryzyko ograniczonej stabilności termicznej, jednak są one wyższe niż w przypadku dwuskładnikowego stopu

Mg₇₂Zn₂₈, dla którego ΔT_x zawiera się w zakresie 7,4–12,3 K [34]. Zarówno poszczególne wartości jak i średnia wartość zredukowanej temperatury zeszklenia ($T_{rg} > 0,6$) oraz parametru Lu-Liu ($\gamma \approx 0,4$) mogą świadczyć o zadowalającej zdolności zeszklenia stopu Mg₇₂Zn₂₇Pt₁. Na podstawie równania 4 oszacowano również krytyczną średnicę d_c , która wynosi 6,05 mm dla stopu Mg₇₂Zn₂₇Pt₁ oraz 1,9 mm dla dwuskładnikowego stopu Mg₇₂Zn₂₈. Należy jednak zaznaczyć, że wartość ta ma charakter szacunkowy i wymaga eksperymentalnego potwierdzenia.

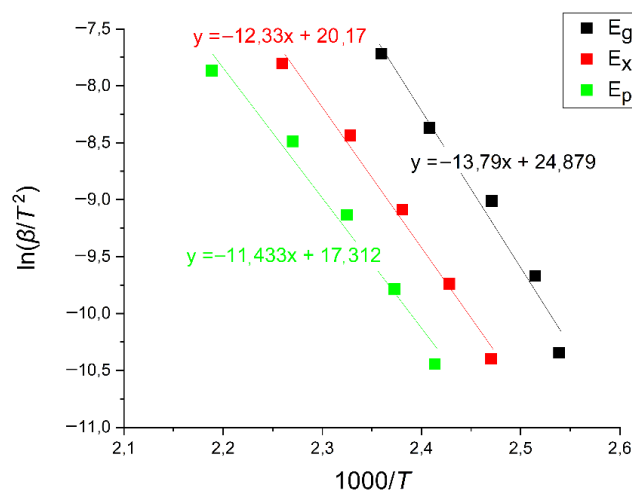
Tabela 9. Wielkości charakteryzujące łatwość zeszklenia dla Mg₇₂Zn₂₇Pt₁ i Mg₇₂Zn₂₈

β [K/min]	Mg ₇₂ Zn ₂₇ Pt ₁			Mg ₇₂ Zn ₂₈ obliczone na podstawie danych z [34]		
	ΔT_x [K]	T_{rg}	γ	ΔT_x [K]	T_{rg}	γ
5	10,92	0,633	0,398	-	-	-
10	14,16	0,636	0,403	-	-	--
20	15,32	0,640	0,405	7,4	0,579	0,374
40	14,21	0,650	0,408	8,6	0,582	0,376
80	18,77	0,651	0,412	12,3	0,585	0,381
średnia	-	0,642	0,405	-	0,582	0,377

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że stop Mg₇₂Zn₂₇Pt₁ charakteryzuje się dobrą podatnością na zeszklenie, szczególnie przy odpowiednio kontrolowanych warunkach procesu. Mimo pewnych ograniczeń w zakresie stabilności termicznej jego właściwości w tym zakresie są zauważalnie lepsze niż w przypadku dwuskładnikowego stopu Mg₇₂Zn₂₈.

7.2.3. Energia aktywacji przemian fazowych

Wykorzystując dane temperaturowe z eksperymentu kalorymetrycznego oraz metodę Kissingera (równanie 12), obliczono wartości energii aktywacji zeszklenia E_g , początku krystalizacji E_x i pikę krystalizacji E_p dla amorficznego stopu Mg₇₂Zn₂₇Pt₁. Parametry te opisują ilość energii niezbędnej odpowiednio do przegrupowania atomów w obszarze zeszklenia, inicjacji procesu nukleacji oraz wzrostu krystalizujących faz [104]. W praktyce metoda Kissingera polega na wykreśleniu zależności $\ln(\beta/T^2)$ względem $1000/T$ (rys. 40), gdzie β [K/min] oznacza szybkość nagrzewania, a T [K] – temperaturę charakterystyczną dla danego zdarzenia (T_g, T_x, T_p). Na podstawie tych eksperymentalnych danych przeprowadzono aproksymację liniową metodą najmniejszych kwadratów. Współczynnik kierunkowy uzyskanej prostej odpowiada wartości $\frac{E_A}{R}$ (gdzie R to uniwersalna stała gazowa), co umożliwia wyznaczenie energii aktywacji.



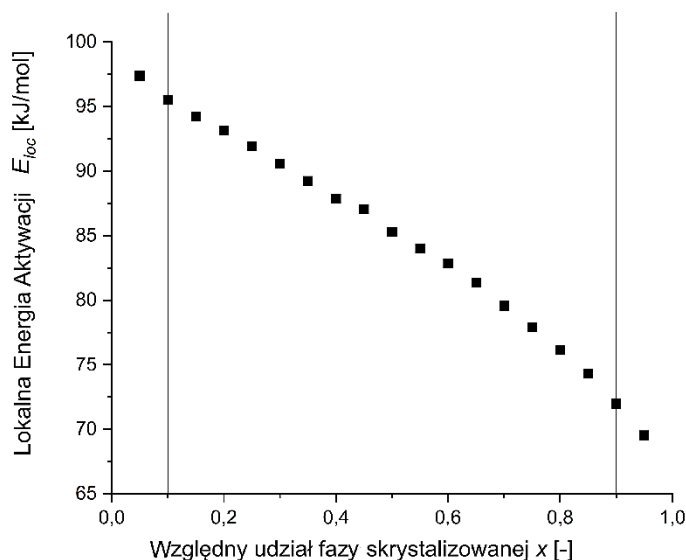
Rys. 40. Wykres Kissingera w charakterystycznych punktach

Obliczone wartości energii aktywacji wynoszą odpowiednio $E_g = 114,6$ kJ/mol, $E_x = 102,5$ kJ/mol oraz $E_p = 95$ kJ/mol. Wyniki te wskazują, że podczas wyżarzania nieizotermicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ energia aktywacji nie pozostaje stała, lecz zmienia się w trakcie postępującej krystalizacji. Obserwowana tendencja spadkowa energii aktywacji wraz ze wzrostem udziału fazy krystalicznej sugeruje, że materiał w stanie amorficznym jest termodynamicznie metastabilny, a przemiana zachodzi spontanicznie zgodnie z zasadą minimalizacji energii układu. Stosunkowo niewielka różnica między E_g a E_x może wskazywać na wspomniane wcześniej ryzyko ograniczonej stabilności termicznej amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$. Jednakże różnica ta jest akceptowalna, szczególnie w kontekście wspomnianych wcześniej korzystnych wskaźników *GFA* (γ , T_{rg} oraz prognozowanego d_c) [102].

Wartości E_g , E_x i E_p są zgodne z danymi raportowanymi dla amorficznych stopów na bazie magnezu badanych w warunkach nieizotermicznych [32,34,36]. Obserwowane wartości mogą wskazywać na względnie szybką przemianę krystaliczną kontrolowaną przez dyfuzję z najprawdopodobniej dominującym mechanizmem zarodkowania heterogenicznego. Wyższe wartości energii aktywacji (np. powyżej 200 kJ/mol) mogłyby z kolei sugerować (oprócz wyraźnie lepszej stabilności termicznej) bardziej złożony mechanizm krystalizacji i zarodkowanie homogeniczne. Należy tutaj podkreślić, że interpretacja mechanizmu krystalizacji na podstawie energii aktywacji ma charakter orientacyjny.

Podczas gdy wartości E_g , E_x i E_p opisują kolejne etapy przemiany fazowej, dodatkowy wgląd w zmienność bariery energetycznej podczas krystalizacji dostarcza analiza lokalnej energii aktywacji E_{loc} w funkcji względnego udziału fazy skryształizowanej x (rys. 41). Wartości E_{loc} dla amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ obliczono za pomocą zmodyfikowanej

metody Kissingera–Akahiry–Sunose (KAS), w której dla każdej wartości x (zmienianej co 0,05) wyznaczano odpowiadającą jej temperaturę przy różnych szybkościach nagrzewania (rys. 39a). Wartości energii aktywacji dla $x < 0,1$ oraz $x > 0,9$ mogą być obarczone większą niepewnością ze względu na niską dokładność wyznaczania granic przemiany, wpływ relaksacji lub ubocznych efektów cieplnych [105]. Z tego względu w interpretacji wyników należy skupić się na zaznaczonym za pomocą linii zakresie $0,1 < x < 0,9$.



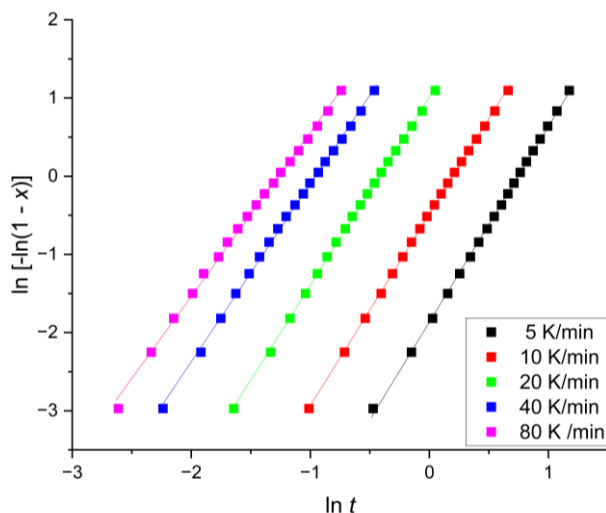
Rys. 41. Wartości lokalnej energii aktywacji w funkcji względnego udziału fazy skryształizowanej

Obserwowany spadek E_{loc} w miarę postępującej krystalizacji potwierdza metastabilność amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ oraz naturalną tendencję układu do przejścia w bardziej stabilny stan krystaliczny. Względnie liniowy charakter tego spadku sugeruje jednorodny mechanizm przemiany. Wyjątek stanowi punktowy wzrost energii aktywacji przy $x = 0,45$, który nieznacznie odbiega od ogólnego trendu. Może on wskazywać na zwiększone zapotrzebowanie energetyczne związane z początkiem intensywnego wzrostu kryształów. Energia aktywacji w pobliżu maksimum na krzywej DSC może odpowiadać energii niezbędnej do zainicjowania etapu wzrostu kryształitów [104]. Warto zauważyć, że względny udział objętości fazy skryształizowanej w momencie występowania efektu egzotermicznego x_p nie jest stały, lecz maleje wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania (tabela 8). Punkt odbiegający od trendu na wykresie $E_{loc}(x)$ mieści się w zakresie $x_p = 0,33 \div 0,54$, co może dodatkowo potwierdzać jego związek z inicjacją dominującego etapu wzrostu kryształitów.

7.2.4. Kinetyczny model krystalizacji

Na podstawie danych z eksperymentu DSC dla amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ oraz stosując model Jeziorny–Avrami (równania 18, 19 i 23) wyznaczono wartości wykładnika Avramiego n [-] oraz stałej szybkości reakcji K [s^{-n}]. W tym celu, zgodnie z wcześniej opisaną

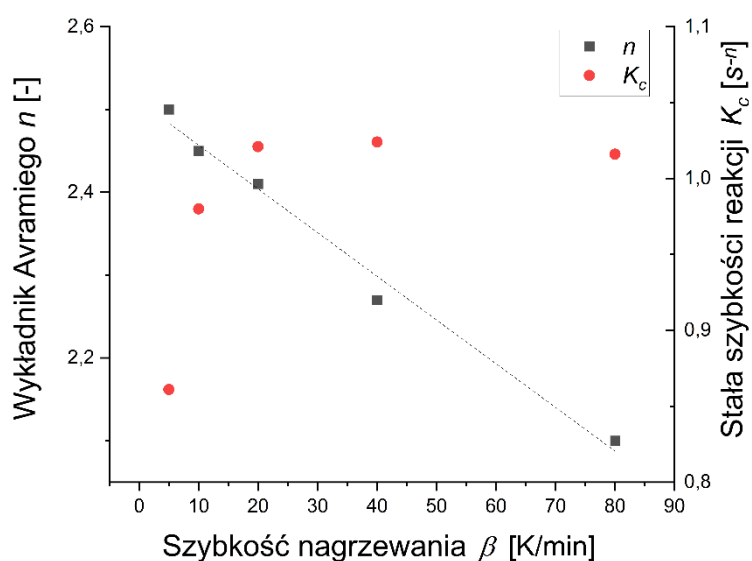
metodyką, sporządzono wykres zależności $\ln[-\ln(1-x)]$ względem $\ln t$ (rys. 42), gdzie współczynnik kierunkowy odpowiada wartości n , a wyraz wolny $-\ln K$. Obliczone wartości K zostały następnie skorygowane do $K_c [s^{-n}]$. Obliczenia przeprowadzono osobno dla każdej z szybkości nagrzewania, a wyniki zestawiono w tabeli 10.



Rys. 42. Krzywe Avrami-Jeziorny do wyznaczenia współczynnika n

Tabela 10. wyznaczone wartości współczynników n , K i K_c

β [K/min]	n [-]	K [s^{-n}]	K_c [s^{-n}]
5	2,50	0,474	0,861
10	2,45	0,820	0,980
20	2,41	1,523	1,021
40	2,27	2,603	1,024
80	2,10	3,554	1,016



Rys 43. Zależność współczynnika n i skorygowanej stałej K_c od szybkości wygrzewania

Wartości wykładnika Avramiego w badanym amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ mieszczą się w zakresie 2,1–2,5. W analizowanych warunkach należy zwrócić szczególną uwagę na specyfikę krystalizacji nieizotermicznej, gdzie jedynym parametrem zmienianym w kolejnych pomiarach była szybkość nagrzewania. Nasuwa się zatem wniosek, że to właśnie ona jest jednym z kluczowych parametrów sterujących przebiegiem krystalizacji w badanym stopie, czego potwierdzeniem może być liniowy charakter wykresu ilustrującego zmienność n względem szybkości nagrzewania (rys. 43). Ekstrapolacja tej relacji pozwala oszacować wartość $n = 2,55$ jako odpowiadającą warunkom krystalizacji izotermicznej (czyli przy $\beta = 0$) [102].

Interpretacja wykładnika Avramiego oraz skorygowanej stałej K_c umożliwia lepsze zrozumienie mechanizmu przemiany fazowej. Ponieważ dyfuzja jest zwykle procesem najwolniejszym, przyjmuje się, że to ona kontroluje kinetykę krystalizacji w ciałach stałych. Wartości $n \approx 2,55$ sugerują stałą szybkość zarodkowania, natomiast wartości niższe od 2,5 jako jej stopniowe zmniejszanie się w trakcie procesu. Obserwowany trend spadku wartości n wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania wskazuje na rosnący udział atermicznego mechanizmu nukleacji, w którym zarodki pojawiają się dopiero po osiągnięciu odpowiedniej temperatury. Choć zwiększanie szybkości nagrzewania ogranicza zarodkowanie, sam proces krystalizacji przebiega szybciej (rys. 39b), ponieważ nadwyżka energii jest siłą pędą wzrostu kryształów. Jednocześnie krótszy czas trwania przemiany ogranicza możliwość równomiernego wzrostu zarodków i kryształów we wszystkich kierunkach (co również przyczynia się do obniżenia wartości n). Dodatkowo zakres wartości n wskazuje, że krystalizacja przebiega głównie z udziałem jedno- i dwuwymiarowego wzrostu kryształów (zgodnie z założeniem $n = m + 1$). Taki mechanizm jest typowy dla cienkich taśm, gdzie rozwój fazy krystalicznej jest wyraźnie ograniczany w jednym z wymiarów.

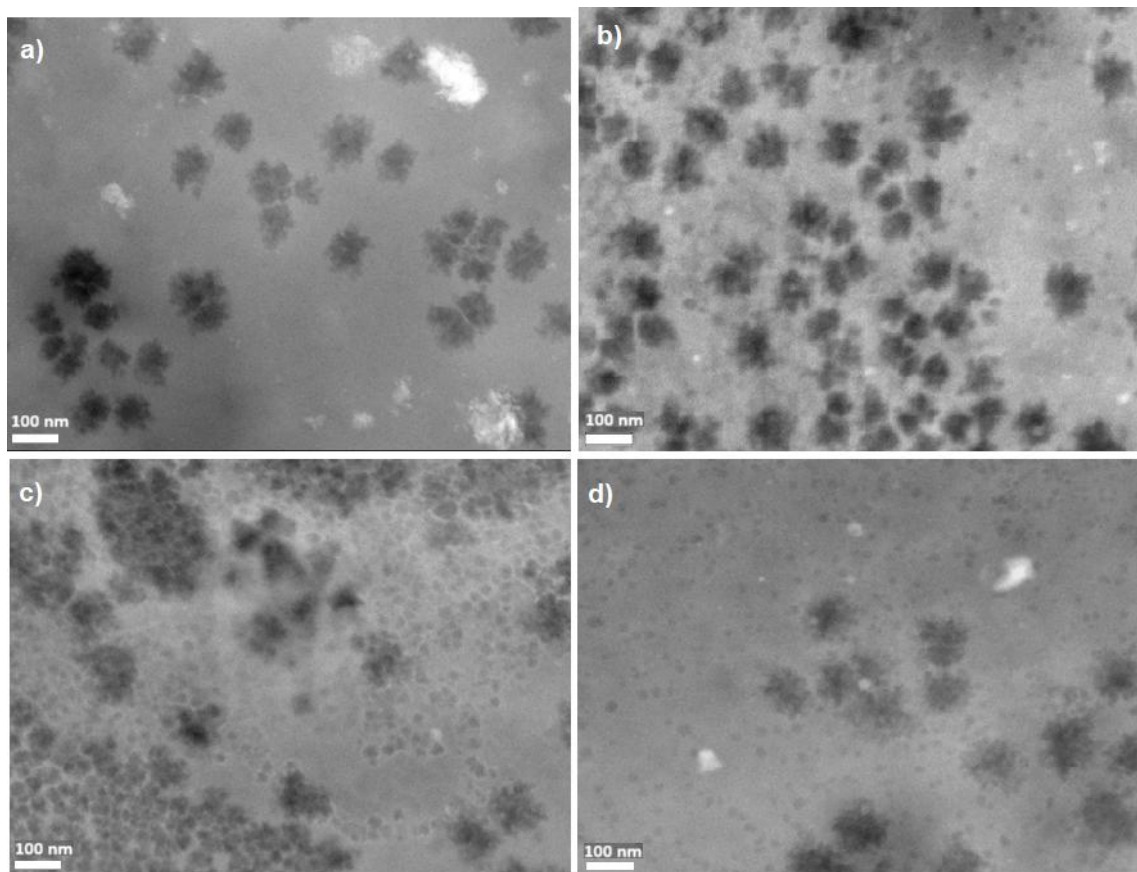
Skorygowana stała szybkość reakcji K_c gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania do $\beta \leq 20$ K/min, a dla $\beta > 20$ K/min ulega względnemu ustabilizowaniu. Wyraźna wrażliwość K_c na zmianę β sugeruje, że proces krystalizacji nie przebiega jednorodnie, lecz obejmuje etapy o zmiennej dynamice tj. zarodkowanie i wzrost kryształów. Choć ta zależność nie ma prostego opisu matematycznego, obserwowany trend jest zgodny z kinetyką procesów aktywowanych termicznie i z tym, że wyższe szybkości nagrzewania przyspieszają przemiany fazowe. Jednocześnie obserwowany spadek wartości wykładnika Avramiego n wraz ze wzrostem wartości β wskazuje na to, że przyspieszenie procesu

krystalizacji wynika głównie z intensywnego wzrostu kryształów, a nie z szybszego zarodkowania.

7.2.5. Wygrzewanie w warunkach izotermicznych

W celu oceny mechanizmu krystalizacji w warunkach izotermicznych przeprowadzono dodatkową analizę FE-SEM amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po obróbce cieplnej w DSC zgodnie ze schematem z rysunku 33a (w $125^{\circ}C / 398 K$, przez 10–26 minut). Obrazy mikroskopowe uzyskane dla wybranych czasów wygrzewania przedstawiono na rysunku 44.

Już po 10 minutach zaobserwowano krystalizującą fazę w postaci drobnych i równomiernie rozmieszczonych ziaren (rys. 44a). Ich średnica zwiększa się wraz z czasem trwania obróbki cieplnej. Jednak maksymalna średnica zaobserwowanych ziaren nie przekroczyła 100 nm, co może świadczyć o wzajemnym ograniczaniu się wzrostu sąsiadujących ziaren. Wstępne analizy sugerują logarytmiczną zależność wzrostu średnicy ziarna od czasu.



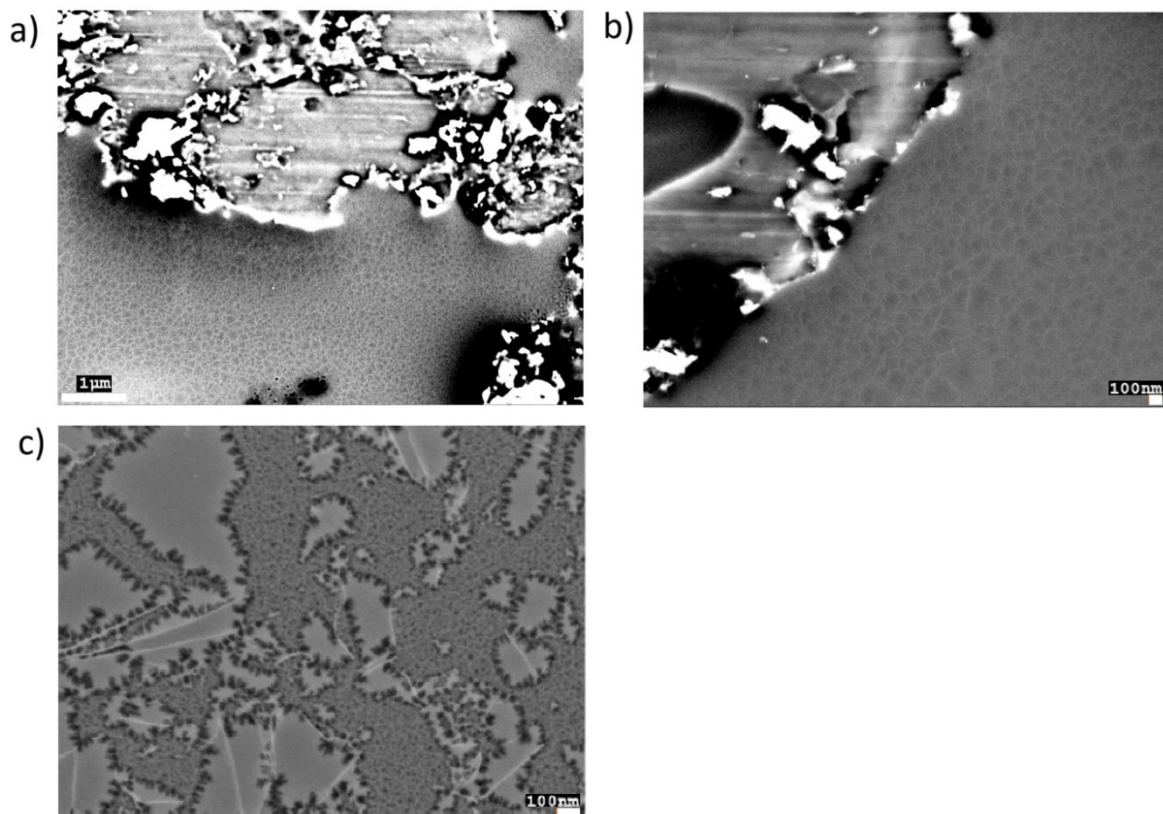
Rys. 44. Mikrostruktury amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po wygrzewaniu izotermicznym w DSC przez a) 10 min, b) 12 min, c) 24 min, d) 26 min

Dodatkowo, począwszy od 12 minuty wygrzewania, pomiędzy dobrze widocznymi ziarnami zaczynają się pojawiać drobniejsze wydzielienia, których liczba i rozmiar rosną wraz z wydłużaniem czasu obróbki. Może to świadczyć o ciągłym powstawaniu nowych zarodków

krystalizacji. Jest to zgodne z wartością wykładnika Avramiego $n = 2,55$ dla warunków izotermicznych, wyznaczoną na podstawie zależności przedstawionej na rysunku 43, która wskazuje na stałą szybkość zarodkowania w czasie procesu.

7.2.6. Analiza mikrostruktury po wygrzewaniu nieizotermicznym w komorze wysokotemperaturowej

W celu uzupełnienia analizy kinetyki krystalizacji przeprowadzono obserwacje mikrostrukturalne amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po obróbce cieplnej prowadzonej bezpośrednio w komorze wysokotemperaturowej wbudowanej w FE-SEM. Wartość szybkości nagrzewania w komorze grzewczej SEM wynosiła około 8,6 K/min, co w odniesieniu do przeprowadzonej analizy DSC odpowiada warunkom pośrednim między 5 a 10 K/min. W obu tych przypadkach temperatura obróbki cieplnej, tj. 128°C / 401 K, mieści się w zakresie pomiędzy temperaturą zeszklenia T_g a początkiem krystalizacji T_x . Wybór wartości z tego zakresu miał na celu jedynie zainicjowanie krystalizacji, co pozwoliło na obserwację mechanizmu zarodkowania oraz rozwoju krystalitów w warunkach kontrolowanego wzrostu, z zachowaniem częściowej struktury amorficznej.



Rys. 45. Mikrostruktura amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po obróbce cieplnej w HT-SEM zgodnie ze schematem a-b) z rys. 32b i c) z rys. 32c

Na rysunku 45a–b przedstawiono mikrostrukturę próbki po szybkim nagrzewaniu do 401 K, a następnie chłodzeniu do temperatury otoczenia zgodnie z procedurą pokazaną na

rysunku 33b. Widoczna jest bardzo duża liczba drobnych nowo powstałych ziaren krystalicznych, a także obszary fazy amorficznej (potwierdzenie charakteru faz uzyskano na podstawie obecności linii Kikuchiego lub ich braku).

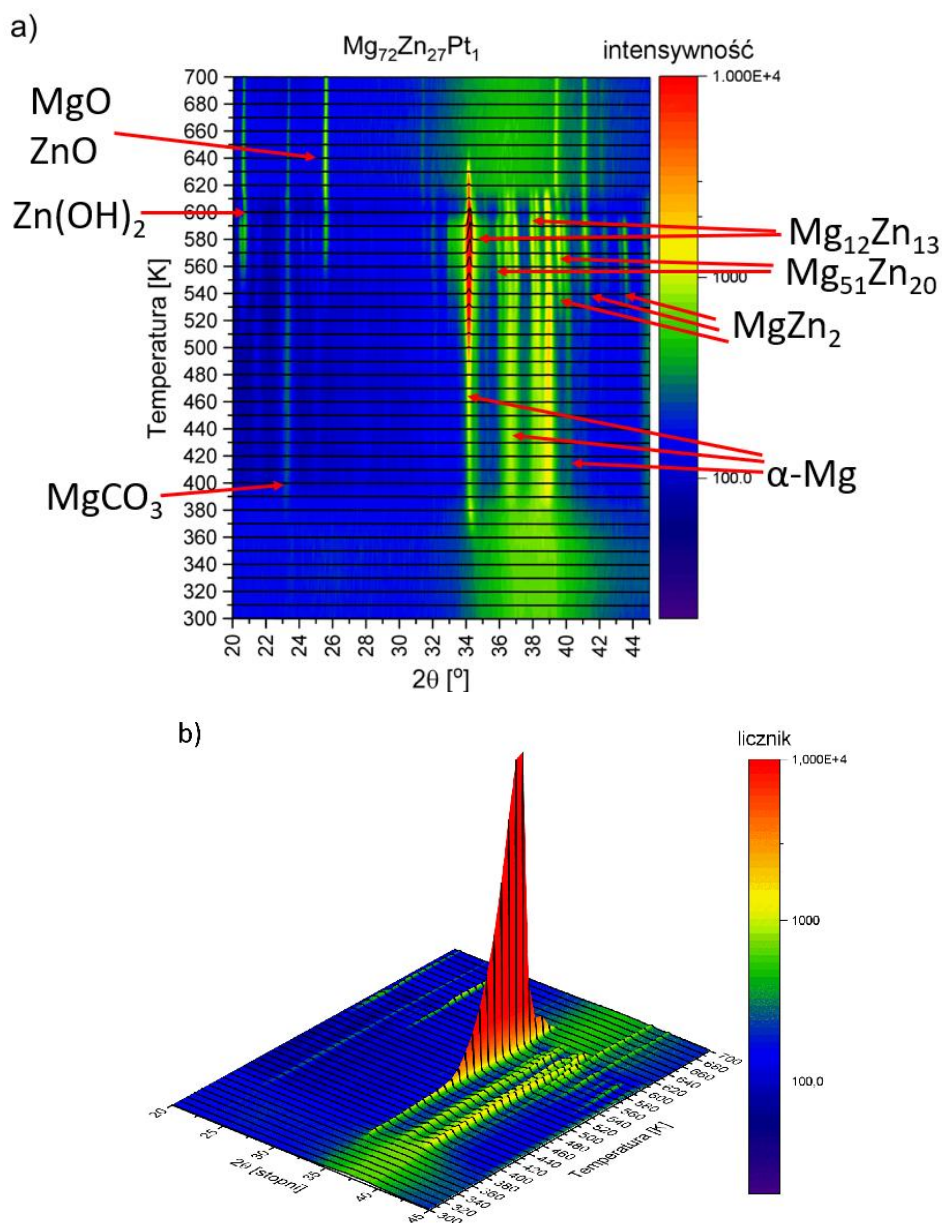
Z kolei na rysunku 45c przedstawiono mikrostrukturę próbki poddanej dodatkowo piętnastominutowemu izotermicznemu wygrzewaniu w temperaturze maksymalnej zgodnie z procedurą wyjaśnioną na rysunku 33c. Zastosowanie izotermicznego wytrzymywania skutkuje znacznie większą liczbą powstałych ziaren (spowodowanych intensywniejszym zarodkowaniem), które otaczają przestrzenie amorficzne. Dodatkowo na granicach między fazami obserwuje się ziarna ciemniejszego koloru, co może sugerować obecność dodatkowej fazy krystalicznej o odmiennym składzie lub morfologii. Ich rozmieszczenie wzdłuż granic amorficznych regionów sugeruje preferencyjny charakter zarodkowania.

7.2.7. Analiza fazowa podczas nieizotermicznego wygrzewania

Przeprowadzono analizę fazową amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ podczas wygrzewania z szybkością 5 K/min z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) z wbudowaną komorą wysokotemperaturową. Na zestawieniu widm (rys. 46) obserwuje się najpierw charakterystyczne dla fazy amorficznej rozmycie, a następnie stopniowo zwiększającą się intensywność pików, co wskazuje na proces krystalizacji. Rozpoczyna się on w temperaturze około 390 K, co dobrze koresponduje z $T_x = 404,8$ K wyznaczonym w eksperymencie DSC przy tej samej szybkości nagrzewania. Ponadto w DSC obserwuje się jeden wyraźny pik egzotermiczny, natomiast w XRD jeden intensywny pik dyfrakcyjny. Zatem w obu technikach obserwuje się jeden dominujący sygnał związany z krystalizacją, co sugeruje spójność.

Wspomniany dominujący pik na widmie XRD przypisywany jest fazom α -Mg i $Mg_{12}Zn_{13}$. Wraz ze wzrostem temperatury pojawiają się również inne piki odpowiadające fazom $Mg_{51}Zn_{20}$, i $MgZn_2$. Ich obecność jest zgodna z diagramem fazowym Mg-Zn (rys. 8) oraz wynikami analiz fazowych dla innych układów Mg-Zn opisanych w literaturze [3,32,35,106]. Choć dominujące fazy (α -Mg i $Mg_{12}Zn_{13}$) wzrastające podczas wygrzewania próbki amorficznej, różnią się stechiometrycznie od dominującej fazy $Mg_{51,04}Zn_{19,8}$ oraz pozostałych faz zaobserwowanych w materiale wyjściowym podczas analizy FE-SEM (rys. 35) i XRD (rys. 36), to zachowana jest zgodność co do ogólnego charakteru krystalizacji. Sugeruje to jednak, że dokładny skład ilościowy i jakościowy ściśle zależy od warunków prowadzonej obróbki cieplej badanego stopu.

W wyższych temperaturach wygrzewania widoczne są także piki przypisywane tlenkom i węglanom (MgO , ZnO , $MgCO_3$). Ich względnie niska intensywność wskazuje na wtórne procesy utleniania zachodzące podczas nagrzewania próbki.



Rys. 46. Ewolucja widma XRD w funkcji temperatury wygrzewania amorficznego $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$
 a) widok 2D, b) widok 3D

Dla porównania podczas krystalizacji amorficznego stopu $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{28}$ [34] początkowo wytrąca się faza $\alpha\text{-Mg}$, a następnie faza międzymetaliczna $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$. Natomiast w stopie zawierającym platynę obie te fazy zaczynają wzrastać jednocześnie. Obecność platyny przyspiesza powstawanie fazy $\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13}$, a ponadto może wpływać na morfologię i wielkość ziaren krystalicznych, co obserwuje się w analizach FE-SEM. Nie wykazano jednak, czy bardziej istotny jest dodatek stopowy, czy parametry prowadzenia obróbki cieplnej. Obecność Pt wpływa również na stabilizację fazy amorficznej, co dodatkowo potwierdziło przesunięcie początku krystalizacji w kierunku wyższych wartości temperatury (tak jak w eksperymencie DSC).

7.2.8. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza kinetyki krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wskazuje na jego dobrą zdolność do zeszklenia oraz umiarkowaną stabilność termiczną. Dodatek 1 at.% platyny powoduje podwyższenie temperatury początku krystalizacji o około 50–60 K oraz wyraźny wzrost parametrów charakteryzujących łatwość zeszklenia i stabilność termiczną w porównaniu z amorficznym stopem $Mg_{72}Zn_{28}$. Szacowana krytyczna średnica d_c wynosi 6,05 nm, czyli trzykrotnie więcej w przypadku stopu dwuskładnikowego. Zaobserwowano, że wzrost szybkości nagrzewania wpływa na intensywność efektów cieplnych procesów oraz przesuwa przemiany fazowe w stronę wyższych wartości temperatury, co sugeruje termiczną aktywację procesu krystalizacji.

Obliczone energie aktywacji dla poszczególnych etapów przemiany fazowej potwierdzają metastabilny charakter struktury amorficznej oraz sugerują dominację mechanizmu heterogenicznego zarodkowania. Analiza wykładnika Avramiego i stałej szybkości reakcji ujawnia, że krystalizacja zachodzi głównie z udziałem jedno- i dwuwymiarowego wzrostu kryształów. Dyfuzja stanowi czynnik kontrolujący przebieg przemiany fazowej, ale dynamika procesu silnie zależy także od szybkości nagrzewania.

Obserwacje mikrostrukturalne prowadzone metodami FE-SEM ujawniają procesy zarodkowania i wzrostu kryształów. W warunkach wygrzewania izotermicznego stwierdzono, że im dłuższy czas wytrzymywania próbki w temperaturze wygrzewania, tym większe rozmiary uzyskiwanych ziaren, jednak w zastosowanym zakresie parametrów nie przekraczały one 100 nm. Skład fazowy zidentyfikowany za pomocą XRD odpowiada znanym związkom z układu Mg-Zn, takim jak α -Mg, $Mg_{12}Zn_{13}$, $MgZn_2$ i Mg_2Zn_{11} .

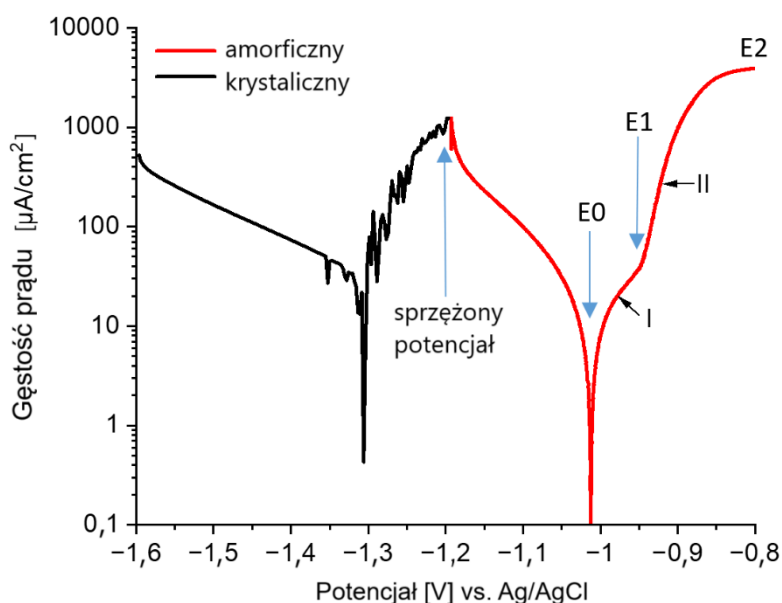
7.3. Analiza korozji amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

Odporność korozyjną amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w warunkach symulujących płyny ustrojowe człowieka, tj. w roztworze Hanka w temperaturze 37°C, oceniono na podstawie wyników badań przeprowadzonych z wykorzystaniem Liniowej woltamperometrii przemiatania (LSV), Elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), Polaryzacji liniowej (LPR), Amperometrii przy zerowym oporze (ZRA) oraz obserwacji mikroskopowych powierzchni po badaniach korozyjnych. Dodatkowo na podstawie wyników wymienionych badań został zaproponowany mechanizm procesu korozji obu stopów.

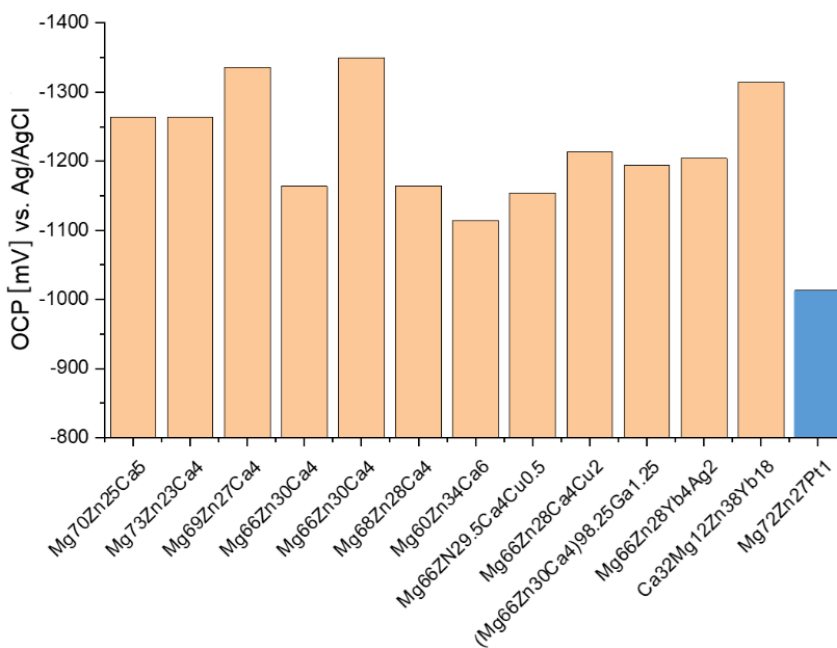
7.3.1. Interpretacja krzywych polaryzacyjnych (LSV)

Na rysunku 47 przedstawiono krzywe polaryzacji uzyskane w wyniku badań metodą Liniowej woltamperometrii przemiatania (LSV) dla amorficznego i krystalicznego stopu

$Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w roztworze Hanka w $37^{\circ}C$, po uprzednim pomiarze potencjału obwodu otwartego (OCP). W zakresie anodowym dla żadnego ze stopów nie zaobserwowano pasywnego obszaru. Gęstość prądu zwiększa się wraz ze wzrostem przyłożonego potencjału, co wskazuje na aktywne roztworzenie elektrochemiczne. Potencjał korozyjny stopu amorficznego wynosi -1013 mV, natomiast dla stopu krystalicznego osiągnął wartość -1306 mV (pomiar względem elektrody Ag/AgCl). Krzywa polaryzacji uzyskana dla stopu amorficznego jest przesunięta w kierunku wyższych wartości potencjału w porównaniu z krystalicznym odpowiednikiem, co sugeruje jego większą odporność na korozję [98,107].



Rys. 47. Krzywe polaryzacji krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. $37^{\circ}C$)

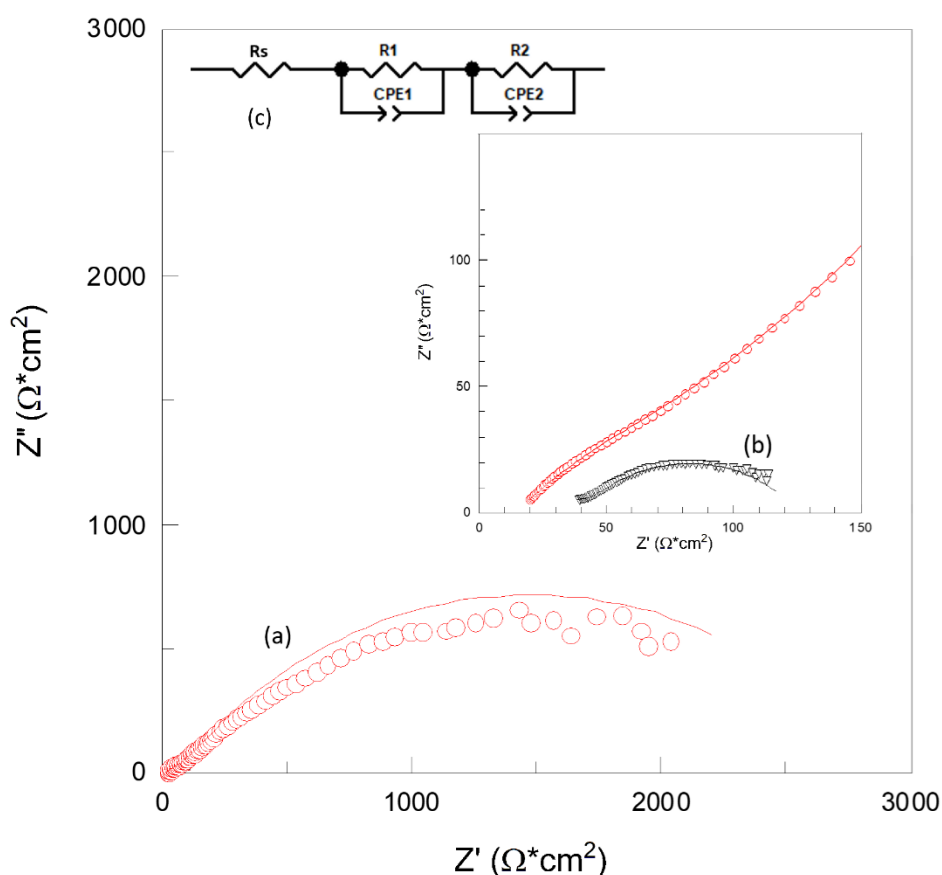


Rys. 48. Wartość OCP amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w porównaniu z wybranymi szklami metalicznymi na bazie Mg-Zn [3,7,9,28,40,108,109]

Wartość potencjału korozyjnego badanego stopu amorficznego porównano z danymi literaturowymi uzyskanymi w zbliżonych warunkach (w symulowanych płynach ustrojowych w temperaturze 37°C) dla różnych szkieł metalicznych na bazie układu Mg-Zn (rys. 48). Dokładne wartości OCP stopów z literatury określono na podstawie krzywych polaryzacji. Uzyskane wyniki sugerują, że obecność 1 at.% Pt w amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ przyczynia się do uzyskania najwyższej wartości OCP wśród krystalicznych i amorficznych stopów Mg-Zn opisanych dotychczas w literaturze. Z kolei wyższa wartość OCP wskazuje na wyższą odporność danego stopu na korozję [98].

7.3.2. Wyznaczenie oporu polaryzacji (EIS i LPR)

Badania przeprowadzone metodami Elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz Polaryzacji liniowej (LPR) umożliwiły wyznaczenie oporu polaryzacji oraz gęstości prądu korozyjnego. Niższy opór polaryzacji odpowiada wyższej gęstości prądu korozyjnego, co będzie przekładać się na większą szybkość korozji [110].



Rys. 49. Wykres Nyquista dla a) amorficznego i b) krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37°C, OCP) oraz c) schemat dopasowania przy użyciu obwodu zastępczego

Na rysunku 49 przedstawiono analizę EIS (w pobliżu potencjału korozyjnego E_0) dla amorficznego (rys. 49a) i krystalicznego (rys. 49b) stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ zanurzonego w roztworze Hanka w temperaturze 37°C. W przypadku obu stopów na wykresach Nyquista

widoczne są zdeformowane łuki pojemnościowe. Wysoka wartość rzeczywistej składowej impedancji (Z') oraz obecność dwóch wyraźnych łuków sugerują istnienie co najmniej dwóch dominujących mechanizmów ograniczających proces korozji. Dane eksperymentalne przedstawiono jako okręgi (dla stopu krystalicznego) i trójkąty (dla stopu amorficznego), natomiast linie ciągłe ilustrują dopasowanie do modelu zastępczego obwodu elektrycznego, którego schemat przedstawiono na rys. 48c. W zaproponowanym obwodzie zastępczym element R_S odpowiada oporowi roztworu, element $R_1 // CPE_1$ odzwierciedla procesy zachodzące na granicy faz elektroda–elektrolit (przy wysokich częstotliwościach), a $R_2 // CPE_2$ reprezentuje tworzenie i rozpuszczanie produktów korozji (przy niskich częstotliwościach). Bardzo dobra zgodność między danymi eksperymentalnymi a dopasowaną krzywą potwierdza trafność przyjętego modelu, który jest powszechnie stosowany w literaturze do opisu zachowania korozyjnego stopów magnezu [98,111].

Element CPE (ang. *Constant phase element*) służy do modelowania pojemnościowej odpowiedzi nieidealnego kondensatora, co dobrze oddaje niejednorodną powierzchnię elektrody. Impedancję elementu CPE można wyznaczyć jako:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(j\omega)^N} \quad (28)$$

gdzie Y [$S \cdot s^N / cm^2$] oznacza admitancję, ω [rad/s] odpowiada częstotliwości kątowej, j – liczbie urojonej, a N to wykładnik ułamkowy. Dla $N = 1$ CPE zachowuje się jak idealny kondensator, dla $N = 0$ jak rezystor, a dla $N = -1$ jak induktor. Dokładne wartości parametrów obwodu zastępczego zestawiono w tabeli 11. Opór polaryzacji R_p [$\Omega \cdot cm^2$] w tym układzie to suma oporów R_1 i R_2 . Obliczona wartość R_p dla amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wynosi $2440 \Omega \cdot cm^2$, natomiast dla stopu krystalicznego $94 \Omega \cdot cm^2$.

Tabela 11. Parametry obwodu zastępczego dla danych eksperymentalnych EIS dla krystalicznego i amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37°C, OCP)

Stop	R_S [$\Omega \cdot cm^2$]	CPE_1 [$\frac{cm^2}{\Omega \cdot s^N}$]	N_1	R_1 [$\Omega \cdot cm^2$]	CPE_2 [$\frac{cm^2}{\Omega \cdot s^N}$]	N_2	R_2 [$\Omega \cdot cm^2$]
amorf.	14,78	$16,39 \cdot 10^{-5}$	0,52	80,76	$20,28 \cdot 10^{-5}$	0,61	2359
krystal.	32,78	$1,85 \cdot 10^{-5}$	0,85	6,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,53	87,21

Równolegle wyznaczono opór polaryzacji dla obu stopów metodą Liniowej polaryzacji (LPR). Analiza została oparta na danych z krzywych polaryzacyjnych w zakresie ± 10 mV względem OCP . Wartość oporu polaryzacji R_p [$\Omega \cdot cm^2$] odpowiada nachyleniu linii uzyskanej przez aproksymację fragmentu krzywej zależności potencjału od gęstości prądu w tym zakresie. Wartości te wynoszą odpowiednio $1476 \Omega \cdot cm^2$ dla stopu amorficznego oraz $93 \Omega \cdot cm^2$ dla

stopu krystalicznego. Uzyskane wartości oporu polaryzacji różnią się od tych wyznaczonych metodą EIS, jednak zachowany jest zarówno ich porządek wielkości, jak i zdecydowana przewaga odporności korozyjnej stopu amorficznego. Dla lepszej reprezentatywności wyników obliczono również średnie wartości R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] na podstawie pomiarów wykonanych obiema metodami (EIS i LPR), które wynoszą odpowiednio 1958 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla amorficznego oraz 94 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla krystalicznego stopu $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$.

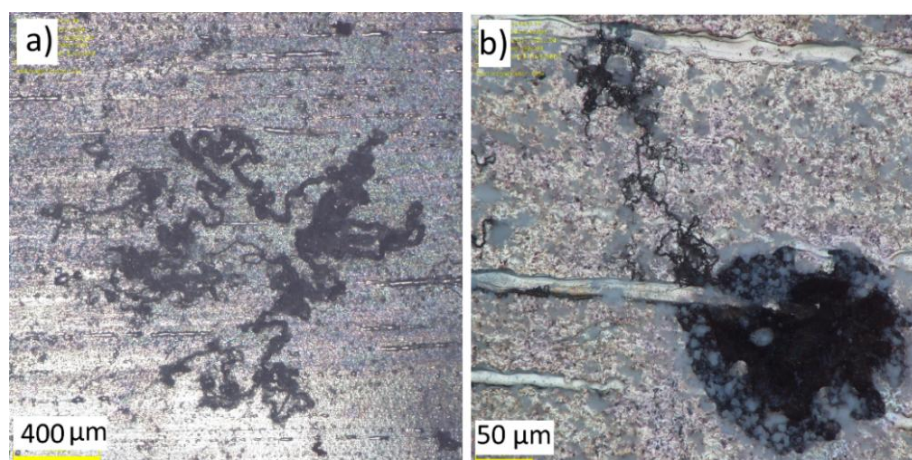
W dalszej kolejności obliczono gęstość prądu korozji i_0 [A/cm^2] na podstawie równania:

$$i_0 = \frac{RT/nF}{R_p} \quad (29)$$

gdzie $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ to uniwersalna stała gazowa, $T = 310,15 \text{ K}$ to temperatura układu, $n = 2$ oznacza liczbę elektronów biorących udział w reakcji, $F = 96487 \text{ C}$ jest stałą Faradaya, a R_p to obliczony wcześniej opór polaryzacji [112]. Obliczone wartości gęstości prądu korozji wynoszą 6,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla amorficznego i 142,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dla krystalicznego stopu $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$. Zatem gęstość prądu korozji stopu krystalicznego jest 20 razy większa niż amorficznego, co świadczy o zdecydowanie wyższej odporności amorficznego stopu $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ na korozję w roztworze Hanka i temperaturze 37°C. Otrzymana wartość i_0 [A/cm^2] dla stopu amorficznego ma ten sam rząd wielkości co w przypadku amorficznych taśm o wzorze $\text{Mg}_{65-x}\text{Zn}_{23}\text{Ca}_4\text{Ag}_x$ (gdzie $x = 1, 3$) zanurzonych podobnie w roztworze Hanka w temperaturze 37°C [111].

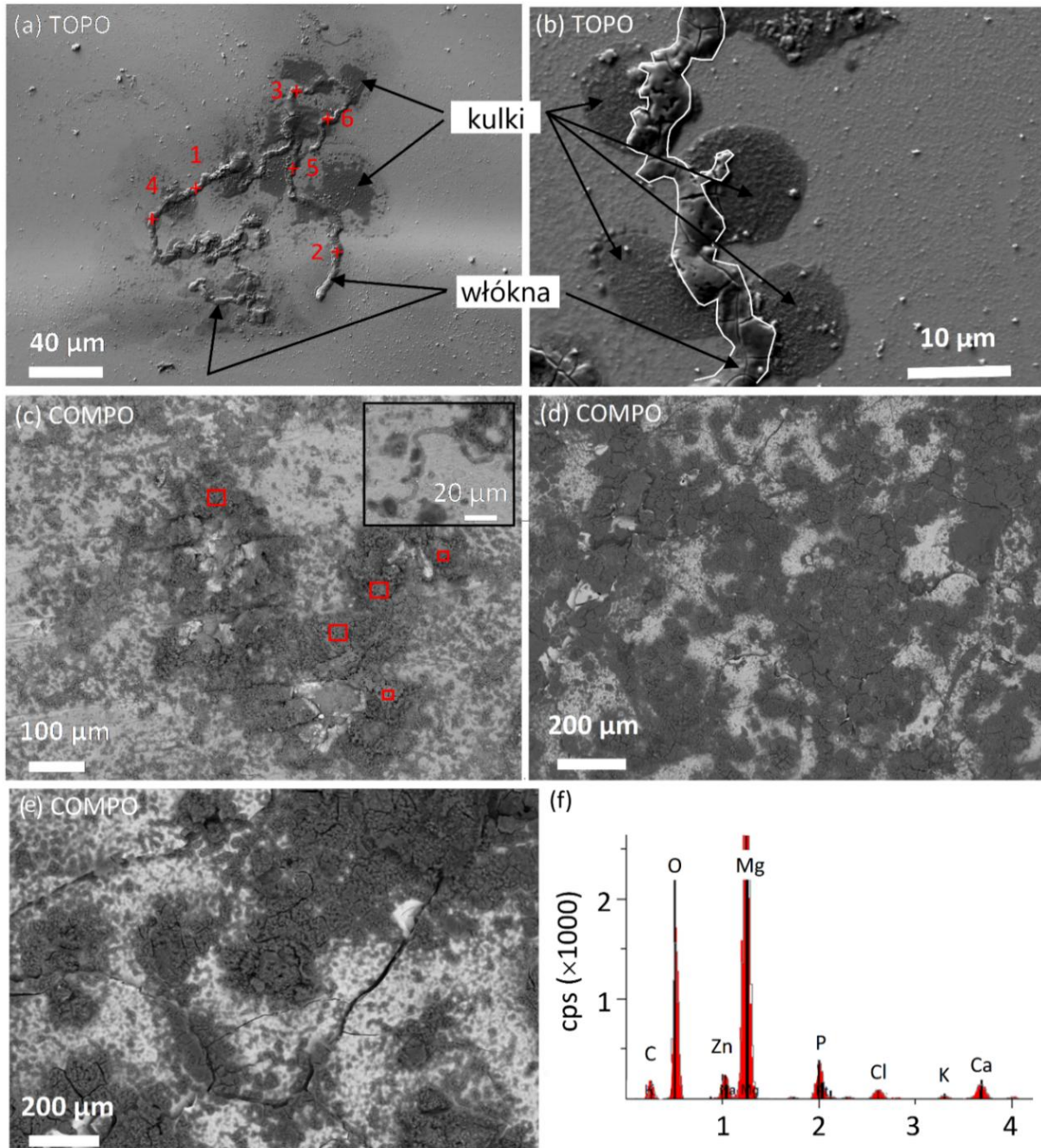
7.3.3. Zaproponowany mechanizm korozyjny

Na powierzchni stopu amorficznego po przeprowadzeniu badań EIS (rys. 50a) oraz LSV (rys. 50b) zaobserwowano wyraźną warstwę produktów korozyjnych, ale także obecność wżerów (rys. 50b) oraz cechy charakterystyczne dla korozji nitkowej (rys. 50a).



Rys. 50. Mikrostruktura amorficznego $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ w obserwacji pod mikroskopem konfokalnym po badaniach korozyjnych a) impedancji (EIS), b) woltamperometrii liniowej przemiatania (LSV)

W celu wyjaśnienia zaobserwowanych zmian morfologicznych oraz określenia dominujących mechanizmów korozji przeanalizowano anodowe zakresy krzywych polaryzacji amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (rys. 47) oraz powierzchnie stopów po procesie wraz z produktami korozji (rys. 51a-f). Wyniki ilościowej analizy FE-SEM/EDS dla zaobserwowanych produktów korozji zestawiono w tabeli 12 [98].



Rys. 51. Mikrostruktura amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po przerwaniu krzywych polaryzacji a-b) E_0-E_1 i w c) E_2 ; d-e) mikrostruktura próbki krystalicznej po polaryzacji oraz f) typowe widmo EDS produktów korozji

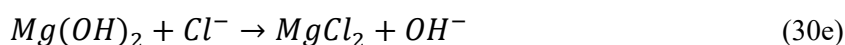
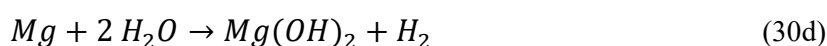
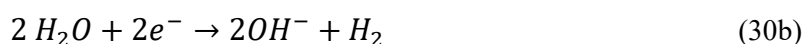
Tabela 12. Wyniki analiz FE-SEM/EDS przeprowadzonych w produktach korozji.

% at.	Amorficzny $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$		Krystaliczny $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$
	Zakres I	Zakres II	
C	3,3±1,1	4,0±0,9	4,3±1,5
O	58,8±3,8	64,5±1,7	69,4±3,2
Mg	31,4±5,2	13,4±2,2	24,0±3,6
Zn	1,9±1,4	0,3±0,3	0,1±0,1
Pt	-	-	-
Al	0,4±0,1	0,3±0,1	0,1±0,1
Na	0,5±0,4	6,4±1,5	0,2±0,2
P	1,1±1,5	6,3±1,6	0,1±0,1
Cl	1,9±0,7	0,2±0,1	1,8±1,6
K	0,1±0,1	0,3±0,1	0,2±0,2
Ca	0,7±0,7	4,3±0,7	0,1±0,1

Przebieg krzywej wykonanej dla amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (rys. 47, czerwona krzywa) wyraźnie wskazuje na obecność dwuetapowego mechanizmu roztwarzania. Pierwszy etap (oznaczony jako I) występuje dla potencjałów z zakresu $E_0 - E_1$. Gęstość prądu zarejestrowana przy potencjale E_1 wynosi $40 \mu A/cm^2$. Analiza FE-SEM próbki po przerwaniu polaryzacji na tym etapie ujawniła głównie korozję nitkową w postaci długich włókien, ale również niewielki udział korozji w postaci kulek/wżerów (rys. 51a–b). Zgodnie z analizą FE-SEM/EDS (tabela 12) powstałe włókna składają się głównie z magnezu, tlenu oraz niewielkiej ilości cynku i śladowych pierwiastków z roztworu (Na, P, Cl, K i Ca). Drugi etap anodowego roztwarzania (oznaczony jako II) obserwowany jest dla potencjałów większych niż $E_1 = -950$ mV (względem Ag/AgCl). W tym etapie gęstość prądu wzrasta szybko, osiągając wartość graniczną $4 mA/cm^2$ dla potencjału $E_2 = -850$ mV (względem Ag/AgCl). Po przerwaniu krzywej polaryzacji przy potencjale równym E_2 na powierzchni próbki obserwuje się kilka silnie utlenionych obszarów (rys. 51c). Mogą one powstawać na skutek preferowanego kierunku wzrostu wżerów względem włókien. Co więcej, korozja nitkowa, która była głównym mechanizmem korozji w poprzednim etapie, jest tutaj obserwowana jedynie na obrzeżach wżerów (wstawka obrazu FE-SEM na rys. 51c). Analiza FE-SEM/EDS produktów korozji z etapu drugiego ujawnia, że składają się one, podobnie jak produkty korozji w etapie pierwszym, z magnezu, tlenu i niewielkiej ilości pierwiastków z roztworu (Na, P, Cl, K i Ca). Przebieg krzywej polaryzacji wykonanej dla krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (rys. 47, czarna krzywa) w anodowym zakresie ma wyraźnie liniowy charakter w przeciwieństwie do

obserwowanego dwuetapowego procesu roztwarzania stopu amorficznego. Taki charakter krzywej jest związany z powstawaniem na powierzchni stopu rozległych silnie utlenionych obszarów (rys. 51d–e). Analiza FE-SEM/EDS produktów korozji potwierdza obecność magnezu, tlenu oraz niewielkiej ilości pierwiastków pochodzących z roztworu tj. Na, P, Cl, K i Ca (tabela 12). Przykładowe widmo takiej analizy EDS przedstawiono na rysunku 51f. W obrębie obszarów utlenionych zauważalne są także liczne pęknięcia (rys. 51d–e). Zjawisko to może być przyczyną oscylacji gęstości prądu pojawiających się od początku w anodowym zakresie krzywej polaryzacji stopu krystalicznego. Zgodnie z literaturą, korozja krystalicznych stopów magnezu często wiąże się z powstawaniem podobnych pęknięć, odkształceń mechanicznych oraz odprysków. Przyczyn upatruje się m.in. w procesach zachodzących wewnątrz materiału, takich jak absorpcja atomów wodoru przez podłoże. To z kolei może prowadzić do naprężeń wewnętrznych i lokalnych uszkodzeń warstwy wierzchniej, sprzyjających dalszej degradacji [113–115]. Podobnego mechanizmu można się spodziewać w przypadku badanego krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ zanurzonego w roztworze Hanka [98].

Po obserwacji powierzchni stopów poddanych roztwarzaniu w roztworze Hanka w $37^{\circ}C$ i przeprowadzeniu analizy produktów korozji można stwierdzić, że procesowi korozji zarówno stopu krystalicznego jak i amorficznego towarzyszą typowe reakcje utleniania magnezu i redukcji wody (reakcje 30a–c) [116]. Sumarycznie reakcje te można przedstawić w formie równania 30d. Ponadto w roztworach zawierających chlorki (które są również obecne w roztworze Hanka) zachodzi dodatkowo reakcja 30e.

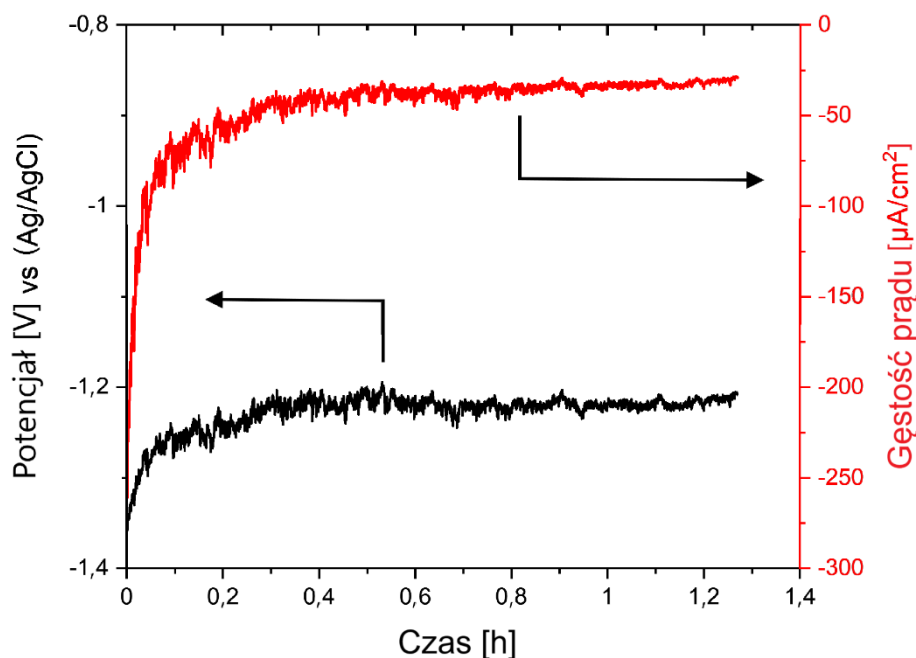


7.3.4. Korozja galwaniczna (ZRA)

Próbki amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ zanurzono jednocześnie w roztworze Hanka w temperaturze $37^{\circ}C$. Z wcześniejszych pomiarów krzywych polaryzacyjnych wynika, że mimo identycznego składu chemicznego próbki te różnią się potencjałem korozyjnym z powodu odmiennej struktury. W takiej sytuacji może powstać ogniwo galwaniczne, w którym materiał o wyższym potencjale (czyli amorficzny) powinien pełnić rolę katody, a ten o niższym (czyli krystaliczny) – rolę anody.

Proces korozji galwanicznej pomiędzy tymi dwoma stopami przeanalizowano wykorzystując metodę ZRA (ang. *Zero Resistance Amperometry*). Na rysunku 52

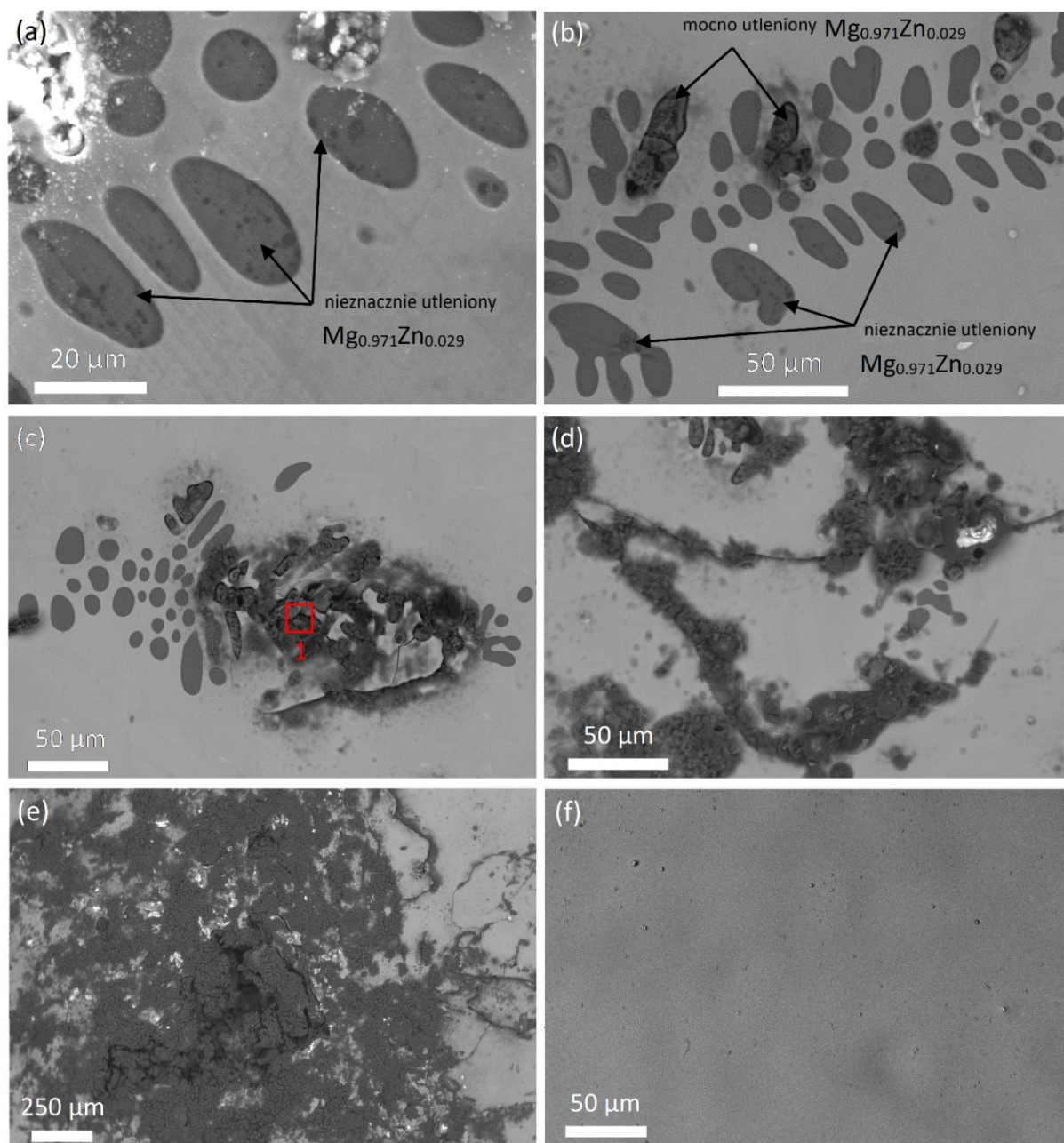
przedstawiono ewolucję gęstości prądu galwanicznego (czerwona krzywa) oraz potencjału galwanicznego (czarna krzywa) w czasie. W trakcie pomiaru trwającego 1,3 h oba parametry stosunkowo szybko osiągnęły stan ustalony. Potencjał galwaniczny ustabilizował się na poziomie około -1200 mV (względem Ag/AgCl), co jest wartością bardzo zbliżoną do sprzężonego potencjału wyznaczonego wcześniej z krzywych polaryzacyjnych (rys. 47). Wartość gęstości prądu ustabilizowała się na poziomie około -35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, co sugeruje ograniczone, lecz ciągle aktywne roztwarzanie krystalicznej anody w obecności amorficznej katody. Zmierzone wartości gęstości prądu są ujemne, co potwierdza przepływ elektronów od stopu krystalicznego do amorficznego. Co istotne, stop krystaliczny wykazuje w takim układzie większą polaryzację anodową w porównaniu do sytuacji, gdy jest zanurzony samodzielnie w elektrolicie [98].



Rys. 52. Ewolucja potencjału galwanicznego i gęstości prądu galwanicznego pomiędzy krystalicznym i amorficznym $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ (roztwór Hanka, temp. 37 $^{\circ}\text{C}$) w funkcji czasu

Obserwacje powierzchni krystalicznego stopu $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ po teście ZRA prowadzonym wykazują, że inicjacja procesu degradacji może być związana z obecnością fazy $\text{Mg}_{0,971}\text{Zn}_{0,029}$. Na rysunku 53a–b przedstawiono zarówno wczesne stadium korozji jak i intensywnie zaatakowane obszary w tej fazie. Uszkodzeń nie zaobserwowano natomiast w rejonie fazy $\text{Mg}_{0,48}\text{-Al}_{0,26}\text{-Pt}_{0,25}(\text{Zn})$, co sugeruje, że nie odgrywa ona istotnej roli w początkowych etapach procesu degradacji. W miarę postępu korozji w głównej fazie $\text{Mg}_{51,04}\text{Zn}_{19,8}$ obserwowane są liczne pęknięcia (rys. 53c–d) związane z wcześniej wspomnianą absorpcją wodoru [98,113]. W dalszym przebiegu procesu korozja rozprzestrzenia się preferencyjnie wzdłuż powstałych mikroszczelin (rys. 53d). Silnie utlenione obszary rozciągają się na kilkaset mikrometrów

obejmując zarówno fazę $Mg_{0,971}Zn_{0,029}$ jak i $Mg_{51,04}Zn_{19,8}$ (rys. 53e). Nie zaobserwowano natomiast zjawiska korozji nitkowej. Analiza FE-SEM/EDS w punkcie zaznaczonym na rys. 53c wskazuje na następujący skład chemiczny: 35,5 at.% O, 32,6 at.% Mg, 9,3 at.% Zn, 12,8 at.% C, 5,7 at.% P, 1,4 at.% Cl, 1,5 at.% Ca i 0,8 at.% Na. Jest to wyraźny sygnał, że produkty korozji składają się głównie z magnezu i tlenu, co jest zbieżne z reakcjami 30a–e. Tymczasem amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ pełniący w tym układzie funkcję katody pozostał nienaruszony (rys. 53f) [98].



Rys. 53. Obrazy FE-SEM $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po teście ZRA (roztwór Hanko, temp. 37 °C) próbki a-e) krystaliczne i f) próbka amorficzna

7.3.5. Podsumowanie

Amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wykazuje zdecydowanie lepszą odporność korozyjną niż jego polikrystaliczny odpowiednik. Potencjał korozyjny stopu amorficznego jest wyższy o około 300 mV, natomiast opór polaryzacyjny blisko 20-krotnie wyższy (analogicznie gęstość prądu korozyjnego 20-krotnie niższa) niż w przypadku stopu krystalicznego. Proces roztwarzania stopu amorficznego zachodzi dwuetapowo i mniej gwałtownie niż w stopie krystalicznym, a na jego powierzchni obserwuje się obecność produktów korozji, wżerów oraz cechy charakterystyczne dla korozji nitkowej. W przypadku stopu krystalicznego korozja ma postać rozległych, silnie utlenionych obszarów z licznymi pęknięciami, prawdopodobnie związanymi z pochłanianiem wodoru i powstawaniem naprężeń wewnętrznych. Analiza produktów korozji pozwala sądzić, że proces w przypadku obu stopów przebiega zgodnie z reakcjami 30a–e.

Mechanizmy korozji galwanicznej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ są nieco inne od tych obserwowanych, gdy próbki są zanurzone samodzielnie. Stop amorficzny, ze względu na wyższy potencjał, pełni funkcję katody i nie ulega zniszczeniu, natomiast stop krystaliczny działa jako anoda i intensywnie koroduje. Potencjał galwaniczny ustabilizował się na poziomie około -1200 mV, a wartość gęstości prądu osiągnęła stabilny poziom około -35 $\mu A/cm^2$.

Obecność 1 at.% platyny w badanym stopie amorficznym przyczynia się do uzyskania najwyższej wartości OCP spośród krystalicznych i amorficznych stopów na bazie Mg-Zn zgodnie z danymi literaturowymi uzyskanymi w zbliżonych warunkach. Analiza przebiegu procesu korozji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ pozwala sądzić, że stop ten ma realne szanse sprostać wymaganiom stawianym materiałom biomedycznym w środowisku płynów ustrojowych.

8. Numeryczne modelowanie procesu krystalizacji podczas nieizotermicznego wygrzewania amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

8.1. Wprowadzenie do modelu

Na podstawie przeprowadzonej analizy kinetyki krystalizacji, z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), potwierdzono, że amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ jest układem metastabilnym i ulega krystalizacji, szczególnie w warunkach podwyższonej temperatury. Dyfuzja jako najwolniejszy proces, stanowi czynnik kontrolującym kinetykę krystalizacji. Szczególnie istotnym parametrem wpływającym na przebieg procesu okazała się także szybkość nagrzewania, która oddziałuje nie tylko na charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych i intensywność efektu cieplnego, ale również na sam mechanizm krystalizacji, w tym na dynamikę zarodkowania i wzrostu kryształów. Analiza fazowa XRD wykazała, że pierwszą i dominującą krystalizującą fazą jest α -Mg, czyli roztwór magnezu z niewielką rozpuszczalnością Zn i Pt. Obserwacje mikrostrukturalne FE-SEM wskazują na wyraźny podział krystalizacji na etap zarodkowania i wzrostu kryształów. W warunkach wygrzewania izotermicznego stwierdzono, że rozmiary kryształów rosną wraz z czasem wygrzewania, lecz w badanym zakresie parametrów nie przekraczały 100 nm. Zastosowanie komory wysokotemperaturowej umożliwiło obserwację próbek bezpośrednio po procesie obróbki np. wygrzewania nieizotermicznego, lecz nie pozwoliło na śledzenie wzrostu ziaren w czasie rzeczywistym.

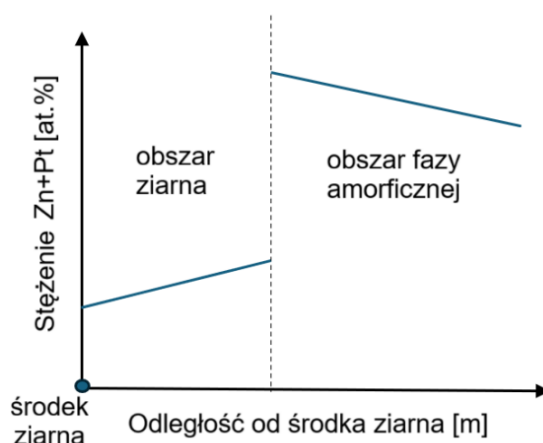
W niniejszym opracowaniu skupiono się na uproszczonym jednowymiarowym modelowaniu wzrostu kilku wybranych ziaren krystalicznych losowo rozmieszczonych w jednorodnej domenie amorficznej w warunkach nieizotermicznego wygrzewania z wybranymi szybkościami. Takie podejście pozwala uwzględnić wpływ wzajemnego ograniczania się wzrostu sąsiadujących ziaren, jednak nie obejmuje bezpośrednio zjawiska zarodkowania. Celem jest wyznaczenie ewolucji promieni ziaren oraz ich wartości po zadanym czasie procesu, z wyraźnym uwzględnieniem zależności od szybkości nagrzewania. Rozwiązanie numeryczne uzyskano przy użyciu autorskiego programu w języku C++.

8.2. Model matematyczny

Rozpatrywany układ stanowi amorficzna domena jednowymiarowa o długości $X = 2000$ nm, w której rozmieszczone są losowo zarodki krystaliczne o początkowym promieniu $r_0 = 1$ nm. Pozycje zarodków losowane są w taki sposób, aby zachowany był minimalny odstęp pomiędzy centrami ziaren, zależny od ich liczby, oraz margines 100 nm od

obu granic domeny. Pozwala to na uwzględnienie w modelu mechanizmu wzajemnego ograniczania wzrostu ziaren przez inne sąsiadujące ziarna. Jednak dla uproszczenia przyjęto, że wszystkie ziarna rozpoczynają swój wzrost w chwili początkowej i rosną z jednakową szybkością. Zarodkowanie nowych ziaren w trakcie trwania procesu zostało pominięte.

Wzrost ziaren zachodzi w wyniku dyfuzji pierwiastków Zn i Pt w osnowie magnezu, przy czym dyfuzja stanowi czynnik ograniczający szybkość przemiany fazowej. Model opisuje ruch interfejsu (granicy faz) każdego ziarna. Granica faz definiowana jest jako pozycja, w której następuje nagle zmiana stężenia Zn+Pt, co jest związane z ich ograniczoną rozpuszczalnością w fazie krystalicznej. Promień ziarna w danej chwili odpowiada położeniu tej granicy rozdziału faz (rys. 54) [117]. Oznacza to, że wzrost ziarna można interpretować jako przesuwanie się w czasie punktu skokowej zmiany stężenia, który oddziela obszar krystaliczny od amorficznego.



Rys. 54. Schemat zmiany stężenia Zn+Pt dla pojedynczego ziarna

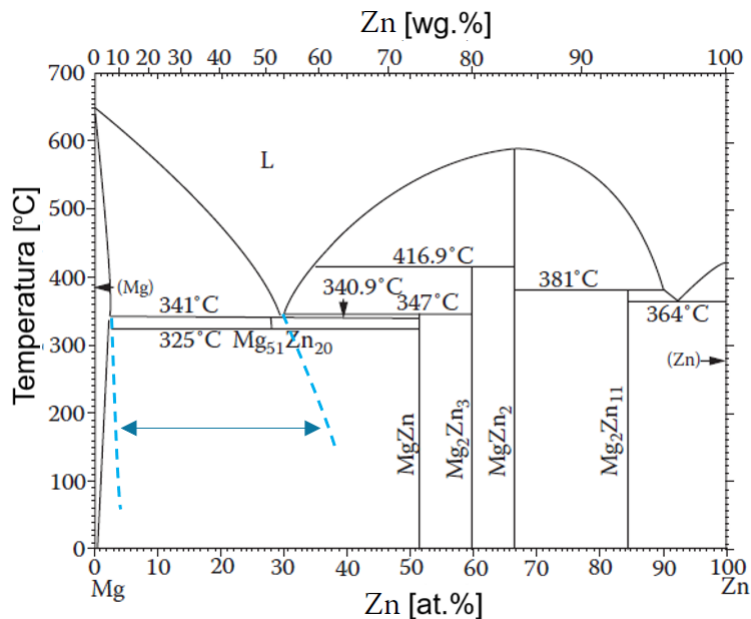
Opis stężeń opiera się na równowadze fazowej w układzie Mg–Zn skorygowanym o dodatek 1 at.% Pt na podstawie analizy DSC. Linie solidus i likwidus przedłużono do zakresu niższych wartości temperatury (rys. 55). Przebieg linii solidus (równanie 31a) i likwidus (równanie 31b) w fazie stałej został opisany w postaci zależności liniowych (dla temperatury wyrażonej w °C), gdzie C_a^* i C_k^* [at.%] stanowią równowagowe stężenia Zn+Pt odpowiednio po stronie krystalicznej i amorficznej:

$$C_k^*(T) = 0,14236 - 2,179836 \cdot 10^{-4} T \quad (31a)$$

$$C_a^*(T) = 0,26116 - 3,6304 \cdot 10^{-4} T \quad (31b)$$

W warunkach początkowych przyjęto, że stężenie w obszarze krystalicznym odpowiada wartości $C_k^*(T_0)$, a w obszarze amorficznym wartości $C_a^*(T_0)$, gdzie T_0 [°C] jest temperaturą początkową procesu. W kolejnych chwilach czasu aktualne stężenia równowagowe na granicy faz zmieniają się zgodnie z powyższymi zależnościami wraz ze wzrostem temperatury. Takie

podjęcie eliminuje potrzebę zadawania wartości początkowych stężeń, bo są one jednoznacznie określone z równowagi fazowej przy temperaturze początkowej.



Rys. 55. Układ Mg-Zn [35] z zaznaczonymi przedłużonymi liniami likwidus i solidus

Na zewnętrznych brzegach domeny wymuszono brak strumienia dyfuzyjnego:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (32)$$

Pole stężeń w każdej z faz zmienia się w czasie zgodnie z drugim prawem Ficka (równanie 6) w postaci sferycznej. W fazie krystalicznej tą zmianę opisuje równanie 33a, natomiast w fazie amorficznej równanie 33b [117-119]:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \left(\frac{\partial^2 c_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_k}{\partial r} \right) \quad (33a)$$

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_a}{\partial r} \right) \quad (33b)$$

gdzie C_k [%] odpowiada stężeniu Zn+Pt w Mg w fazie krystalicznej, C_a [%] odpowiada stężeniu Zn+Pt w Mg w fazie amorficznej, D_k [m²/s] odpowiada współczynnikowi dyfuzji Zn+Pt w Mg w fazie krystalicznej, a D_a [m²/s] analogicznie współczynnikowi dyfuzji Zn+Pt w Mg w fazie amorficznej.

Wzrost kryształitów modelowany jest w oparciu o bilans masy na granicy faz krystalicznej i amorficznej. Zmiana promienia ziarna w czasie procesu opisana jest równaniem [117,120,121]:

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{j_a - j_k}{c_a^* - c_k^*} \quad (34)$$

Parametry j_a i j_k [m/s] to strumienie składników odpowiednio po stronie amorficznej (równanie 35a) i krystalicznej (równanie 35b):

$$j_a = -D_a \frac{\partial c_a}{\partial r} \quad (35a)$$

$$j_k = -D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \quad (35b)$$

W modelu przyjęto, że zarówno w fazie krystalicznej, jak i amorficznej dyfuzję można opisać relacją typu Arrheniusa zgodnie z równaniem 7. Z uwagi na ograniczoną dostępność bezpośrednich danych dla układu Mg-Zn-Pt w badanym zakresie wartości temperatury, parametry D_0 i E_D dla Zn i Pt w magnezie oszacowano na podstawie źródeł przeglądowych i danych referencyjnych dla domieszek w Mg [122,123] z korektą uwzględniającą wpływ temperatury. Dla dyfuzji cynku w magnezie przyjęto parametry $D_0 = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz $E_D = 109,8 \text{ J/mol}$, natomiast dla dyfuzji platyny w magnezie $D_0 = 3,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz $E_D = 128,4 \text{ J/mol}$. Dla platyny ze względu na szczątkowe informacje o dyfuzji Pt w Mg przyjęto parametry analogiczne do ciężkich domieszek w Mg. W fazie amorficznej przyjęto większą mobilność atomów, zgodną z charakterem nieuporządkowanej struktury, tj. wartości współczynników o rząd wielkości wyższe niż w fazie krystalicznej. Parametry te traktowane są jak kalibracja i służą do odtworzenia jakościowych trendów (paraboliczna kinetyka wzrostu, wpływ szybkości nagrzewania i liczby ziaren), nie dostarczają dokładnych wartości współczynników dyfuzji dla konkretnego układu Mg-Zn-Pt.

W modelu, proces dyfuzyjny traktowany jest jako efekt sumaryczny Zn+Pt, dlatego wprowadzono uśredniony współczynnik dyfuzji D_{sr} [m^2/s], zdefiniowany jako średnia ważona ze względu na skład chemiczny stopu [124]:

$$D_{sr} = \sum_i D_i(T) \cdot wg. \%_i \quad (36)$$

gdzie D oznacza współczynnik dyfuzji, $wg. \%$ to procent wagowy składnika w stopie, a indeks i określa kolejny składnik mieszaniny.

Założono, że temperatura T [$^{\circ}\text{C}$] w układzie zmienia się liniowo w czasie t [s] od temperatury początkowej T_0 zgodnie z przyjętą szybkością nagrzewania β [K/min]:

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot \frac{t}{60} \quad (37)$$

Aby zapewnić fizyczną spójność wprowadzono następujące ograniczenia:

- Proces może przebiegać wyłącznie w zakresie dodatnich wartości temperatury $T(t) \geq T_0$;
- Wzrost ziarna kończy się, jeżeli promień osiągnie odległość ograniczoną przez sąsiadujące ziarna lub granicę domeny X ;
- Proces zostaje zatrzymany, jeśli przyrost wszystkich promieni $\frac{dr}{dt}$ [m/s] przyjmuje wartości bliskie zeru, co odpowiada osiągnięciu warunków równowagi;

- Maksymalny czas trwania procesu t_{max} [s] stanowi dodatkowe ograniczenie kontrolne, pozwalające na przerwanie obliczeń także w przypadku braku całkowitego wygaszenia wzrostu.

8.3. Model numeryczny

W celu rozwiązania opracowanego modelu matematycznego zastosowano schemat jawny ruchomej granicy (warunek Stefana) z aproksymacją strumieni Ficka po obu stronach granicy międzyfazowej [125]. Implementację modelu przeprowadzono w autorskim programie napisanym w języku C++.

Rozwiązanie przedstawionego modelu matematycznego zrealizowano w jednowymiarowej domenie o długości $X = 2000$ nm z użyciem siatki o kroku przestrzennym wynoszącym $\Delta x = 0,25$ nm. Taki podział pozwala uchwycić strome gradienty stężeń przy granicach faz przy zachowaniu umiarkowanej liczby węzłów w dalszych obszarach [126]. Wprowadzono wspomniane w modelu matematycznym warunki brzegowe tj. brak strumienia na zewnętrznych krawędziach domeny.

Centra ziaren rozmieszczano losowo za pomocą metody Monte Carlo w obrębie domeny [127] z zachowaniem marginesu 100 nm przy każdym z brzegów domeny. Promienie początkowe wynoszą dla każdego ziarna $r_0 = 1$ nm. Zastosowano warunek nieprzenikania się ziaren dodatkowo powiększając odległość między środkami ziaren o bezpieczny minimalny odstęp s_{min} [nm] zależny od ilości rozważanych ziaren (jednak nie mniejszy niż 20 nm):

$$|x_i - x_j| \geq s_{min} = \max\left(20, 0,8 \frac{X-200}{n-1}\right) \quad (38)$$

Wartości początkowe takie jak temperatura początkowa procesu T_0 [°C], maksymalny czas trwania procesu t_{max} [s] oraz szybkość nagrzewania β [K/min] są danymi wejściowymi i w tym przypadku dobrano je na podstawie eksperymentów DSC. Parametry te są ze sobą powiązane, ponieważ początek krystalizacji wyznacza się na podstawie charakterystycznej temperatury T_x [°C] odpowiadającej początkowi efektu cieplnego. Natomiast czas całkowity procesu można określić jako czas trwania tego efektu. Przyjęte wartości zestawiono w tabeli 13. Dodatkowo należy określić rozważaną ilość ziaren. W przypadku tego modelu zastosowano wartości $n = 3, 5, 8, 10$. Konstrukcja modelu umożliwia zadanie innych dowolnych wartości parametrów wejściowych. Ponadto w programie obliczeniowym zastosowano odpowiednie przekształcenia dla ujednolicenia jednostek.

Tabela 13. Parametry procesu przyjęte w modelu (na podstawie analizy DSC)

β [K/min]	$T_0 = T_x$ [°C]	t_{max} [s]
5	131,7	248
10	138,7	154
20	146,9	75
40	156,4	48
80	169,4	36

Temperatura traktowana jest jednorodnie w całej domenie i zmienia się liniowo w czasie zgodnie z przyjętą szybkością nagrzewania β [K/min]:

$$T(t + \Delta t) = T(t) + \frac{\beta \Delta t}{60} \quad (39)$$

Na każdej iteracji dla aktualnej temperatury, wyznaczone są równowagowe stężenia na granicy faz $C_k^*(T)$ [at.%] i $C_a^*(T)$ [at.%] zgodnie z równaniami 31a-b. Równocześnie w każdej iteracji wyznaczone są wartości współczynników dyfuzji w fazie krystalicznej i amorficznej zgodnie z zależnością Arrheniusa (równanie 7) z parametrami D_0 i E_D opisanymi w modelu matematycznym, a następnie uśredniane zgodnie z udziałem pierwiastków w stopie (równanie 36). Ewolucję stężeń opisują równania Ficka w postaci sferycznej (równania 34a–b). W praktyce strumienie po stronach amorficznej i krystalicznej aproksymuje się lokalnymi gradientami wyznaczonymi różnicą centralną na węzłach sąsiadujących z interfejsem. Dla ziarna o promieniu $r(t)$ [m] i położeniu x_i [m] wyznaczone są węzły siatki bezpośrednio po obu stronach granicy faz, a następnie oblicza przybliżenia $\partial C_k / \partial r$ i $\partial C_a / \partial r$. Strumienie j_k [m/s] i j_a [m/s] (równania 35a i b) podstawiane są do warunku bilansu mas na granicy, co daje prędkość ruchu interfejsu dr/dt [m/s]. Równanie to całkowane jest jawnie w czasie [125] z krokiem $\Delta t = 10^{-3}$ s. Aby stłumić krótkookresowe wahania wynikające z dyskretyzacji oraz skończonej rozdzielczości siatki, wprowadzono łagodną relaksację prędkości [125]:

$$v_{new} = v_{old} + \alpha(v_{current} - v_{old}) \quad (40)$$

Gdzie v_{new} [m/s] oznacza prędkość interfejsu przyjętą do dalszych obliczeń w danym kroku czasowym, $v_{current}$ [m/s] to prędkość obliczona bezpośrednio na podstawie bilansu masy lokalnych gradientów stężenia, v_{old} [m/s] odpowiada prędkości z kroku poprzedniego, a α [-] jest współczynnikiem relaksacji mieszczącym się w przedziale $0 < \alpha \leq 1$. W tym modelu przyjęto wartość $\alpha = 0,5$, co oznacza równy udział obu składowych w wyznaczeniu prędkości efektywnej. W ujęciu fizycznym zapewnia to płynny i monotoniczny wzrost ziarna, a w ujęciu numerycznym będzie stabilizować całkowanie. Negatywne chwilowe wartości v_{new} (wynikające z lokalnych fluktuacji gradientu) obcina się do zera, ponieważ rozważany jest wyłącznie wzrost ziaren.

Podsumowując, dane wejściowe symulacji obejmują T_0 , β , t_{max} oraz liczbę ziaren n [-] (w pracy analizowano m.in. przypadki $n = 2, 3, 4, 5$. Program inicjuje pole stężeń wartościami równowagowymi przy T_0 [°C] (z niewielkim nadmiarem po stronie amorficznej, co wymusza początkowy gradient), losuje położenia centrów ziaren spełniające warunek nieprzenikania i bezpiecznego buforu, a następnie integruje równanie ruchu interfejsów dla wszystkich ziaren, zapisując do pliku przebiegi $r_i(t)$ [m] oraz wartości temperatury T [°C]. Obliczenia zatrzymywane są, gdy osiągnięty zostanie zadany czas procesu t_{max} [s], gdy promień któregośkolwiek z ziaren dojdzie do granicy domeny, albo gdy wszystkie ziarna przestają rosnąć. Taki zestaw kryteriów zatrzymania eliminuje scenariusze niezgodne z fizyką (np. nieograniczony rozrost, ujemny promień) i zapewnia stabilność całkowania przy stałym kroku czasu.

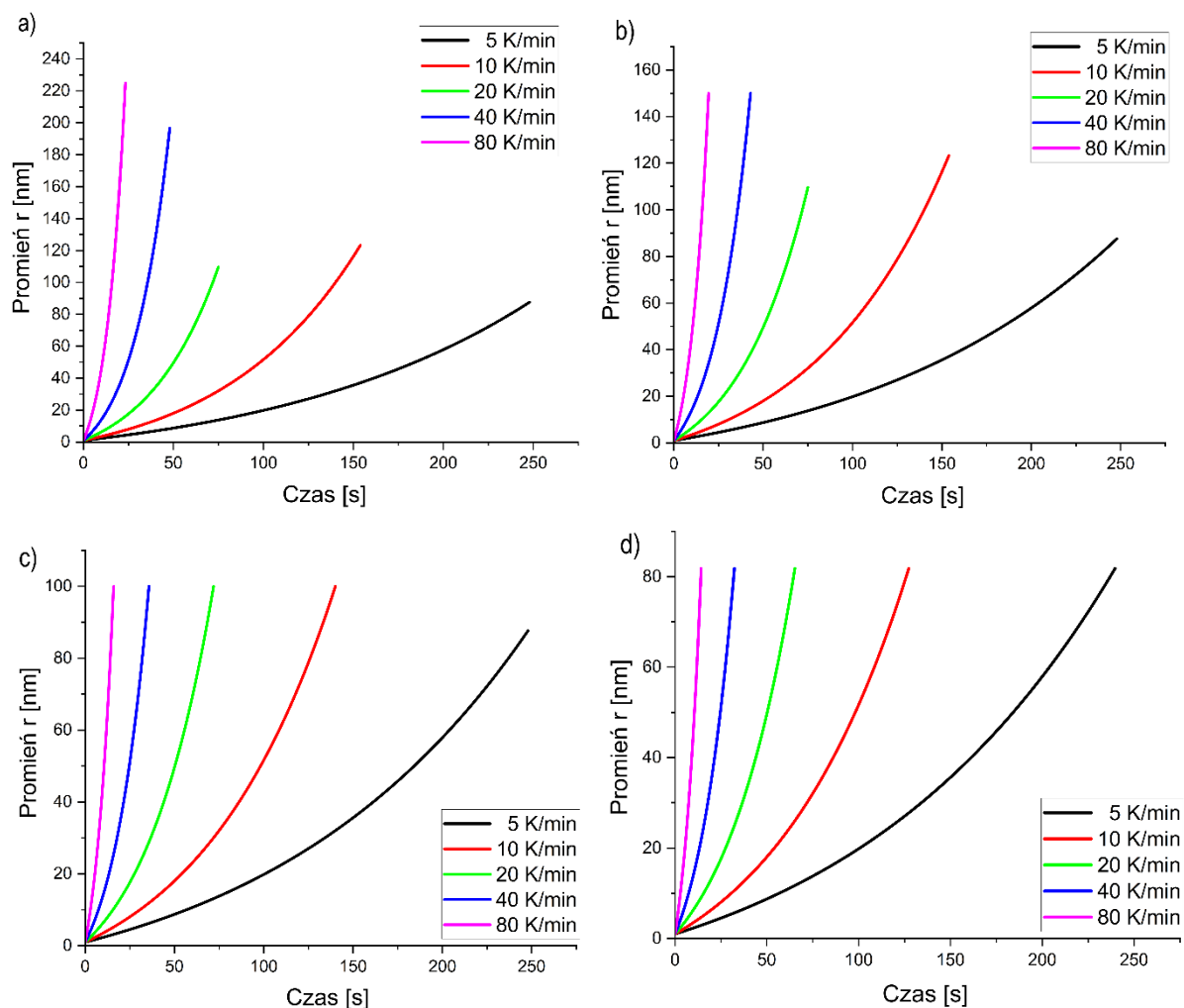
8.4. Wyniki symulacji

Przeprowadzona symulacja numeryczna pozwoliła na ilościowe odtworzenie wzrostu ziaren w warunkach nieizotermicznego wygrzewania amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$. Otrzymane przebiegi promieni ziaren w funkcji czasu (rys. 56) wykazują zgodność z oczekiwaniami, a uzyskane wartości można uznać za racjonalne. Krzywe wzrostu mają charakter paraboliczny. Początkowo obserwuje się szybki przyrost promienia, który w miarę postępu procesu wyraźnie spowalnia. Odpowiada to charakterowi wzrostu, typowemu dla procesów kontrolowanych przez dyfuzję, gdzie szybkość przemiany ograniczana jest transportem masy wzdłuż gradientów stężeń [121,128].

Przy niewielkiej liczbie początkowo zdefiniowanych zarodków ich wzrost jest bardziej nieograniczony, a promienie końcowe są większe. Szczególnie dobrze widoczne jest to przy trzech zdefiniowanych ziarnach (rys. 56a), gdzie z uwagi na mniejszy stopień wzajemnego ograniczania wzrostu promienie ziaren (szczególnie przy wyższych szybkościach nagrzewania) osiągają nawet wartości powyżej 200 nm. Przy większej liczbie zarodków tj. 8 i 10 (rys. 56c i d) efekt blokowania wzrostu przez sąsiadujące ziarna został dobrze uchwycony, wówczas promienie są mniejsze i bardziej wyrównane. Wskazuje to jednoznacznie, że w opracowanym modelu mechanizm wzajemnego ograniczania wzrostu ziaren został poprawnie odwzorowany.

Jednocześnie wyraźnie obserwuje się wpływ szybkości nagrzewania na dynamikę procesu. Wraz ze wzrostem szybkości grzania ziarna osiągają większe promienie końcowe, co można wiązać ze wzrostem współczynnika dyfuzji przy wyższych temperaturach. Proces krystalizacji przebiegał w większości przypadków aż do maksymalnego czasu określonego na podstawie danych DSC. Jedynie przy szybkości 80 K/min wzrost został zakończony wcześniej,

wskutek osiągnięcia stanu ustalonego i zaniku dalszego przyrostu promieni. Warto pamiętać, że czas określony na podstawie eksperymentów DSC obejmował zarówno etap zarodkowania jak i wzrostu ziaren, a mając na uwadze przenikanie się tych procesów w rzeczywistości może być on dłuższy niż czas wzrostu pojedynczych ziaren analizowanych w modelu.



Rys. 56. Ewolucja promienia w czasie w zależności od zastosowanej szybkości nagrzewania oraz przy rozmieszczeniu a) trzech, b) pięciu, c) ośmiu i d) dziesięciu ziaren w domenie

Inny wyjątek stanowi przypadek $\beta = 20$ K/min dla mniejszej ilości ziaren tj. 3 i 5 (rys. 56a-b), gdzie końcowe wartości promieni były niższe od oczekiwanych i nie pasowały do obserwowanego trendu. Zjawisko to zanikało jednak przy większej liczbie zdefiniowanych ziaren, kiedy wzrost ulegał wyraźnemu wyrównaniu. Takie zachowanie wskazuje na złożoność mechanizmu krystalizacji, co pozostaje w zgodzie z obserwacjami doświadczalnymi uzyskanymi z DSC.

Porównanie wyników symulacji z danymi uzyskanymi dla wygrzewania izotermicznego ukazuje wyraźne różnice w końcowych rozmiarach ziaren. W warunkach izotermicznych, nawet po dłuższym czasie wygrzewania średnice ziaren nie przekraczały 100 nm (rys. 44a-d).

Tymczasem w przypadku symulacji nieizotermicznych, zwłaszcza dla największych szybkości nagrzewania, promienie ziaren sięgały wartości nawet powyżej 200 nm (rys. 56a), co odpowiada prawie pięciokrotnie większym średnicom. Jednakże obserwacje izotermiczne prowadzone były dla temperatur z zakresu pomiędzy szacowanymi T_g a T_x , a symulacje w warunkach nieizotermicznych w znacznie wyższych zakresach temperatur tj. przez cały zakres między T_x a T_{x_end} . Ponadto, z analizy kinetyki krystalizacji oraz aproksymacji wykładnika Avramiego do warunków izotermicznych wiadomo, że w stałej temperaturze szybkość zarodkowania jest najwyższa (rys. 43), co skutkuje dużą liczbą ziaren. Prowadzi to do wzajemnego silnego ograniczania wzrostu przez inne sąsiadujące wydzielania i w konsekwencji do niższych rozmiarów końcowych ziaren. Natomiast w warunkach nieizotermicznych wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania maleje szybkość zarodkowania, przez co na „jednostkę domeny” przypada mniejsza liczba ziaren. Ograniczenie efektu wzajemnego blokowania pozwala wówczas na intensywniejszy wzrost poszczególnych ziaren, co znajduje odzwierciedlenie w symulacjach w postaci wyższych wartości promieni końcowych. Jednakże, gdy w modelu rozważa się większą liczbę ziaren przypadających na domenę (8 i 10), obserwowane wartości promieni ulegają wyraźnemu obniżeniu i zbliżają się do rozmiarów uzyskiwanych w warunkach izotermicznych.

8.5. Podsumowanie

Opracowany model matematyczny umożliwił ilościowe odwzorowanie procesu krystalizacji podczas nieizotermicznego wygrzewania stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$. Zastosowano opis dyfuzji oparty na równaniach Ficka oraz warunek Stefana dla ruchomej granicy faz, a rozwiązanie numeryczne przeprowadzono metodą jawną z całkowaniem krokowym. W modelu uwzględniono równowagowe stężenia na granicy faz, zależności Arrheniusa dla współczynników dyfuzji oraz wpływ liczby i rozmieszczenia zarodków w jednowymiarowej domenie. Implementacja w języku C++ pozwoliła uzyskać przebiegi wzrostu krystalitów o charakterze parabolicznym, typowym dla procesów dyfuzyjnie kontrolowanych. Wyniki symulacji potwierdziły istotny wpływ szybkości nagrzewania i liczby ziaren na końcowe rozmiary krystalitów, przy czym otrzymane zależności pozostają spójne z obserwacjami doświadczalnymi DSC i SEM. Przedstawiony model, wraz z jego numerycznym rozwiązaniem, odzwierciedla przebieg procesów krystalizacji w badanym układzie i stanowi podstawę do dalszych analiz wpływu parametrów cieplnych na mikrostrukturę stopów amorficznych.

9. Numeryczne modelowanie korozji galwanicznej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$

9.1. Wprowadzenie do modelu

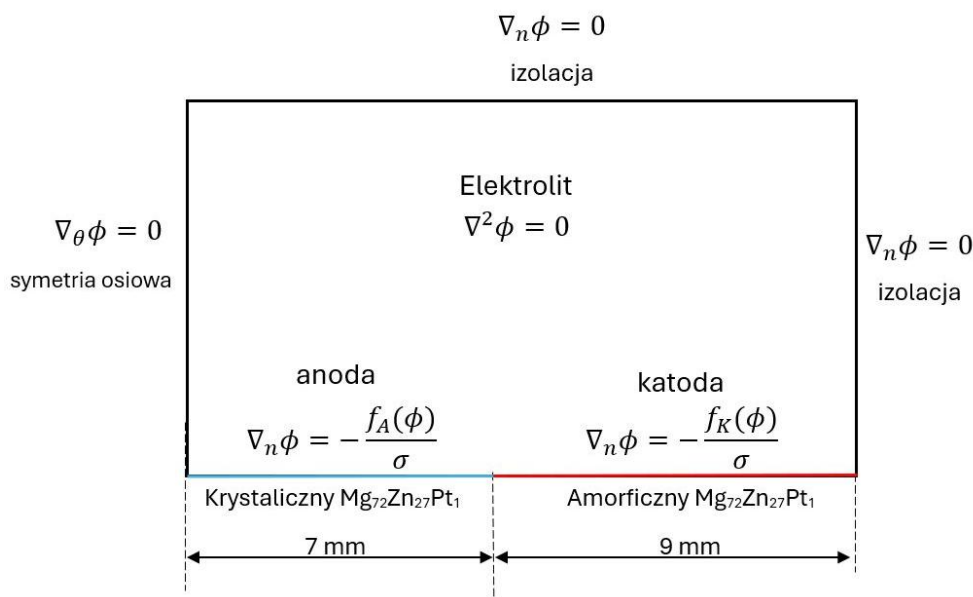
Badania korozyjne wykonane przy zastosowaniu techniki liniowej woltamperometrii LSV (rys. 47) oraz ZRA (ang. *Zero Resistance Ammeter*, rys. 52) wykazały różnicę w odporności korozyjnej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$. Na podstawie krzywych polaryzacyjne (LSV) przedstawionych na rys. 47 można powiedzieć, że stop krystaliczny (czarna krzywa) ulega aktywnemu roztwarzaniu przy niższych wartościach potencjałów w porównaniu do stopu amorficznego (czerwona krzywa). Takie zachowanie potwierdza, że krystaliczny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ jest bardziej aktywny elektrochemicznie niż stop amorficzny. Na rys. 52 przedstawiono ewolucję w czasie gęstości prądu galwanicznego (czerwona krzywa) i potencjału galwanicznego (czarna krzywa) podczas wspólnego zanurzenia amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w roztworze elektrolitu. Po zanurzeniu przez 1,3 h oba parametry osiągają stan stacjonarny. Potencjał galwaniczny pary galwanicznej (stop krystaliczny / stop amorficzny) wynosi około -1200 mV względem Ag/AgCl. Wartość ta jest bardzo zbliżona do potencjału sprzężonego, który można określić na podstawie krzywych polaryzacji (rys. 47). Stop krystaliczny $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ jest bardziej spolaryzowany anodowo w porównaniu do stopu amorficznego. Zarejestrowane ujemne wartości gęstości prądu wskazują na płynięcie prądu w kierunku od krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (działającego jako anoda) do amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (działającego jako katoda).

Podjęto próbę zamodelowania korozji galwanicznej zachodzącej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$, czyli odwzorowania efektu z eksperymentu ZRA (rys. 52). Uproszczony dwuwymiarowy model matematyczny, wraz z odpowiednimi warunkami brzegowymi i początkowymi, został poddany dyskretyzacji i przekształcony w model numeryczny, a jego rozwiązanie otrzymano dzięki oprogramowaniu Comsol Multiphysics (wersja 5.5).

9.2. Model matematyczny

Rozpatrywany jest model dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie w warunkach stacjonarnych. Uproszczony układ to dwuwymiarowy prostokąt (rys. 57). Większość jego powierzchni zajmuje elektrolit (roztwór Hanka), natomiast jedna z dłuższych krawędzi prostokąta odpowiada parze elektrod. Długość odcinka reprezentującego amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wynosi 9 mm, a stop krystaliczny 7 mm. Stosunek udziału dwóch faz jest

identyczny jak w przypadku rzeczywistych powierzchni elektrod w eksperymencie ZRA (0,9 cm² i 0,7 cm²).



Rys. 57. Model geometryczny z warunkami brzegowymi

Przyjęto, że roztwór elektrolitu jest nieściśliwy, elektroobojętny i dobrze wymieszany (tj. nie występuje w nim gradient stężenia). W takim przypadku zmiana potencjału ϕ [V] w obrębie elektrolitu następuje zgodnie z równaniem Laplace'a [129]:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (41)$$

Ponadto w uproszczonym modelu elektrochemicznym przewodność elektryczna σ [s/m] jest jedynym parametrem elektrolitu uwzględnianym w obliczeniach, zatem inne właściwości pominięto. Przewodność elektryczna roztworu Hanka wynosi 1,495 S/m [130].

Na jednym z zewnętrznych brzegów przyjęto warunek brzegowy Neumanna, mówiący o tym, że potencjał ϕ [V] nie zależy od kąta obrotu wokół osi symetrii θ [°], zgodnie z równaniem:

$$\nabla_{\theta} \phi = 0 \quad (42)$$

Przyjęto również, że na pozostałych wolnych krawędziach układu nie występuje wymiana potencjału pomiędzy elektrolitem a otoczeniem. W tym miejscu zadano warunek brzegowy Neumana mówiący o izolacji:

$$\nabla_n \phi = 0 \quad (43)$$

W warunkach rzeczywistych w takim układzie elektrod korodować będą oba stopy, natomiast amorficzny będzie się rozтворяł zdecydowanie wolniej. W modelu można jednak przyjąć, że reakcja utleniania zachodzi tylko na powierzchni anody (równanie 30a), a reakcja wydzielania gazowego H_2 i jonów OH^- (równanie 30b) zachodzi tylko na powierzchni katody.

Warunek brzegowy na granicy anody z elektrolitem można opisać za pomocą równania 44a, a na granicy katody z elektrolitem za pomocą 44b [131]:

$$\nabla_n \phi = -\frac{f_A(\phi)}{\sigma} \quad (44a)$$

$$\nabla_n \phi = -\frac{f_K(\phi)}{\sigma} \quad (44b)$$

Funkcje $f_A(\phi)$ oraz $f_K(\phi)$ opisują zależność lokalnej gęstości prądu i_{loc} [A/m²] od nadpotencjału η [V] pomiędzy anodą a elektrolitem (równanie 45a) oraz katodą a elektrolitem (równanie 45b) [132]. Równania uwzględniają także gęstość natężenia prądu przepływającego w stanie równowagi elektrochemicznej i_0 [A/m²] i współczynników kierunkowych z ekstrapolacji Tafela a_A dla anodowego i a_K dla katodowego zakresu potencjałów.

$$i_{loc} = i_0 \cdot 10^{\frac{\eta}{a_A}} \quad (45a)$$

$$i_{loc} = i_0 \cdot 10^{\frac{\eta}{a_K}} \quad (45b)$$

W tym przypadku nadpotencjał η [V] to różnica między potencjałem rzeczywistym ($\phi_s - \phi_l$) a potencjałem równowagowym E_{eq} [V] w układzie, gdzie ϕ_s [V] to potencjał elektrody (ang. *solid potential*), a ϕ_l [V] to potencjał elektrolitu (ang. *liquid potential*) [132]:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (47)$$

Potrzebne parametry E_{eq} [V], i_0 [mA/cm²], a_A [mV] i a_K [mV] (tabela 14) zostały wyznaczone korzystając z ekstrapolacji Tafela dla danych z eksperymentu LSV amorficznego i krystalicznego stopu Mg₇₂Zn₂₇Pt₁.

Tabela 14. Wartości parametrów elektrochemicznych dla modelu

Stop	E_{eq} [V]	i_0 [mA/cm ²]	a_A [mV]	a_K [mV]
krystaliczny	-1,306	$4,31 \cdot 10^{-4}$	59	-275
amorficzny	-1,013	$6,94 \cdot 10^{-5}$	165	-132

Temperaturę procesu ustalono na 37°C zgodnie z temperaturą prowadzenia eksperymentu ZRA. W przypadku modelowania spontanicznej (niewymuszonej) korozji galwanicznej, czyli braku zewnętrznego źródła prądu i napięcia, wartości początkowe potencjałów elektrody ϕ_s oraz elektrolitu ϕ_l ustalono jako 0 V. Różnica potencjałów niezbędna do opisu reakcji redoks jest w modelu obliczana na podstawie parametrów pozyskanych z ekstrapolacji Tafela wykonanej dla krzywych polaryzacyjnych [132].

9.3. Model numeryczny

W celu rozwiązania opracowanego modelu matematycznego zastosowano podejście numeryczne z wykorzystaniem metody elementów skończonych (MES). Implementację modelu przeprowadzono w środowisku COMSOL Multiphysics (wersja 5.5), umożliwiającym modelowanie zjawisk fizykochemicznych z uwzględnieniem geometrii układu, parametrów materiałowych oraz odpowiednich warunków brzegowych i początkowych. Zastosowano dwuwymiarowy stacjonarny model z modułu wtórnego rozkładu prądu (ang. *Secondary Current Distribution*) w sekcji Elektrochemia (ang. *Electrochemistry*) [131,132].

W bazie materiałowej oprogramowania nie znajdują się analizowane stopy oraz roztwór Hanka. Jednakże od użytkownika nie wymaga się przypisywania konkretnego materiału do geometrii, a jedynie zadanie wymaganych w równaniach parametrów, w tym wypadku przewodności elektrolitu oraz danych dotyczących kinetyki korozji (tabela 14).

Dodatkowo uwzględniono reakcje utleniania i redukcji na elektrodach (równania 30a-e) dzięki funkcji *Dissolving–Depositing Species* w programie Comsol. Zadane parametry (tabela 15) pozwalają w uproszczony sposób wprowadzić do modelu stechiometrię reakcji elektrochemicznych i transport masy form elektro aktywne. Ogólna postać równania redoks w oprogramowaniu uwzględnia czynniki utleniające *Ox* i redukujące *Red* wraz z odpowiednimi współczynnikami stechiometrycznymi *v* oraz ilością elektronów *n* biorących udział w reakcji. Współczynniki *v* oznaczają liczbę moli poszczególnych składników reakcji. Dla cząstek roztwarzających się na anodzie $v_{ox} < 0$, natomiast dla wydzielających się na katodzie $v_{red} > 0$. Liczba elektronów *n* wymienianych w procesie redoks jest zgodna z zasadą zachowania ładunku [132].

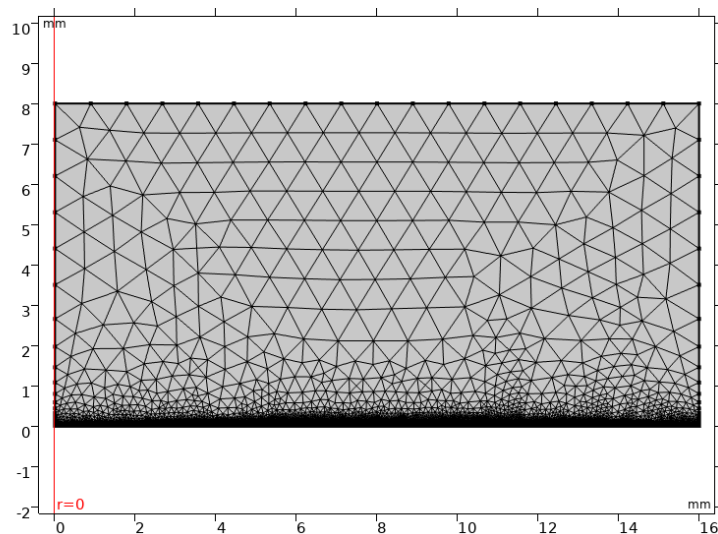


Tabela 15. Parametry cząstek w sekcji *Dissolving–Depositing Species* dla obu elektrod

Elektroda	Cząstki	Gęstość ρ [kg/m ³]	Masa molowa <i>M</i> [kg/mol]	Współczynnik stechiometryczny <i>v</i> [-]	Ilość elektronów <i>n</i> [-]
Anoda (roztwarzanie)	Mg ²⁺	1820	0,025	-1	2
Katoda (wydzielanie)	OH ⁻	1	0,017	2	2
	H ₂	0,08	0,002	1	

Po zadaniu odpowiednich parametrów brzegowych zgodnie z modelem matematycznym przystąpiono do dyskretyzacji geometrii. W celu zwiększenia dokładności rozwiązania zagęszczono siatkę elementów skończonych w pobliżu styku elektrody z elektrolitem (rys. 58).

Dokładne parametry utworzonej siatki zestawiono w tabeli 16. Z uwagi na stacjonarny charakter modelu dyskretyzacja czasu na kroki czasowe nie była konieczna.



Rys. 58. Siatka wygenerowana zgodnie z parametrami z tabeli 16

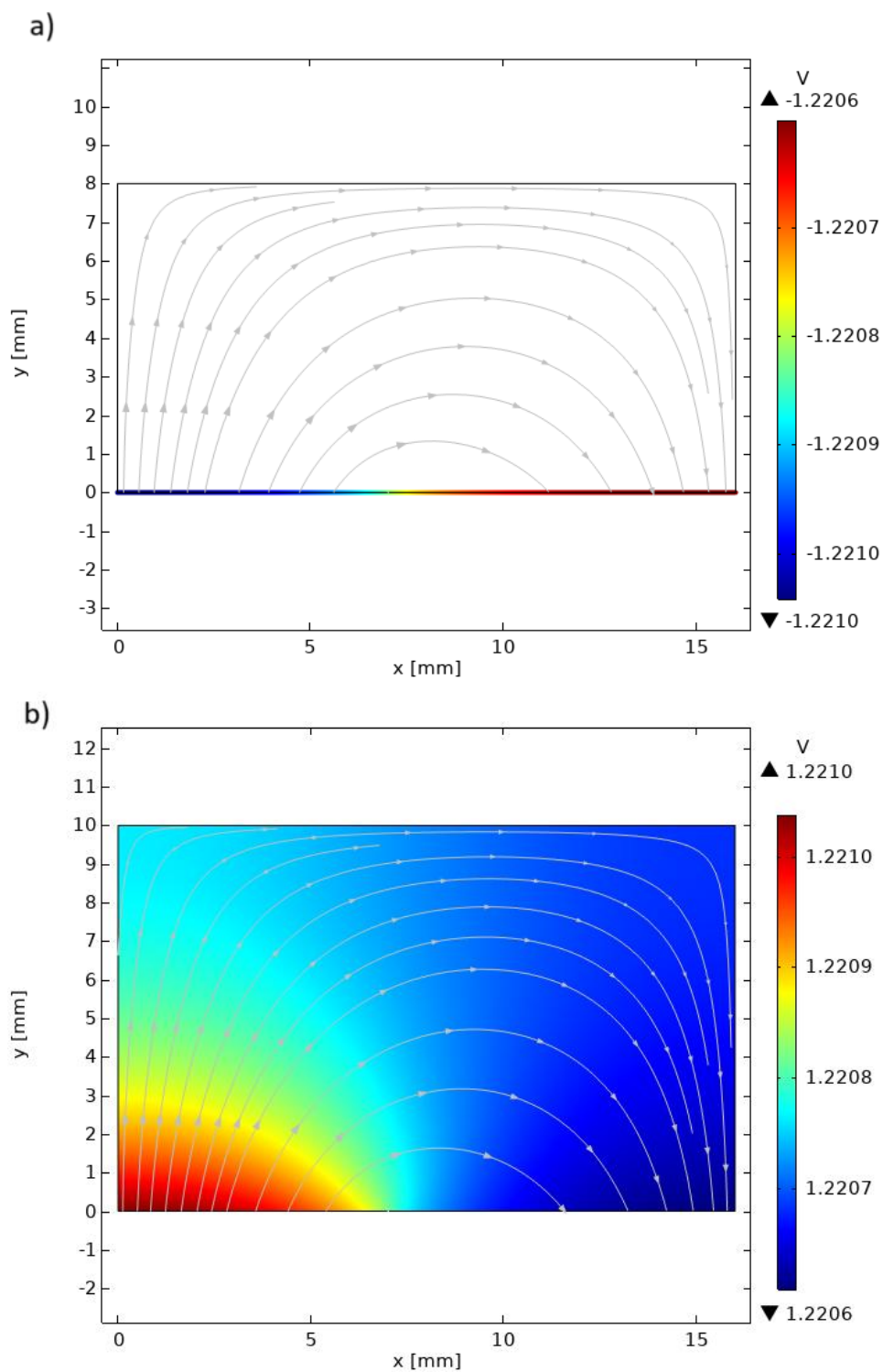
Tabela 16. Parametry siatki elementów skończonych

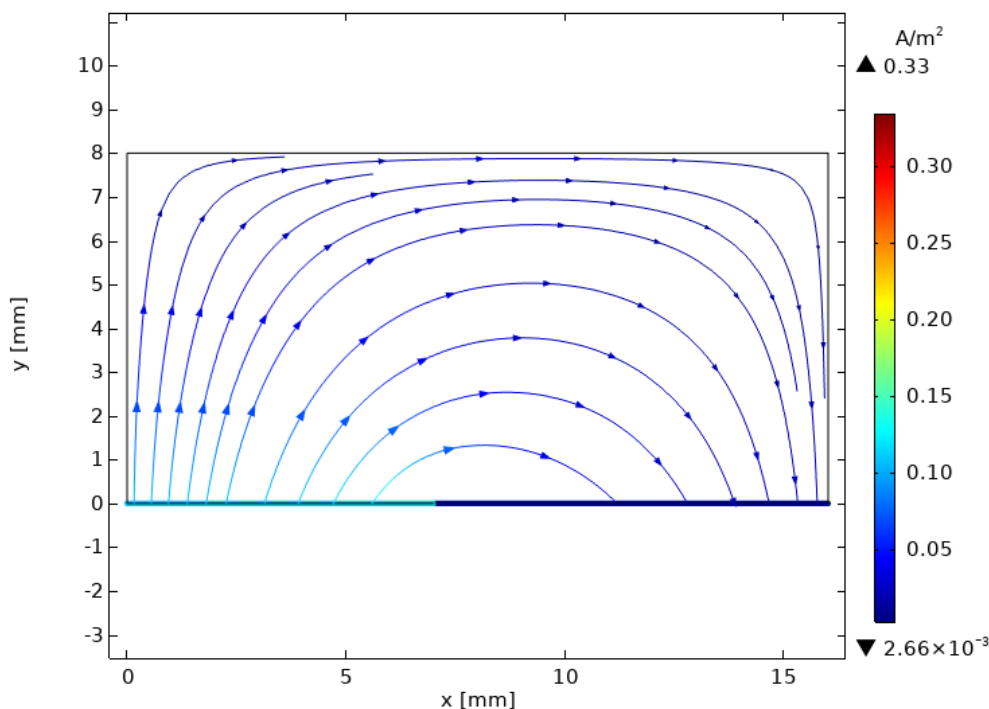
Parametr rozmiarowy	wartość	
	Siatka zgrubna	Obszar lokalnego dogęszczenia siatki
Maksymalny wymiar elementu (ang. <i>maximum element size</i>)	0,9	0,005
Minimalny wymiar element (ang. <i>minimum element size</i>)	0,005	0,0005
Maksymalna szybkość wzrostu elementu (ang. <i>maximum element growth rate</i>)	1,3	-
Współczynnik krzywizny (ang. <i>curvature factor</i>)	0,3	-
Rozdzielczość wąskich obszarów (ang. <i>resolution of narrow regions</i>)	1	-

9.4. Wyniki symulacji

Przeprowadzona symulacja modelu galwanicznego układu amorficznego i krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ umożliwiła ocenę rozkładu potencjału oraz gęstości prądu w stanie ustalonym w odniesieniu do przeprowadzonego eksperymentu ZRA. Wynikiem jest rozkład potencjału odpowiednio w obszarze elektrod (rys. 59a) oraz elektrolicie (rys. 59b). Zaobserwowano niewielkie różnice potencjałów na wykresach, co wskazuje na stan ustalony zgodnie z założeniami modelu i otrzymanymi wynikami eksperymentalnymi. W obszarze elektrod wartości potencjału są niższe w rejonie anody (stopu krystalicznego), natomiast wyższe w rejonie katody (stopu amorficznego). Analogiczna zależność obserwowana jest w elektrolicie, przy czym gradienty mają przeciwny zwrot, tj. najwyższe wartości potencjału występują w bezpośrednim sąsiedztwie anody, a najniższe w pobliżu katody. Taki rozkład jest

zgodny z kierunkiem działania siły elektromotorycznej i przepływu prądu w układzie galwanicznym. Wartość potencjału w układzie w stanie ustalonym osiąga około -1220 mV, co odpowiada wartościom zmierzonym eksperymentalnie (-1200 mV względem Ag/AgCl).





Rys. 60. Rozkład gęstości prądu w układzie

Na rys. 60 przedstawiono wyniki symulacji rozkładu gęstości prądu w układzie. Kierunek linii pola jest zgodny z teorią i obserwacjami eksperymentalnymi, to znaczy przepływ prądu zachodzi od anody (stopu krystalicznego) do katody (stopu amorficznego). Gęstość prądu przyjmuje stosunkowo niskie wartości, co jest typowe dla układów galwanicznych w warunkach naturalnych. Największe wartości zarejestrowane w symulacji wynoszą około $0,33 \text{ A/m}^2 = 33 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ i odpowiadają one maksymalnym wartościom zmierzonym eksperymentalnie, czyli $-35 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Należy podkreślić, że w eksperymencie wartości gęstości prądu były ujemne, co wynika jedynie z konwencji zapisu kierunku przepływu prądu, natomiast wartości bezwzględne są porównywalne.

Warto zauważyć, że rozkład gęstości prądu oraz potencjału sugeruje wyraźne strefy intensyfikacji zjawisk elektrochemicznych. Gradienty są bardziej strome w bezpośrednim sąsiedztwie elektrod, zwłaszcza anody, co może wskazywać na obszary bardziej narażone na lokalne procesy korozyjne.

9.5. Podsumowanie

Zamodelowano matematycznie proces korozji galwanicznej zachodzącej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $\text{Mg}_{72}\text{Zn}_{27}\text{Pt}_1$ zanurzonymi jednocześnie w roztworze Hanka, odwzorowując warunki eksperymentu ZRA. W modelu uwzględniono rzeczywisty stosunek powierzchni elektrod, parametry elektrochemiczne wyznaczone z ekstrapolacji Tafela

oraz przewodność roztworu. Rozwiązanie numeryczne, uzyskane metodą elementów skończonych, pozwoliło otrzymać wyniki w postaci rozkładu potencjałów i gęstości prądu w układzie. Kierunek przepływu prądu wskazuje jednoznacznie na anodową aktywność stopu krystalicznego i katodową rolę stopu amorficznego zgodnie z obserwacjami z eksperymentu. Co istotne, również wartości bezwzględne gęstości prądu oraz potencjału w stanie ustalonym mieszczą się w tym samym rzędzie wielkości co dane eksperymentalne, co dodatkowo potwierdza poprawność opracowanego modelu.

Opracowany model matematyczny, wraz z jego numerycznym rozwiązaniem, poprawnie odzwierciedla przebieg procesów elektrochemicznych w badanym układzie i potwierdza słuszność przyjętych założeń. Może on stanowić punkt wyjścia do dalszych analiz zjawisk korozyjnych oraz optymalizacji geometrii i doboru materiałów w układach dwuelektrodowych.

10. Wnioski

Na podstawie badań kinetyki krystalizacji oraz odporności korozyjnej amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$, a także opracowanych modeli matematycznych i numerycznych procesów krystalizacji kilku wybranych ziaren oraz korozji galwanicznej zachodzących pomiędzy stopem amorficznym i jego krystalicznym odpowiednikiem, sformułowano następujące wnioski:

- 1) Proces krystalizacji w amorficznym stopie $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ zachodzi spontanicznie. Dyfuzja jest głównym czynnikiem kontrolującym tę przemianę, ale dynamika procesu silnie zależy także od szybkości nagrzewania.
- 2) Zarodkowanie ma charakter heterogeniczny, natomiast wzrost ziaren zachodzi w jednym lub dwóch preferowanych wymiarach.
- 3) Dłuższy czas obróbki izotermicznej skutkuje uzyskaniem ziaren o większym rozmiarze, jednak ich wielkość nie przekraczała 100 nm (dla zastosowanych parametrów obróbki).
- 4) Zidentyfikowane fazy krystaliczne to: α -Mg, $Mg_{12}Zn_{13}$, $MgZn_2$ i Mg_2Zn_{11} .
- 5) Dodatek 1 at.% platyny w stopie wpływa korzystnie na łatwość zeszklenia i stabilność termiczną, co potwierdza tezę 1. Przyczynia się także do uzyskania najwyższej wartości potencjału OCP spośród amorficznych i krystalicznych stopów Mg-Zn badanych w literaturze w porównywalnych warunkach.
- 6) Amorficzny stop $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wykazuje zdecydowanie wyższą odporność na korozję w środowisku symulującym płyny ustrojowe człowieka niż jego krystaliczny odpowiednik. Potencjał korozyjny stopu amorficznego jest wyższy o około 300 mV, opór polaryzacyjny blisko dwudziestokrotnie większy, a gęstość prądu korozyjnego dwudziestokrotnie niższa, co potwierdza tezę 2.
- 7) Proces roztwarzania amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w środowisku symulującym płyny ustrojowe człowieka zachodzi dwuetapowo i mniej gwałtownie niż w stopie krystalicznym. Uszkodzenie przybiera postać wżerów oraz cech charakterystycznych dla korozji nitkowej. W przypadku stopu krystalicznego korozja występuje w formie rozległych, silnie utlenionych obszarów z licznymi pęknięciami, prawdopodobnie związanymi z pochłanianiem wodoru i powstawaniem naprężeń wewnętrznych w stopie.
- 8) W warunkach korozji galwanicznej degradacji ulega wyłącznie faza krystaliczna, natomiast stop amorficzny pełni rolę katody i pozostaje nienaruszony. Potencjał galwaniczny ustabilizował się na poziomie około -1200 mV, a wartość gęstości prądu osiągnęła stabilny poziom około -35 $\mu A/cm^2$.

- 9) Zarówno w przypadku korozji indywidualnej, jak i galwanicznej, proces przebiega według tych samych mechanizmów elektrochemicznych: utleniania magnezu, redukcji wody oraz formowania $Mg(OH)_2$. Mimo to, analiza FE-SEM wykazuje wyraźne różnice w morfologii produktów korozji, co sugeruje odmienne lokalne przebiegi tych samych reakcji elektrochemicznych w stopie amorficznym i krystalicznym.
- 10) Analiza przebiegu procesów krystalizacji i korozji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ wskazuje na jego odpowiednią stabilność chemiczną i strukturalną w początkowym okresie kontaktu ze środowiskiem symulującym płyny ustrojowe człowieka i jednocześnie kontrolowane roztwarzanie i krystalizację w dalszych etapach, co czyni go obiecującym kandydatem w kontekście biodegradowalnych materiałów implantacyjnych.
- 11) Opracowany matematyczny i numeryczny model krystalizacji amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ oparty na danych eksperymentalnych poprawnie odwzorowuje mechanizm dyfuzyjnie kontrolowanego wzrostu oraz wpływ warunków procesu na rozmiary ziaren, co potwierdza tezę 3. Symulacje wykazały, że wraz ze wzrostem szybkości nagrzewania ziarna osiągają większe promienie końcowe, natomiast zwiększona liczba zarodków prowadzi do silniejszego wzajemnego ograniczania wzrostu ziaren i osłabienia zależności rozmiaru ziarna od szybkości nagrzewania.
- 12) Porównanie wyników symulacji z obserwacjami doświadczalnymi sugeruje, że podczas nieizotermicznego wygrzewania przewidywane rozmiary ziaren są znacznie większe niż w przypadku wygrzewania izotermicznego, co może wynikać z mniejszej liczby zarodków (szybkości zarodkowania).
- 13) Opracowany model korozji galwanicznej zachodzącej pomiędzy amorficznym i krystalicznym stopem $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ dobrze odwzorowuje przebieg rzeczywistych procesów zachodzących w układzie, uwzględniając różnice potencjałów, kierunki przepływu prądu oraz selektywną degradację fazy krystalicznej, co potwierdza tezę 4.

11.Literatura

- [1] Saini M., Singh Y., Arora P., Arora V., Jain K.; Implant biomaterials: A comprehensive review; *World Journal of Clinical Cases*; **2015**, 3(1), s.52, doi:10.12998/wjcc.v3.i1.52.
- [2] Meagher P., O'Cearbhaill E., Byrne J., Browne D.; Bulk Metallic Glasses for Implantable Medical Devices and Surgical Tools; *Advanced Materials*; **2016**, 28(27), s.5755, doi:10.1002/adma.201505347.
- [3] Jin C., Liu Z., Yu W., Qin C., Yu H., Wang Z.; Biodegradable Mg-Zn-Ca-Based Metallic Glasses; *Materials*; **2022**, 15(6), s.2172, doi:10.3390/ma15062172.
- [4] Homayun B., Afshar A.; Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of Mg-Zn-Al-Ca alloys as biodegradable materials; *Journal of Alloys Compound*; **2014**, s.607, 1–10, doi:10.3390/ma15062172.
- [5] Jarosz M., Rychlik E., Stoś K., Charzewska J.; Normy żywienia dla populacji Polski i ich zastosowanie; Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny; Warszawa, **2020**.
- [6] Dambatta M., Izman S., Yahaya U., Lim J., Kurniawan D; Mg-based bulk metallic glasses for biodegradable implant materials: A review on glass forming ability, mechanical properties, and biocompatibility; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **2015**, 426, s.110. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.018.
- [7] Gu X., Zheng Y., Zhong S., Xi T., Wang J., Wang W.; Corrosion of, and cellular responses to Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses; *Biomaterials*; **2010**; 31(6); s.1093. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.11.015.
- [8] Suryanarayana C., Inoue, A.; Bulk Metallic Glasses; CRC Press; Boca Raton; **2010**; doi:10.1201/9781420085976.
- [9] Matias T., Roche V., Nogueira R., Asato G., Kiminami C., Bolfarini C., Jorge A.; Mg-Zn-Ca amorphous alloys for application as temporary implant: Effect of Zn content on the mechanical and corrosion properties; *Materials & Design*; **2016**, 110, s.188, doi:10.1016/J.MATDES.2016.07.148.
- [10] Inoue A., Kato A., Zhang T., Kim S., Masumoto T.; Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method; *Materials Transactions*; **1991**, 32(7), s.609, doi:10.2320/matertrans1989.32.609.
- [11] Babilas R., Cesarz-Andraczke K., Nowosielski R.; Structure and Properties of Mg-Cu-(Y,Ca) Bulk Metallic Glasses; *Archives of Metallurgy and Materials*; **2015**, 60, s.2645, doi:10.1515/amm-2015-0427.
- [12] Nordberg G., Fowler B., Nordberg M.; rozdział “50` - Platinum” w Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition; Elsevier/Academic Press; **2014**, s.1125, doi: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00050-0.
- [13] Halim Q., Mohamed N., Rejab M., Naim W., Ma Q.; Metallic glass properties, processing method and development perspective: a review; *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*; **2021**, 5-6, s.1231, doi:10.1007/s00170-020-06515-z.
- [14] Ziewiec K., Szkła metaliczne otrzymywane z jednorodnej fazy ciekłej oraz z zakresu niemieszalności cieczy, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków, **2011**.
- [15] Zhu M.; rozdział “1 - Introduction: w Ti-Sb-Te Phase Change Materials: Component Optimisation, Mechanism and Applications; Springer; Singapur, **2017**, s.1, doi:10.1007/978-981-10-4382-6_1.
- [16] Greer A.; rozdział “4 - Metallic Glasses” w Physical Metallurgy (piąte wydanie); Elsevier; University of Cambridge; Cambridge, **2014**, s. 305.
- [17] Lniak A., Sakiewicz P., Babilas R.; Wytwarzanie szkieł metalicznych Co₆₈Fe₄Nb₄Si₁₀B₁₄ w postaci taśm za pomocą metody melt-spinning; Prace Studenckich Kół Naukowych zeszyt nr 35/2015; Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach; Gliwice, **2015**, s.33.
- [18] Miller M., Liaw P.; Bulk Metallic Glasses, an overview; Springer Science+Business Media LLC, Nowy York, **2008**.
- [19] Inoue T., Zhang T., Masumoto; Glass-forming ability of alloys; *Journal of Non-Crystalline Solids*; **1993**, 156, s. 473, doi:10.1016/0022-3093(93)90003-G.
- [20] Lu Z. P., Liu C.T.; A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses; *Acta Materialia*; **2002**, 50(13), s. 3501, doi:10.1016/S1359-6454(02)00166-0

- [21] Takeuchi A., Inoue A.; Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Element and Its Application Characterization of the Main Alloying Element; *Materials Transaction*, **2005**, 46(12), s.2817, doi:10.2320/matertrans.46.2817.
- [22] Przybyłowicz K., Przybyłowicz J.; *Materiałoznawstwo w pytaniach i odpowiedziach*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2004**.
- [23] Schroers J.; Processing of Bulk Metallic Glasses; *Advanced Materials*; **2010**, 22(14), s.1566, doi:10.1002/adma.200902776.
- [24] Humeniuk M., Guwer A.; Metody wytwarzania materiałów amorficznych, *Prace Studenckich Kół Naukowych zeszyt nr 35/2015*; Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej w Gliwicach; Gliwice, **2015**, s.21.
- [25] Żrodowski Ł., Wysocki B., Błyskun P., Wróblewski R., Świąszkowski W.; Wytwarzanie przyrostowe stopów amorficznych metodą selektywnego stapianie laserowego, *Mechanik*, **2017**, 90, s.50, doi:10.17814/mechanik.2017.1.7.
- [26] Qin F., Xie G., Dan Z., Zhu S., Seki I.; Corrosion behavior and mechanical properties of Mg–Zn–Ca amorphous alloys; *Intermetallics*; **2013**, 42, s.9, doi:10.1016/j.intermet.2013.04.021.
- [27] Yu H., Wang J., Shi X., Louzguine-Luzgin D., Wu H., Perepezko J.; Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility; *Advanced Functional Materials*; **2013**, 23, s.4793, doi:10.1002/adfm.201203738.
- [28] Lu W., He M., Yu D., Xie X., Wang H., Wang S., Yuan C., Chen A.; Ductile behavior and excellent corrosion resistance of Mg–Zn–Yb–Ag metallic glasses; *Materials & Design*, **2021**, 210, s.110027, doi:10.1016/j.matdes.2021.110027.
- [29] Kim S., Inoue A., Masumoto T.; High Mechanical Strengths of Mg–Ni–Y and Mg–Cu–Y Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region; *Materials Transactions*; **1990**, 31(11), s.929, doi:10.2320/matertrans1989.31.929.
- [30] Nowosielski R., Babilas R., Guwer A., Gawlas-Mucha A., Borowski A., Fabrication of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ bulk metallic glasses; *Archives of Materials Science and Engineering*, **2012**, 53(2), s.77.
- [31] Wu X., Kang Y., Wu F., Qiu K., Meng L.; Formation of ternary Mg–Cu–Dy bulk metallic glasses; *Bulletin of Materials Science*, **2011**, 34(7), s.1507, doi:10.1007/S12034-011-0351-6.
- [32] Sun Y., Shen P., Li Z., Liu J., Cong M., Jiang M.; Kinetics of crystallization process of Mg–Cu–Gd based bulk metallic glasses; *Journal of Non-crystalline Solids*, **2012**, 358, s.1120, doi:10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.02.002.
- [33] Opitek B., Lelito J., Szucki M., Piwowarski G., Gondek Ł., Rogal Ł.; Analysis of the crystallization kinetics and thermal stability of the amorphous Mg₇₂Zn₂₄Ca₄ alloy; *Materials*, **2021**, 14(13), s.3583, doi:10.3390/ma14133583.
- [34] Opitek B., Gracz B., Lelito J., Krajewski W., Łucarz M., Bała P., Kozieł T., Gondek Ł., Szucki M.; Crystallization Kinetics Analysis of the Binary Amorphous Mg₇₂Zn₂₈ Alloy; *Materials*; **2023**, 16(7), s.2727, doi:10.3390/ma16072727.
- [35] Zheng Y.; rozdział “7 - Mg-Zn-Based Alloy Systems for Biomedical Applications” w *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials* (pierwsze wydanie); CRC Press; Boca Raton, **2015**, s.213, doi:10.1201/b18932.
- [36] Wang J., Meng L., Xie W., Ji C., Wang R., Zhang P., Jin L., Sheng L., Zheng Y.; Corrosion and in vitro cytocompatibility investigation on the designed Mg–Zn–Ag metallic glasses for biomedical application; *Journal of Magnesium and Alloys*; **2024**, 12(4), s.1566, doi:10.1016/j.jma.2022.09.025.
- [37] Li Q., Weng H., Suo Z., Ren Y., Yuan X., Qiu K.; Microstructure and mechanical properties of bulk Mg–Zn–Ca, amorphous alloys and amorphous matrix composites; *Materials Science and Engineering A*, **2008**, 487, s.301, doi:10.1016/j.msea.2007.10.027.
- [38] Nowosielski R., Cesarz-Andraczke K.; Impact of Zn and Ca on dissolution rate, mechanical properties and GFA of resorbable Mg–Zn–Ca metallic glasses; *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **2017**, 18, s.1, doi:10.1016/j.acme.2017.05.009.
- [39] Li H., Pang S., Liu Y., Sun L., Liaw P., Zhang T.; Biodegradable Mg–Zn–Ca–Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications; *Materials & Design*, **2014**, 67, s.9, doi:10.1016/j.matdes.2014.10.085.

- [40] Zai W., Man H., Su Y., Li G., Lian J.; Impact of microalloying element Ga on the glass-forming ability (GFA), mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn–Ca bulk metallic glass; *Materials Chemistry and Physics*, **2020**, 255, s.123555, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123555.
- [41] Qiao J.; In-situ Dendrite/Metallic Glass Matrix Composites: A Review; *Journal of Materials Science & Technology*, **2013**, 29(8), s.685, doi:10.1016/j.jmst.2013.05.020.
- [42] Zhang X., Chen G., Bauer T.; Mg-based bulk metallic glass composite with high bio-corrosion resistance and excellent mechanical properties; *Intermetallics*, **2012**, 29, s.56, doi:10.1016/j.intermet.2012.04.018.
- [43] Safwat E., Hammam R., Moussa M., Abdel-Gawad S., Shoeib M., El-Hadad S.; Corrosion behavior, mechanical properties, and in-vitro biocompatibility of cast Mg–3Zn–xSi biodegradable alloys for bone regeneration; *SN Applied Sciences*; **2023**, 5, 251, doi:10.1007/s42452-023-05477-7.
- [44] Li G., Huang W., Li H., Zheng L., Hashmi M.; Corrosion behavior of Mg₆₅Cu₂₅Zn_xGd₁₀ (x=0,5) metallic glass; *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **2008**, 23(5), s.678, doi:10.1007/s11595-007-5678-x.
- [45] Celarek A., Kraus T., Tschegg E., Fischerauer S., Stanzl-Tschegg S., Uggowitzer P., Weinberg A.; PHB crystalline and amorphous magnesium alloys: Promising candidates for bioresorbable osteosynthesis implants?; *Materials. Science Engineering C*, **2012**, 32, s.1503, doi:10.1016/j.msec.2012.04.032.
- [46] Chen S., Tu J., Hu Q., Xiong X., Wu J., Zou J., Zeng X.; Corrosion resistance and in vitro bioactivity of Si-containing coating prepared on a biodegradable Mg-Zn-Ca bulk metallic glass by micro-arc oxidation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2017**, 456, s.125, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.011.
- [47] Zhou J., Li K., Wang B., Ai F.; Nano-hydroxyapatite/ZnO coating prepared on a biodegradable Mg–Zn–Ca bulk metallic glass by one-step hydrothermal method in acid situation; *Ceramics International*, **2019**, 46(5), doi:10.1016/j.ceramint.2019.11.074.
- [48] Chen J., Dong J., Fu H., Zhang H., Tan L., Zhao D., Yang K.; In vitro and in vivo studies on the biodegradable behavior and bone response of Mg₆₉Zn₂₇Ca₄ metal glass for treatment of bone defect; *Journal of Materials Science and Technology*, **2019**, 35(10), s.2254, doi:10.1016/j.jmst.2019.04.031.
- [49] Haude M., Erbel R., Erne P., Verheye S., Degen H., Böse D., Vermeersch P., Wijnbergen I., Weissman N., Prati F., Waksman R., Koolen J.; Safety and performance of the drug-eluting absorbable metal scaffold (DREAMS) in patients with de-novo coronary lesions: 12 month results of the prospective, multicentre, first-in-man BIOSOLVE-I trial; *Lancet*, **2013**, 381(9869), s.836, doi: 10.1016/S0140-6736(12)61765-6.
- [50] Windhagen H., Radtke K., Weizbauer A., Diekmann J., Noll Y., Kreimeyer U., Schavan R., Stukenborg-Colsman C., Waizy H.; Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. *Biomed Eng Online*, **2013**, 1, doi: 10.1186/1475-925X-12-62.
- [51] Mullin J.; *Crystallization* (czwarte wydanie); Elsevier; Oxford, **2001**.
- [52] Dobrzański L.; *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*; WNT; Warszawa, **2002**.
- [53] Skrzypek S., Przybyłowicz K.; *Inżynieria metali i ich stopów*; AGH. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne; Kraków, **2011**.
- [54] Kędziński Z.; *Przemiany fazowe w układach skondensowanych*; AGH. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne; Kraków, **2003**.
- [55] De Yoreo J., Vekilov P.; Principles of Crystal Nucleation and Growth; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 54(1), s.57, doi:10.2113/0540057.
- [56] Aspillaga L., Bautista D., Daluz S., Hernandez K., Renta J., Lopez E.; Nucleation and Crystal Growth: Recent Advances and Future Trends; *Engineering Proceedings*, 2023, 56, s.22, doi:10.3390/ASEC2023-15281.
- [57] Inoue M., Hayashi Y., Takizawa H., Suganuma K.; rozdział “Nanoparticle Fabrication” w *Nanopackaging. Nanotechnologies and Electronics Packaging* (drugie wydanie), Springer, **2018**, doi:10.1007/978-3-319-90362-0.
- [58] Chalmers B.; *Principles of solidification*; R. E. Krieger Publishing Company; New York, **1964**, doi:10.1007/978-1-4684-1854-5_5.
- [59] Rudnik S.; *Metaloznawstwo* (trzecie wydanie); PWN; Warszawa, **1996**.

- [60] Höhne G., Hemminger W., Flammersheim H.; *Differential Scanning Calorimetry* (drugie wydanie), Springer, Berlin, **2003**, doi:10.1007/978-3-662-06710-9.
- [61] Brown M.; *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [62] Kodál M., Karakaya N., Wis A., Ozkoc G.; rozdział „11: Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers” w *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, **2019**, doi:10.1016/B978-0-12-817342-8.00011-1.
- [63] Strona internetowa producenta aparatury analitycznej A.P. Instruments, link: apinstruments.pl/skaningowa-kalorymetria-roznicowa-dsc/; dostęp: 20.02.2025.
- [64] Stino S.; Thermal Analysis of Dental Materials: A Review; *Biomaterials Journal*, **2023**, 2, s.13, doi:10.5281/znodo.5829408.
- [65] Naqvi S., Saxena N.; Kinetics of phase transition and thermal stability in $\text{Se}_{802x}\text{Te}_{20Znx}$ ($x = 2, 4, 6, 8,$ and 10) glasses; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**, 108, s.1161, doi:10.1007/s10973-011-1857-2.
- [66] Kissinger H.; Reaction kinetics in differential thermal analysis; *Analytical Chemistry*, **1957**, 29, s.1702, doi:10.1021/ac60131a045.
- [67] Ozawa J.; A new method of analyzing thermogravimetric data; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1965**, 38, s.1881, doi:10.1246/bcsj.38.1881.
- [68] Flynn J., Wall L.; General treatment of the thermogravimetry of polymers; *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A Physics and Chemistry*, **1966**, 70, s.487, doi:10.6028/JRES.070A.043.
- [69] Boswell P.; On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **1980**, 18(2), s.353, doi:10.1007/bf02055820.
- [70] Tang W., Liu Y., Zhang H., Wang C.; New approximate formula for Arrhenius temperature integral; *Thermochimica Acta*, **2003**, 408(1-2), s.39, doi:10.1016/S0040-6031(03)00310-1.
- [71] Augis J., Bennett A.; Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method; *Journal of Thermal Analysis*, **1978**, 13, s.283, doi:10.1007/BF01912301.
- [72] Gao Y., Wang W.; On the activation energy of crystallization in metallic glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1986**, 81, s.129, doi:10.1016/0022-3093(86)90262-0.
- [73] Friedman H.; Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic; *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia*, **2007**, 6(1), s.183, doi:10.1002/polc.5070060121.
- [74] Matusita K., Sakka S., Matsui Y.; Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis; *Journal of Materials Science*, **1975**, 10, s.961.
- [75] Matusita K., Komatsu, T., Yokota R.; Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials; *Journal of Materials Science*, **1984**, 19, s.291.
- [76] Kolmogorov A.; On the statistical theory of metal crystallization of metals; *Bulletin of Academy of Sciences of the USSR, Mathematics Series*, **1937**, 1, s.355.
- [77] Johnson W., Mehl R.; Reaction kinetics in processes of nucleation and growth; *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **1939**, 135, s.416.
- [78] Avrami M.; Kinetics of phase change. I. General theory; *Journal of Chemical Physics*, **1939**, 7(12), s.1103, doi:10.1063/1.1750380.
- [79] Avrami M.; Kinetics of phase change. II. Transformation—Time relations for random distribution of nuclei; *Journal of Chemical Physics*, **1940**, 8(2), s.212, doi:10.1063/1.1750631.
- [80] Avrami M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure; *Journal of Chemical Physics*, **1941**, 9(2), s.177, doi:10.1063/1.1750872.
- [81] Evans U.; The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals; *Transactions of the Faraday Society*, **1945**, 41, s.365, doi:10.1039/tf9454100365.

- [82] Malekan M., Rashidi R.; Effective role of minor silicon addition on crystallization kinetics of Cu₅₀Zr₄₃Al₇ bulk metallic glass; *Applied Physics A*; **2021**, 127(4), s.1, doi:10.1007/s00339-021-04394-z.
- [83] Lelito J.; Crystallization Kinetics Analysis of the Amorphous Mg₇₂Zn₂₄Ca₄ Alloy at the Isothermal Annealing Temperature of 507 K; *Materials*, **2020**, 13(12), s.2815, doi:10.3390/ma13122815.
- [84] Jeziorny A.; Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC; *Polymer*, **1978**, 19, s.1142, doi: 10.1016/0032-3861(78)90060-5.
- [85] Baszkiewicz J., Kamiński M.; Korozja materiałów; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, **2006**.
- [86] Krawiec H.; Korozja materiałów konstrukcyjnych – rola mikrostruktury i odkształcenia plastycznego; Archives of Foundry Engineering, Katowice-Gliwice, **2020**.
- [87] Surowska B.; Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją; Politechnika Lubelska, Lublin, **2002**.
- [88] Brytan Z., Mazurkiewicz J., Reimann Ł.; Analiza odporności korozyjnej wybranych materiałów metalowych; *Laboratoria Aparatura Badania*, **2018**, 23(5), s.40.
- [89] Prowans S.; Materiałoznawstwo (wydanie drugie); PWN, Warszawa-Poznań, **1984**.
- [90] Bontempelli G., Dossi N., Toniolo R.; rozdział “Linear Sweep and Cyclic” w Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering; Elsevier, **2016**, doi:10.1016/b978-0-12-409547.
- [91] Poradnik firmy Total: Przemysłowe środki smarne; Warszawa, **2003**.
- [92] Ghamsarizade R., Ramezanzadeh B., Eivaz Mohammadloo H.; rozdział “12 - Corrosion measurements in coatings and paintings” w Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring, Elsevier, **2023**, s.217, doi:10.1016/B978-0-443-15783-7.00008-6.
- [93] Parker V.; rozdział “3 - Linear Sweep and Cyclic Voltammetry” w Comprehensive Chemical Kinetics, **1986**, s.145, doi:10.1016/s0069-8040(08)70027-x.
- [94] Berradja A.; rozdział “Electrochemical Techniques for Corrosion and Tribocorrosion Monitoring: Methods for the Assessment of Corrosion Rates” w Corrosion Inhibitors, **2019**, IntechOpen. doi:10.5772/intechopen.86743.
- [95] Wang S., Zhang J., Gharbi O., Vivier V., Gao M., Orazem M.; Electrochemical impedance spectroscopy; *Nature Reviews: Methods Primers*, **2021**, s.1, doi:10.1038/s43586-021-00039-w.
- [96] Ortiz A.L., Cumbreira F. L., Sanchez-Bajo S., Guiberteau F., Caruso R.; Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile; *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**, 20(11), s.1845-1851, doi:10.1016/S0955-2219(00)00056-X.
- [97] Nayak S.; The analogue of potentiometer for current Zero Resistance Ammeter (ZRA); *Resonance*, **2013**, 18(4), s. 378, doi:10.1007/s12045-013-0053-z.
- [98] Lelito J., Pierwoła A., Krawiec H., Vignal V., Gondek Ł., Kozieł T., Babilas R., Szucki M., Bała P.; Corrosion behavior of Mg₇₂Zn₂₇Pt₁ alloy in Hanks' solution: comparison between amorphous and crystalline structures; *npj Materials Degradation*, **2025**, 9(52), doi:10.1038/s41529-025-00601-x.
- [99] Saksl K.; Ďurišin J.; Balga D.; Milkovič O.; Brestovič T.; Jasmínská N.; Ďurišin M.; Girman V.; Balko J.; Katuna Y.; Šulíková M.; Šul'ová K.; Fejerčák M.; Boldi J.; Bertram F. Atomic structure of Ca–Mg biodegradable metallic glass; *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, 801, s. 651, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.120.
- [100] Saksl, K., Kočiško, R., Janičkovič, D., Ďurišin, J., Kovalčíková, A., Bačík, P., Milkovič, O., Pelachová, T., Boča, M., Kaňuchová, M., Bokrosová, J., Chromčíková, J., Girman, V., Balko, J., Katuna, Y., Bednárik, J., Bertram, F.; Atomic structure of the Mg₆₆Zn₃₀Ca₄ metallic glass; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2021**, 558, s.120660, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120660.
- [101] Calka, A., Madhava, M., Polk, D.E., Giessen, Matyja H., Vander-Sande J.; A Transition-Metal-Free Amorphous Alloy: Mg_{0.70}Zn_{0.30}; *Scripta Metallurgica*, **1977**, 11, s.65, doi:10.1016/0036-9748(77)90015-1.
- [102] Pierwoła A., Lelito J., Krawiec H., Szucki M., Gondek Ł., Kozieł T., Babilas R., Non-Isothermal Analysis of the Crystallization Kinetics of Amorphous Mg₇₂Zn₂₇Pt₁ and Mg₇₂Zn₂₇Ag₁ Alloys, *Materials*, **2024**, 17, 408. doi:10.3390/ma17020408.

- [103] National Center for Biotechnology Information. Atomic Radius in the Periodic Table of Elements. 2023. Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/atomic-radius> (accessed on 18.10.2023).
- [104] Lu, S., Sun, S., Li, K., Li, H., Huang, X., Tu, G.; The effect of Y addition on the crystallization behaviors of Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, 799, s.501. doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.334.
- [105] Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., Suñol, J. J.; ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, **2014**, 520, s.1. doi:10.1016/j.tca.2014.05.036.
- [106] Hu, Y., Guo, X., Qiao, Y., Xu, C., Zhang, W., Wang, H.; Preparation of medical Mg–Zn alloys and the effect of different zinc contents on the alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **2022**, 33, s.9. doi:10.1007/s10856-021-06637-0.
- [107] Gebert, A., Wolff, U., John, A., Eckert, J.; Corrosion behaviour of Mg₆₅Y₁₀Cu₂₅ metallic glass. *Scripta Materialia*, **2000**, 43, s.279, doi:10.1016/S1359-6462(00)00405-X.
- [108] Xu, S., Hu, Y., Yang, W., Liu, B.; Effects of Cu on the corrosion behavior and microstructure of Mg–Zn–Ca bulk metallic glass. *Materials and Corrosion*, **2021**, 72, s.1547. doi:10.1002/maco.202112415.
- [109] Babilas, R., Bajorek, A., Sakiewicz, P., Kania, A., Szyba, D.; Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2018**, 488, s.69. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028.
- [110] Ropital, F.; rozdział “Environmental degradation in hydrocarbon fuel processing plant: issues and mitigation” w *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing, Science and Technology*, Woodhead Publishing, **2011**, s.437, doi:10.1533/9780857093783.5.437.
- [111] Liu, C., Yang, W., Zhou, P., Zhang, J., Yan, H., Wang, J., Ma, A., Jiang, J., Wang, C., Hui, X.; Second phase effect on corrosion of nanostructured Mg-Zn-Ca dual-phase metallic glasses. *Journal of Magnesium and Alloys*, **2021**, 9, s.1546. doi:10.1016/j.jma.2021.03.016.
- [112] Xue, F. Q., Wang, Y. L., Wang, W. H., Wang, X. D.; Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery. *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, s.6636. doi:10.1016/j.electacta.2008.04.040.
- [113] Esmaily, M., Svensson, J. E., Fajardo, S., Birbilis, N., Frankel, G. S., Virtanen, S., Arrabal, R., Thomas, S., Johansson, L. G.; Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, **2017**, 89, s.92. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
- [114] Unocic, K. A., Dai, Y., Song, G. L., Palumbo, G., Erdman, D., Thomson, J. K., More, K. L.; Transmission Electron Microscopy Study of Aqueous Film Formation and Evolution on Magnesium Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, **2014**, 161, s.C302. doi:10.1149/2.024406jes.
- [115] Gao, Y., Wang, L., Zhang, W., Du, J., Zhang, J., Zhu, S., Qin, L.; Effect of stress on corrosion of high-purity magnesium in vitro and in vivo. *Acta Biomaterialia*, **2019**, 83, s.477. doi:10.1016/j.actbio.2018.11.019.
- [116] Jonsson, M., Persson, D., Kimab, S.; rozdział “Atmospheric corrosion of magnesium (Mg) Alloys” w *Corrosion of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, **2011**, s.269.
- [117] Opitek, B., Žak, P. L., Lelito, J., Vignal, V.; Modelling Crystalline α -Mg Phase Growth in an Amorphous Alloy Mg₇₂Zn₂₈. *Applied Sciences*, **2024**, 14, s.3008. doi:10.3390/app14073008.
- [118] Tanzilli, R., Heckel, R.; Numerical solutions to the finite, diffusion-controlled, two-phase, moving-interface problem (with planar, cylindrical, and spherical interfaces). *AIME Transactions*, **1968**, 242, s.2312.
- [119] Ferziger, J. H., Perić, M., Street, R.; *Computational Methods for Fluid Dynamics*, 4th ed., Springer-Verlag, **2020**, doi:10.1007/978-3-319-99693-6.
- [120] Kurz, W., Fisher, D.; *Fundamentals of Solidification* (4. wydanie), Trans Tech Publications, Zurich, **1998**.
- [121] Porter, D. A., Easterling, K. E., Sherif, M. Y.; *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2009**.
- [122] Kammerer, C. C.; *Interdiffusion and Impurity Diffusion in Magnesium Solid Solutions*, PhD thesis, University of Central Florida, **2013**.

- [123] Zhou, B.-C., Shang, S.-L., Wang, Y., Liu, Z.-K.; Diffusion coefficients of alloying elements in dilute Mg alloys: A comprehensive first-principles study. *Acta Materialia*, **2016**, 103, s.573. doi:10.1016/j.actamat.2015.10.010.
- [124] Mohanty, P. S., Gruzleski, J. E.; Mechanism of grain refinement in aluminium. *Acta Metallurgica et Materialia*, **1995**, 43, s.2001. doi:10.1016/0956-7151(94)00405-7. Ferziger, J. H. and Peric, M., Computational Methods for Fluid Dynamics, 2nd ed., Springer-Verlag (2001)
- [125] Vinour, M.; On one-dimensional stretching functions for finite-difference calculations. *Journal of Computational Physics*, **1983**, 50(2), s.215. doi:10.1016/0021-9991(83)90065-7.
- [126] Shewmon, P. G.; *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, **1963**.
- [127] Evans, J. W.; Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of Modern Physics*, **1993**, 65, s.1281. doi:10.1103/RevModPhys.65.1281.
- [128] Deshpande, K.; Numerical modeling of micro-galvanic corrosion. *Electrochimica Acta*, **2011**, doi:10.1016/j.electacta.2010.09.044.
- [129] Faria, R., Heneine, L. G., Lins, V., Matencio, T.; AISI 304 Stainless Steel as a Transducer Substrate in Electrochemical Biosensors for Medical Applications. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, **2019**, 18, doi:10.26717/BJSTR.2019.18.003117.
- [130] Cao, X., Hu, X.; Micro-galvanic corrosion of duplex stainless steel annealed at different temperatures evaluated by experiments and a numerical simulation model. *Materials and Corrosion*, **2022**, 73, doi:10.1002/maco.202213297.
- [131] Olanipekun, A., Faola, A., Kayode, O., Temidayo, O.; Galvanic Corrosion of a Mild Steel Bolt In A Magnesium Alloy (AZ91D) Plate Simulation Using Comsol Multiphysics. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **2014**, 5(6), s.1. doi:10.13140/RG.2.2.16630.40006.
- [132] COMSOL Multiphysics Reference Manual, Version 5.5, COMSOL AB, Stockholm, **2019**.

Spis rysunków

Rys. 1. Schemat rozmieszczenia atomów w dwuskładnikowym [15]: a) kryształ, b) cieczy, c) fazie amorficznej.....	10
Rys. 2. Zmiana [8]: a) ciepła właściwego i b) lepkości wraz z temperaturą podczas tworzenia się kryształu i szkła.....	10
Rys. 3. Zależność [8]: a) wytrzymałości na rozciąganie i b) twardości od modułu Younga dla wybranych stopów.....	14
Rys. 4. Schemat metody odlewania z użyciem koła do szybkiej krystalizacji [14].....	16
Rys. 5. Schemat urządzenia do natryskiwania ciekłego metalu [14].....	16
Rys. 6. Schemat działania metody zasysania próżniowego do formy miedzianej [24].....	17
Rys. 7. Przykłady wyrobów ze szkielek metalicznych wykonanych metodą rozdmuchu [16].....	19
Rys. 8. Diagram fazowy układu Mg-Zn [35].....	22
Rys. 9. Przewidywana struktura kompozytu z osnową BMG z przykładowymi zdjęciami SEM [41].....	24
Rys. 10. Szybkości korozji stopów na bazie Mg w roztworach istotnych fizjologicznie [2].....	25
Rys. 11. Schemat komórki elementarnej w sieci krystalicznej [52].....	29
Rys. 12. Zależność szybkości zarodkowania i prędkości wzrostu kryształów od przechłodzenia [22,53].....	32
Rys. 13. Wpływ zwilżalności podkładki na kształt zarodka [53]: a) dobre zwilżanie, b) brak zwilżania	33
Rys. 14. Zależność energii swobodnej układu od promienia zarodka [54].....	34
Rys. 15. Modele wzrostu kryształów [52]: a) schodkowy, b) śrubowy i c) tarasowy.....	35
Rys. 16. Strefy wzrostu kryształów na przykładzie wlewka stalowego [22].....	36
Rys. 17. Wzrost dendrytyczny: a) kolejne etapy wg Rosenheina [59], b) schemat dendrytu [54].....	37
Rys. 18. Schemat a) działania DSC [60] i b) przykładowej krzywej z interpretacją [63].....	38
Rys. 19 Schemat a) działania DTA [60] i b) przykładowej krzywej [64].....	39
Rys. 20. Schemat a) działania termowagi [63], b) przykładowa krzywa TG [61] i c) pochodną DTG [61].....	39
Rys. 21. Zależność energii swobodnej od drogi przemiany [54].....	40
Rys. 22. Schemat procesu korozji na przykładzie żelaza występującego w środowisku [89]: a) kwaśnym, b) obojętnym lub zasadowym.....	45
Rys. 23. Schematyczne przedstawienie korozji [91] a) ogólnej i b) lokalnej.....	47
Rys. 24. Schemat rozwoju korozji wżerowej [85].....	47
Rys. 25. Schemat [85] a) korozji nitkowej na powierzchni, b) przekrój poprzeczny „nitki” na przykładzie stopów żelaza (1 – warstwa ochronna, 2 – produkty korozji, 3 – kierunek propagacji nitki).....	48
Rys. 26. Schemat postępowania korozji selektywnej na przykładzie mosiądzu [87].....	49
Rys. 27. Schemat przebiegu korozji międzykrystalicznej (1 – ziarno, 2 – warstwa produktów korozji, 3 – segregacja na granicach ziaren) [87]	49
Rys. 28. Schematyczne krzywe zmiany potencjału w czasie podczas pomiaru OCP, które można zinterpretować jako [87]: a) korozję ogólną, b) korozję wżerową i c) pasywną ochronę.....	52
Rys. 29. Schemat a) aparatury do wykonania pomiaru LSV [93], b) krzywej polaryzacyjnej z ekstrapolacją Tafela dla zakresu anodowego i katodowego [94], c) krzywej polaryzacji dla metalu ulegającego pasywacji [85].....	53
Rys. 30. Schemat [94]: a) układu elektrochemicznego, b) zależności napięcia przyłożonego pomiędzy elektrodami WE i RE od czasu, c) zależności prądowej odpowiedzi od przykadanego potencjału; w metodzie EIS.....	54
Rys. 31. Przykładowy [85] a) wykres Nyquista, b) wykres Bodego i c) dobrany elektryczny obwód zastępczy.....	55
Rys. 32. a) Melt spinner HV (Edmund Buehler GmbH) wykorzystany do odlewania amorficznych taśm, b) amorficzne taśmy ze stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	57
Rys. 33. Schematyczna procedura wygrzewania a) izotermicznego w DSC, b) nieizotermicznego oraz c) izotermicznego w komorze grzewczej FE-SEM/EDS.....	58
Rys. 34. Schemat układu elektrod do badań korozyjnych dla struktury a) amorficznej, b) krystalicznej.....	59

Rys. 35. Obrazy FE-SEM dla krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w powiększeniu a) 200x i b) 1000x.....	61
Rys. 36. Widmo XRD dla krystalicznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$	62
Rys. 37. Potwierdzenie amorficzności dla taśm wykonanych z $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ za pomocą a) FE-SEM, b) FE-SEM w wyższej rozdzielczości, c) EBSD – linii Kikuchiego oraz d) XRD	63
Rys. 38. Termogram DSC podczas nieizotermicznego wygrzewania amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ z różnymi szybkościami grzania.....	64
Rys. 39. Zależność względnego udziału fazy skryształizowanej od a) temperatury i b) czasu, dla różnych szybkości wygrzewania nieizotermicznego.....	66
Rys. 40. Wykres Kissingera w charakterystycznych punktach.....	68
Rys. 41. Wartości lokalnej energii aktywacji w funkcji względnej fazy skryształizowanej.....	69
Rys. 42. Krzywe Avrami-Jeziorny do wyznaczenia współczynnika n	70
Rys. 43. Zależność współczynnika n i skorygowanej stałej K_c od szybkości wygrzewania.....	70
Rys. 44. Mikrostruktury amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po wygrzewaniu izotermicznym w DSC przez a) 10 min, b) 12 min, c) 24 min, d) 26 min.....	72
Rys. 45. Mikrostruktura amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po obróbce cieplnej w HT-SEM zgodnie ze schematem a-b) z rys.32b i c) z rys.32c.....	73
Rys. 46. Ewolucja widma XRD w funkcji temperatury wygrzewania amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ a) widok 2D, b) widok 3D.....	75
Rys. 47. Krzywe polaryzacji krystalicznego i amorficznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37°C).....	77
Rys. 48. Wartość OCP amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w porównaniu z wybranymi szklami metalicznymi na bazie Mg-Zn [3,7,9,28,40,108,109].....	77
Rys. 49. Wykres Nyquista dla a) amorficznego i b) krystalicznego stopu $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37°C, OCP) oraz c) schemat dopasowania przy użyciu obwodu zastępczego.....	78
Rys. 50. Mikrostruktura amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ w obserwacji pod mikroskopem konfokalnym po badaniach korozyjnych a) impedancji (EIS), b) woltamperometrii liniowej przemiatań (LSV).....	80
Rys. 51. Mikrostruktura amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po przerwaniu krzywych polaryzacji a-b) $E_0 - E_1$ i w c) E_2 ; d-e) mikrostruktura próbki krystalicznej po polaryzacji oraz f) typowe widmo EDS produktów korozji.....	81
Rys. 52. Ewolucja potencjału galwanicznego i gęstości prądu galwanicznego pomiędzy krystalicznym i amorficznym $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37 °C) w funkcji czasu.....	84
Rys. 53. Obrazy FE-SEM $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ po teście ZRA (roztwór Hanka, temp. 37 °C) próbki a-e) krystaliczne i f) próbka amorficzna.....	85
Rys. 54. Schemat zmiany stężenia Zn+Pt dla pojedynczego ziarna	88
Rys. 55. Układ Mg-Zn [35] z zaznaczonymi przedłużonymi liniami likwidus i solidus.....	89
Rys. 56. Ewolucja promienia w czasie w zależności od zastosowanej szybkości nagrzewania oraz przy rozmieszczeniu a) trzech, b) pięciu, c) ośmiu i d) dziesięciu ziaren w domenie.....	94
Rys. 57. Model geometryczny z warunkami brzegowymi.....	97
Rys. 58. Siatka wygenerowana zgodnie z parametrami z tabeli 16.....	100
Rys. 59. Rozkład potencjału w a) elektrodach, b) elektrolicie.....	101
Rys. 60. Rozkład gęstości prądu w układzie.....	102

Spis tabel

Tabela 1. Klasyfikacja typowych szkieł metalicznych z uwagi na skład chemiczny [16,18].....	13
Tabela 2. Porównanie wybranych właściwości potencjalnych stopów biomedycznych względem kości korowej [2]...	20
Tabela 3. Wartości krytycznej średnicy uzyskania struktury amorficznej dla wybranych stopów magnezu.....	23
Tabela 4. Parametry korozji elektrochemicznej dla wybranych szkieł metalicznych.....	26
Tabela 5. Układy i typy sieci krystalicznych Bravais'go [51-53].....	30
Tabela 6. Skład chemiczny roztworu Hanka.....	59
Tabela 7. Wyniki analizy EDS w punktach zaznaczonych na rysunku.....	61
Tabela 8. Wartości wyznaczonych temperatur charakterystycznych, czasu inkubacji i udziału fazy skryształizowanej w pikie dla poszczególnych szybkości grzania.....	65
Tabela 9. Wielkości charakteryzujące łatwość zeszklenia dla $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ i $Mg_{72}Zn_{28}$	67
Tabela 10. wyznaczone wartości współczynników n , K i K_c	70
Tabela 11. Parametry obwodu zastępczego dla danych eksperymentalnych EIS dla krystalicznego i amorficznego $Mg_{72}Zn_{27}Pt_1$ (roztwór Hanka, temp. 37°C, OCP).....	79
Tabela 12. Wyniki analiz FE-SEM/EDS przeprowadzonych w produktach korozji.....	82
Tabela 13. Parametry procesu przyjęte w modelu (na podstawie analizy DSC).....	92
Tabela 14. Wartości parametrów elektrochemicznych dla modelu.....	98
Tabela 15. Parametry cząstek w sekcji <i>Dissolving-Depositing Species</i> dla obu elektrod.....	99
Tabela 16. Parametry siatki elementów skończonych.....	100