

Zbigniew Szklarz

Oddziaływanie przemian
mikrostrukturalnych
na aktywność korozyjną
wybranych stopów metali



WYDAWNICTWA AGH
KRAKÓW 2022

Žonie i Córkom

Wydawnictwa naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2022

ISBN 978-83-66727-92-2 (print)

ISBN 978-83-66727-93-9 (PDF)

ISBN 978-83-67427-04-3 (e-PUB)

Doi: <https://doi.org/10.7494/978-83-66727-93-9>

Dyrektor Wydawnictw AGH: *Jan Sas*

Komitet Naukowy Wydawnictw AGH:

Marek Gorgoń (przewodniczący)

Barbara Gąciarz

Elżbieta Pamuła

Bogdan Sapiński

Stanisław Stryczek

Tadeusz Telejko

Recenzenci: *dr hab. Piotr Ozga, prof. PAN, IMIM*

dr hab. inż. Anita Trenczek-Zajac, prof. AGH

Afiliacja autora

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Odlewnictwa

Katedra Chemii i Korozji Metali

Wydanie monografii zostało sfinansowane ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki

na podstawie umowy nr: DNM/SP/514690/2021 z dnia 16.12.2021 z programu:

Doskonała Nauka – Wsparcie Monografii Naukowych; kwota środków: 16 500 zł

Redakcja: *Agnieszka Rusinek*

Projekt okładki i strony tytułowej: *Alicja Pronobis*

Skład: *MUNDA*

Redakcja Wydawnictw AGH

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

tel. 12 617 32 28, 12 636 40 38

e-mail: redakcja@wydawnictwoagh.pl

www.wydawnictwo.agh.edu.pl

Spis treści

Wykaz skrótów	7
Streszczenie	9
Wprowadzenie	11
1. Elektrochemiczne i nieelektrochemiczne metody i techniki pomiarowe	15
2. Badania aluminium i jego stopów	18
2.1. Wpływ orientacji krystalograficznej na zachowania korozyjne w mikroobszarach polikrystalicznego aluminium	19
2.2. Wpływ metody odlewania próżniowego VSC na mikrostrukturę i zachowanie korozyjne stopów aluminium 2017 oraz 5052	23
3. Badania stopów magnezu	33
3.1. Wpływ metody odlewania ze stanu stało-ciekłego oraz obróbki cieplnej na mikrostrukturę i zachowanie elektrochemiczne tixsoodlewu Mg-RE	34
3.2. Analiza właściwości elektrochemicznych tixsoodlewu Mg-RE w elektrolitach symulujących płyny ustrojowe	43
3.3. Wpływ metody odlewania ze stanu stało-ciekłego oraz obróbki cieplnej na mikrostrukturę i zachowanie elektrochemiczne tixsoodlewu Mg-Zn-RE ...	48
4. Charakterystyka oraz własności elektrochemiczne wybranych stopów wysokoentropowych	56
4.1. Charakterystyka zachowania korozyjnego kompozytu na osnowie stopu wysokoentropowego typu CoCrFeMnNi otrzymanego metodą spiekania proszków metali	59
4.2. Charakterystyka zachowania korozyjnego stopów wysokoentropowych typu AlCoCrFe(Ni) otrzymywanych metodą spiekania proszków metali	67
4.3. Wpływ technologii wytwarzania stopu CoCrFeMnNi na jego zachowanie korozyjne	70
4.4. Wpływ technologii wytwarzania nowoczesnych stopów wysokoentropowych typu TiZrNbTa(Hf lub Mo) do zastosowań biomedycznych na ich zachowanie korozyjne	72
Podsumowanie	79
Literatura	85

Wykaz skrótów

- BCC – struktura krystaliczna o sieci regularnej przestrzennie centrowanej
(*Body Centered Cubic*)
- CE – przeciwelektroda
(*Counter Electrode*)
- CPE – element stałofazowy
(*Constant Phase Element*)
- EBSB – dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych
(*Electron Back Scattered Diffraction*)
- EDX/EDS – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
(*Energy Dispersive X-Ray Method*)
- EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
(*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
- EMT – metoda lokalnego mikroogniwa
(*Electrochemical Microcell Technique*)
- FCC – struktura krystaliczna o sieci regularnej ściennie centrowanej
(*Face Centered Cubic*)
- FTIR – spektroskopia podczerwieni z transformatą Fouriera
(*Fourier Transform InfraRed*)
- HCP – struktura krystaliczna o sieci heksagonalnej gęsto upakowanej
(*Hexagonal Close Packed*)
- HEA – stopy wysokoentropowe
(*High Entropy Alloys*)
- HIP – prasowanie izostatyczne na gorąco
(*Hot Isostating Pressing*)
- LSV – liniowa woltamperometria
(*Linear Sweep Voltammetry*)
- MS – mechaniczna synteza
(*Mechanical Synthesis*)

- OCP – pomiar potencjału korozyjnego w układzie otwartym
(*Open Circuit Potential*)
- PIXE – mikrowiązka protonowa
(*Proton Induced X-Ray Emission*)
- RE – pierwiastki ziem rzadkich
(*Rare Earth*)
- RefE – elektroda referencyjna
(*Reference Electrode*)
- SAEDP – dyfrakcja elektronów z wybranych obszarów
(*Selected-area Electron Diffraction Patterns*)
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
(*Scanning Electron Microscopy*)
- SPS – iskrowe spiekanie plazmowe
(*Spark Plasma Sintering*)
- SSM – odlewanie ze stanu stało-ciekłego
(*Semi Solid Method*)
- TEM – transmisyjny mikroskop elektronowy
(*Transmission Electron Microscopy*)
- VSC – odlewanie próżniowe z podciśnieniem
(*Vacuum Suction Casting*)
- WE – elektroda pracująca
(*Working Electrode*)
- XRD – dyfraktometria rentgenowska
(*X-Ray Diffraction*)

Streszczenie

Niniejsza monografia jest podsumowaniem eksperymentalnych badań z zakresu własności elektrochemicznych wybranych stopów konstrukcyjnych należących do grupy stopów aluminium, stopów magnezu, a także grupy materiałów metalicznych, jakimi są tzw. stopy wysokoentropowe HEA. Skupiono się przede wszystkim na odpowiedzi korozyjnej badanego materiału, nie pomijając przy tym innych ważnych własności użytkowych, takich jak np. mechaniczne. Ponadto prowadzono badania mikrostrukturalne każdego z przedstawionych stopów, bez czego analiza procesów korozyjnych nie byłaby możliwa.

Wspomniane materiały mają potencjał, aby znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, począwszy od lotnictwa, przez motoryzację i przemysł maszynowy, na medycynie kończąc. Wszystkie badania wykonano w elektrolitach zawierających jony chlorkowe (najczęściej był to wodny roztwór chlorku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$). Do pomiarów wykorzystano standardowe elektrochemiczne techniki oraz metody pomiarowe, takie jak pomiar potencjału korozyjnego (OCP), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) czy liniowa woltamperometria (LSV) w układzie trójelektrodowym. Zastosowano również tzw. technikę lokalnego mikroogniwa (EMT) pozwalającą prowadzić pomiary w wysokiej rozdzielczości i o wysokiej czułości.

Znaczna część wyników badań opisanych w monografii została opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, z dziedzin inżynierii materiałowej oraz inżynierii powierzchni. Pozycje te w cytowaniach niniejszej monografii oraz w bibliografii załącznikowej są oznaczone odrębną numeracją (tj. od [P1] do [P8]).

Wprowadzenie

Oprócz własności mechanicznych oraz gęstości materiału metalicznego, które zazwyczaj są pierwszymi parametrami uwzględnianymi przez konstruktora, należy także zwrócić uwagę na odporność na korozję. Ta w największym stopniu zależeć będzie od wchodzących w skład materiału pierwiastków metalicznych oraz innych dodatków stopowych, których aktywność elektrochemiczna będzie determinować zachowanie korozyjne.

Na własności użytkowe stopów wpływa ich budowa mikrostrukturalna, która rzadko kiedy jest homogeniczna. W większości stosowanych materiałów metalicznych to właśnie rozmiar oraz rozmieszczenie faz (w tym międzymetalicznych) tworzących mikrostrukturę będą decydować o własnościach stopu, w tym również korozyjnych.

Z uwagi na powszechną obecność w otaczającym środowisku jonów chlorkowych Cl^- oraz ich agresywność wynikającą z własności adsorpcyjnych oraz kompleksujących, badania elektrochemiczne zaprezentowane w niniejszej monografii prowadzono najczęściej w środowisku wodnego roztworu chlorku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Bardzo ważnym aspektem jest również wysokie przewodnictwo elektrolitów na bazie chlorków. Ta cecha sprzyja tworzeniu się lokalnych ogniw galwanicznych w mikroobszarach heterogenicznej mikrostruktury. W wyniku działania wspomnianych krótkozwartych ogniw zazwyczaj dochodzi do lokalnej degradacji materiału związanej z roztwarzaniem faz bardziej aktywnych (korozja międzykrystaliczna, korozja wżerowa). Jak wiadomo, lokalne roztwarzanie materiałów metalicznych powoduje przede wszystkim trudności w jego zlokalizowaniu oraz ocenie szybkości korozji. Takie procesy mogą również niebezpiecznie obniżyć parametry mechaniczne stopu.

Prowadzone eksperymenty miały na celu scharakteryzowanie, w jakim stopniu przemiany mikrostrukturalne wywołane w wyniku zastosowania bardziej lub mniej powszechnych technologii z zakresu odlewnictwa, przeróbki plastycznej, a także metalurgii proszków wpłyną na własności elektrochemiczne. Praca ta zarówno przedstawia materiały w przemyśle znane i od lat stosowane, jak i wstępnie omawia stosunkowo nowoczesną grupę materiałów o eksperymentalnych składach chemicznych.

Monografię podzielono na trzy części. W pierwszej części zestawiono wyniki badań charakteryzujących zachowanie korozyjne monokrystalicznego oraz polikrystalicznego aluminium w zależności od orientacji krystalograficznej. Badania te zostały wykonane z zastosowaniem jedynego w kraju stanowiska z techniką umożliwiającą pomiar w skali lokalnej (EMT) w kombinacji z technikami dyfrakcyjnymi (XRD) i nowoczesną metodą pomiaru, jaką jest EBSD. Sprawdzano także, jak duży będzie wpływ odkształcenia plastycznego (ściskanie i rozciąganie) na odpowiedź elektrochemiczną aluminium. Wyniki jednoznacznie ujawniły, że orientacja krystalograficzna silnie wpływa na gęstość prądu w zakresie katodowym oraz na wartość potencjału przebicia warstwy tlenkowej (pasywnej) tworzącej się na aluminium. Na przykład ziarna o płaszczyznach zbliżonych do orientacji (111) wykazywały najwyższą

aktywność elektrochemiczną, o czym świadczą wyższe wartości gęstości prądu w stosunku do innych badanych orientacji ((001) oraz (101)). Jednocześnie kryształy o orientacji (111) wykazywały się słabą odpornością na korozję wżerową (niższe wartości potencjału przebicia niż w pozostałych przypadkach). Proces ściskania praktycznie nie wpływa na gęstość prądu w zakresie katodowym, natomiast widoczna jest poprawa odporności na działanie elektrolitu (podwyższenie potencjału przebicia). Rozciąganie aluminium (odkształcenie plastyczne) spowodowało zwiększoną podatność całej powierzchni na działanie środowiska niezależnie od orientacji kryształów.

W podrozdziale dotyczącym wpływu przemian mikrostruktury w stopach aluminium typu 2017 (AlCu4Mg1) oraz 5052 (AlMg2) na zachowanie korozyjne zawarto analizę efektu, jaki wywołuje zastosowanie metody VSC, pozwalającej uzyskać stosunkowo masywne próbki (o grubości do 3 mm) o dużych szybkościach chłodzenia (10^2 – 10^3 K/s) powodujących silne rozdrobnienie struktury, co z kolei oddziałuje na aktywność korozyjną. Wykazano, że duże szybkości chłodzenia powodują z jednej strony zwiększenie aktywności elektrochemicznej próbek, a z drugiej – tworzenie się zwiększonej ilości produktów reakcji elektrochemicznych i poprawę odporności na korozję w środowiskach jonów chlorkowych.

W kolejnej części monografii zamieszczono wyniki badań dotyczących wpływu zastosowania metody odlewania ze stanu stało-ciekłego (SSM), zwaną także tiksoformowaniem lub tiksoodlewaniem, na mikrostrukturę i zachowanie korozyjne stopów magnezu z dodatkami pierwiastków ziem rzadkich (RE) w układach Mg-RE oraz Mg-Zn-RE.

Mikrostruktura stopów magnezu odlewanych tiksootropowo zbudowana jest z kulistych ziaren otoczonych drobną mieszaniną eutektyczną formującą się w postaci siatki oplatającej fazę roztworu stałego (α -Mg). Taka struktura sprzyja polepszeniu parametrów mechanicznych, a także – co wynika z przedstawionych dalej wyników badań – poprawia odporność na korozję. Dodatkowa obróbka cieplna spowodowała zmiany w rozmieszczeniu faz badanych stopów, co przyczyniło się do wzrostu parametrów wytrzymałościowych przy nieznacznym pogorszeniu parametrów antykorozyjnych (zarówno w układzie Mg-RE, jak i Mg-Zn-RE).

Badano także zachowanie korozyjne tiksoodlewów ze stopów Mg-RE, które mogą stanowić materiał na implanty biodegradowalne. Scharakteryzowano wpływ środowiska soli fizjologicznych (roztwór Hanka i roztwór Ringera), czyli standardowych środowisk symulujących działanie płynów ustrojowych w organizmie ludzkim, na odpowiedź elektrochemiczną tych stopów. Wykazano, że oprócz metody wytwarzania materiału duże znaczenie mają także rodzaj i liczba składników wchodzących w skład elektrolitu.

Ostatni rozdział niniejszej monografii poświęcono na analizę i omówienie wyników badań własności mechanicznych i – przede wszystkim – własności korozyjnych wybranych stopów wysokoentropowych HEA.

W ostatnich latach zauważalnie rośnie zainteresowanie tą grupą materiałów metalicznych. Stopy HEA, w zależności od składu pierwiastkowego, charakteryzują się często niezwykle wysokimi parametrami zarówno mechanicznymi, jak i antykorozyjnymi. Przeprowadzone pomiary elektrochemiczne pozwoliły pogłębić wiedzę, a także rozszerzyć i uzupełnić literaturę naukową na temat nowoczesnych stopów wysokoentropowych. Badano m.in. kompozyty na osnowie stopu CoCrFeMnNi-SiC, gdzie wykazano, że dodatek nanocząstek SiC nieznacznie pogarsza odporność korozyjną materiału (skraca czas, w którym materiał jest pasywny) i jednocześnie powoduje zmiany w wartościach parametrów mechanicznych. Prowadzono także prace, które ujawniły dość znaczące zmiany w zachowaniu

korozyjnym, w zależności od budowy mikrostrukturalnej stopów na bazie AlCoCrFe(Ni), która z kolei silnie zależy od składu pierwiastkowego stopu HEA. Stwierdzono, że pomimo różnic mikrostrukturalnych mechanizm korozyjny jest ten sam, a procesy degradacji zachodzą z różną intensywnością. W pracy zaprezentowano również badania dotyczące wpływu technologii wytwarzania stopów wysokoentropowych typu TiZrNbTaHf oraz TiZrNbTaMo na zachowanie korozyjne w środowiskach zarówno chlorkowych, jak i symulujących płyny ustrojowe. Wyniki badań wykazały bardzo wysoką odporność na korozję otrzymanych stopów w warunkach odpowiadających tym, jakie panują w organizmie ludzkim (składy chemiczne elektrolitów, temperatura 37°C). W przypadku stopu TiZrNbTaHf przeprowadzone pomiary wykazały lepszą odporność na korozję w stosunku do typowego stopu TiAl6V4 przy porównywalnych lub nieco lepszych parametrach mechanicznych. Ponadto w odniesieniu do biomedycznego stopu tytanu zarówno stop TiZrNbTaHf, jak i TiZrNbTaMo mają bardzo ważną zaletę, jaką jest brak w składzie pierwiastków uznanych za toksyczne dla organizmu, tj. aluminium i wanadu.

W niniejszym opracowaniu zaprezentowano wyniki analiz, które w znacznej części pokazują, że oprócz składu chemicznego, będącego nadrzędnym czynnikiem decydującym o aktywności elektrochemicznej materiałów metalicznych, również rodzaj i dystrybucja faz czy nawet orientacja krystalograficzna mogą – w mniejszym lub większym stopniu – decydować o procesach korozyjnych.

1. Elektrochemiczne i nieelektrochemiczne metody i techniki pomiarowe

Pomiar zachowania korozyjnego materiałów badano głównie technikami w skali makro za pomocą klasycznego trójelektrodowego układu elektrochemicznego (rys. 1.1a). W systemie tym elektrodą pracującą (WE) jest badana próbka w całości zanurzona w elektrolicie. Jako przeciwelektrodę (CE) stosowano blaszkę platynową, natomiast elektrodę referencyjną (RE) stanowiła elektroda drugiego rodzaju Ag/AgCl (3 M KCl). Powierzchnia próbki badanej wynosiła około 0,5 cm². W badaniach oceniono właściwości materiałów za pomocą wielu metod elektrochemicznych, takich jak OCP, EIS czy LSV.

Potencjał obwodu otwartego (OCP) jest potencjałem ustalonym pomiędzy elektrodą pracującą (badaną powierzchnią metaliczną) a środowiskiem, względem elektrody odniesienia, która jest umieszczona w elektrolicie blisko elektrody pracującej.

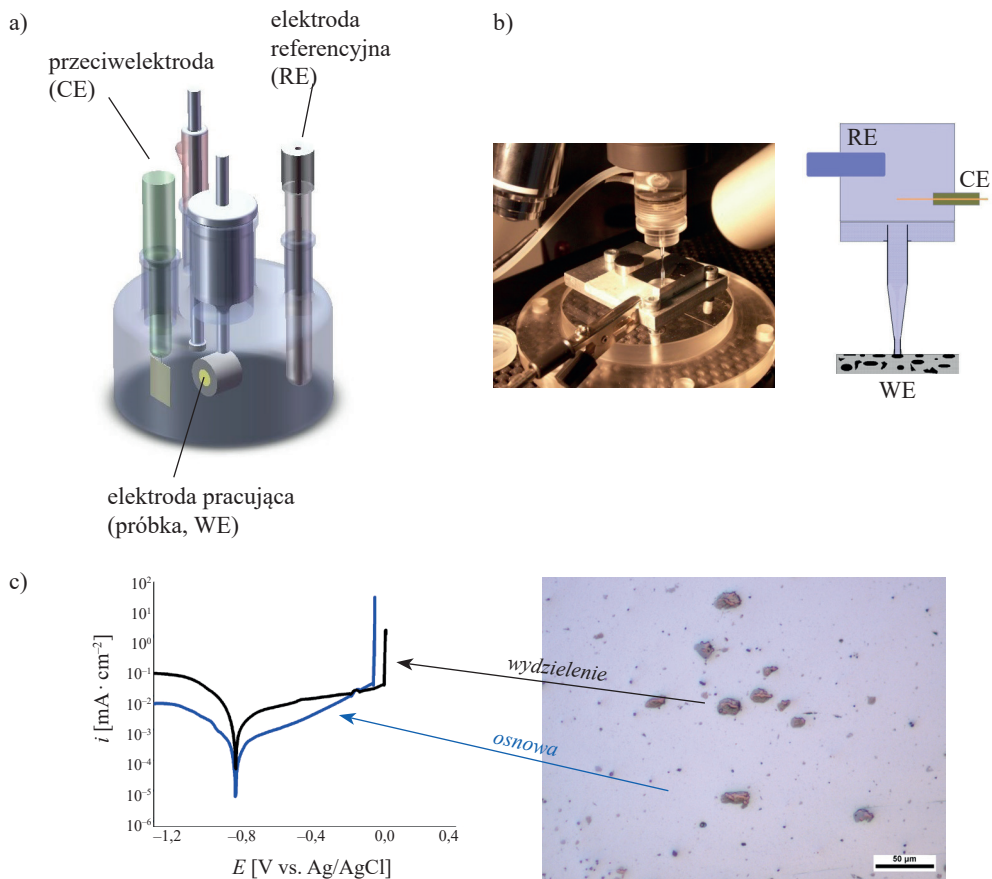
Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) to technika zmiennoprądowa, która do badania charakterystyki impedancji ogniwa wykorzystuje sygnał prądu przemiennego (AC) o małej amplitudzie. Sygnał AC jest skanowany w szerokim zakresie częstotliwości, aby wygenerować widmo impedancji dla testowanego ogniwa elektrochemicznego.

Z kolei voltamperometria liniowa (LSV) jest podstawową metodą skanowania potencjostatycznego, w której potencjał elektrody pracującej jest zmieniany liniowo pomiędzy zadanymi wartościami (np. od wartości katodowych do anodowych). Rejestrowana wartość prądu stanowi odpowiedź elektrochemiczną powierzchni elektrody pracującej, czyli próbki badanego materiału.

W celu dokładniejszego zbadania właściwości elektrochemicznych wykorzystywano tzw. technikę lokalnego mikroogniwa (EMT, rys. 1.1b, c), która pozwala na wykonywanie pomiarów elektrochemicznych z wysoką czułością w mikroskali i jest skuteczną metodą badania lokalnych zjawisk korozji na powierzchni metalu [1, 2]. Należy wspomnieć, że Katedra Chemii i Korozji Metali na Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej jest jedynym miejscem w kraju, gdzie istnieje możliwość prowadzenia tego typu badań.

Układ EMT składa się ze szklanej mikrokapilary wypełnionej elektrolitem. Końcówkę mikrokapilary uszczelnia się warstwą silikonu, aby zapobiec wyciekowi elektrolitu poza obszar badany (może to być np. pojedynczy kryształ albo faza). Miniaczynko elektrochemiczne (połączone z kapilarą) zamocowane jest na mikroskopie w celu precyzyjnego ustawienia pozycji mikrokapilary na powierzchni. Średnica mikrokapilary dobierana jest w zależności od potrzeb (od kilkunastu do kilkuset mikrometrów). Przeciwelektrodą w tym układzie jest drut platynowy, a elektrodą odniesienia elektroda Ag/AgCl (3 M KCl) [3–5]. Kilukrotne powtórzenie pomiaru pozwala zaobserwować trend w lokalnych zachowaniach

elektrochemicznych, które mogą być zróżnicowane ze względu na niejednorodną strukturę (obecność faz międzymetalicznych, eutektyki itp.) oraz czułość metody. Istnieją też inne czynniki, które mają wpływ na odpowiedź elektrochemiczną podczas pomiarów, tj. wielkość wydzieleni, orientacja krystalograficzna oraz występujące w mikrostrukturze wady. Układem rejestrującym jest nowoczesny potencjostat wyposażony w moduł pomiarowy bardzo niskich prądów.



Rys. 1.1. Zastosowane elektrochemiczne techniki pomiarowe: a) rysunek układu trójelektrodowego do pomiarów w skali makro (globalnych); b) układ EMT do pomiarów w skali mikro (KChiKM, AGH); c) przykładowy wynik pomiaru metodą EMT wykonany z użyciem mikrokapilary o średnicy 40 μm (stop aluminium AA2024, środowisko 0,1 M NaCl)

Badania mikrostruktury oraz analiza stanu powierzchni przed testami korozyjnymi i po nich prowadzone były z zastosowaniem znanych technik i metod, takich jak mikroskopia elektronowa (SEM, TEM), dyfrakcja rentgenowska (XRD), dyfrakcja rentgenowska elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) i spektroskopia podczerwieni (FTIR). Wymienione techniki są już dość rozpowszechnione

w świecie nauki i szeroko wykorzystywane do charakteryzowania własności mikrostruktury w skalach mikro i nano.

Nieco mniej znaną techniką, która znalazła zastosowanie podczas prowadzonych badań, jest technika PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*). Metoda jest skutecznym narzędziem do prowadzenia badań nieniszczących zarówno na materiałach przewodzących takich jak metale, jak i na materiałach nieprzewodzących takich jak ceramika czy materiały biologiczne. Wykorzystuje ona wiązkę jonów (protonów) w postaci mikrowiązki dostarczanej przez akcelerator Van de Graaffa o energii 2,5 MeV. Bombardowana mikrowiązką próbka emituje promieniowanie rentgenowskie, a otrzymane widmo stanowi bazę do analizy składu pierwiastkowego badanego materiału [6–8].

2. Badania aluminium i jego stopów

Stopy aluminium ze względu na ich stosunkowo niską wagę i wysoką wytrzymałość znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Dzięki tym właściwościom stopy Al mogą w niektórych przypadkach zastępować wyroby stalowe.

Wymagania dotyczące elementów konstrukcyjnych są często wysokie, w związku z czym, oprócz parametrów mechanicznych i niskiej masy, bardzo ważnym czynnikiem branym pod uwagę jest także zachowanie korozyjne.

Czysty glin wykazuje dość dobrą odporność na korozję w środowiskach obojętnych, tj. o wartości pH pomiędzy 4 a 9. Wartości pH poniżej 4 oraz powyżej 9 powodują rozpuszczanie się amfoterycznej warstewki tlenku glinu obecnej na powierzchni metalu. Należy wspomnieć, że oprócz otaczającego środowiska, które bezpośrednio jest odpowiedzialne za wywoływanie procesów korozyjnych, wpływ na nie będą mieć również inne czynniki takie jak defekty mikrostrukturalne czy orientacja krystalograficzna.

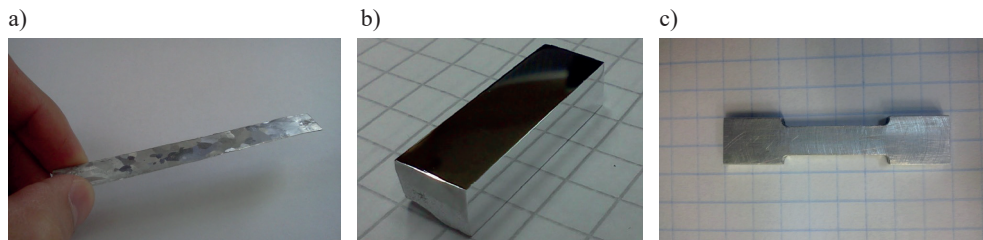
Zastosowanie czystego glinu jest ograniczone z uwagi na jego niskie własności wytrzymałościowe i dużą plastyczność. Znaczną poprawę własności mechanicznych uzyskuje się dzięki wzbogaceniu stopu innymi pierwiastkami, czyli dodatkami stopowymi. Pierwiastkami najczęściej dodawanymi do aluminium są m.in. miedź, cynk, magnez, mangan oraz krzem. Po połączeniu glinu z wybranymi pierwiastkami – a zatem w stopach aluminium – w zależności od rodzaju oraz ilości dodatku stopowego następuje oczekiwany i często znaczny wzrost parametrów mechanicznych. Jednocześnie po wprowadzeniu pierwiastków do aluminium, w mikrostrukturze nieuniknione jest powstawanie niejednorodności w postaci wzbogaconych w dodatki stopowe wydzieleni faz międzymetalicznych, otoczonych zubożoną w te dodatki osnową. Heterogeniczna mikrostruktura będzie sprzyjać powstawaniu tzw. krótkozwartych ogniw galwanicznych na granicy faz wydzielenie/osnowa, a tym samym powodować lokalną korozję. Dzieje się tak na skutek wspomnianych różnic w składzie chemicznym mikrostruktury, ponieważ każdy pierwiastek charakteryzuje się innym standardowym potencjałem elektrochemicznym. Rozbieżne wartości potencjałów poszczególnych pierwiastków powodują powstanie różnicy potencjałów pomiędzy wydzieleniami a osnową. Warunkiem wystąpienia procesu korozyjnego jest obecność środowiska o wysokiej przewodności elektrycznej (np. roztwory wodne elektrolitów zawierające chlorki). Elektrolit oraz zróżnicowana pod względem chemicznym mikrostruktura będą wywoływać zachodzenie reakcji elektrochemicznych – sprzężonych reakcji katodowych (redukcji) i anodowych (utleniania) – związanych z przeniesieniem ładunku (elektronu) oraz masy (jonu). Im większa rozbieżność w wartościach standardowego potencjału elektrochemicznego, tym większe ilości ładunku oraz masy zostaną przeniesione, skutkiem czego będzie większa szybkość korozji. Przykładem dodatku stopowego, który znacznie przyspiesza procesy degradacji, jest miedź, natomiast krzem nie wpływa znacząco na niszczenie korozyjne w stopach aluminium.

2.1. Wpływ orientacji krystalograficznej na zachowania korozyjne w mikroobszarach polikrystalicznego aluminium

W niniejszym podrozdziale opisano badania mające na celu wykazanie zmian odpowiadzi elektrochemicznej monokrystalicznego oraz polikrystalicznego aluminium w obojętnym środowisku chlorkowym (0,1 M NaCl) w zależności od orientacji krystalograficznej poszczególnych kryształów. Warto nadmienić, że wraz z rozwojem inżynierii materiałowej oraz zastosowaniem monokryształów w wielu dziedzinach przemysłu (np. w elektronice) orientacja krystalograficzna może być ważnym czynnikiem decydującym o procesach korozyjnych. Jednak zastosowanie materiałów metalicznych o ściśle zorientowanych kryształach lub monokryształach jest niezwykle rzadkie. Zazwyczaj w użyciu znajdują się polikryształy o zupełnie przypadkowej orientacji krystalograficznej, co nie zmienia faktu, że związana z nią anizotropia może mieć wpływ na ich odporność na korozję.

Badano również wpływ odkształcenia plastycznego (ściskania i rozciągania) na aktywność korozyjną materiału. Głównym narzędziem pracy była technika lokalna EMT, która okazała się znakomita do charakteryzowania zachowania elektrochemicznego.

Jako pierwsze przeprowadzono eksperymenty na próbkach polikrystalicznego aluminium, gdzie w celu uzyskania średniej wielkości ziarna (około 1 mm) cienkie blaszki aluminium (rys. 2.1a) poddano rekryształizacji w temperaturze 500°C w czasie 120 minut. Następnie po przygotowaniu powierzchni i ujawnieniu ziaren (polerowanie i trawienie w kwaśnym roztworze o składzie H₂O, HCl, HNO₃ i HF w stosunkach objętościowych odpowiednio 5:9:3:2) prowadzono pomiary elektrochemiczne w 0,1 M roztworze NaCl z wykorzystaniem techniki lokalnej EMT. Średnica mikrokapilar wynosiła 200 μm. Orientację krystalograficzną wyznaczono techniką XRD (metoda Lauego).

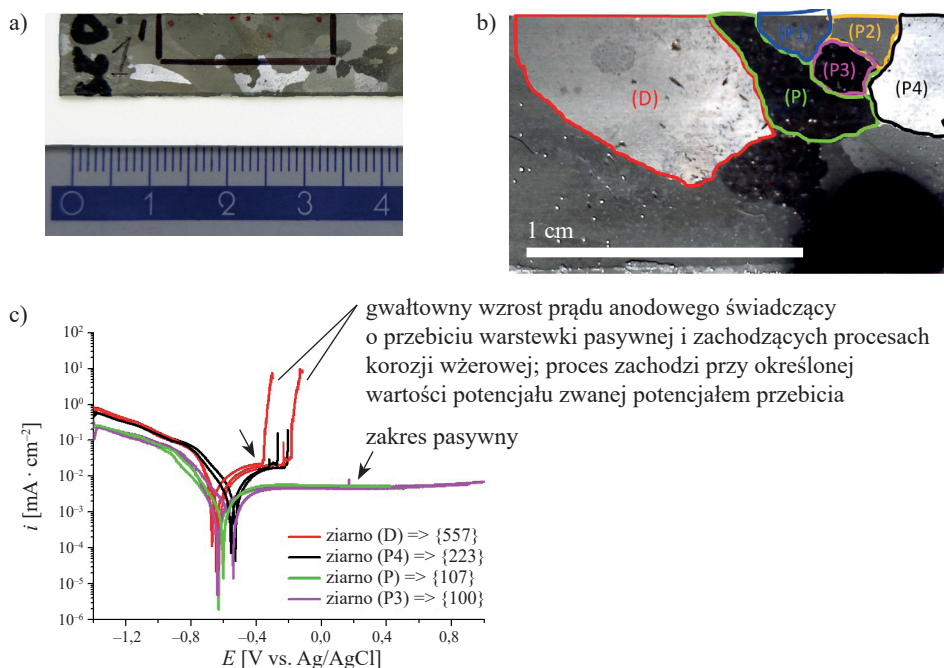


Rys. 2.1. Fotografie badanych próbek: a) próbka makro – blaszka polikrystalicznego aluminium (po rekryształizacji); b) monokryształ Al przed ściskaniem; c) próbka polikrystalicznego Al (odlew) przed rozciąganiem

Próbka monokrystalicznego aluminium (rys. 2.1b) została natomiast wykorzystana do badań nad wpływem ściskania na zachowanie korozyjne. Próbkę owiniętą teflonem prasowano w matrycy kanałowej (do około 10% grubości początkowej). Do pomiarów orientacji zdeformowanych próbek wykorzystano technikę odbicia wstecznego Schulza [9].

Na kolejnym etapie badano wpływ odkształcenia plastycznego (rozciągania) i do tego celu użyto próbki jak na rysunku 2.1c.

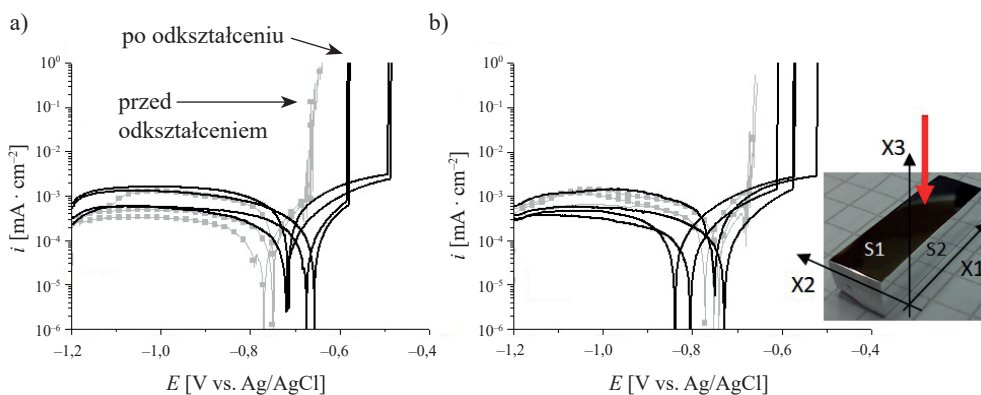
Poniżej (rys. 2.2a–c) przedstawiono lokalne krzywe polaryzacji dla ziaren, których powierzchnia jest zorientowana w różnych kierunkach. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, że istnieje korelacja między orientacją krystalograficzną ziaren a ich zachowaniem korozyjnym. Zaobserwowano, że gęstość prądu w zakresie katodowym jest większa w ziarnach o dużej gęstości powierzchniowej atomów (tj. płaszczyzny {557} oraz {223} – odpowiednio krzywe czerwone i czarne) w porównaniu z innymi (tj. płaszczyzny {107} i {100} – odpowiednio krzywe zielone i różowe). Również wartości gęstości prądu w obszarze pasywnym (plateau w zakresach anodowych oznaczone strzałkami) były wyższe dla ziaren o wyższych wskaźnikach. Stwierdzono również, że ziarna o dużej gęstości powierzchniowej atomów są podatne na korozję wżerową w roztworze chlorku sodu, o czym świadczą pojawiające się gwałtowne wzrosty prądu anodowego (rys. 2.2c).



Rys. 2.2. Wstępne wyniki badań określających wpływ orientacji krystalograficznej na zachowanie korozyjne aluminium wykonanych z użyciem mikrokapilary o średnicy około 200 μm : a) zdjęcie próbki; b) widok powierzchni badanej próbki z ujawnionymi ziarnami; c) krzywe LSV dla płaszczyzn o dużej gęstości atomowej (ziarna D i P4) oraz niskiej gęstości atomowej (ziarna P i P3)

Z kolei lokalne krzywe polaryzacji zarejestrowane dla dwóch pozostałych zestawów ziaren (tj. płaszczyzn {100} i {107}) charakteryzujących się niską gęstością atomów na powierzchni ujawniają obszar pasywny w szerokim zakresie potencjałów anodowych (rys. 2.2c). Zachowanie korozyjne poszczególnych ziaren w aluminium silnie zatem zależy od ich powierzchniowej gęstości atomowej. Reasumując, należy stwierdzić, że ziarna o dużej wartości tego parametru są bardziej podatne na korozję niż inne.

Ściskanie monokryształu Al nie ma znaczącego wpływu na gęstości prądów mierzone zarówno w zakresie katodowym, jak i anodowym (rys. 2.3). Natomiast ten sam proces powoduje znaczący wzrost odporności na korozję wżerową aluminium, o czym świadczą obserwowane wyższe wartości potencjału przebicia. W przybliżeniu to samo przesunięcie potencjału przebicia widoczne jest dla badanych powierzchni S1/(317) i S2/(492), czyli o około 140 mV względem powierzchni przed odkształceniem. Zróżnicowanie w wartościach potencjału przebicia po ścisnieniu (około 100 mV vs. Ag/AgCl) jest związane z niejednorodną powierzchnią i pojawieniem się pasm poślizgu [P1].

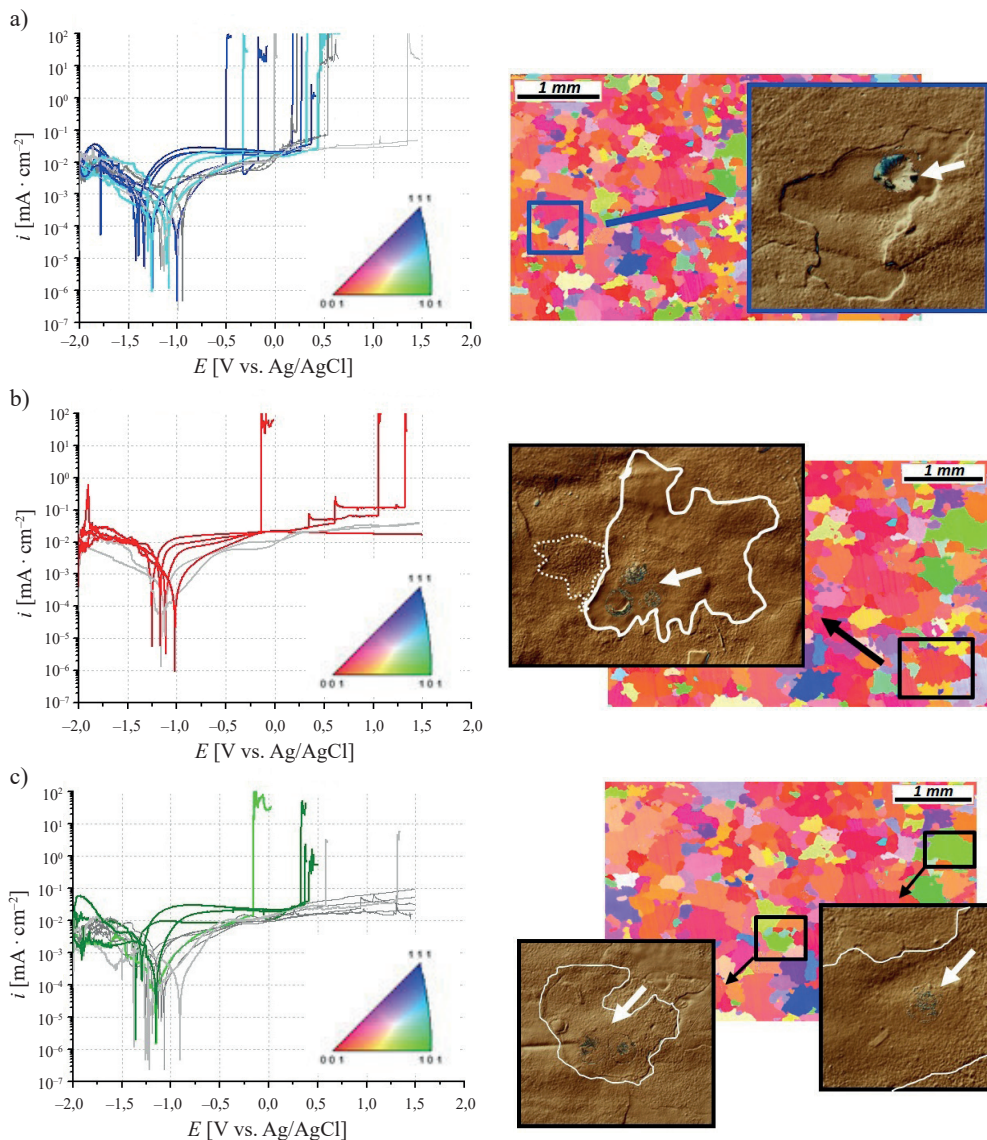


Rys. 2.3. Krzywe LSV wykonane techniką EMT przy użyciu mikrokapilar o średnicy 200 μm na dwóch różnych powierzchniach (orientacjach) monokryształu czystego Al: a) powierzchnia S1; b) powierzchnia S2. Krzywe szare otrzymano przed ścisnieniem, krzywe czarne po odkształceniu (10% grubości początkowej). Czerwona strzałka wskazuje kierunek siły ścisniającej [P1]

Niejednorodności na powierzchni próbki po rozciąganiu (5% długości początkowej L_0 próbki z rysunku 2.1c) również wpłynęły na wyniki pomiarów, których rozrzut widoczny jest dla poszczególnych mikroobszarów (rys. 2.4). Jednocześnie wyraźnie zauważalny jest negatywny wpływ odkształcenia objawiający się wzrostem wartości prądów anodowych oraz skróceniem zakresu pasywnego i /lub pojawieniem się procesu wżerowania. W tym przypadku wpływ rozciągania badany był z zastosowaniem kapilar o bardzo małych średnicach (40–50 μm), a orientację krystalograficzną w mikroobszarach materiału wyznaczano nowoczesną techniką EBSD, otrzymując mapy rozkładu orientacji krystalograficznej w wysokiej rozdzielczości. Wykresy lokalnych krzywych voltamperometrycznych (rys. 2.4a–c; krzywe w kolorze szarym) potwierdziły wcześniejsze obserwacje i pomiary, których wyniki zaprezentowano na rysunku 2.2 (próbka makro z rysunku 2.1a).

Płaszczyzny o orientacji (111) lub zbliżonych wykazują silną tendencję do korozji wżerowej (rys. 2.4a), natomiast te o wskaźnikach odbiegających od (111) (rys. 2.4b, c) wykazują tendencję mniejszą lub w ogóle nie ulegają korozji lokalnej (są pasywne). Powyższe wyniki potwierdzają badania przeprowadzone na przykład przez Yasudę i współautorów na monokryształach w skali makro [10]. Pomiary ujawniły, że wartość potencjału przebicia wżerów nie jest taka sama i zależy od orientacji monokryształu. Najniższą wartość rejestrowano dla płaszczyzn o orientacji (111), wyższe wartości dla płaszczyzn (011) i (001). Z kolei Seo

i współautorzy badali wpływ polaryzacji katodowej na gęstość powierzchniową pojawiających się wżerów, gdzie również największą podatność na wżerowanie wykazano dla płaszczyzny (111) [11, 12].



Rys. 2.4. Wpływ orientacji krystalograficznej ziaren w aluminium oraz odkształcenia plastycznego na zachowanie korozyjne w mikroobszarach: a) płaszczyzny o orientacji (111) lub zbliżonej; b) płaszczyzny o orientacji (001) lub zbliżonej; c) płaszczyzny o orientacji (101) lub zbliżonej. Krzywe w odcieniach szarości zarejestrowano przed odkształceniem; krzywe w kolorze otrzymano po rozciąganiu próbki do 5% L_0

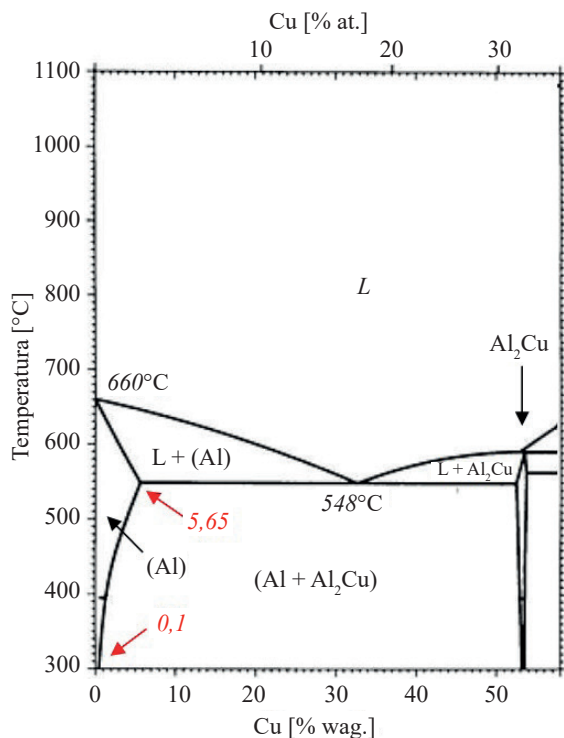
Odształcenie plastyczne (rozciąganie) diametralnie zmienia zachowanie korozyjne nie tylko we wspomnianym obszarze anodowym, ale także w obszarze katodowym (rys. 2.4a–c, krzywe odpowiednio w kolorach: niebieskim, czerwonym i zielonym). Po rozciąganiu orientacja krystalograficzna ziarna nie miała prawie żadnego wpływu na korozję wżerową czystego aluminium. Zaproponowano, że pojawienie się pasm poślizgu na płaszczyznach (111) może wyjaśniać wzrost podatności na korozję ziaren pierwotnie zorientowanych jako (001) i (101). W przypadku niektórych ziaren o orientacji (111) wartość potencjału przebicia (wżerowego) spadła po odształceniu plastycznym. Stwierdzono, że istnienie lokalnych koncentracji naprężeń wpływa na właściwości warstewki tlenku pokrywającego powierzchnię próbki, która ulega silnej degradacji [P2].

Podsumowując niniejszy podrozdział, należy podkreślić, że zaprezentowane wyniki pomiarów stanowią częściową odpowiedź na wciąż otwarte pytanie: które czynniki i w jakim stopniu decydują o inicjacji procesów korozji wżerowej m.in. na aluminium oraz jego stopach. To zagadnienie stanowi jeden z kierunków badań, jakie prowadzi się w świecie, ponieważ zjawisko to dotyczy także innych materiałów, takich jak stopy niklu, stале nierdzewne czy stopy magnezu [13–15]. Należy natomiast podkreślić, że zastosowanie techniki lokalnego ogniwa EMT pozwoliło przeprowadzić nowatorskie badania, które wykazały silny efekt orientacji krystalograficznej wywołujący anizotropię zachowania korozyjnego aluminium.

2.2. Wpływ metody odlewania próżniowego VSC na mikrostrukturę i zachowanie korozyjne stopów aluminium 2017 oraz 5052

Właściwości mechaniczne metalicznych stopów konstrukcyjnych silnie zależą od mikrostruktury, a ta z kolei od odpowiednio przeprowadzonych procesów odlewania i/lub obróbki cieplnej. Aby uzyskać jak najbardziej jednorodną mikrostrukturę stopów aluminium, prowadzi się obróbkę cieplną (najczęściej proces utwardzania wydzieleniowego). Utwardzanie wydzieleniowe można przeprowadzić tylko w przypadku stopów, w których w zależności od temperatury występuje zmienny zakres rozpuszczalności pomiędzy głównym składnikiem a dodatkiem stopowym. Ma to miejsce np. w stopach aluminium-miedź.

Na rysunku 2.5 zamieszczono diagram fazowy przedstawiający zmianę rozpuszczalności Cu w Al, od około 5,65% w temperaturze likwidus (około 550°C) do około 0,1% w temperaturze pokojowej. Zmiany mikrostruktury, które pozwalają na zwiększenie wytrzymałości stopów Al-Cu podczas obróbki cieplnej, związane są z procesem wytrącania faz międzymetalicznych. Najczęściej jest to faza Al_2Cu , a także Al_2CuMg oznaczana jako faza S [16–23]. Równomiernie rozłożone wydzielenia fazy międzymetalicznej blokujące ruch dyslokacji są warunkiem uzyskania wysokich parametrów mechanicznych [16, 24, 25]. Krótki czas mikrosegregacji pierwiastków chemicznych podczas procesu szybkiego chłodzenia powoduje powstawanie drobniejszej i bardziej jednorodnej mikrostruktury, co zwykle przekłada się na lepsze współczynniki wytrzymałościowe oraz wyższą odporność na korozję [26, 27].

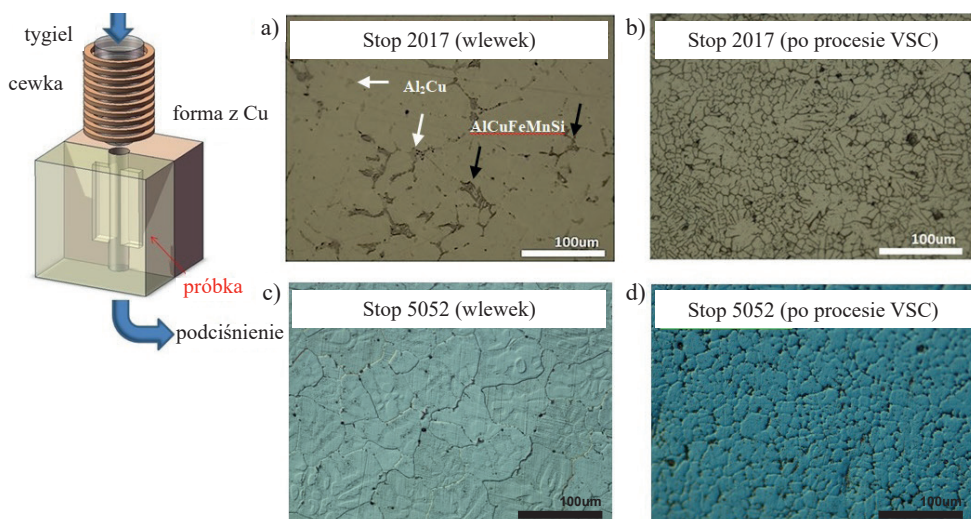


Rys. 2.5. Diagram fazowy dla stopu dwuskładnikowego Al-Cu, z widocznym zmiennym zakresem rozpuszczalności miedzi w aluminium

Stopy Al-Cu należą do grupy stopów o wysokich własnościach mechanicznych, których wytrzymałość na rozciąganie może sięgać około 450 MPa w zależności od przeprowadzonej obróbki. Niestety są one podatne na korozję, szczególnie lokalną, tj. korozję wżerową i/lub międzykrystaliczną. Powszechnie wiadomo, że powodem tego jest niejednorodna pod względem składu pierwiastkowego mikrostruktura, w której współistnieją fazy elektrochemicznie bardziej aktywne – pracujące jako lokalne anody, i mniej aktywne – katody. Faza aktywna w stopach Al-Cu to zwykle osnowa, która otacza wydzielenia faz międzymetalicznych (mniej aktywnych), np. wydzielenia fazy Al₂Cu. W wyniku zachodzących reakcji elektrochemicznych powstają w miejscach styku faz tzw. pary galwaniczne, które są przyczyną rozpuszczania osnowy i postępującej degradacji materiału [28–31]. Należy wspomnieć, że proces ten dotyczy nie tylko stopów Al-Cu, ale również innych rodzajów stopów aluminium [32, 33].

Jedną z możliwości poprawy odporności korozyjnej stopów aluminium (z pominięciem np. zabiegów anodowania) jest modyfikacja mikrostruktury. Można to osiągnąć np. przez regulację szybkością chłodzenia. Zwiększenie szybkości chłodzenia powoduje, że znaczna część wydzielenia nie pojawi się, a te, które się wytrącają, będą drobniejsze i zazwyczaj o większym zagęszczeniu powierzchniowym.

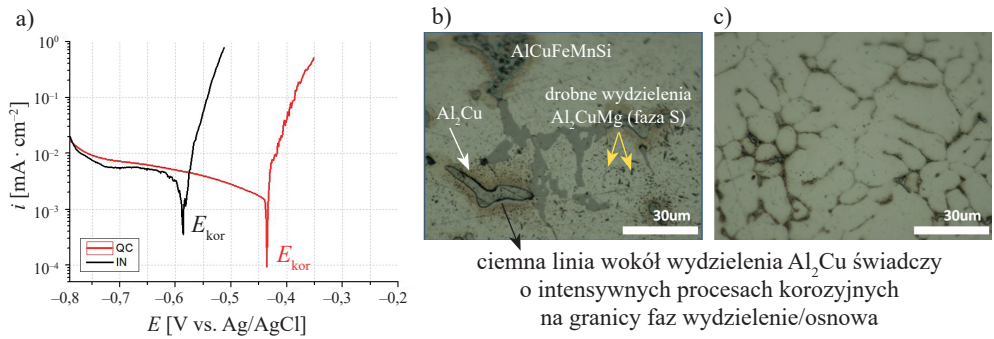
Wpływ szybkości chłodzenia na zachowanie korozyjne nie jest zagadnieniem zupełnie nowym. Na przykład prowadzono badania i dowiedziono, że wzrost szybkości chłodzenia znacznie poprawia odporność stopów aluminium na różne rodzaje korozji: wżerową (w przypadku podwójnych stopów Al-Cu i Al-Mg) lub warstwową (w przypadku stopu 7055) [34–36]. Mimo to wciąż pracuje się nad technologiami umożliwiającymi otrzymanie odlewu o wymaganych gabarytach i odpowiedniej mikrostrukturze, bowiem im wyższą chce się otrzymać szybkość chłodzenia i drobniejszą mikrostrukturę, tym cieńsza musi być ścianka odlewu. Stąd celem kolejnych prac było określenie, w jaki sposób zmieni się zachowanie korozyjne stopu aluminium 2017 (AlCu4Mg1) oraz – dla porównania – stopu 5052 (AlMg2) w 0,1 M roztworze NaCl po procesie odlewania metodą VSC (rys. 2.6). Metoda ta polega na zassaniu ciepłego metalu do chłodzonej formy miedzianej i pozwala na otrzymanie masywnej próbki dowolnego stopu przy bardzo dużej szybkości chłodzenia (dużo wyższej niż podczas standardowego procesu przesycania). Proces znacząco wpływa na stan mikrostruktury i właściwości danego stopu [37–39].



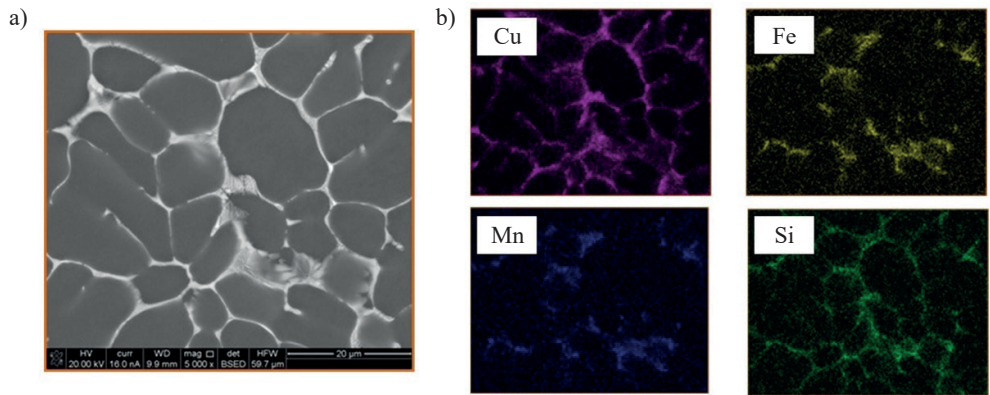
Rys. 2.6. Schematyczny rysunek przedstawiający zasadę działania metody VSC oraz mikrostruktury badanych próbek (po trawieniu 2% HF): a) próbka stopu 2017 pobrana z wlewka (strzałki białe wskazują fazę Al_2Cu , strzałki czarne fazę mieszaną AlCuFeMnSi); b) próbka stopu 2017 po szybkim chłodzeniu; c) próbka stopu 5052; d) próbka stopu 5052 po szybkim chłodzeniu

Przeprowadzone badania elektrochemiczne wykazały, że drobniejsze mikrostruktury opracowywanych stopów 2017 i 5052 (próbki oznaczone jako QC) otrzymane w wyniku zastosowania dużej szybkości chłodzenia wywołanej odlewaniem metodą VSC (10^2 – 10^3 K/s) cechują się spodziewaną, nieco lepszą odpornością na korozję w środowisku chlorkowym [P3, P4].

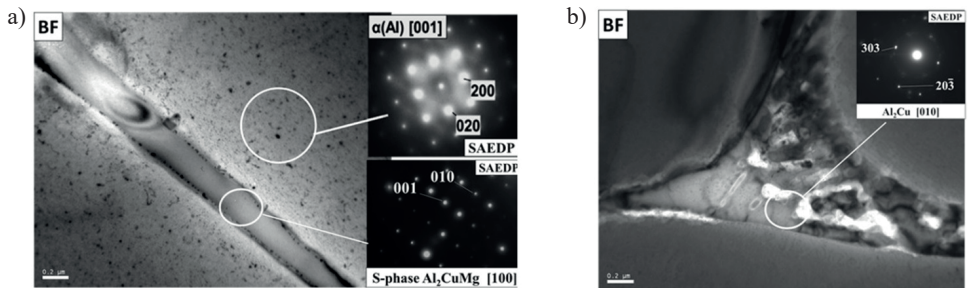
W przypadku stopu 2017 wartość potencjału bezprądowego (E_{kor}) zarejestrowanego podczas pomiarów LSV wyraźnie rośnie (krzywa czerwona, rys. 2.7a). Wyższa wartość potencjału próbki QC jest spowodowana obecnością drobnych i jednorodnie rozłożonych faz międzymetalicznych wzbogaconych w pierwiastki o wyższym potencjale standardowym, tj. Cu, Fe, Mn, Si (analiza EDS z rysunku 2.8), a zwłaszcza faz wzbogaconych w miedź (obrazy TEM, rys. 2.9).



Rys. 2.7. Wyniki pomiarów polaryzacyjnych dla stopu 2017: a) krzywe polaryzacji LSV; b) mikrostruktura wlewka po polaryzacji; c) mikrostruktura próbki QC po polaryzacji



Rys. 2.8. Mikrostruktura stopu 2017 po szybkim chłodzeniu metodą VSC: a) obraz SEM; b) powierzchniowy rozkład pierwiastków (dodatków stopowych) wykonany metodą EDS



Rys. 2.9. Analiza mikrostruktury próbki stopu aluminium 2017 po szybkim chłodzeniu metodą VSC: a) obraz TEM oraz dyfrakcje rentgenowskie przedstawiające wąskie wydzielenie fazy S (Al₂CuMg) na granicy ziaren i niejednorodną strukturę osnowy; b) drobna eutektyka złożona z α-Al i wydzielen fazy Al₂Cu

Zwiększona gęstość rozmieszczenia faz międzymetalicznych (w konsekwencji również zwiększona gęstość pierwiastków stopowych) wzmaga aktywność katodową próbki QC stopu 2017, co obserwowane jest jako przesunięcie potencjału w kierunku wyższych wartości. Ponadto obserwowana nieliniowa („strzępiona”) część anodowa krzywej polaryzacji może sugerować trudności w procesie rozpuszczania materiału, które są wynikiem akumulacji produktów korozji i tworzeniem się warstwy utrudniającej roztwarzanie materiału (np. $\text{Al}(\text{OH})_3$).

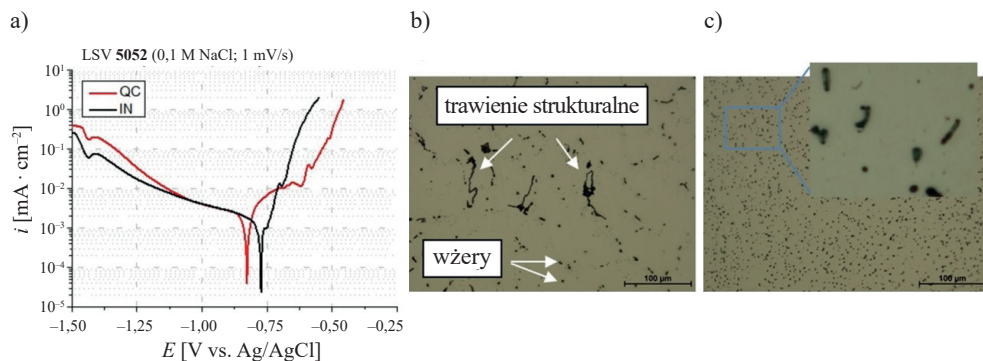
Inicjacja i przebieg korozji w stopach serii 2xxx są związane z dwoma procesami. W pierwszym procesie zubożona w miedź osnowa przylegająca do fazy Θ (Al_2Cu) i fazy S (Al_2CuMg) powoduje powstanie różnicy potencjałów, co przyspiesza korozję na granicy faz osnowa/wydzielenie. Prawie czyste aluminium w osnowie ma znacznie niższy potencjał elektrochemiczny niż fazy wzbogacone w ten półszlachetny metal, co wpływa na rozpuszczanie aktywniejszej osnowy w środowiskach o wysokiej przewodności, takich jak środowiska chlorkowe [40]. W równoczesnym procesie faza S ulega tzw. procesowi selektywnego roztwarzania pod wpływem obecności elektrochemicznie aktywnego Mg (bardziej aktywnego niż Al) [41]. Powyższe procesy są widoczne w przypadku próbki (IN) pobranej z wlewka stopu 2017, gdzie po polaryzacji pojawiają się ciemne linie otaczające wydzielienia, wskazujące na intensywne procesy korozyjne (roztwarzanie osnowy) w tym mikroobszarze oraz na katodowy charakter fazy międzymetalicznej (rys. 2.7b). Natomiast drobne, ciemne punkty to wydzielienia fazy S częściowo rozpuszczonej w wyniku roztwarzania magnezu. Należy też wspomnieć o dodatkowym czynniku, jakim są przebiegające w tych miejscach reakcje redukcji powodujące wzrost wartości lokalnego współczynnika pH (alkalizacja spowodowana nagromadzeniem jonów OH^-). Ten dodatkowy czynnik powoduje osłabienie warstewki tlenkowej pokrywającej aluminium. Jak wiadomo, tlenek glinu jest odporny w środowisku wodnym w zakresie pH od 4 do 9 (patrz wykres Pourbaix [42]), natomiast poniżej i powyżej podanych wartości ulega rozpuszczaniu. Na rysunku 2.7b wyraźnie też widać, że są obecne mikroobszary, w których nie obserwuje się zmian. To faza mieszana Al-Cu-Fe-Mn-Si, której aktywność elektrochemiczna jest znacznie niższa niż faz Θ i S. Wobec tego ciemne lub czarne obszary widoczne w mikrostrukturze próbki QC stopu 2017 po polaryzacji (rys. 2.7c) sugerują obecność fazy Θ lub fazy S (zwiększone ilości miedzi), podczas gdy jasne obszary (gdzie nie zaobserwowano ataku korozyjnego) to mieszana faza Al-Cu-Fe-Mn-Si. Tym samym niejednorodna mikrostruktura, w której współistnieją fazy bardziej aktywne (anodowe – osnowa) i mniej aktywne (katodowe – wydzielienia faz Θ i S), powoduje powstawanie silnych par galwanicznych, co jest przyczyną roztwarzania osnowy oraz jednocześnie intensywnego tworzenia produktów korozji (najczęściej wodorotlenku glinu) na granicy tych faz [3, 43–46]. Im większa ilość wydzieleni faz międzymetalicznych przypadających na jednostkę powierzchni, tym bardziej próbka pokrywa się warstewką produktów reakcji. Proces ten utrudnia dalsze roztwarzanie podłoża. Oczywiście należy dodać, że utrzymywanie się warstewki silnie zależeć będzie od rodzaju środowiska korozyjnego.

Oprócz obecnych w stopach serii 2xxx faz wzbogaconych w miedź, które odpowiadają za zwiększenie intensywności reakcji i tym samym zwiększenie ilości produktów korozji na powierzchni, należy też wspomnieć, że zarówno Cu, jak i Si są odporne na działanie chlorków. Dlatego w znacznym stopniu homogeniczne rozmieszczenie fazy wzbogaconej w te pierwiastki (rys. 2.8) również może zwiększać odporność na korozję w tego rodzaju środowiskach [47].

W przypadku badanego stopu 2017 nastąpił zauważalny wzrost twardości z około 80 HV5 dla wlewka do 95 HV5 dla próbki szybko chłodzonej QC. Regularny i gęsty rozkład drobnych faz międzymetalicznych powoduje zatem wzmocnienie stopu 2017 QC (podobny proces obserwować można w stopach magnezu, co przedstawiono w dalszych rozdziałach monografii) oraz poprawę odporności na korozję w badanym środowisku, tj. 0,1 M NaCl. Przesycenie roztworu stałego miedzią oraz większa gęstość powierzchniowa wydzielen (które zwykle są fazami twardszymi) powodują w aluminium wzrost właściwości mechanicznych, np. twardości [27].

Dla porównania badano również wpływ tych samych szybkości chłodzenia na zachowanie korozyjne stopu 5052 (AlMg2), który generalnie odznacza się wyższą odpornością na korozję w porównaniu ze stopami serii 2xxx (choć wykazuje niższe parametry mechaniczne). Pod względem korozyjnym w stopach AlMg niekorzystne są zanieczyszczenia żelazem, powodujące powstawanie faz międzymetalicznych (np. Al_3Fe), które sprzyjają korozji lokalnej. Obecność żelaza powoduje, że faza Al_3Fe ma wyższy potencjał elektrochemiczny niż otaczająca osnowa, co skutkuje anodowym rozpuszczaniem sąsiadującej osnowy [44].

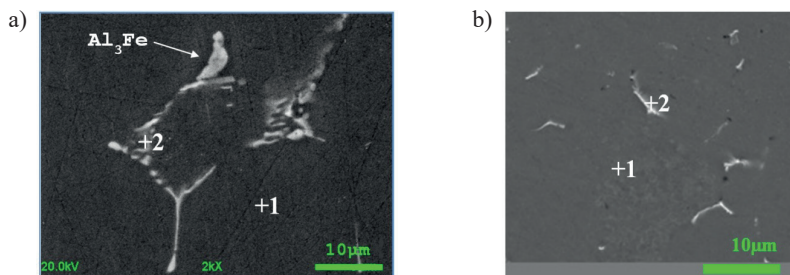
Pomiary elektrochemiczne (rys. 2.10a) wykonane dla próbek stopu 5052 wykazały, że zarówno próbka IN, jak i QC ulegają korozji wżerowej, co potwierdzają też obrazy z mikroskopu optycznego (rys. 2.10b, c). Jednak potencjał przebicia zarejestrowany dla próbki QC ($E_{pit} = -0,6$ V vs. Ag/AgCl, krzywa czerwona) jest wyższy w porównaniu z potencjałem próbki IN, co wskazuje na nieco lepszą odporność materiału na korozję wżerową po szybkim chłodzeniu. W przypadku IN trawienie (również strukturalne) następuje natychmiast po „wejściu” w zakres anodowy. Potencjał bezprądowy dla próbki QC jest niższy ($-0,83$ V) niż dla próbki IN ($-0,77$ V), co sugeruje wyższą aktywność elektrochemiczną stopu po szybkim schłodzeniu. Większe zagęszczenie warstwy produktów korozji na powierzchni próbki QC jest zatem wynikiem wyższej aktywności elektrochemicznej (intensywniejszych reakcji elektrochemicznych).



Rys. 2.10. Wyniki pomiarów polaryzacyjnych dla stopu 5052: a) krzywe polaryzacji LSV; b) mikrostruktura próbki wlewka (IN) po polaryzacji; c) mikrostruktura próbki szybko chłodzonej (QC) po polaryzacji

W mikrostrukturze stopu 5052 po procesie VSC nastąpiły silne rozdrobnienie struktury (rys. 2.11) i bardziej jednorodny rozkład faz międzymetalicznych (analiza SEM, tab. 2.1).

Szybki proces chłodzenia powoduje zmiany rozkładu pierwiastków chemicznych: osnowa jest wzbogacona w Mg i Fe, a wydzielenia są dużo mniejsze, wzbogacone w Mg i zawierają mniejszą ilość Fe. Twardość materiału praktycznie się nie zmieniła (dla wlewka wartość twardości to 53 HV5, a dla QC około 54 HV5).



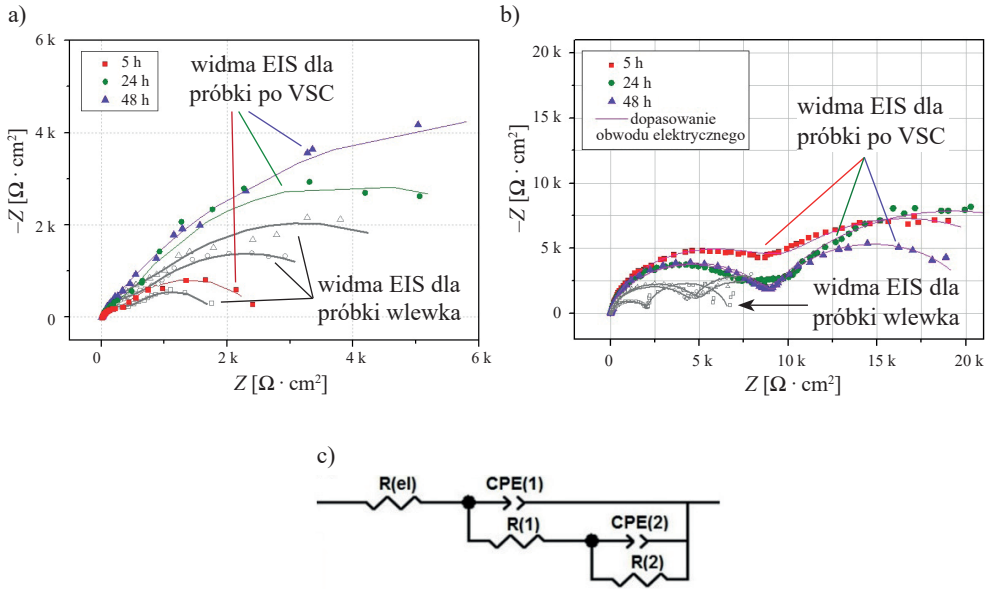
Rys. 2.11. Obraz SEM próbek stopu 5052: a) mikrostruktura próbki pobranej z wlewka (IN); b) mikrostruktura po szybkim chłodzeniu (QC)

Tabela 2.1. Analiza składu pierwiastkowego z mikroobszarów oznaczonych na rysunku 2.11

Pierwiastek	Analiza [% at.]			
	rysunek 2.11a		rysunek 2.11b	
	+1	+2	+1	+2
Al	97,4	86,5	97,3	91,5
Mg	2,3	1,2	2,6	4,7
Fe	0,0	9,5	0,1	3,8

Aby dokładniej obserwować proces elektrochemiczny zachodzący na powierzchni badanych próbek obu stopów podczas ekspozycji w 0,1 M NaCl, wykonano pomiary impedancyjne EIS przy potencjale korozyjnym (wzbudzając próbkę sygnałem sinusoidalnym o amplitudzie 10 mV). Wyniki badań zaprezentowano na rysunku 2.12.

Diagramy Nyquista otrzymane dla wlewka (IN; widma szare) i szybko chłodzonego stopu 2017 (QC; widma w kolorze) ujawniają dwie stałe czasowe. Podobne wyniki otrzymano dla stopu 5052. Do widm impedancyjnych został dopasowany elektryczny obwód zastępczy widoczny na rysunku 2.12c, gdzie: rezystancji R_{el} przypisuje się wartość oporu elektrolitu; $R1$ i $CPE1$ to odpowiednio: opór związany z warstwą tlenkową pokrywającą elektrodę badaną i element stałofazowy wskazujący pojemność warstwy powierzchniowej (warstewki tlenkowej). Oba elementy przypisane są pętli wysokoczęstotliwościowej (szybkim procesom elektrochemicznym, np. utlenianiu i redukcji). Pętli niskoczęstotliwościowej, czyli procesom wolniejszym, takim jak dyfuzja, przypisano elementy: $R2$ (opór związany np. z procesem dyfuzji jonów przez warstwę produktów korozji) i $CPE2$ – element stałofazowy związany z pojemnością warstwy podwójnej. Dane liczbowe dla poszczególnych elementów układu elektrycznego uzyskane podczas procedury dopasowania przedstawiono w tabelach 2.2. i 2.3.



Rys. 2.12. Wyniki pomiarów metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przeprowadzonych w czasie 48-godzinnej ekspozycji badanych próbek w 0,1 M NaCl: a) diagram Nyquista dla próbek stopu 2017; b) diagram Nyquista dla próbek stopu 5052; c) schemat obwodu zastępczego użytego do wyznaczenia parametrów elektrycznych z widm impedancyjnych

Na rysunku 2.12 wyraźnie widać, że w przypadku próbek QC półokręgi EIS (w kolorach) mają większą średnicę dla każdego pomiaru, tj. po 5, 24 i 48 godzinach zanurzenia w elektrolicie, niż w przypadku próbek pobranych z wlewka (widma w kolorze szarym).

Tabela 2.2. Parametry elektryczne otrzymane po dopasowaniu obwodu zastępczego do widm EIS dla stopu 2017

Zzas [h]	R_{el} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$CPE1$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$]	$n1$	$CPE2$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$]	$n2$	$R1$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$R2$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
próbka IN							
5	15,1	$0,43 \cdot 10^{-3}$	0,860	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,813	554	1335
24	14,9	$0,86 \cdot 10^{-3}$	0,860	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,844	1017	3027
48	15,0	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,872	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,852	1591	4162
próbka QC							
5	16,8	$0,78 \cdot 10^{-3}$	0,824	$3,43 \cdot 10^{-3}$	0,832	542	1912
24	16,3	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0,878	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,857	953	6583
48	16,1	$1,70 \cdot 10^{-3}$	0,865	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,662	1201	12231

Zamieszczone w tabeli 2.2 wyniki symulacji dopasowania obwodu zastępczego do widm dla stopu 2017 wskazują, że pojemność $CPE1$ i rezystancja $R1$ w przypadku obu próbek, tj. IN i QC, wzrastają wraz z czasem ich zanurzenia. Wzrost pojemności oznacza, że dla obu próbek stopu nastąpił wzrost nagromadzenia ładunku elektrycznego na powierzchni oraz w jej pobliżu. Powodem jest rozwinięcie powierzchni, która staje się elektrochemicznie aktywna. Pojawiają się centra aktywne generowane przez reakcje na powierzchni metalu w kontakcie z elektrolitem. Wspomniany jednoczesny niewielki wzrost wartości $R1$ można przypisać zmniejszającej się z czasem intensywności reakcji roztwarzania przez gromadzenie produktów korozji w pobliżu centrów aktywnych (np. wokół wżerów). Wartość pojemności $CPE1$ jest wyższa, a rezystancja $R1$ niższa dla próbki QC, co związane jest ze wspomnianą większą gęstością wydzielen (drobniejszą mikrostrukturą). Powyższe sugeruje słabszą (cieńszą i/lub o mniejszej powierzchni) warstwę pasywną pokrywającą próbkę QC. Wzrost wartości oporu $R2$ w obu przypadkach wskazuje na obecność i ciągły przyrost grubości warstwy produktów korozji na powierzchni próbki, jednak wartości te są znacznie większe dla próbki QC. Wyższe wartości oznaczają zwiększoną gęstość powierzchniową lub grubość warstwy produktów korozji. Pojemność warstwy podwójnej ($CPE2$) nie zmienia się znacząco (oznacza to stałą powierzchnię ulegającą korozji – brak przyrostu), a wartości dla obu próbek są zbliżone.

Tabela 2.3. Parametry elektryczne otrzymane po dopasowaniu obwodu zastępczego do widm EIS dla stopu 5052

Czas [h]	R_{el} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$CPE1$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$]	$n1$	$CPE2$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$]	$n2$	$R1$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$R2$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
próbka IN							
5	18,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,895	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,998	2160	4380
24	17,9	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,895	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,980	4800	5715
48	17,3	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,892	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,995	5291	4537
próbka QC							
5	17,5	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,903	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,956	11 240	13 230
24	17,3	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,875	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,786	8989	22 450
48	17,1	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,863	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,979	9518	10 500

W przypadku stopu 5052, po analizie i dopasowaniu obwodu zastępczego (tab. 2.3), wartości parametrów elektrycznych wykazały wyższe wartości rezystancji $R1$ i $R2$ i dużo niższe pojemności w porównaniu ze stopem 2017.

Pojemność warstwy powierzchniowej $CPE1$ rośnie z czasem, choć nie tak znacząco jak w przypadku stopu 2017. Sugeruje to większą stabilność (odporność) warstwy tlenkowej (najpewniej na osnowie) w badanym środowisku 0,1 M NaCl. Rezystancja $R1$ rośnie w czasie ekspozycji w elektrolicie dla próbki IN stopu 5052, natomiast po szybkim chłodzeniu obserwuje się początkowo spadek, a następnie wzrost wartości $R1$.

Pojemność $CPE2$ również rośnie w obu przypadkach, co świadczy o wzroście gęstości powierzchniowej wżerów (zwiększa się powierzchnia ulegająca korozji). W przypadku

próbki QC wartość $CPE2$ jest wyższa, co oczywiście związane jest z drobniejszą strukturą. Drobniejsza mikrostruktura próbki QC powoduje też wzrost wartości oporu $R2$. Wartości $R2$ są znacznie większe dla próbki QC, ponieważ większe jest zagęszczenie produktów korozji na powierzchni próbki po procesie VSC. Zauważyć można początkowy wzrost wartości $R2$ dla obu próbek, który trwa przez 24 godziny od początku ekspozycji, po czym następuje jej spadek, co w obu przypadkach sugeruje zwiększanie się powierzchni roztwarzanej.

Badania EIS dla obu stopów wskazują zatem, że po rozdrobieniu mikrostruktury odporność na korozję rośnie. Niemniej jednak jest to spowodowane zwiększeniem aktywności powierzchni i tworzeniem bardziej zagęszczonych powierzchniowo produktów korozji. Dużo niższe wartości pojemności i wyższe opory dla stopu 5052 wskazują na bardziej lokalny charakter korozji.

3. Badania stopów magnezu

Magnez i jego stopy są ważnymi materiałami metalicznymi stosowanymi w wielu gałęziach przemysłu, np. w przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym, w bioinżynierii czy też w budownictwie. Ze względu na wysoką wytrzymałość właściwą, wysoką sztywność, dobrą przewodność cieplną i elektryczną, elektromagnetyczne ekranowanie, właściwości redukujące drgania oraz łatwy recykling, magnez i jego stopy są coraz chętniej stosowane w wymienionych branżach [48–55]. Niestety komercyjne użycie stopów na bazie magnezu nadal bywa problematyczne z uwagi na np. słabą odkształcalność (ciągliwość) oraz niską odporność na korozję czy też niską stabilność chemiczną [56–61].

Najlepiej opracowanymi i przebadanymi stopami Mg są układy Mg-Al (np. stopy typu AZ91, AZ31). W ostatnim czasie coraz większym zainteresowaniem cieszą się również układy Mg-RE oraz Mg-Zn-RE, tj. stopy magnezu z dodatkami pierwiastków ziem rzadkich oraz z dodatkiem cynku. Pierwiastki ziem rzadkich mogą poprawić zarówno odkształcalność, jak i wytrzymałość stopów Mg, ponieważ po ich dodaniu działają mechanizmy podobne do tych, które są obecne w stopach Al, tj. umocnienie roztworu stałego i utwardzanie wydzieleniowe [62–65]. Ponadto pierwiastki RE mogą zmieniać właściwości elektrochemiczne przez tworzenie warstwy tlenków oraz stabilizowanie warstwy produktów korozji na powierzchniach stopów, co poprawia ich odporność na korozję [66–68].

Stopy na bazie Mg-RE są wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym jako doskonałe stopy metali lekkich stosowane na komponenty wytwarzane zarówno technologiami odlewniczymi, jak również metodą przeróbki plastycznej [69, 70]. Stopy te zyskują również znaczenie w zastosowaniach biomedycznych jako biodegradowalne materiały na implanty, które pomagają w gojeniu się tkanek, często wchodząc z nimi w interakcje. Należy wspomnieć, że magnez jest dla organizmu pierwiastkiem przyjaznym i implanty z jego dodatkiem mogą z czasem podlegać rozpuszczaniu, nie powodując ubocznych skutków dla organizmu. Jednocześnie nie wymagają one zabiegu ich usunięcia [71–73].

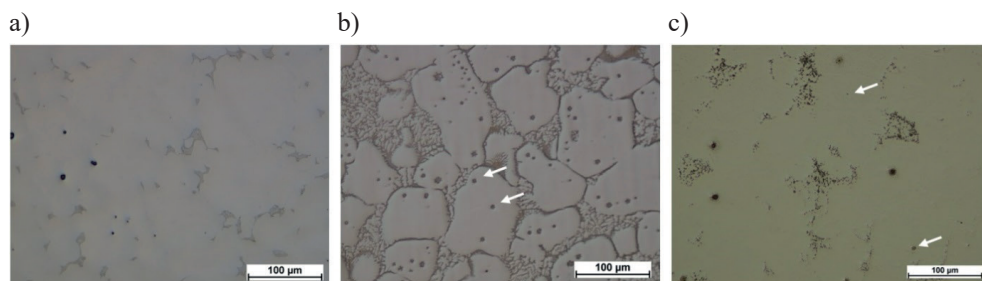
Diagramy fazowe Mg-RE sugerują, że wiele pierwiastków ziem rzadkich, po wprowadzeniu ich jako dodatki stopowe, może znacząco wpływać na zachowanie korozyjne oraz właściwości mechaniczne stopów magnezu [74]. Na przykład dodatek itru (Y) pozwala na wzmocnienie stopów Mg zarówno w wyniku umocnienia roztworu stałego, jak i umocnienia wydzieleniowego [75, 76], co jest wywołane dużą różnicą w promieniach atomowych pomiędzy Mg (145 pm) i Y (212 pm). Dodatek Y w układzie Mg-Y wpływa na poprawę właściwości wytrzymałościowych kosztem plastyczności. Jednocześnie w środowisku chlorkowym niestety pogarsza odporność na korozję [77]. Z kolei dodatek ceru (Ce), który w magnezie ma bardzo niską rozpuszczalność w stanie stałym w temperaturze pokojowej, a także jest pierwiastkiem tworzącym eutektykę (α -Mg + Mg₁₂Ce), nie tylko wywołuje efekt utwardzenia wydzieleniowego, ale również przyczynia się do poprawy odporności na korozję [78].

Ostatnie doniesienia literaturowe z zakresu korozyjnego zachowania stopów Mg-RE wskazują, że pod tym względem najlepszą odporność w środowisku chlorków uzyskuje się w układzie Mg-Dy oraz Mg-Gd, a najniższą w układzie Mg-La oraz Mg-Nd [79].

Stopy magnezu wytwarzane są najczęściej metodą odlewania ciśnieniowego. Należy również nadmienić, że mogą być one poddawane obróbce cieplnej, co znacząco zmienia właściwości wyrobu. W kolejnych podrozdziałach monografii opisano badania zachowania korozyjnego stopów magnezu typu Mg-RE oraz Mg-Zn-RE wytworzonych metodą odlewania ze stanu stało-ciekłego (*Semi Solid Method*, SSM). Metoda odlewania (formowania komponentów) metodą SSM, zwana także tiksoformowaniem, wykorzystuje właściwości tiksootropowe zawiesiny metalicznej zawierającej od kilkunastu do kilkudziesięciu procent fazy ciekłej. Jest to możliwe wtedy, gdy taka mikrostruktura składa się z kulistych ziaren otoczonych równomiernie rozłożoną fazą ciekłą. Proces ten pozwala kształtować materiał przy mniejszych siłach niż podczas procesów kucia czy walcowania. Zwiększona lepkość materiału w stanie stało-ciekłym w stosunku do stanu ciekłego zmniejsza ryzyko wystąpienia turbulencji, a tym samym zmniejsza porowatość. Mikrostruktury otrzymane bezpośrednio po procesie tiksoodlewania charakteryzują się eutektyką ukształtowaną w postaci siatki oplatającej osnowę, co nie pozostaje bez wpływu na właściwości badanych stopów [80–82].

3.1. Wpływ metody odlewania ze stanu stało-ciekłego oraz obróbki cieplnej na mikrostrukturę i zachowanie elektrochemiczne tiksoodlewu Mg-RE

Na rysunku 3.1a–c zestawiono fotografie z mikroskopu optycznego przedstawiające mikrostruktury przykładowego stopu Mg-RE typu WE43 (4,2% Y; 2,5% Nd; 0,53% Zr) w trzech różnych stanach technologicznych. Wlewek (oznaczony jako ingot, rys. 3.1a) prezentuje stan wyjściowy materiału, który następnie przetopiono i odlano ze stanu stało-ciekłego metodą SSM (próbka tikso, rys. 3.1b), a ostatecznie poddano obróbce cieplnej (próbka tiksoT6, rys. 3.1c).

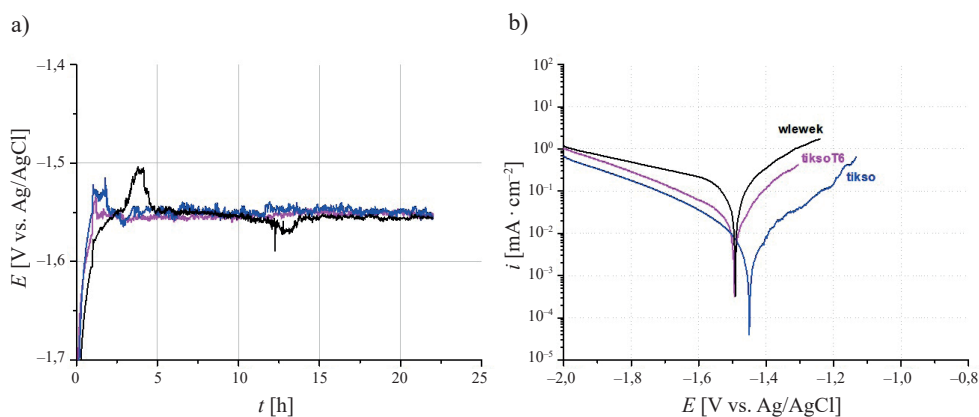


Rys. 3.1. Zdjęcia powierzchni badanych próbek stopu magnezu WE43 po mechanicznym polerowaniu: a) wlewek (ingot); b) tiksoodlew (tikso); c) tiksoodlew po obróbce cieplnej T6 (tiksoT6). Strzałki wskazują drobne wydzielenia odpowiadające za podatność materiału na korozję wżerową po procesie tiksoformowania

Mikrostruktura wlewka (rys. 3.1a) zbudowana jest z ziaren α -Mg o średniej wielkości 52,8 μm otoczonych wydzieleniami eutektycznymi wzbogaconymi w pierwiastki ziem rzadkich, tj. Y oraz Nd. Analiza rentgenowska potwierdziła obecność, w przeważającej ilości, fazy α -Mg oraz faz międzymetalicznych typu Mg_{24}Y_5 , $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ i Mg_3Nd zlokalizowanych wewnątrz obszarów eutektycznych, które znajdują się na granicach ziaren. Mikrostruktura stopu odlewane go tiktotropowo (rys. 3.1b) zawierała kuliste ziarna α -Mg o średniej wielkości 65,5 μm otoczone drobną mieszaniną eutektyczną zajmującą około 26% powierzchni. Następnie przeprowadzona została obróbka cieplna typu T6, tj. przesylenie w temperaturze 525°C przez pięć godzin, chłodzenie w wodzie i starzenie w temperaturze 190°C przez 48 godzin. Ze względu na dużą dyfuzję pierwiastków obróbka cieplna spowodowała prawie całkowite rozpuszczenie faz międzymetalicznych w roztworze stałym magnezu (rys. 3.1c).

Obróbka cieplna tiktsoodlewu przyczyniła się do wzrostu granicy plastyczności do 180 MPa oraz wytrzymałości na rozciąganie do poziomu 280 MPa przy twardości 105 \pm 4 HV5. Dla porównania próbka odlewana charakteryzowała się wytrzymałością około 153 MPa przy twardości średnio 54 HV5, natomiast dla tiktsoodlewu stwierdzono wytrzymałość 186 MPa i twardość 67 HV5. Widoczne są zatem pozytywne efekty kształtowania metodą SSM oraz obróbki cieplnej [P5].

Tak przygotowany materiał badano pod kątem odpowiedzi elektrochemicznej w wodnym roztworze 0,1 M NaCl. Zastosowanie klasycznej metody (w układzie trójelektrodowym) oraz lokalnej EMT pozwoliło szczegółowo scharakteryzować zachowanie korozyjne stopu magnezu WE43 w różnym stanie technologicznym.



Rys. 3.2. Wyniki wstępne zachowania korozyjnego próbek stopu magnezu WE43: a) przebieg zmian potencjału korozyjnego (*OCP*) w funkcji czasu; b) krzywe polaryzacji otrzymane dla badanych próbek (szybkość skanowania potencjałem wynosiła 1 mV/s)

Jak pokazano na rysunku 3.2a, wartość potencjału korozyjnego wszystkich trzech próbek gwałtownie rosła po zanurzeniu w elektrolicie, co sugeruje powstawanie warstwy produktów korozji (nierozpuszczalny w wodzie wodorotlenek magnezu $\text{Mg}(\text{OH})_2$), która pokrywa powierzchnię stopu i chroni przed agresywnym środowiskiem [56, 83, 84].

Widoczne inne przedziały czasowe, kiedy następuje wzrost potencjału, wskazują na inną aktywność elektrochemiczną dla każdej próbki, co ściśle wiąże się z ich mikrostrukturą. W przypadku próbki pobranej z wlewa (czarna krzywa) wzrost potencjału trwał przez około cztery godziny od momentu zanurzenia. W przypadku próbki tiksoodlewu (niebieska krzywa) silny spadek potencjału jest widoczny po około dwóch godzinach ekspozycji. Podobna sytuacja jest obserwowana w przypadku próbki poddanej obróbce cieplnej (różowa krzywa), przy czym procesy rozpuszczania rozpoczęły się już po pierwszej godzinie ekspozycji. Gwałtowne spadki wartości potencjałów dla wszystkich trzech próbek świadczą o rozpoczynających się procesach korozji.

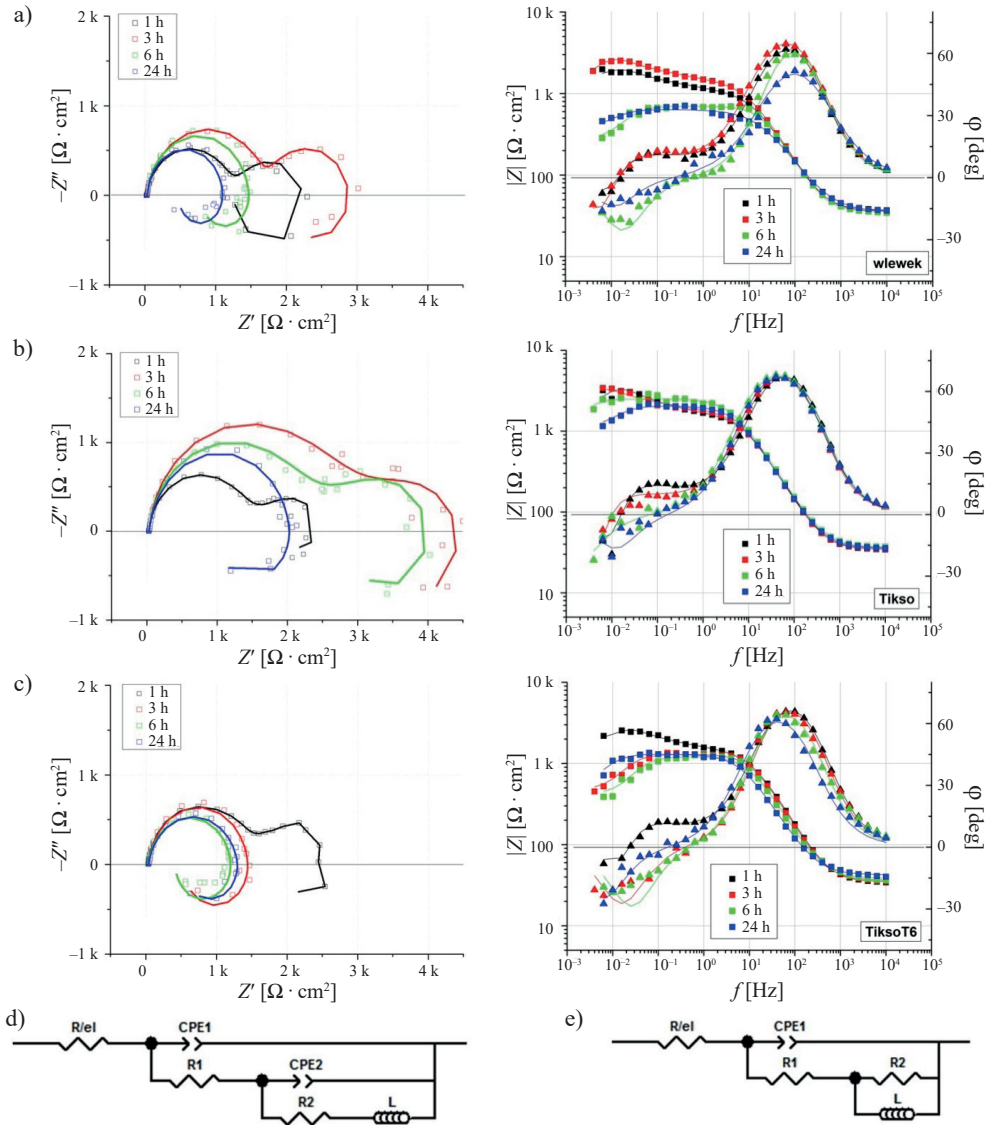
Krzywe polaryzacji LSV (rys. 3.2b) wykonane po 24-godzinnej ekspozycji w elektrolicie wykazały, że wszystkie trzy próbki ulegają korozji (brak jakiegokolwiek pasywacji), niemniej jednak tiksoodlewanie ma znaczący pozytywny efekt i spowalnia szybkość korozji stopu magnezu WE43. Wartości gęstości prądu są znacznie niższe dla próbek tikso i tiksoT6 (odpowiednio $0,012 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ i $0,032 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) w porównaniu ze stanem początkowym (wlewek: $0,145 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), co wskazuje na poprawę odporności na korozję. Należy jednak zauważyć, że obróbka cieplna nieznacznie pogarsza parametry antykorozyjne tiksoodlewu.

Przeprowadzone na kolejnym etapie badania elektrochemiczne z użyciem metody EIS oraz analiza SEM/EDS pozwoliły scharakteryzować i uzasadnić różnice w zachowaniu korozyjnym próbek.

Jak pokazano na rysunku 3.3a–c, diagramy EIS składają się z dwóch stałych czasowych (dwie pętle pojemnościowe), ale tylko do pewnego momentu – po pewnym czasie (różnym dla poszczególnych próbek) zachowanie elektrochemiczne zmienia się i obserwowana jest jedna stała czasowa.

Dopasowanie obwodów zastępczych do widm dla dwóch stałych czasowych (rys. 3.3d) i dla jednej stałej czasowej (rys. 3.3e) pozwoliło wyznaczyć wartości parametrów elektrycznych. Element R_{el} reprezentuje rezystancję elektrolitu, $R1$ to opór przenoszenia ładunku, który jest miarą szybkości korozji (odporności warstwy tlenkowej lub produktów korozji pokrywających powierzchnię próbki), $CPE1$ to właściwości elementu stałofazowego związane z warstwą podwójną, element stałofazowy $CPE2$ reprezentuje procesy dyfuzyjne, a elementy $R2$ i indukcyjna L związane są z procesem adsorpcji produktów korozji na powierzchni badanego materiału podczas procesów korozyjnych.

Maksimum obserwowane na wykresie Bodego w zakresie wysokich częstotliwości jest związane z oporem przenoszenia ładunku – im większy jest opór, tym wolniejsza jest korozja [85]. Druga stała czasowa, widoczna w dolnym zakresie częstotliwości, wskazuje na powolne procesy, takie jak np. dyfuzja jonów Mg^{2+} przez porowatą warstwę produktów korozji, zachodzące na granicy faz elektroda/elektrolit. Procesy te występują do momentu inicjacji korozji, czyli intensywnego rozpuszczania podłoża. Degradacja materiału poprzedzona jest rozpuszczeniem warstwy produktów korozji $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zachodzących w wyniku obecności jonów chlorkowych. Warstwa ta zostaje miejscowo uszkodzona po trzech godzinach ekspozycji zarówno w przypadku próbki odlewanej, jak i próbki tikso, natomiast po jednej godzinie w przypadku próbki tiksoT6. Pętla indukcyjna na diagramach EIS jest obserwowana w najniższym zakresie częstotliwości, co wskazuje na wspomnianą adsorpcję produktów korozji indukowaną procesami wżerowania i rozpuszczania materiału (rozpad/roztwarzanie warstwy produktów korozji) [86].



Rys. 3.3. Wyniki pomiarów metodą EIS przeprowadzonych w czasie 24-godzinnej ekspozycji badanych próbek przedstawione w układach: Nyquista (lewa kolumna) oraz Bodego (prawa kolumna): a) wlewek; b) tiksoodlew; c) tiksoodlew po obróbce cieplnej T6; (d, e) układy zastępcze użyte do wyznaczenia parametrów elektrycznych z widm impedancyjnych

Zamieszczone w tabeli 3.1 wyniki dopasowania elektrycznych obwodów zastępczych do danych EIS wykazały, że dla próbki wlewka rezystancja $R1$ osiągnęła wartość $355 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 24 godzinach zanurzenia, podczas gdy wartość $R1$ dla próbki odlewanej metodą SSM wzrosła do $1101 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Po tym samym czasie ekspozycji odporność korozyjna tiksoodlewu

poddanej obróbce cieplnej była niższa i osiągnęła zaledwie wartość $586 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Należy zauważyć, że w tym przypadku spadek wartości $R1$ zachodzi wcześniej niż dla próbek wlewka i tiksoodlewu, tj. po jednej godzinie. Wskazuje to na nieco krótszy czas odporności próbki tiksoT6 na działanie jonów chlorkowych, a zatem na cieńszą warstwę produktów korozji.

Tabela 3.1. Parametry elektryczne otrzymane po dopasowaniu obwodów zastępczych do wyników pomiarów wykonanych metodą EIS

Próbka	wlewka				tikso				tiksoT6			
	1	3	6	24	1	3	6	24	1	3	6	24
$R_{ct} [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	37	36	35	35	35	35	36	35	35	36	38	39
$CPE1$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\varphi$]	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
$n1$	0,925	0,926	0,951	0,823	0,940	0,930	0,899	0,906	0,934	0,936	0,927	0,894
$R1 [\Omega \cdot \text{m}^2]$	875	1117	242	355	1320	1550	1159	1101	1248	506	485	586
$CPE2$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\varphi$]	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	–	–	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	–	–	$1,3 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
$n2$	0,296	0,276	–	–	0,350	0,346	–	–	0,327	–	–	–
$R2 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	883	539	420	248	1014	990	1327	916	889	768	787	774
$L [\text{H} \cdot \text{cm}^2]$	23 750	36 810	2404	2716	34 410	50 870	66 590	8980	16 600	3990	2817	12 820

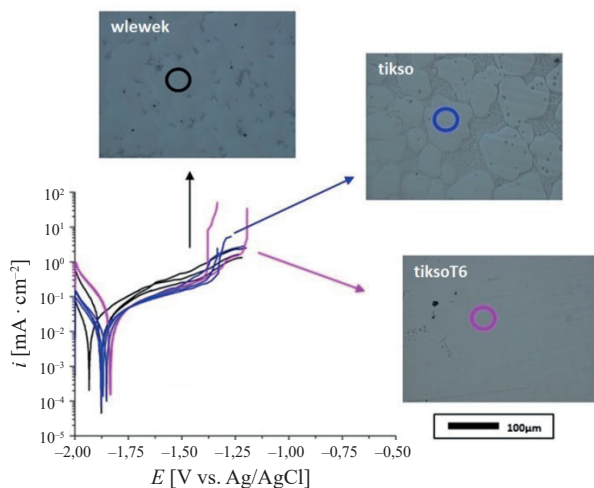
Jednocześnie widoczne różnice w wartości $CPE1$ obserwowane dla badanych próbek w pierwszej godzinie ekspozycji wskazują na różną grubość/powierzchnię/porowatość tlenku MgO znajdującego się na powierzchni badanego materiału. Najniższą wartość $CPE1$ otrzymano dla próbki tiksoT6 ($1,4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\varphi$), co świadczy o niskim naładowaniu powierzchni. Wynik ten wraz ze stosunkowo wysoką wartością $R1$ wskazuje na nieco lepsze własności antykorozyjne warstewki tlenkowej niż w przypadku wlewka. Podobne wartości stwierdzono dla tiksoodlewu. W kolejnych godzinach zanurzenia nie obserwowano znaczących zmian w wartości $CPE1$ dla próbek, natomiast po sześciu godzinach nastąpił już znaczny wzrost wartości elementu stałofazowego $CPE1$ (tab. 3.1), przy zaniku pojemności reprezentowanej przez element $CPE2$. Szczególnie wyraźny trend jest widoczny dla próbki odlewanej (ingot), która wykazuje najwyższą zarejestrowaną wartość $CPE1$ spośród badanych próbek, tj. $3,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\varphi$. Wzrost pojemności obserwuje się także dla próbki tiksoT6. Wysokie wartości parametru $CPE1$ wskazują jednoznacznie, że warstwa tlenkowa ulega silnym procesom elektrochemicznym (pojawiają się nieciągłości w postaci porowatości lub wżerów). Z kolei po 24 godzinach zanurzenia odnotowano najniższą wartość $CPE1$ dla tiksoodlewu, co przy wysokich wartościach $R1$ sugeruje najmniej intensywne procesy elektrochemiczne, zatem stosunkowo najwyższą odporność na korozję. Wiąże się to z omówionym wcześniej składem chemicznym osnowy oraz dużym udziałem powierzchniowym wydzielen eutektyki, która równocześnie powoduje separację ziaren. Eutektyka w postaci siatki i osnowa wzbogacona w pierwiastki ziem rzadkich RE powodują, że próbka – w tym przypadku – jest mniej aktywna elektrochemicznie.

Wartości wykładnika $n1$ utrzymują się w zakresie od 0,882 do 0,930, wskazując właściwości bliskie pojemnościowym warstwy tlenku magnezu we wszystkich trzech próbkach. Po 24 godzinach wartości $n1$ stają się nieco niższe dla wszystkich próbek, co jest związane z tworzeniem się coraz grubszej warstwy produktów korozji. Sugeruje to, że charakter pro-

cesów korozyjnych stopniowo zmienia się z pojemnościowego w dyfuzyjny. Z kolei pojemność $CPE2$ zanika we wszystkich trzech przypadkach, co – jak wspomniano – związane jest z miejscowym rozpuszczeniem warstwy produktów korozji tworzących się natychmiast po kontakcie z elektrolitem. Wartości wykładnika $n2$ mieszczą się w przedziale od 0 do 0,5, co wskazuje na opornościowo-dyfuzyjny charakter procesów korozyjnych.

Metoda EIS wskazuje na ten sam mechanizm procesów zachodzących na granicy faz elektroda/elektrolit, choć widoczne są różne wartości oporu polaryzacji analizowanych próbek po 24-godzinnej ekspozycji w 0,1 M NaCl. W szczególności lepszą odporność na korozję w chlorkach obserwuje się dla próbki bezpośrednio po SSM (w porównaniu z próbką SSM poddaną obróbce cieplnej).

Kolejne badania wykonane wysokorozdzielczą techniką lokalną EMT (rys. 3.4, 3.5) pozwoliły przeanalizować zachowanie elektrochemiczne w mikroobszarach. Pomiar z użyciem kapilary o średnicy 50 μm ujawniły, że odpowiedź elektrochemiczna osnowy próbki wlewka jest bardziej zróżnicowana (rys. 3.4) w porównaniu z materiałem po SSM. Poszczególne mikroobszary prezentują niższe wartości gęstości prądu, podczas gdy inne mają wartości wyższe w zakresie zarówno katodowym, jak i w anodowym. Podobną sytuację można obserwować w przypadku potencjału bezprądowego (korozyjnego). Istnieją miejsca, w których potencjał korozyjny jest znacznie niższy, podczas gdy inne wykazują podobne wartości do tych, jakie zostały zarejestrowane dla próbek tikso i tiksoT6. Wskazuje to na niejednakowe zachowanie korozyjne, które wynika z niejednorodności pod względem lokalnego składu chemicznego i mikrostruktury wlewka. Ponadto gęstości prądu anodowego są wyższe w porównaniu z próbkami tikso i tiksoT6, zatem wskazują na zwiększoną aktywność anodową w osnowie wlewka. Ponieważ reakcja anodowa związana jest z reakcją utleniania, stąd na powierzchni tworzy się grubszy produkt korozji, co z kolei jest przyczyną „wyższej odporności” na korozję w pierwszym okresie po zanurzeniu. Objawia się to brakiem potencjału przebicia obserwowanym w przypadku osnowy wlewka (w przeciwieństwie do próbek tikso i tiksoT6) w badanym zakresie potencjałów.

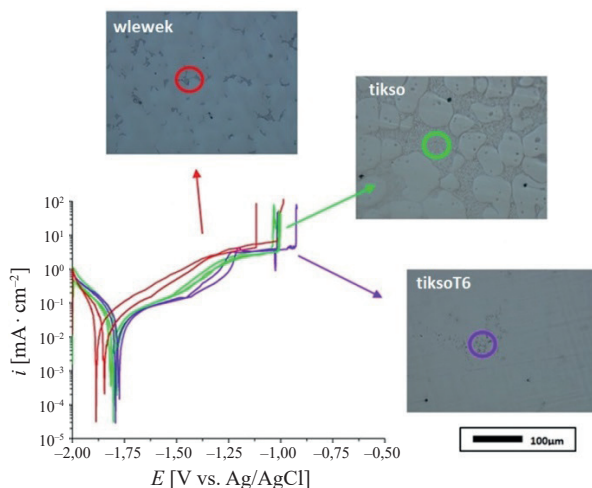


Rys. 3.4. Lokalne krzywe LSV w osnowie badanych próbek

W przypadku próbki odlewanej metodą SSM lokalna odpowiedź elektrochemiczna wskazuje przede wszystkim na bardziej jednorodne zachowanie korozyjne. Wartości gęstości prądu i potencjały korozyjne zarejestrowane w różnych miejscach nie odbiegają od siebie znacząco. Zdecydowanie niższe gęstości prądu anodowego w osnowie próbki tikso w porównaniu z osnową w próbce ingot sugerują mniejszą szybkość zachodzenia procesów korozyjnych w osnowie próbki po SSM, co jednak skutkuje cieńszą warstwą produktu korozji. Powoduje to krótszy czas odporności w pierwszym okresie po zanurzeniu.

Przebieg lokalnych krzywych LSV osnowy próbki tiksoT6 wskazuje na zachowanie elektrochemiczne podobne do obserwowanego w próbce przed obróbką cieplną (tikso). Warto zwrócić uwagę, że obecność niewielkich wydzielen wzbogaconych w RE w osnowie próbek tikso i tiksoT6 może odpowiadać za większą podatność na tworzenie się wżerów w porównaniu z osnową próbki pobranej z wlewka (oznaczone białymi strzałkami na rysunku 3.1b i c).

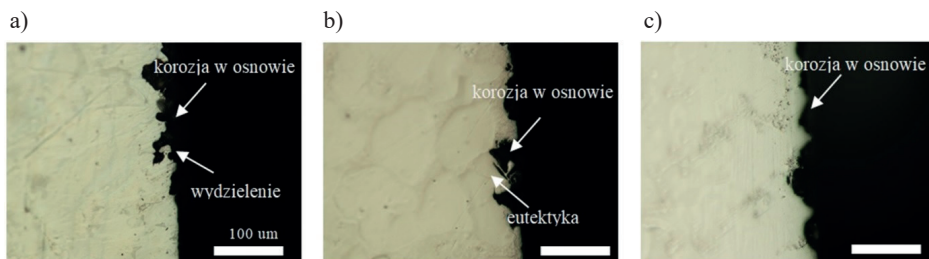
W analogiczny sposób lokalne krzywe polaryzacji zarejestrowano dla mikroobszarów z występującymi wydzieleniami faz międzymetalicznych (rys. 3.5). Wyższą aktywność elektrochemiczną próbki wlewka można zaobserwować w miejscach, gdzie stwierdzono niższy potencjał korozyjny oraz wyższe prądy anodowe. Wyniki ujawniają również niejednorodne zachowanie korozyjne, które w szczególności zależy od wielkości wydzielenia w badanym mikroobszarze. Ponadto wyższe potencjały korozyjne i niższe wartości prądów anodowych obserwuje się w przypadku próbek tikso i tiksoT6, co wskazuje na ich mniejszą lokalną aktywność elektrochemiczną, a wyniki pomiarów są bardziej jednorodne, powtarzalne i odtwarzalne. Warto zauważyć, że potencjał przebicia jest widoczny we wszystkich przypadkach.



Rys. 3.5. Lokalne krzywe LSV w mikroobszarach z obecnymi wydzieleniami

Rysunek 3.6 przedstawia fotografie przekroju poprzecznego badanych próbek z widocznymi obszarami, które uległy zniszczeniu w trakcie 24-godzinnej działalności elektrolitu. Głębokie uszkodzenia można zaobserwować w osnowie wlewka, podczas gdy wydzielenia wydają się nietknięte. Procesy roztwarzania „omijają” te miejsca i jest to dobrze znany efekt w przypadku stopów metali żelaznych, w których wydzielenia działają jak lokalne katody.

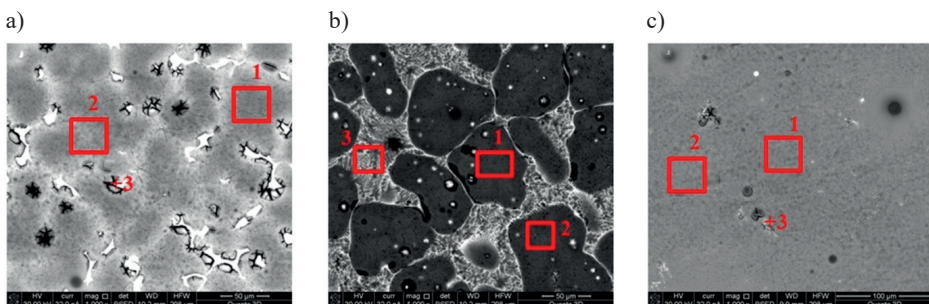
Na ich powierzchni zachodzą reakcje katodowe, podczas gdy otaczająca osnowa ulega rozpuszczeniu, stanowiąc tym samym obszar anodowy [40, 42, 87–89].



Rys. 3.6. Obrazy z mikroskopu optycznego przekrojów poprzecznych badanych próbek obrazujące proces degradacji materiału po 24 godzinach ekspozycji w elektrolicie: a) wlewek; b) tiksoodlew; c) tiksoodlew po obróbce ciepłej

Ze względu na obecność wydzielen eutektyki w próbce tikso, które zajmują stosunkowo duży obszar i pojawiają się jako ciągła sieć, penetracja korozji nie jest tak głęboka jak w przypadku materiału wyjściowego (ingot). Można stwierdzić, że duże wydzielania eutektyczne hamują postęp roztwarzania materiału.

Obróbka cieplna T6 doprowadziła do zmian mikrostrukturalnych, które wpłynęły na zachowanie korozyjne. Widać, że powierzchnia próbki również jest nieregularnie niszczone, tak jak to obserwowano w przypadku wlewka. Potwierdza to wnioski płynące z wcześniejszych pomiarów elektrochemicznych, które wykazały nieznaczny negatywny wpływ obróbki T6 na szybkość korozji. Co więcej, można zaobserwować „podwójny” wpływ mikrostruktury na przebieg degradacji materiału. Po pierwsze jest on związany ze składem chemicznym osnowy, która zarówno po tiksoodlewaniu, jak i po obróbce cieplnej jest wzbogacona w pierwiastki RE. Oznacza to, że rozpuszczanie osnowy jest płytsze niż w przypadku wlewka. Ponadto pozostałości mieszaniny eutektycznej w próbce tiksoT6 są znacznie mniejsze i drobniejsze po obróbce cieplnej, co prowadzi do uzyskania bardziej jednorodnej powierzchni próbki tiksoT6. Skądinąd należy zwrócić uwagę, że nieciągłe wytrącenia drobnych wydzielen, które są pozostałościami po eutektyce, sprzyjają procesom korozji lokalnej w materiale.



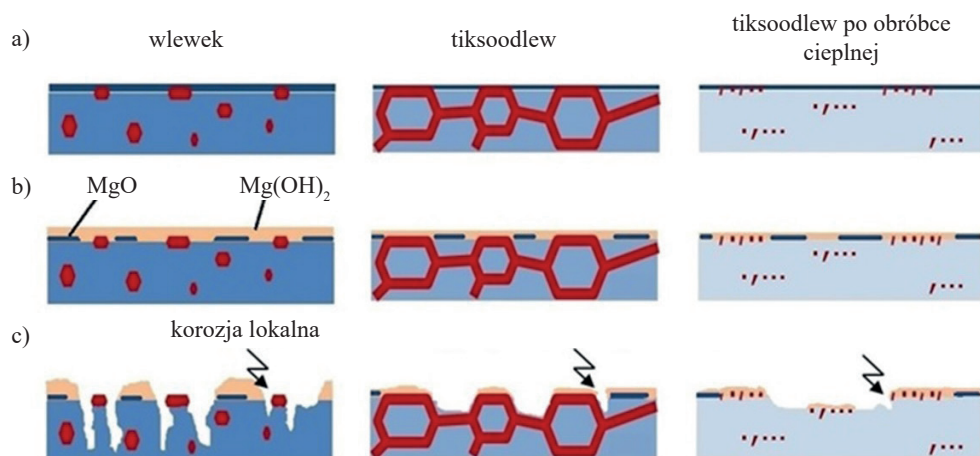
Rys. 3.7. Obrazy z mikroskopu elektronowego (pow. 1000×) badanych próbek stopu Mg po 24 godzinach ekspozycji w elektrolicie: a) wlewek; b) tiksoodlew; c) tiksoodlew po obróbce ciepłej

Tabela 3.2. Wyniki analizy lokalnego składu pierwiastkowego (EDS) po korozji

Pierwiastek	Analiza [% at.]								
	próbka								
	wlewek			tikso			tiksoT6		
	+1	+2	+3	+1	+2	+3	+1	+2	+3
O	32,4	31,5	30,3	24,2	24,9	30,1	32,1	32,4	35,7
Mg	66,2	66,9	60,2	74,3	73,3	66,2	64,3	65,3	60,3
Nd	0,2	0,2	4,5	0,1	0,2	0,9	0,4	0,4	1,3
Y	0,7	0,7	4,3	0,7	0,7	1,9	1,2	1,2	2,3
Zr	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Cl	0,4	0,5	0,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,4	0,2

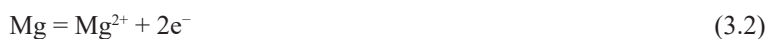
Analiza SEM/EDS (rys. 3.7, tab. 3.2) ujawniła, że dla wszystkich trzech badanych próbek zarejestrowano znacznie większe ilości tlenu. Naturalnie jest to związane z utlenianiem powierzchni stopu, które zostało wyjaśnione powyżej. Należy zauważyć, że najniższą zawartość tlenu stwierdzono dla próbki odlewanej metodą SSM (tikso). Widoczne czarne obszary otaczające wydzielenia we wszystkich trzech badanych przypadkach wskazują obecność szczelin na granicy faz osnowa/wydzielenie, co wynika z korozji galwanicznej i intensywnych procesów elektrochemicznych w tych obszarach.

Na rysunku 3.8 przedstawiono model mechanizmu procesu korozji w mikrostrukturze ukształtowanej przez odlewanie tikсотropowe na przykładzie badanego stopu magnezu WE43. Według powyższych badań i obserwacji tuż przed zanurzeniem powierzchnię magnezu pokrywa jego tlenek MgO (rys. 3.8a). Natomiast gdy próbka wejdzie w kontakt z elektrolitem, w wyniku reakcji chemicznej (3.1) na powierzchni tworzy się wodorotlenek magnezu, Mg(OH)₂. Jednocześnie zachodzą reakcje elektrochemiczne (3.2) i (3.3) (rys. 3.8b).



Rys. 3.8. Model przedstawiający mechanizm inicjacji procesów korozyjnych w badanych próbkach w środowisku 0,1 M NaCl: a) wlewek; b) tiksoodlew; c) tiksoodlew po obróbce cieplej

Na diagramach EIS obserwuje się dwie stałe czasowe: pierwsza (w zakresie wysokich częstotliwości) związana jest z oporem przenoszenia ładunku (np. utlenianie magnezu), a drugą przypisuje się procesom dyfuzji jonów Mg^{2+} przez powstający na powierzchni produkt korozji, tj. $Mg(OH)_2$. Proces ten trwa do momentu rozpuszczenia wodorotlenku magnezu (wspomniana wcześniej reakcja (3.4)), a procesy korozyjne rozpoczynają się w najbardziej podatnych obszarach – zwykle w miejscach, w których występują fazy międzymetaliczne. Towarzyszy temu często proces korozji wżerowej (pitting). Dlatego wraz ze wzrostem grubości warstwy produktów korozji wydłuża się czas potrzebny do zainicjowania procesów korozji. Grubość produktów korozji tworzących się na powierzchni stopu jest silnie zależna od mikrostruktury, co wyjaśniono powyżej na podstawie przeprowadzonych doświadczeń elektrochemicznych i obserwacji mikroskopowych.



Podsumowując, należy stwierdzić, że zarówno proces SSM, jak i obróbka cieplna T6 spowodowały, że czas rozpoczęcia procesów degradacji został nieznacznie skrócony w porównaniu z materiałem w stanie lanym. Z kolei tiksoodlewanie doprowadziło do zmian w mikrostrukturze, gdzie pojawia się eutektyka w kształcie siatki. Prowadzi to do spowolnienia procesów degradacji, tzn. hamuje już zachodzące procesy korozji. Natomiast obróbka cieplna T6 nieznacznie pogarsza odporność na korozję tiksoodlewu. Mechanizm procesów korozyjnych wydaje się taki sam we wszystkich trzech przypadkach, jednak inicjacja korozji, aktywność elektrochemiczna i szybkość degradacji w dużym stopniu zależą od mikrostruktury. Zatem regulując strukturą stopu Mg-RE, można uzyskać pewien zakres tolerancji wpływu mikrostruktury na odpowiedź elektrochemiczną, co stwarza możliwość poprawy odporności na korozję lub zmiany czasu odporności materiału.

3.2. Analiza właściwości elektrochemicznych tiksoodlewu Mg-RE w elektrolitach symulujących płyny ustrojowe

Środowisko zawierające jony chlorkowe stanowi bardzo duże zagrożenie dla zachowania integralności strukturalnej stopów magnezu i może powodować pogorszenie parametrów mechanicznych. Jednocześnie już od wielu lat stopy magnezu są materiałem brany pod uwagę w zastosowaniach biomedycznych, dlatego też prowadzi się intensywne prace nad zastosowaniem ich jako implanty kostne, stenty naczyniowe czy rusztowania wykorzystywane w inżynierii tkankowej. Spośród wielu „kandydatów” proponowano różne typy stopów magnezu, np. Mg-Al-Zn (AZ91, AZ31), stopy zawierające wapń oraz stopy zawierające metale ziem rzadkich, np. stopy WE43, E21, LAE442 [90].

Z jednej strony wiadomo, że czysty magnez i jego stopy niestety korodują przy wartości pH z zakresu od 7,0 do 7,4. Ponadto środowiska składające się z soli fizjologicznych zawierają wysokie stężenia jonów chlorkowych. Z drugiej strony dowiedziono, że magnez wchodzi w reakcję z węglanami i fosforanami stanowiącymi składniki płynów ustrojowych, powodując tworzenie się warstwy produktów zapobiegających dalszemu rozwojowi korozji. W niniejszym podrozdziale zestawiono wyniki badań, które wykazują wpływ przemian mikrostrukturalnych na zachowanie korozyjne stopu Mg-RE w zależności od składu chemicznego elektrolitu symulującego płyn fizjologiczny.

Badania prowadzono na próbkach stopu E21 (skład podano w tabeli 3.3) poddanych procesowi odlewania ze stanu stało-ciekłego (próbka tikso) oraz obróbce cieplnej T6 (tiksoT6), omówionych w poprzednim rozdziale.

Tabela 3.3. Skład chemiczny badanego stopu E21 według normy PN-EN 1753:2001 i według PIXE

Pierwiastek	Norma [% mas.]	PIXE [% mas.]
Gd	1,2	1,4
Nd	2,7	2,7
Zr	0,5	0,4
Zn	0,2–0,5	0,4
Mg	reszta	reszta

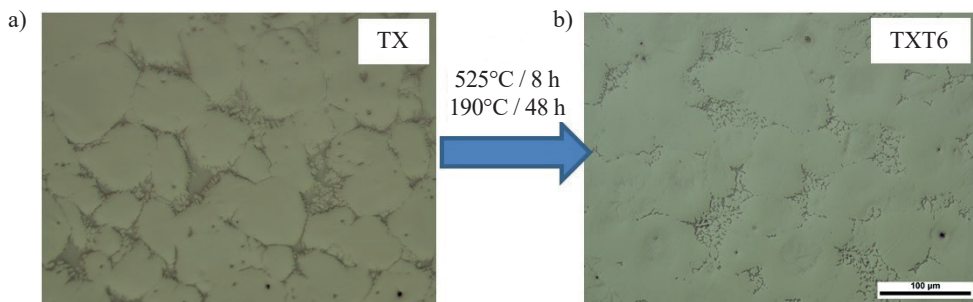
Badania elektrochemiczne prowadzono w dwóch podstawowych roztworach symulujących płyny ustrojowe, tj. w roztworze Ringera i roztworze Hanka, które stosowane są w medycynie jako sole fizjologiczne. Ich składy zamieszczono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Skład chemiczny elektrolitów użytych do badań

Składnik	Masa/obj. wody [g/dm ³]	Roztwór Ringera	Roztwór Hanka
NaCl	8,00	+	+
KCl	0,40	+	+
CaCl ₂	0,14	+	+
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,10	–	+
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,10	–	+
Na ₂ HPO ₄	0,06	–	+
KH ₂ PO ₄	0,06	–	+
Glukoza	1,00	–	+
NaHCO ₃	0,35	–	+

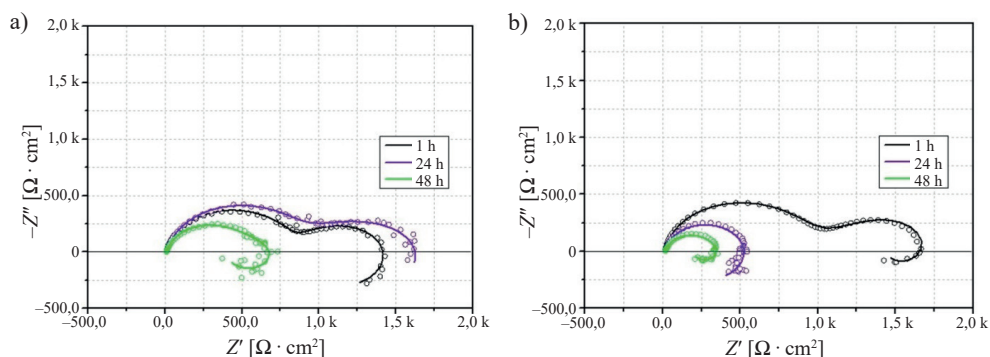
Na rysunku 3.9 przedstawiono fotografie z mikroskopu optycznego powierzchni obu analizowanych próbek po mechanicznym polerowaniu, których mikrostruktura jest analogiczna w swojej budowie do tych obserwowanych dla stopu WE43. W przypadku tikso-

odlewu (rys. 3.9a) widoczne są wydzielenia eutektyczne w postaci siatki oplatającej osnowę. Z kolei obróbka cieplna, tj. przesycaanie w temperaturze 525°C przez osiem godzin i starzenie w temperaturze 190°C przez 48 godzin, spowodowała częściowe rozpuszczenie eutektyki (rys. 3.9b).



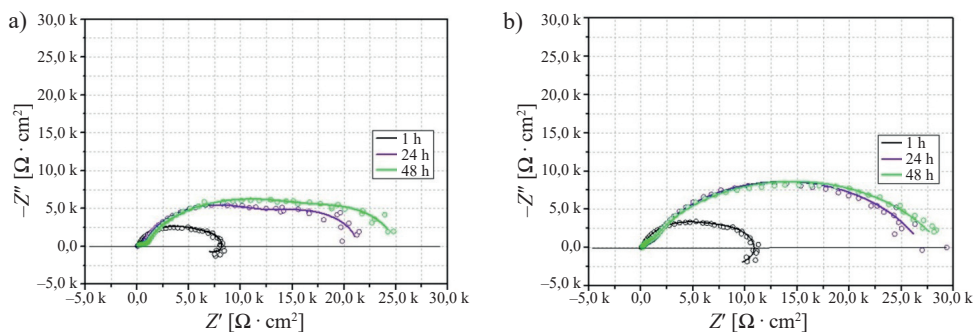
Rys. 3.9. Fotografie powierzchni badanych próbek stopu magnezu E21 po mechanicznym polerowaniu: a) tiksoodlew (tikso); b) tiksoodlew po obróbce cieplnej T6 (tiksoT6)

Wyniki badań elektrochemicznych wykonanych metodą EIS (rys. 3.10a, b) wskazują, że środowisko chlorkowe, jakim jest roztwór Ringera, intensywnie oddziałuje na obie badane próbki. Widma impedancyjne ujawniają dwie pętle pojemnościowe w początkowym okresie ekspozycji (dla próbki tikso powyżej 24 godzin, dla próbki tiksoT6 krócej niż 24 godziny) oraz pętlę indukcyjną. Po 24 godzinach widma kształtują się z widoczną jedną pętlą pojemnościową i pętlą indukcyjną. Wskazuje to na rozpuszczenie warstwy produktu korozji, jakim jest wodorotlenek magnezu $Mg(OH)_2$, oraz na postępujące procesy korozji. Mikrostruktura próbki otrzymanej bezpośrednio po procesie tiksoodlewania w porównaniu z próbką poddaną obróbce cieplnej powoduje poprawę odporności na korozję badanego materiału (wyższe opory polaryzacji) oraz dłuższy czas, w którym jest odporna w badanym środowisku. Można zauważyć, że takie zachowanie jest charakterystyczne dla stopów Mg-RE, gdzie taki sam efekt obserwowano w przypadku stopu WE43 w 0,1 M NaCl.



Rys. 3.10. Wyniki pomiarów metodą EIS przeprowadzonych w czasie 48-godzinnej ekspozycji badanych próbek w roztworze Ringera: a) tiksoodlew; b) tiksoodlew po obróbce cieplnej

Natomiast na rysunku 3.11 przedstawiono widma impedancyjne otrzymane w roztworze Hanka, gdzie można zauważyć znaczną różnicę w wartości oporu polaryzacji w porównaniu z wynikami uzyskanymi w roztworze Ringera. W przeciwieństwie do wcześniejszych wyników, wartości impedancji w roztworze Hanka są znacznie wyższe, a ponadto rosną w czasie. Dodatkowo widać, że zmiana w budowie mikrostruktury także ma wpływ na zachowanie elektrochemiczne. Zarejestrowane wartości są nieco wyższe dla próbki tiksoT6 (rys. 3.11b) w porównaniu z próbką tikso (rys. 3.11a).



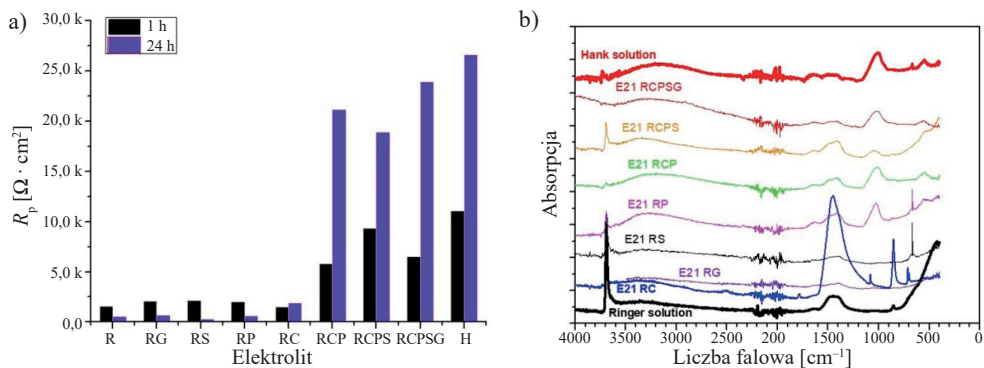
Rys. 3.11. Wyniki pomiarów metodą EIS przeprowadzonych w czasie 48-godzinnej ekspozycji badanych próbek w roztworze Hanka: a) tiksoodlew; b) tiksoodlew po obróbce cieplnej

Z powyższych badań wynika, że składniki wchodzące w skład roztworu Hanka silnie wpływają na zachowanie korozyjne stopu magnezu, powodując znaczne spowolnienie procesów niszczenia. Równocześnie bardziej jednorodna mikrostruktura w przypadku tiksoodlewu po obróbce cieplnej sprzyja wzrostowi odporności na korozję. A zatem skład chemiczny i budowa mikrostrukturalna będzie dodatkowo determinować zachowanie korozyjne.

Na kolejnym etapie badań określono, które składniki i/lub jaka ich kombinacja ma największy wpływ na wzrost odporności na korozję. W tym celu wykonano szereg pomiarów impedancyjnych i wyznaczono wartości oporu polaryzacji R_p w obecności elektrolitów stanowiących poszczególne składowe roztworu Hanka, poczynawszy od roztworu zbliżonego składem do roztworu Ringera (w skrócie R) przez roztwory zawierające kolejne składowe: glukozę (G), siarczan (S), wodorofosforany (P), wodorowęglany (C) oraz ich mieszaniny (np. RCP, tj. chlorki + wodorowęglany + wodorofosforany). Wyniki analizy zamieszczono w formie wykresu słupkowego na rysunku 3.12a. Można zauważyć, że opór polaryzacji pozostaje na stosunkowo niskim poziomie do momentu, kiedy w roztworze pojawiają się równocześnie węglany i fosforany. Wówczas obserwuje się gwałtowny wzrost wartości R_p , co jest równoznaczne ze wzrostem odporności na korozję.

Wyniki niniejszych badań potwierdzają, że gdy ustala się równowaga między rozpuszczaniem magnezu a tworzeniem się produktów reakcji, szybkość korozji stabilizuje się. Jednak warstwa $Mg(OH)_2$ jest słabo związana z podłożem i nie może zapewnić wystarczającej ochrony dla powierzchni stopu. Ponadto jony chlorkowe na powierzchni przekształcają powstały $Mg(OH)_2$ w rozpuszczalny $MgCl_2$. Rozpuszczanie $Mg(OH)_2$ powoduje, że powierzchnia staje się bardziej aktywna, następnie zmniejsza obszar chroniony i powoduje dalsze rozpuszczanie magnezu. Taki mechanizm występuje w przypadku roztworu Ringera (R).

Kolejne badania wykazały niewielki pozytywny wpływ glukozy na odpowiedź elektrochemiczną (roztwór RG). Dodatek siarczanów (RS) nieznacznie przyspiesza szybkość korozji. Dodatek wodorofosforanów: Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 (RP) powoduje niewielki wzrost odporności na korozję; podobnie jest w przypadku wodorowęglanów (RC).



Rys. 3.12. Wpływ składu chemicznego roztworów na wartości oporu polaryzacji R_p wyznaczonego na podstawie pomiarów EIS dla próbki tiksoT6 (a) oraz analiza FTIR składu chemicznego produktów korozyjnych tworzących się w badanych elektrolitach (b)

Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją fourierską FTIR pozwoliła badać skład produktów korozji formujących się na próbce. Rysunek 3.12b przedstawia widma FTIR otrzymane dla produktów korozji powstałych w poszczególnych elektrolitach. Widma są do siebie dość podobne, z pewnymi wyjątkami.

Widoczne szerokie pasmo w zakresie $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom silnie związanej lub zaadsorbowanej wody, co świadczy o tym, że warstwa produktu korozji występuje w postaci uwodnionej, a pik obserwowany przy 3697 cm^{-1} związany jest z obecnością grup hydroksylowych [91, 92]. Uwodnienie prowadzi do przekształcenia tlenku magnezu w wodorotlenek magnezu [93–95]. Pasma wibracyjne przy około 566 cm^{-1} , 603 cm^{-1} i 1039 cm^{-1} odpowiadające drganiom wibracyjnym przypisać można produktom korozji powstałym w roztworach zawierających wodorofosforany(V) [96]. Z kolei pasma absorpcji obecne przy 1485 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} oraz 873 cm^{-1} są charakterystycznymi pikami informującymi o obecności CO_3^{2-} [97]. W związku z tym szeroki pik przy 1475 cm^{-1} oraz piki o mniejszej intensywności przy 1789 cm^{-1} i 2520 cm^{-1} występujące w widmach związków powstałych po ekspozycji w roztworach zawierających jony węglanowe, można przypisać drganiom rozciągającym pochodzącym od węglanu CaCO_3 . Ponadto umiarkowany sygnał przy 1083 cm^{-1} , silne piki przy 857 cm^{-1} i przy 713 cm^{-1} oraz umiarkowany pik przy 700 cm^{-1} , których obecność zaznacza się bardzo wyraźnie na widmie wykonanym dla produktów korozji po ekspozycji w roztworze RC, wskazują ewidentnie na obecność CaCO_3 w postaci aragonitu [91, 95]. W przypadku produktów korozji powstałych w pozostałych roztworach zawierających już jony węglanowe nie obserwuje się takiej sekwencji i intensywności sygnałów, co może sugerować, że obecność innych jonów blokuje/inhibituje tworzenie tej fazy na powierzchni badanego stopu. Pasmo absorpcyjne występujące przy 1160 cm^{-1} odpowiada drganiom przypisywanym jonom fosforanowym [92, 98]. Pasmo widoczne przy $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ można przypisać wiązaniu występującemu w cząsteczce MgO [98].

Podsumowując, należy stwierdzić, że zmieniająca się intensywność poszczególnych pasm w zależności od rodzaju użytego elektrolitu wiąże się z tendencją niektórych jonów do tworzenia związków, które wchodzą w skład produktów korozji.

W roztworze (R) produkty korozji składają się głównie z wodorotlenku magnezu. Gdy magnez i jego stopy są poddane ekspozycji w środowisku wodnym, zachodzą reakcje (3.1)–(3.3), co prowadzi do wzrostu wartości pH i zwiększenia się ilości osadów $Mg(OH)_2$ tworzących warstwę produktu korozji. Podwyższone pH przyspiesza strącanie fosforanu(V) oraz węglanu magnezu i jednocześnie stabilizuje wodorotlenek magnezu. W obecności jonów HPO_4^{2-} nierozpuszczalny fosforan(V) magnezu, $Mg_3(PO_4)_2$, strąca się w postaci produktu korozji w wyniku reakcji jonów OH^- powstałych w trakcie rozpuszczania magnezu z jonami wodorofosforanowymi(V). Zatem w roztworze (RP), w warstwie produktów korozji obok wodorotlenku magnezu obecne są nierozpuszczalne formy fosforanu(V) magnezu. Po zanurzeniu w roztworach zawierających jony węglanowe analiza FTIR wskazuje na obecność aragonitu w produktach korozji. Ponadto jony HCO_3^- mogą przekształcić $Mg(OH)_2$ w bardziej stabilne związki, np. $Mg_3(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, co przekłada się na lepszą odporność na korozję.

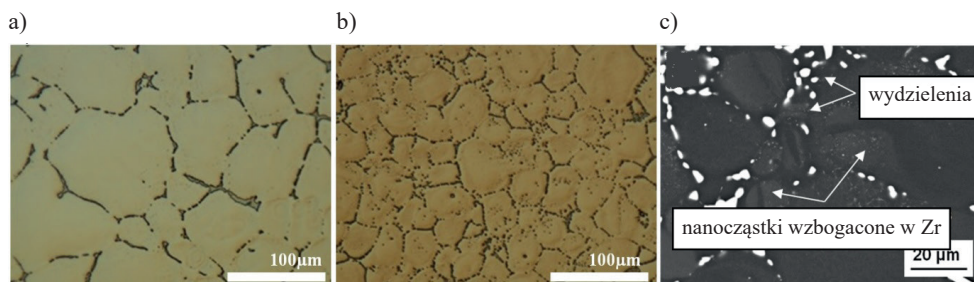
3.3. Wpływ metody odlewania ze stanu stało-ciekłego oraz obróbki cieplnej na mikrostrukturę i zachowanie elektrochemiczne tixsodlewu Mg-Zn-RE

W niniejszym podrozdziale przedstawiono zachowanie korozyjne stopu magnezu należącego do grupy stopów o ogólnym składzie Mg-Zn-RE. W przypadku badanego ZE41 (stop o składzie: 4% Zn; 1,3% RE; 0,5% Zr) głównym dodatkiem stopowym jest cynk, który istotnie wpływa na własności mechaniczne materiału. Badania prowadzono analogicznie jak te opisane w poprzednich podrozdziałach. Porównywano zachowanie korozyjne materiału w stanie lanym (próbka pobrana z wlewka) z materiałem po procesie odlewania ze stanu stało-ciekłego oraz dodatkowo przeprowadzonej obróbce cieplnej typu T6 (przesycanie w temperaturze 520°C w czasie ośmiu godzin; następnie starzenie w temperaturze 180°C w czasie 50 godzin). Obróbka cieplna miała na celu ujednorodnienie mikrostruktury oraz poprawę własności mechanicznych.

Na rysunku 3.13 zamieszczono obrazy z mikroskopu optycznego powierzchni próbki poddanej mechanicznemu polerowaniu pobranej z wlewka (rys. 3.13a) i próbki tixsot6 (rys. 3.13b). Wyraźnie widać, że wlewek charakteryzuje się znacznie bardziej gruboziarnistą strukturą (średnia wielkość ziarna wynosi około 90 μm) niż odlew tixsotropowy po obróbce cieplnej, gdzie wielkość ziarna wynosi około 50 μm . W obszarach międzydendrytycznych i/lub na granicach ziaren zidentyfikowano współistnienie dwóch faz międzymetalicznych, tj. fazę T (Mg_7Zn_3RE) oraz fazę Mg_7Zn_3 [P6].

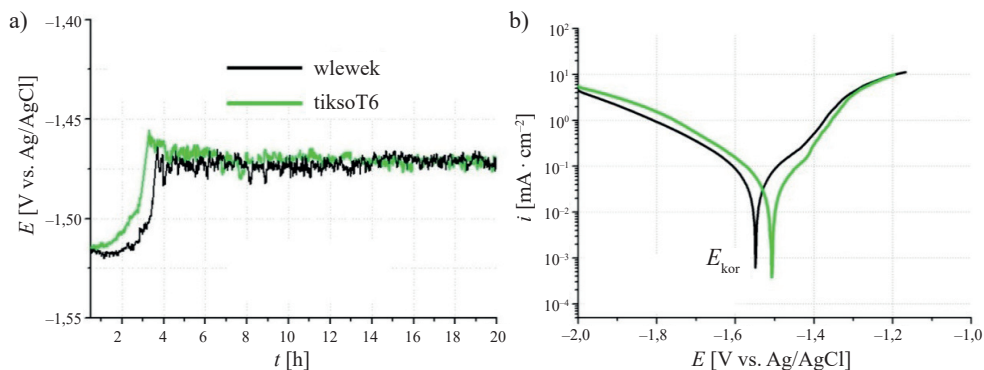
Kolejne obserwacje i analizy SEM oraz TEM ujawniły obecność licznych niejednorodności wewnątrz ziaren. Pojawiające się jaśniejsze obszary wewnątrz roztworu stałego $\alpha(Mg)$ wskazują na obecność pierwiastków o większej liczbie atomowej (rys. 3.13c). Obecność

wydzieleń zawierających Zn i Zr, gdzie pierwiastki występują w stosunku atomowym około 2:1, sugeruje obecność fazy Zr_2Zn . Agregacja cząstek wzbogaconych w Zr związana jest z tendencją do gromadzenia cyrkonu w centralnej części ziaren (tj. cyrkonowych „chmur” lub „centrów” – wyraźnie widocznych na obrazie SEM, rys. 3.13c). Proces ten obserwowano w stopie ZE41A po obróbce cieplnej [99]. Badania mikrostrukturalne wykazały również, że w osnowie nie występują pierwiastki ziem rzadkich, zarówno w roztworze stałym $\alpha(Mg)$, jak i w nanocząstkach. Są obecne tylko w fazach międzymetalicznych na granicach ziaren.



Rys. 3.13. Fotografie powierzchni badanych próbek stopu magnezu ZE41 po mechanicznym polerowaniu: a) powierzchnia wlewka; b) powierzchnia próbki tiksoT6; c) obraz SEM próbki tiksoT6

Pomiar *OCP* i analiza krzywych LSV (rys. 3.14) dowiodły, że próbka tiksoT6 wykazuje wyższy potencjał korozyjny niż próbka odlewana. Wartość potencjału w przypadku obu próbek mocno wzrasta po zanurzeniu w elektrolicie, co świadczy o malejącej aktywności powierzchni próbek. Po 220 minutach dla wlewka i 190 minutach dla próbki tiksoT6 następuje załamanie i wartość potencjału gwałtownie spada, co z kolei jest następstwem rozpuszczania (trawienia) materiału. Proces jest analogiczny do tego, który obserwować można w przypadku stopu WE43, omówionego we wcześniejszym podrozdziale.

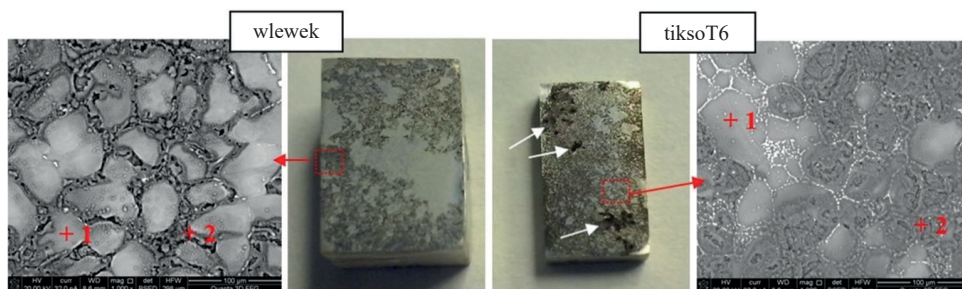


Rys. 3.14. Wyniki wstępne zachowania korozyjnego próbek stopu ZE41: a) przebieg zmian potencjału korozyjnego (*OCP*) w funkcji czasu; b) krzywe polaryzacji otrzymane dla badanych próbek (szybkość skanowania potencjałem wynosiła 1 mV/s)

Kształt krzywych LSV, które uzyskano dla próbek stopu ZE41 w 0,1 M NaCl, nie różni się znacznie od siebie. Jak widać, w przypadku próbki poddanej obróbce cieplnej gęstość prądu katodowego jest nieco wyższa niż w przypadku próbki wlewka. Ponadto potencjał korozyjny E_{kor} próbki tiksoT6 ma wyższą wartość niż E_{kor} zarejestrowany dla próbki wlewka. Jest to ściśle skorelowane ze zmianami strukturalnymi, które wystąpiły po obróbce cieplnej, gdzie wewnątrz ziaren obecne są nanocząstki (faza Zr_2Zn i mikroobszary bogate w Zr).

Na rysunku 3.15 zaprezentowano fotografie makro badanych próbek (po lewej wlewka, po prawej próbka tiksoT6) po trzygodzinnej ekspozycji w wodnym roztworze 0,1 M NaCl. Wyraźnie widać, że próbka wlewka uległa mniejszej degradacji (jest częściowo skorodowana) w porównaniu z próbką odlewaną metodą tiksotropową. Ponadto na próbce odlewanej metodą SSM widoczne są głębokie wżery (białe strzałki), czego nie zaobserwowano w przypadku próbki wlewka. Świadczy to o szybszym procesie korozyjnego niszczenia próbki odlewanej metodą tiksotropową T6, co także potwierdziły kolejne badania, tj. EIS i metoda zbierania wodoru. Obrazy SEM ujawniły różną morfologię korozji badanych próbek. W przypadku próbki wlewka proces korozji przebiega wzdłuż granic ziaren, natomiast w przypadku próbki odlewanej metodą SSM atak korozyjny rozwija się w ziarnie. Jest to zgodne z badaniami zachowania korozyjnego stopu ZE41A po obróbce cieplnej, które zostały przeprowadzone w 0,001 M roztworze NaCl i opisane przez Neila i współautorów w pracy [99].

Analiza lokalnego składu pierwiastkowego wykonana techniką EDS (punkty +1 i +2 na rys. 3.15) potwierdziła, że po trzech godzinach ekspozycji w elektrolicie na powierzchni próbki tiksoT6 pojawia się znacznie więcej tlenu, co wiąże się z procesami silnego utleniania. Wyniki analizy zawarto w tabeli 3.5.



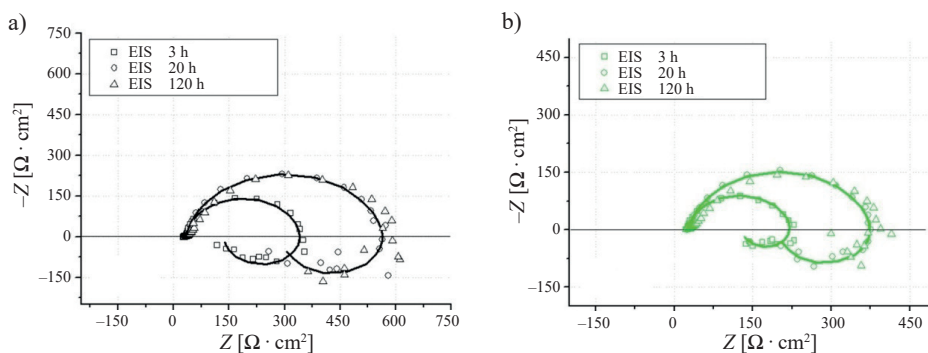
Rys. 3.15. Fotografie makro oraz obrazy elektronowe wraz z analizą EDS badanych próbek po trzech godzinach ekspozycji w 0,1 M NaCl

Tabela 3.5. Wyniki analizy EDS z mikroobszarów oznaczonych na rysunku 3.15

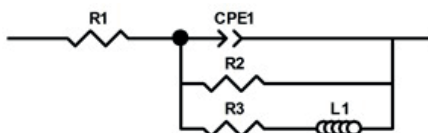
Pierwiastek	Analiza [% at.]			
	wlewka		tiksoT6	
	+1	+2	+1	+2
Mg	80,5	45,5	84,1	47,5
Zn	0,6	0,4	1,3	1,9
O	17,9	53,5	12,5	45,1

Charakter procesów elektrochemicznych na granicy elektroda/elektrolit badano metodą EIS (rys. 3.16). W przypadku obu próbek diagramy EIS składają się z dwóch pętli. Pierwszy spłaszczony półokrąg – pętla pojemnościowa w zakresie częstotliwości wysokich i średnich – związany jest z procesami korozji metalu i powstawaniem na powierzchni produktów korozji $Mg(OH)_2$ [85, 100]. W zakresie niskich częstotliwości obserwowana jest pętla indukcyjna, wskazująca na procesy wżerowania i rozpuszczania, skutkujące rozpadem warstwy tlenku oraz procesami adsorpcji. Wcześniejsza analiza SEM (rys. 3.15, tab. 3.5) wskazuje, że wystąpiły oba ze wspomnianych procesów.

Pętłe pojemnościowe otrzymane dla próbki wlewka mają większą średnicę zarówno po trzygodzinnej, jak i dwudziestogodzinnej ekspozycji, w porównaniu z próbką odlewaną metodą SSM. Sugeruje to nieco lepszą odporność tej próbki na korozję. Średnica pętli we wszystkich przypadkach zwiększa się wraz z czasem zanurzenia, co jest związane ze wzrostem oporów na powierzchni próbki. W przypadku obydwu próbek wartości oporów rosną, co wynika z powstawania na ich powierzchni produktów korozji, którym najczęściej jest $Mg(OH)_2$. Do widm impedancyjnych EIS został dopasowany elektryczny obwód zastępczy, który przedstawiono na rysunku 3.17, a dane liczbowe z dopasowania zestawiono w tabeli 3.6. Element $R1$ reprezentuje opór elektrolitu, $R2$ to opór warstwy tlenkowej lub warstwy produktów korozji pokrywających powierzchnię próbki, $CPE1$ to element stałofazowy związany z warstwą podwójną, $R3$ i L to odpowiednio rezystancja i indukcyjność związane z procesami adsorpcji na powierzchni elektrody.



Rys. 3.16. Wynik pomiarów otrzymany metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przeprowadzonych w czasie 120-godzinnej ekspozycji badanych próbek: a) wlewek; b) tiksoodlew po obróbce cieplnej T6



Rys. 3.17. Układ zastępczy użyty do wyznaczenia parametrów elektrycznych z widm impedancyjnych zamieszczonych na rysunku 3.16

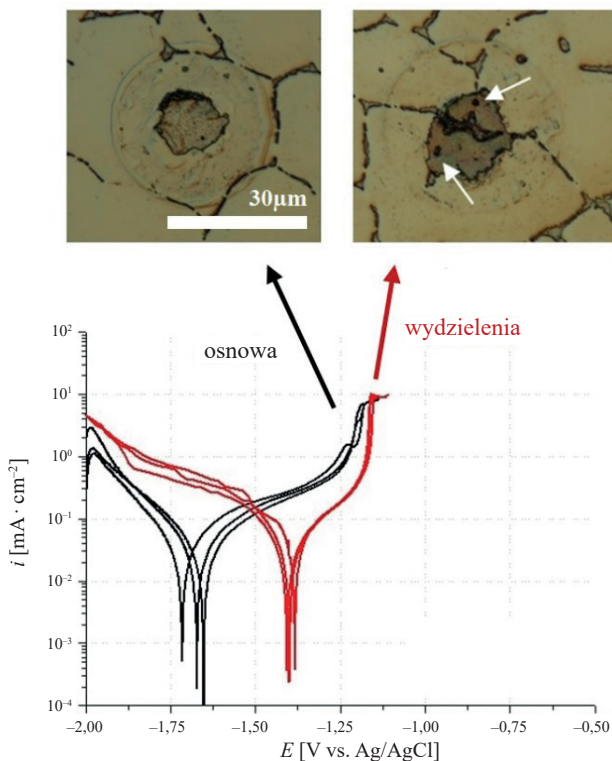
Tabela 3.6. Parametry elektryczne otrzymane po dopasowaniu obwodów zastępczych do widm EIS

Próbka	wlewek		tiksoT6	
	3	20	3	20
Czas [h]	3	20	3	20
R1 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	31	33	29	31
CPE1 [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\alpha}$]	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$8,77 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$
n1	0,936	0,903	0,925	0,908
R2 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	310	535	200	349
R3 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	154	511	222	342
L1 [H $\cdot \text{cm}^2$]	995	10 929	716	7210

Rezystancja R_2 (opór polaryzacji) obliczona dla próbki wlewka osiągnęła wartość $310,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ i $535,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ odpowiednio po trzech i dwudziestu godzinach zanurzenia, natomiast dla próbki odlewanej metodą tiksotropową T6 opory uzyskały niższe wartości, tj. $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ i $349 \Omega \cdot \text{cm}^2$ odpowiednio dla trzech i dwudziestu godzin zanurzenia. Wartość elementu $CPE1$ jest niewiele większa dla tiksoodlewku, co wiąże się z większą powierzchnią biorącą udział w procesie korozji. Dla próbki wlewka wykładnik n_1 osiągnął wartości 0,936 i 0,903 odpowiednio dla trzech i dwudziestu godzin zanurzenia, natomiast dla tiksoT6 0,925 i 0,908. Wartości n_1 bliskie 1 sugerują właściwości pojemnościowe warstwy tlenkowej na obu próbkach. Należy zaznaczyć, że wraz z upływem czasu obserwuje się niewielki spadek wartości n_1 , co świadczy o nasileniu procesów dyfuzyjnych. Długoterminowe pomiary, tj. po czasie 120 godzin (trójkąty na wykresach EIS; rys. 3.16a, b) nie wykazały dalszych istotnych zmian w zachowaniu korozyjnym obu próbek. Jedynie w pierwszym okresie (od trzech do dziewięciu godzin) opory są mniejsze (tworzy się warstwa produktów korozji – półokręgi impedancyjne są mniejsze, ale ich średnice rosną w całym zakresie). Wraz z czasem ekspozycji w środowisku korozyjnym (powyżej dziewięciu godzin) warstwa produktów korozji zaczyna być niejednorodna, jednocześnie ustala się równowaga. Powierzchnia próbki w pewnym stopniu jest pasywna, a częściowo rozpuszczalna, dlatego nie obserwuje się zmian w wynikach EIS otrzymanych w czasie od 20 do 120 godzin.

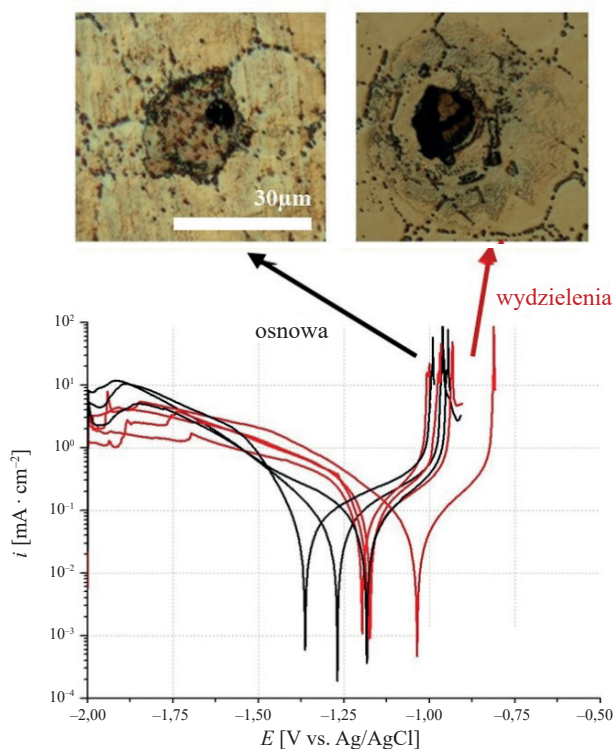
Uzupełniające badania elektrochemiczne w mikroskali wskazały, że efekt sprzężenia galwanicznego jest słabszy w przypadku próbki odlewanej metodą SSM w porównaniu z wlewkiem (rys. 3.18 i 3.19). Jednocześnie wartości gęstości prądu rejestrowane dla materiału po SSM są nieco wyższe, co wskazuje na zwiększoną aktywność elektrochemiczną powierzchni. Na rysunku 3.18 przedstawiono lokalne krzywe polaryzacji (szybkość skanowania 1 mV/s, średnica mikrokapilary 50 μm) dla mikroobszarów próbki wlewka. Wartości prądów katodowych są wyższe w miejscach występowania wydzielen, co świadczy o ich katodowym charakterze w stosunku do osnowy. Wartości potencjałów korozyjnych odczytanych z lokalnych krzywych polaryzacji mieszczą się w zakresie od $-1,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ do $-1,65 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ dla osnowy oraz od $-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ do $-1,37 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ dla miejsc zawierających fazy międzymetaliczne. Dodatki stopowe, charakteryzujące się wyższym standardowym potencjałem elektrochemicznym, obecne w stopie ZE41 wywierają również wpływ na przebieg krzywej anodowej, gdzie wyraźnie widać, że w mikroobszarach, w których obecne były wydzielienia, stwierdzono silne rozpuszczanie materiału na granicy faz osnowa/wydzielenie oraz obecność wżerów (białe strzałki). Część anodowa lokalnych krzywych polaryzacji zarejestrowanych dla osnowy próbki wlewka wskazuje na równomierne roztwarzanie anodowe.

Jeśli by rozpatrywać osnowę i wydzielenia oddzielnie, to lokalnie zachowanie korozyjne próbki wlewka jest wysoce jednorodne, tzn. odpowiedź elektrochemiczna jest w znacznym stopniu powtarzalna zarówno dla osnowy, jak i dla granic ziaren. Trzeba jednak zauważyć, że zaznacza się tutaj silna para galwaniczna ziarno/granica międzyziarnowa (osnowa/fazy międzymetaliczne).



Rys. 3.18. Lokalne krzywe LSV wykonane dla próbki odlewanej (wlewka). Średnica mikrokapilary 50 μm

Zarejestrowane gęstości prądu, potencjały korozyjne i wartości potencjałów przebicia są podobne zarówno dla osnowy, jak i mikroobszarów z wydzieleniami, co oznacza bardziej jednorodne zachowanie elektrochemiczne tiskoodlewu (rys. 3.19). Jednocześnie gęstości prądów osiągały wyższe wartości w porównaniu z próbką wlewka. Jest to spowodowane niejednorodnością struktury osnowy próbki odlewanej metodą SSM. Takie zachowanie wiąże się z obecnością licznych nanowydzielen (obecne „chmury” cząstek bogatych w Zr i fazy Zr_2Zn). Obrazy optyczne po wykonaniu krzywych lokalnych pokazują, że w obszarach zawierających wydzielenia występował proces korozji wżerowej (tak jak w przypadku próbki wlewka). Natomiast w przypadku osnowy w tiskoodlewie wystąpiły silniejsze procesy niszczące, korozja rozprzestrzeniła się wewnątrz ziaren, co także zaobserwowano po teście globalnym i na obrazach SEM (rys. 3.15).



Rys. 3.19. Lokalne krzywe LSV wykonane dla próbki po procesie SSM i obróbce cieplnej (tiksoT6). Średnica mikrokapilary 50 μm

Lokalne krzywe LSV potwierdzają obserwacje SEM po globalnym teście zanurzeniowym, gdzie widać duże różnice w mechanizmie roztwarzania badanych próbek. W przypadku próbki wlewka procesy korozji przebiegają w osnowie w bezpośrednim sąsiedztwie i wzdłuż granic ziaren. Jest to związane z różnymi wartościami potencjałów korozyjnych między anodową osnową a katodowymi wydzieleniami. W pewnych odległościach od granicy ziaren rozpuszczanie osnowy nie jest już obserwowane. Natomiast w przypadku próbki tiksoT6 prawie cała powierzchnia ziarna jest atakowana (rozpuszczana).

Bardzo prostą i skuteczną metodą oceny szybkości korozji (zwłaszcza w przypadku materiałów elektrochemicznie aktywnych takich jak stopy magnezu) jest metoda opierająca się na objętości wydzielonego podczas reakcji elektrochemicznej wodoru [101]. Próbkę umieszcza się w zlewce wypełnionej elektrolitem pod pipetą wycentrowaną nad próbką. Elektrolit zostaje zasany do pipety za pomocą pompki. Zasada działania opiera się na reakcji chemicznej oraz zależnościach opisanych równaniami (3.5)–(3.7). Ze stechiometrii reakcji (3.5) wyraźnie widać, że jeden mol gazowego wodoru (H_2) uwolniony podczas reakcji odpowiada jednemu molowi rozpuszczonego magnezu. Na podstawie tej zależności można policzyć zmianę masy (Δm) rozpuszczonego magnezu. Pomiar odbywał się pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 25°C. Korelacja pomiędzy

rozpuszczaniem magnezu a ilością uwolnionego wodoru pozwala oszacować szybkość korozji zgodnie z równaniami (3.6) i (3.7):



$$V_c = \frac{\Delta m}{S t} \quad (3.6)$$

$$V_p = \frac{V_c 365}{1000 d} \quad (3.7)$$

gdzie:

- Δm – zmiana masy próbki obliczona na podstawie ilości wydzielonego wodoru [g],
- S – powierzchnia próbki [cm²],
- t – czas ekspozycji [dni],
- d – gęstość materiału (dla badanego stopu magnezu przyjęto 1,75 g/cm³).

Metoda pozwoliła porównać i ostatecznie potwierdzić różnice w szybkości korozji badanego stopu magnezu ZE41 (tab. 3.7).

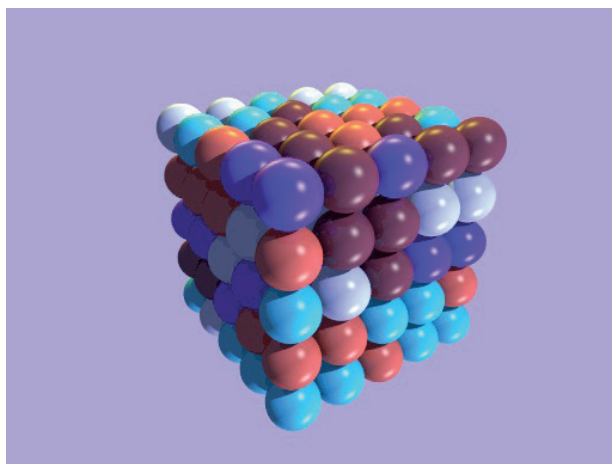
Tabela 3.7. Szybkość korozji badanych próbek wyznaczona metodą zbierania wodoru

Próbka	wlewek		tiksoT6	
	3	20	3	20
Czas [h]	3	20	3	20
ΔH_2 [ml/cm ²]	0,07	1,00	0,10	2,00
V_c [g/(m ² · doba)]	5,30	12,80	8,80	26,10
V_p [mm/rok]	1,10	2,75	1,90	5,60

Podsumowując, należy stwierdzić, że dodatkowe rozdrobnienie mikrostruktury oraz tiksoformowanie (proces SSM) wraz z obróbką cieplną znacząco poprawiły właściwości mechaniczne badanego stopu ZE41. Obserwowano zwiększenie twardości tiksoodlewu z obróbką T6 z 47 HV5 do 62 HV5. Jednocześnie nastąpiło pogorszenie odporności na korozję. Związane jest to z obecnymi nanocząstkami Zn i fazy Zr₂Zn rozproszonymi w roztworze stałym po procesie SSM i obróbce cieplnej.

4. Charakterystyka oraz własności elektrochemiczne wybranych stopów wysokoentropowych

Typowe stopy metali bazują na jednym głównym składniku, stanowiącym większy udział w materiale. Dodatek innych pierwiastków ma za zadanie zmodyfikować i/lub poprawić własności stopu (najczęściej własności mechaniczne, ale również odporność na korozję czy własności trybologiczne). Natomiast stopy wysokoentropowe (*High Entropy Alloys* – HEA) są mieszaniną na poziomie atomowym kilku pierwiastków stopowych (rys. 4.1). Stopy o wysokiej entropii to materiały cieszące się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich unikalne właściwości strukturalne i możliwości modyfikowania ich parametrów funkcjonalnych w zależności od potrzeb [102, 103].



Rys. 4.1. Schematyczny rysunek obrazujący strukturę atomową stopu typu HEA

Pierwsze definicje stopów HEA określały je jako materiały metaliczne zawierające od pięciu do jedenastu głównych pierwiastków metalicznych. Natomiast dodatki stopowe są wybrane z grupy pierwiastków innych niż pierwiastki główne. Udział procentowy każdego głównego pierwiastka metalicznego w stopie wynosi od 5% do 30%, a każdego drugorzędowego pierwiastka w stopie jest mniejszy niż 3,5%. Zgodnie z powyższym stopy HEA nie muszą występować

jako mieszanina równomolowa składników, tj. mogą również zawierać mniejsze ilości pierwiastków modyfikujących właściwości podstawowego stopu HEA. Zgodnie z ogólnym podziałem wyróżniamy stopy wysokoentropowe pierwszej i drugiej generacji. Zaprezentowane wyjaśnienie nie nakłada wymogu obecności jednofazowego roztworu stałego SS (*Solid Solution*).

Z kolei termin „wysoka entropia” odnosi się do ogólnej koncepcji opartej na wielkości entropii. Zgodnie z nią można wyróżnić stopy o entropii: niskiej ($S^{SS,ideal} < 0,69 R$, gdzie $S^{SS,ideal}$ to całkowita konfiguracyjna entropia molowa w idealnym roztworze stałym SS, zaś R to stała gazowa), średniej ($0,69 R < S^{SS,ideal} < 1,61 R$) oraz wysokiej ($S^{SS,ideal} > 1,61 R$) [104].

Entropia stopu może się zmieniać wraz z temperaturą, a efekt temperaturowy może być umiarkowany (gdy powoduje niewielkie zmiany w uporządkowaniu atomów bliskiego zasięgu) lub drastyczny (gdy powoduje chemiczny podział na fazę macierzystą i fazę produktu przemiany fazowej). Oprócz przedstawionych powyżej podstawowych definicji HEA, w literaturze można znaleźć również inne definicje i podział. Istnieją publikacje definiujące stopy wysokoentropowe tylko jako stopy o równomolowym udziale pierwiastkowym oraz publikacje opisujące HEA jako stopy o różnych wartościach $S^{SS,ideal}$ [105, 106].

Stopy wysokoentropowe charakteryzują się efektami, które w przypadku tradycyjnych materiałów metalicznych nie są obserwowane lub ujawniają się w niewielkim stopniu. Poniżej wymieniono efekty stopów wysokoentropowych.

- **Efekt wysokiej entropii** – zwiększona entropia konfiguracyjna w stopach bliskich równomolowym, złożonym z pięciu lub więcej składników może faworyzować fazy SS nad konkurencyjnymi związkami międzymetalicznymi [103].
- **Efekt zniekształcenia sieci** – poważne zniekształcenie wynikające z obecności w sieci krystalicznej atomów o różnych rozmiarach [104]. Niepewność pozycji atomów wynikająca z tych zniekształceń przyczynia się do nadmiernej entropii konfiguracyjnej i uważa się, że odpowiada ona za zmniejszenie intensywności pików dyfrakcji rentgenowskiej oraz za zwiększenie twardości, zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego i cieplnego oraz zmniejszenie zależności tych właściwości od temperatury [105].
- **Efekt powolnej dyfuzji** – tworzenie się nanokryształów i faz amorficznych po krzepnięciu [103].
- **Efekt „koktajlu”** – określenie użyte po raz pierwszy przez profesora Ranganathana [106], oznaczające mieszaninę synergiczną, w której efekt końcowy jest nieprzewidywalny i większy niż suma części składowych [104].

Klasyczne teorie rozwiązań termodynamicznych zakładają, że mieszaniny zawierają atomy o jednakowych rozmiarach, podczas gdy w rzeczywistości mamy do czynienia z atomami o różnych rozmiarach. Idealna entropia konfiguracyjna opiera się na zapełnianiu identycznych miejsc w sieci atomami różniącymi się chemicznie, ale o jednakowej wielkości. Atomy o różnych rozmiarach mogą powodować niepewność w ich lokalizacji, a co za tym idzie – powodować nadmierną entropię konfiguracyjną. Efekt ten może być niewielki w rozcieńczonych roztworach, w których obszar położenia atomu o mniejszym rozmiarze jest ograniczony przez otaczające go obszary zajęte przez atomy o większych rozmiarach. Niepewność dotycząca lokalizacji atomów rośnie wraz ze wzrostem różnic w wielkości i stężeniu poszczególnych atomów.

Entropia konfiguracyjna stopów wysokoentropowych sprzyja nieuporządkowanym roztworom stałym o prostych strukturach krystalicznych, wypierając uporządkowane fazy

międzymetaliczne. Konieczne jest, by klasyfikacja faz w tych stopach uwzględniała następujące kryteria:

- czy faza jest uporządkowana, czy nieuporządkowana,
- czy faza jest strukturą krystaliczną,
- czy struktura jest prosta, czy złożona.

Fazy proste definiuje się jako identyczne lub wywodzące się ze struktur sześciennych płasko centrowanych (FCC), sześciennych przestrzennie centrowanych (BCC) oraz struktur heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu (HCP), lub ich uporządkowane pochodne. Fazy złożone mają inną strukturę krystaliczną [104].

W rodzinie stopów metali przejściowych (3d) istnieje zależność między składem, mikrostrukturą, która ma fundamentalne znaczenie w kontrolowaniu właściwości materiałów, a samymi właściwościami. Dotychczasowe badania wskazują, że mikrostruktura jest czynnikiem w dużym stopniu determinującym własności tych stopów. Na przykład wykorzystując stop typu CoCrFeNi jako materiał bazowy, badano wpływ Cu, Mn, Mo, Pd i V w stężeniach równomolowych i nierównomolowych na własności mechaniczne, zarówno oddzielnie, jak i w kombinacjach [107]. Badano również efekt, jaki wywołuje dodatek pierwiastków Al, Si, Sn i Ti [108]. Dla większości z tych układów ustalono obecność fazy FCC. Jednofazowa struktura FCC zachowana jest w stopach równomolowych zawierających aż sześć pierwiastków (CoCrCuFeMnNi) oraz stopach zawierających siedem pierwiastków w stężeniach nierównomolowych [109].

Najszerzej zbadany został wpływ aluminium. Zaobserwowano, że zwiększenie ilości tego składnika powoduje wzrost wytrzymałości oraz zmniejszenie ciągliwości. Dzieje się tak w wyniku pojawienia się obok pierwotnej struktury FCC struktury BCC (tj. podwójnej struktury FCC + BCC), a następnie samej BCC [103, 110–116]. Podobne działanie ma chrom – zwiększenie jego ilości powyżej 26% at. również powoduje wzrost wytrzymałości i zmniejszenie ciągliwości. Stopy cztero- i trójskładnikowe mają wytrzymałość tak dobrą jak stopy pięcioskładnikowe, o ile zawierają w swoim składzie właśnie Cr [117]. Dodatek miedzi z kolei powoduje proces rozdzielania faz na bogatą w Cu fazę FCC1 oraz o bardziej zrównoważonym składzie fazę FCC2, a także wzmacnia segregację pierwiastków w materiale. Wykazano, że dla stopów bez Cu ciągliwość podczas rozciągania mieści się w zakresie 40–60%, a dla stopów zawierających Cu w zakresie 10–20% [107, 118]. Dodatek miedzi powoduje proces bliźniakowania, który jest ważnym mechanizmem utwardzania [119]. Kobalt i żelazo wpływają na właściwości HEA w mniejszym stopniu.

Jak widać, stopy wysokoentropowe dają szerokie możliwości modyfikowania ich właściwości przez odpowiedni dobór składu chemicznego. Obok powyżej opisanych, szeroko zbadanych stopów HEA, ich „drzewo genealogiczne” można poszerzyć o kolejne gałęzie.

Wzbogacenie stopów HEA pierwiastkami metali ogniotrwałych (Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W i Zr oraz Al [120–136]) umożliwia opracowanie nowych wysokotemperaturowych materiałów konstrukcyjnych spełniających określone wymagania. Zastosowanie w stopach HEA pierwiastków z powyższego zestawu daje szerokie możliwości modyfikacji właściwości, takich jak temperatura topnienia, T_m (2128–3695 K), gęstość d (4,5–19,4 g/cm³) i moduły sprężystości E (68–411 GPa dla modułu Younga). Dla wymienionych parametrów można elastycznie dobierać skład pierwiastkowy stopów w zależności od wymaganych konkretnych właściwości.

Istnieje też grupa HEA o niskiej masie do ewentualnych zastosowań w lotnictwie i transporcie. Ta rodzina stopów oparta jest na takich pierwiastkach jak Al, Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn, Ti i Zn [136]. Szeroki zakres temperatur topnienia i wrzenia tych pierwiastków utrudnia niestety ich wytwarzanie, dlatego konieczne jest zastosowanie technologii wykorzystującej proces stapiania mechanicznego, czyli mechanicznej syntezy [137].

Stopy jeszcze innego rodzaju mogą składać się z pierwiastków należących do grupy lantanowców (4f), takich jak np. Dy, Gd, Lu, Tb i Tm oraz Y. Ta grupa może tworzyć jednofazowe stopy HEA o strukturze krystalicznej HCP. Z kolei do zastosowań katalitycznych wykorzystuje się metale szlachetne i półszlachetne, a stopy z ich domieszką zawierają co najmniej cztery pierwiastki spośród: Ag, Au, Cu, Pd, Pt, Rh i Ru [138].

Do wytwarzania HEA stosuje się przeważnie jedną z dwóch technologii, tj. odlewanie (zwykle jest to topienie w piecu łukowym w atmosferze obojętnej) lub metalurgię proszków (metody spiekania proszków metali poprzedzone syntezą mechaniczną) [139, 140]. Ponadto poszukuje się lub pracuje nad innymi metodami, w tym wykorzystującymi techniki laserowe, wiązkę elektronową czy metody elektrochemiczne (stosowane do nanoszenia wysokoentropowych powłok metalicznych) [141–144]. W niniejszej pracy zawarto wyniki badań zarówno nad stopami wytwarzanymi z zastosowaniem technik odlewniczych, jak i metalurgii proszków.

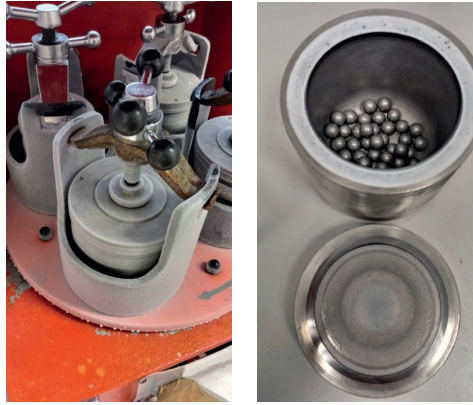
Z uwagi na nieograniczone możliwości manipulacji składem pierwiastkowym, stopy HEA wykazują szerokie możliwości kontrolowania ich właściwości. Przegląd literatury wskazuje na coraz większe zainteresowanie tymi materiałami ze względu na ich obiecujące perspektywy dotyczące ich zastosowania także jako materiały o ultrawysokiej odporności na korozję.

4.1. Charakterystyka zachowania korozyjnego kompozytu na osnowie stopu wysokoentropowego typu CoCrFeMnNi otrzymanego metodą spiekania proszków metali

Analiza dotyczyła zachowania elektrochemicznego w środowisku chlorkowym (0,1 M NaCl) stopu HEA typu CoCrFeMnNi wytworzonego metodą HIP, która pozwala otrzymać materiał bez porowatości oraz o wysokim zagęszczeniu. Użycie metody HIP umożliwiło również podjęcie próby wytworzenia kompozytu z dodatkiem nanocząstek SiC w ilości 5% masowych i 20% masowych.

Na pierwszym etapie wytwarzania stopu proszki metali Co, Cr, Fe, Mn i Ni o czystości 99,5% poddano procesowi mechanicznej syntezy w młynie kulowym FritshPulverisette-P5 (rys. 4.2). Mielenie trwało 35 godzin przy prędkości 200 obr/min i prowadzono je w kubkach ze stali nierdzewnej w środowisku N-heptanu jako środka kontrolującego proces. Następnie proszek poddano prasowaniu izostatycznemu na gorąco (HIP, AIP30-10H) w temperaturze 1000°C przez 15 minut pod ciśnieniem izostatycznym 150 barów w atmosferze argonu.

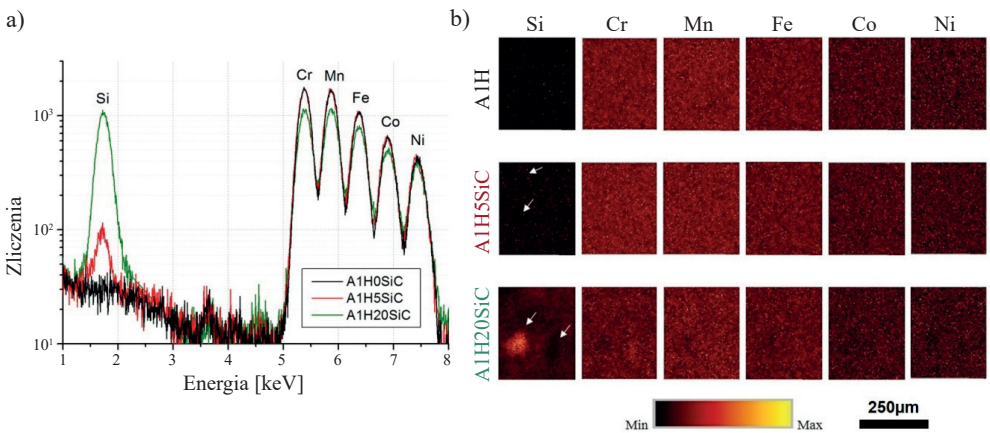
Tę samą procedurę zastosowano do przygotowania próbek nanokompozytu z osnową CoCrFeMnNi. Zmielony proszek mieszano z nanocząstkami SiC (o wielkości 20–50 nm) w ilości 5% masowych i 20% masowych. Po procesach mieszania i spiekania uzyskano próbki stopu (oznaczenie robocze A1H) oraz nanokompozytu (A1H5SiC oraz A1H20SiC).



Rys. 4.2. Fotografie przedstawiające wnętrze wysokoenergetycznego młyna kulowego oraz kubka, które posłużyły do mechanicznej syntezy proszków metali

Metodą PIXE analizowano skład chemiczny wytworzonych materiałów wraz z wyznaczeniem powierzchniowego rozkładu pierwiastków w postaci map (rys. 4.3a, b). Na widmach PIXE można zaobserwować poszczególne i wyraźne piki pochodzące od każdego z pierwiastków chemicznych będących składnikami kompozytu (Cr, Mn, Fe, Co i Ni). Obserwuje się również wyraźny pik przy 1,75 keV, pochodzący od Si (dodatek nanocząstek SiC).

Na mapach rozkładu pierwiastków chemicznych w badanych próbkach A1H, A1H5SiC oraz A1H20SiC widoczne są homogenicznie rozmieszczone pierwiastki stopowe. Nie zaznacza się zmiany kontrastu kolorów, co wskazuje na wysoką jednorodność chemiczną stopu A1H. W przypadku próbki A1H5SiC obserwuje się niewielkie wahania w rozkładzie krzemu. Może to sugerować, że nanocząstki SiC nie są regularnie rozmieszczone w osnowie. Z kolei znaczne fluktuacje widoczne są w przypadku próbki A1H20SiC z wyraźnym niehomogenicznym rozmieszczeniem krzemu (białe strzałki, rys. 4.3b).

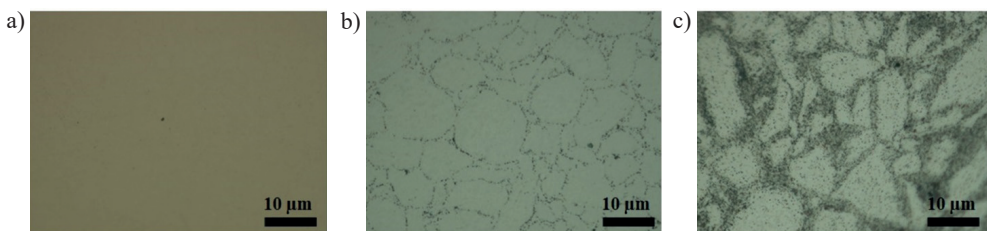


Rys. 4.3. Analizy PIXE badanych próbek: a) widma; b) rozkład powierzchniowy pierwiastków stopowych

Dokładniejsze analizy w przypadku próbki A1H potwierdziły występowanie dominującej ilości roztworu stałego o strukturze sześcienniej ściennie centrowanej (FCC), niewielkiej ilości węglików $M_{23}C_6$ oraz fazy σ [P7]. Uważa się, że węgliki powstały na skutek obecności węgla pochodzącego od N-heptanu wykorzystywanego jako czynnik kontrolujący proces mechanicznej syntezy poprzedzający proces spiekania HIP. Takiego efektu ubocznego trudno uniknąć, gdy mieszanka zawiera Cr, który wykazuje silne powinowactwo do węgla.

Natomiast dodatek nanocząstek SiC spowodował ich zwiększoną segregację na granicach ziaren, co widoczne jest na obrazach z mikroskopu optycznego (rys. 4.4). Dodatek 5% masowych nanocząstek SiC spowodował zmiany w wielkości i rozmieszczeniu ziaren roztworu stałego (rys. 4.4b). Analiza rentgenowska potwierdziła obecność roztworu stałego o strukturze ściennie centrowanej z małymi refleksami pochodzącymi od węglików $M_{23}C_6$ i β -SiC (nanocząstki SiC). Dodatkowo na podstawie analizy dyfrakcyjnej SAEDP (*Selected Area Electron Diffraction Pattern*) zidentyfikowano wydzielenia fazy σ z siecią tetragonalną i dwoma rodzajami węglików, tj. $M_{23}C_6$ o strukturze sześcienniej i M_7C_3 o sieci heksagonalnej. Wyższe stężenie węglików i ich złożona struktura mogą być spowodowane obecnością w osnowie dodatku SiC. Nanocząstki SiC prawdopodobnie uległy częściowemu rozkładowi podczas spiekania i przereagowały z Cr, który, jak już wspomniano, ma duże powinowactwo do węgla i łatwo tworzy węgliki. Jeszcze większa koncentracja nanocząstek na granicach ziaren widoczna na rysunku 4.4c nastąpiła po dodaniu 20% masowych SiC. Potwierdzają to zarówno badania PIXE, jak też analiza SEM/EDS.

W tabeli 4.1 zestawiono wyniki badań własności mechanicznych otrzymanych po ścisnieniu, gdzie widać, jak dodatek nanocząstek SiC znacząco zmienił właściwości mechaniczne. Dla próbki A1H5SiC średnia twardość po spiekaniu osiągnęła średnio 700 HV, wytrzymałość na ścisnienie (UCS) 2000 MPa przy odkształceniu plastycznym a_c osiągającym 0,5%, a granica plastyczności (YS) wyniosła 1900 MPa. Natomiast dodatek 20% masowych SiC spowodował bardzo wysoką kruchość materiału, co uniemożliwiło przeprowadzenie testów mechanicznych.

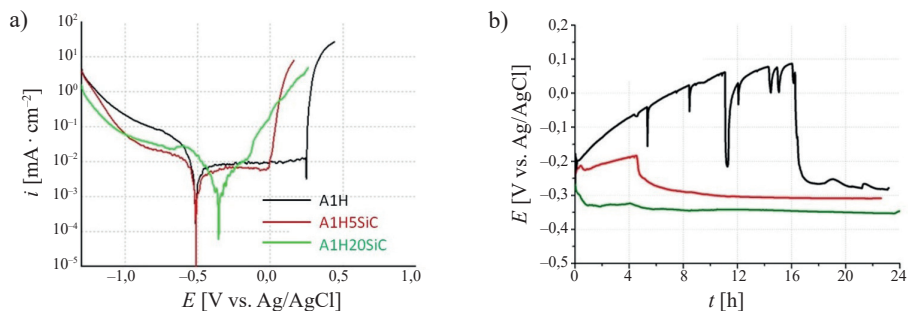


Rys. 4.4. Obrazy z mikroskopu optycznego badanych próbek: a) stop A1H; b) kompozyt A1H5SiC; c) kompozyt A1H20SiC

Tabela 4.1. Wybrane własności mechaniczne otrzymane podczas ściskania próbek

Próbka	Parametr			
	UCS [MPa]	YS [MPa]	a_c [%]	twardość [HV]
A1H (CoCrFeMnNi HEA)	2660	1180	40	485
A1H5SiC	2000	1900	0,5	700
A1H20SiC	–	–	–	1010

Krzywe polaryzacji LSV (szybkość skanowania 1 mV/s, rys. 4.5a) dla stopów AlH (czarna krzywa) oraz AlH5SiC (czerwona krzywa) tuż po zanurzeniu ich w elektrolicie wskazują na podobne właściwości elektrochemiczne obydwóch badanych materiałów. Próbkę wykazują zarówno właściwości pasywne (plateau w zakresie anodowym), jak również podatność na korozję wżerową (widoczne gwałtowne wzrosty wartości prądów przy 0,25 V oraz 0 V odpowiednio dla AlH i AlH5SiC). Wyniki LSV są dobrze skorelowane z wynikami uzyskanymi podczas pomiarów *OCP* (rys. 4.5b), gdzie stwierdzono, że AlH i AlH5SiC wykazują pasywne właściwości w pierwszym okresie po zanurzeniu w 0,1 M roztworze NaCl (początkowe wzrosty wartości potencjału).

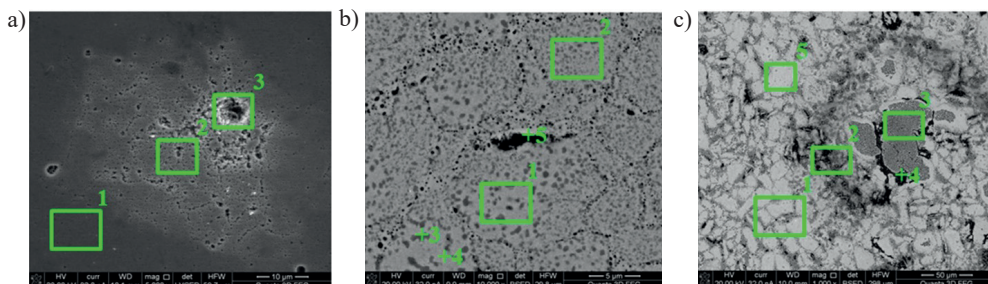


Rys. 4.5. Wyniki pomiarów elektrochemicznych badanego stopu i kompozytów:
a) krzywe polaryzacji; b) ewolucja potencjału korozyjnego *OCP*
w czasie 24-godzinnej ekspozycji w środowisku 0,1 M NaCl

Nieco inne zachowanie wykazuje próbka AlH20SiC (krzywa zielona na rysunku 4.5a), gdzie anodowa strona ewidentnie ujawnia aktywne roztrawianie materiału (lub stosunkowo duża powierzchnia staje się elektrochemicznie aktywna). Pomiar *OCP* (rys. 4.5b) wskazuje na natychmiastowe procesy korozyjne po zetknięciu z elektrolitem, o czym świadczy niezwłoczny spadek potencjału. Powodem tego jest duża powierzchnia, na której występują defekty związane ze zwiększoną ilością węgla.

Na rysunku 4.6a–c zestawiono obrazy SEM powierzchni próbek po 24-godzinnej ekspozycji w elektrolicie, natomiast w tabeli 4.2 podano wyniki analizy EDS w mikroobszarach. W przypadku stopu AlH obserwuje się zarówno pojedyncze duże wżery, jak i bardzo małe – mniej lub bardziej równomiernie rozmieszczone na powierzchni. Analiza EDS w obszarach z widocznymi uszkodzeniami (punkt +3, rys. 4.6a, tab. 4.2), z uwagi na zwiększoną ilość węgla oraz chromu, sugeruje obecność węglików.

W próbce AlH5SiC na całej powierzchni obserwuje się ciemnoszare obszary (rys. 4.6b). Analiza EDS wskazuje na mikrosegregację chromu (punkt analizy +3). Ponadto zwiększona zawartość węgla również sugeruje obecność węglika chromu. Również zwiększony udział procentowy tlenu świadczy o intensywniejszych procesach korozyjnych. Można zatem stwierdzić, że dodatek 5% masowych nanocząstek SiC powoduje dodatkowe osłabienie warstwy pasywnej, natomiast mechanizm korozji jest podobny do tego, jaki występuje dla próbki AlH. Z kolei w przypadku próbki AlH20SiC (rys. 4.6c) obserwuje się znacznie podwyższone ilości tlenu na powierzchni, wskazujące na intensywniejsze reakcje elektrochemiczne podczas ekspozycji w elektrolicie.



Rys. 4.6. Obrazy SEM powierzchni badanych próbek po 24-godzinnej ekspozycji w 0,1 M NaCl: a) stop AlH; b) kompozyt AlH5SiC; c) kompozyt AlH20SiC

Tabela 4.2. Analiza składu pierwiastkowego SEM/EDS po ekspozycji w 0,1 M NaCl

Punkt	Analiza [% at.]							
	O	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	C
rysunek 4.6a								
+ 1	14,9	15,9	17,0	17,5	16,1	15,7	–	2,9
+ 2	15,5	15,3	17,8	17,2	15,7	15,2	–	3,3
+ 3	14,7	13,5	23,2	15,9	16,1	12,9	–	3,7
rysunek 4.6b								
+ 1	14,1	16,0	15,4	18,4	15,5	16,0	1,9	2,7
+ 2	14,2	15,5	16,8	17,7	15,3	15,6	2,0	2,9
+ 3	17,5	10,5	30,0	13,5	12,8	9,5	1,4	4,8
+ 4	13,2	17,9	10,3	19,8	16,6	18,3	2,1	1,9
+ 5	23,9	10,3	9,9	11,9	23,2	11,6	5,3	2,6
rysunek 4.6c								
+ 1	16,7	11,7	11,7	12,9	11,7	12,1	18,8	4,5
+ 2	35,3	8,1	7,4	12,9	7,6	8,3	17,9	2,4
+ 3	31,8	6,7	22,2	14,8	9,5	3,3	8,7	3,0
+ 4	22,4	9,1	6,6	11,5	8,8	6,5	29,5	3,3
+ 5	18,2	14,0	15,6	18,6	10,1	10,0	9,6	3,5

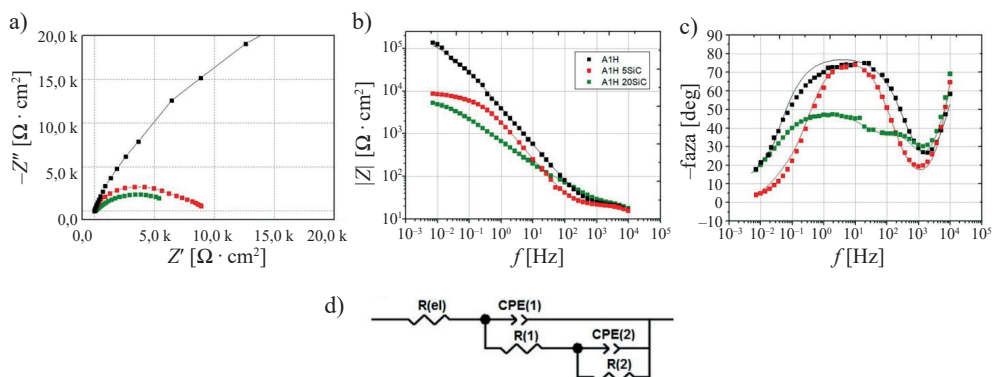
Aby scharakteryzować zmiany zachodzące na powierzchni materiału, przeprowadzono badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS. Widoczne na rysunku 4.7a–c diagramy Nyquista oraz Bodego zostały zarejestrowane przy potencjale korozyjnym (*OCP*). Na rysunku 4.7d zaproponowano obwód zastępczy, który posłużył do wyznaczenia parametrów elektrycznych. Element R_{el} odpowiada rezystancji elektrolitu, $R1$ reprezentuje opór przenoszenia ładunku, $CPE1$ to element stałofazowy reprezentujący pojemność warstwy podwójnej, $R2$ wskazuje wartość oporu polaryzacji, zaś $CPE2$ wprowadzono w celu scharakteryzowania filmu powierzchniowego. Może on być związany z porami, wżerami

lub/i zaadsorbowaną warstwą produktów korozyjnych. Wyniki dopasowania wartości parametrów elektrycznych (pojemności i oporu polaryzacji) zamieszczono w tabeli 4.3.

Test wykazał wysokie wartości oporu polaryzacji R_p (suma wartości $R1 + R2$) po 24 godzinach zanurzenia dla próbki A1H. Wartości oporu osiągają około $136 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Wykresy przedstawiające zmiany kąta fazowego (rys. 4.7c) zarejestrowanego dla próbki A1H wskazują duże wartości (bliskie 80 stopni) w stosunkowo szerokim zakresie częstotliwości po czasie 24 godzin ekspozycji. Tego rodzaju zachowanie jest typowe dla materiałów pasywnych takich jak stale nierdzewne [132, 133] i sugeruje obecność warstwy pasywnej.

Z kolei opór polaryzacji R_p zarejestrowany dla próbki A1H5SiC osiąga wartości dużo niższe już po 24 godzinach ($8528 \Omega \cdot \text{cm}^2$), co wskazuje na rozpoczęte procesy degradacji. Natomiast w przypadku tej samej próbki wartości kąta fazowego są porównywalne po 24 godzinach, jednakże w węższym zakresie częstotliwości, co oczywiście również oznacza słabszą odporność na korozję. W przypadku próbki kompozytu A1H20SiC wartość impedancji jest najniższa i po 24 godzinach osiąga $7197 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Obserwuje się również dużo niższe wartości kąta fazowego, jednocześnie w niższym zakresie częstotliwości.

Obliczone pojemności C1 i C2 na podstawie wartości elementów stałokątowych CPE1 i CPE2 wykazują niewielkie różnice pomiędzy próbką stopu A1H a próbką kompozytu A1H5SiC. Kilkudziesięciokrotnie większe wartości pojemności dla próbki A1H20SiC oznaczają zwiększenie aktywności powierzchniowej próbki oraz większą porowatość warstwy wierzchniej kompozytu.



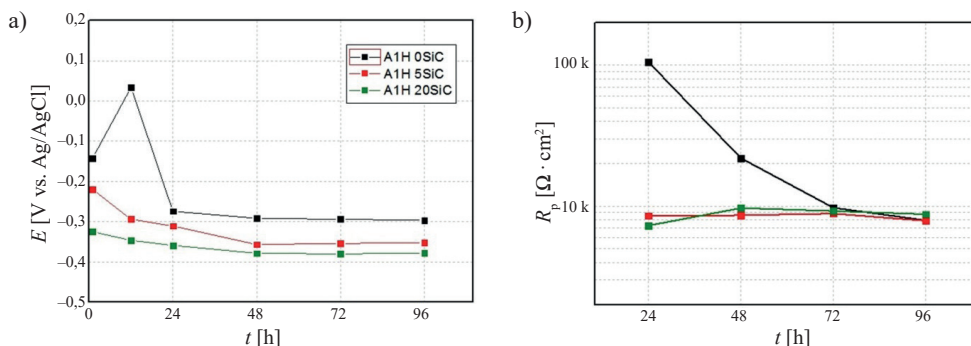
Rys. 4.7. Wyniki pomiarów metodą EIS po 24 godzinach ekspozycji w 0,1 M NaCl: a) diagram Nyquista; (b, c) diagramy Bodego (odpowiednio moduł impedancji $|Z|$ oraz faza); d) obwód zastępczy zastosowany do dopasowania i wyznaczenia parametrów elektrycznych badanych układów

Tabela 4.3. Wartości parametrów elektrycznych otrzymanych po dopasowaniu obwodu zastępczego do wyników otrzymanych z pomiarów EIS z rysunku 4.7d

Próbka	A1H	A1H5SiC	A1H20SiC
C1 [$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$]	0,84	1,1	18,5
C2 [$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$]	66,8	58,2	534,0
R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	136 000,0	8528,0	7197,0

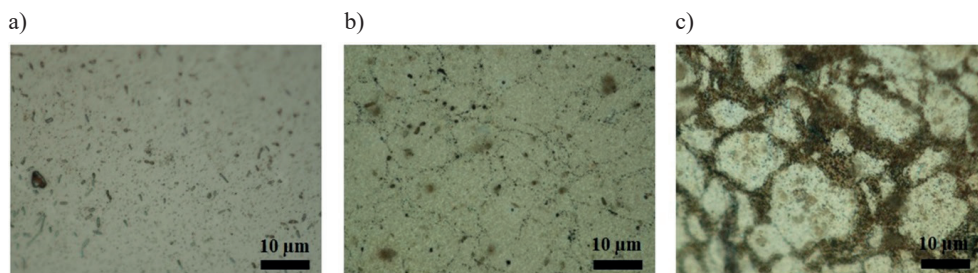
W celu obserwacji kinetyki zmian zachowania elektrochemicznego w dłuższym okresie czasu pomiary prowadzono także w stałych interwałach czasowych, tj. po 24, 48, 72 i 96 godzinach ekspozycji każdej z próbek w elektrolicie. Przebieg potencjału korozyjnego zamieszczony na rysunku 4.8a wskazuje, że dodatek SiC powoduje zarówno skrócenie czasu odporności próbki na działanie chlorków, jak i odpowiada za wzrost elektrochemicznej aktywności materiału (co objawia się niższą wartością potencjału korozyjnego).

Zmiana wartości oporu polaryzacji R_p widoczna na rysunku 4.8b potwierdza wysoką odporność na korozję stopu AlH w początkowym okresie (do 72 godzin ekspozycji). Po tym przedziale czasowym następuje wyraźny spadek własności antykorozyjnych.



Rys. 4.8. Wyniki pomiarów po 24, 48, 72 i 96 godzinach ekspozycji w 0,1 M NaCl: a) wartości OCP ; b) wartości oporu polaryzacji

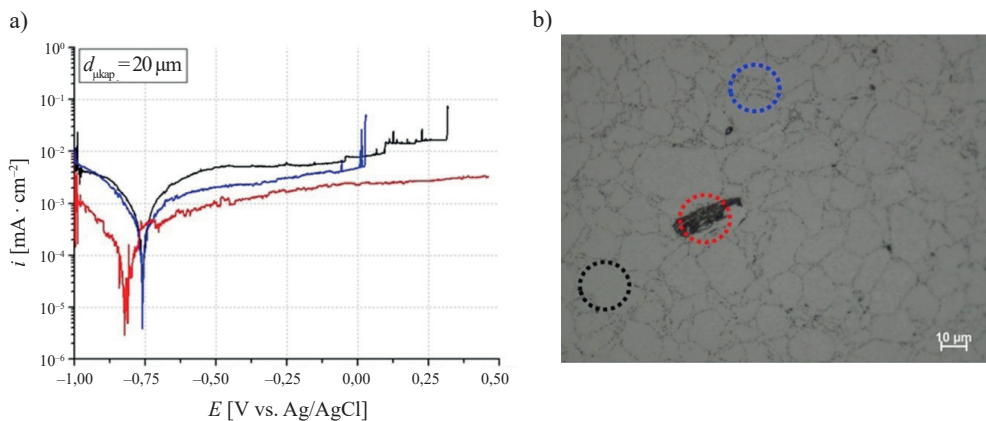
Na fotografiach otrzymanych z użyciem mikroskopu optycznego zamieszczonych na rysunku 4.9 zaprezentowano powierzchnię badanych próbek po 96 godzinach ekspozycji w roztworze. Stan powierzchni wskazuje na podobny mechanizm korozyjny w próbkach AlH i AlH5SiC, tj. bardziej lokalny charakter procesów degradacji. Widoczne ciemne punkty występujące w obu przypadkach, których nie obserwowano przed ekspozycją, świadczą o pojawieniu się wżerów. W przypadku próbki AlH20SiC, z uwagi na silną aglomerację nanocząstek SiC, udział w procesie korozyjnym bierze większa powierzchnia materiału. To powoduje, że mechanizm degradacji staje się bardziej globalny (zachodzi proces korozji równomiernej).



Rys. 4.9. Fotografie z mikroskopu optycznego powierzchni badanych próbek po 96 godzinach ekspozycji w 0,1 M NaCl: a) stop AlH; b) kompozyt AlH5SiC; c) kompozyt AlH20SiC

Wykonane badania metodą lokalną EMT pozwoliły na scharakteryzowanie lokalnego zachowania próbki AlH5SiC. Na rysunku 4.10a przedstawiono lokalne krzywe LSV, obok na rysunku 4.10b widoczny jest obraz optyczny wraz z zaznaczonymi mikroobszarami, w których wykonano pomiar.

Wyniki wskazują, że osnowa (ziarno) jest nieco bardziej elektrochemicznie aktywna niż granice ziaren, o czym świadczą wyższe wartości prądów anodowych (prądu pasywacji) dla ziaren (krzywa czarna) niż dla granic międzyziarnowych (krzywa niebieska), gdzie pojawiały się aglomeraty SiC wraz z węglnikami. Jednocześnie dłuższy zakres pasywny dla osnowy (wyższa wartość potencjału przebicia) oznacza większą odporność na korozję lokalną (wżerową).



Rys. 4.10. Lokalne krzywe LSV (1 mV/s) zarejestrowane metodą EMT (średnica mikrokapilary 20 μm) na próbce kompozytu AlH5SiC: a) wyniki pomiarów, gdzie: krzywa czarna – osnowa, krzywa niebieska – granice ziaren, krzywa czerwona – wtrącenia; b) obraz optyczny wraz z zaznaczonymi mikroobszarami, w których dokonano pomiarów

Krzywa zarejestrowana dla granic międzyziarnowych charakteryzuje się niższą wartością potencjału przebicia, co związane jest z większym prawdopodobieństwem zajścia procesu korozji lokalnej (pittingu). W kompozycie AlH5SiC sporadycznie pojawiały się wtrącenia, które – jak widać na wykresie (krzywa czerwona) – nie wpływają negatywnie na zachowanie korozyjne. Niskie wartości prądów oraz brak potencjału przebicia w badanym zakresie świadczą o małej aktywności elektrochemicznej tych mikroobszarów i niskiej szkody pod względem zachowania korozyjnego.

W podsumowaniu przeprowadzonych badań korozyjnych należy stwierdzić, że sam stop CoCrFeMnNi jest podatny na degradację w środowisku chlorkowym (korozja wżerowa w 0,1 M NaCl), czego powodem mogą być wspomniane powyżej obecne w materiale wydzielania węglkowe, zubażające lokalnie osnowę w chrom. Przyspiesza to w sposób znaczący zachodzenie procesów korozyjnych, podobnie jak ma to miejsce np. w stalach nierdzewnych [145, 146]. Natomiast wprowadzenie nanocząstek SiC powoduje zwiększenie liczby faz węglkowych. Badania przeprowadzone metodą EMT wskazują, że w mikroobszarach z obecnymi nanocząstkami SiC następowało zwiększenie podatności na korozję wżerową.

4.2. Charakterystyka zachowania korozyjnego stopów wysokoentropowych typu AlCoCrFe(Ni) otrzymany metodą spiekania proszków metali

Niniejszy podrozdział dotyczy badań zachowania korozyjnego stopów wysokoentropowych, które można przypisać do grupy stopów HEA o składzie nierównowagowym. Stopy zawierające w swoim składzie Al, Co, Cr, Fe oraz Ni w różnych proporcjach budzą zainteresowanie ze względu na bardzo wysokie własności mechaniczne oraz możliwość regulowania tych własności przez modyfikację składu chemicznego i co za tym idzie – zmiany mikrostrukturalne [147–153]. Podstawowym celem badań przedstawionych poniżej było ujawnienie zmian w odpowiedzi elektrochemicznej, jakie zajądą po zmodyfikowaniu składów stopów.

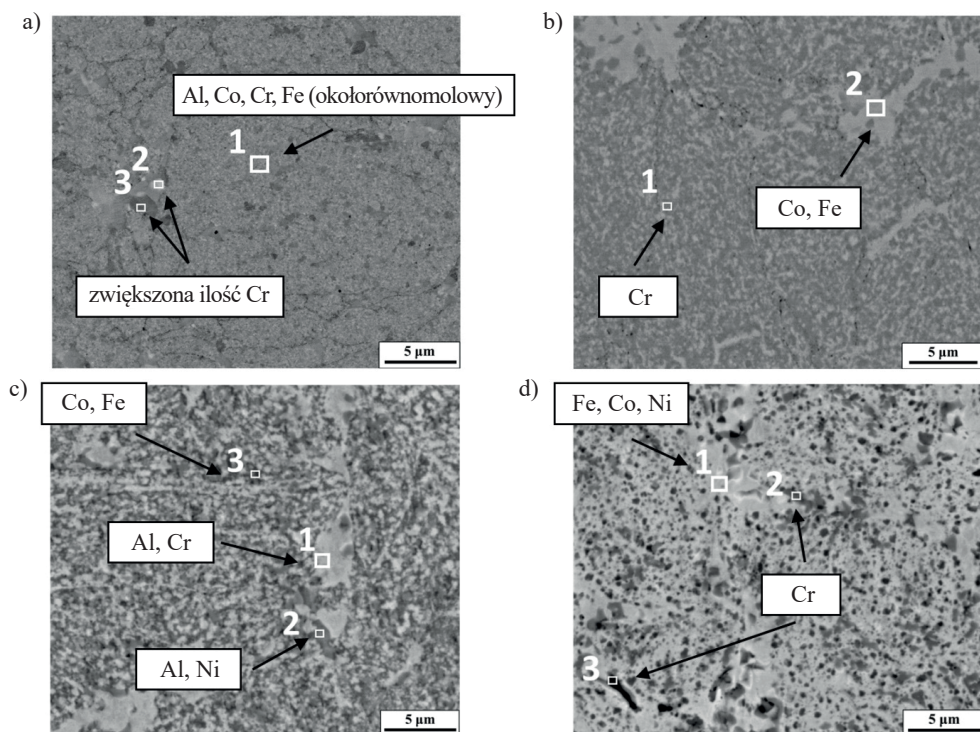
Badano cztery stopy o różnym składzie, tj.: czteroskładnikowy A0 o składzie równowagowym Al₂₅Co₂₅Cr₂₅Fe₂₅, A1 to materiał, gdzie dodatek Ni wydatnie zmienia właściwości stopu, oraz dwa stopy o składzie nierównowagowym: A2 – Al₁₅Co₃₀Cr₁₅Fe₄₀Ni₅ i A3 – Al₁₀Co₃₀Cr₂₀Fe₃₅Ni₅. Modyfikacja składu chemicznego pozwala dodatkowo na zmianę własności w dość szerokim zakresie (tab. 4.4). Skład chemiczny badanych stopów A2 i A3 został dobrany eksperymentalnie, aby otrzymać mieszaniny roztworów BCC z FCC w różnych proporcjach.

Tabela 4.4. Skład fazowy oraz parametry mechaniczne otrzymane po ścisaniu [P8]

Stop	Skład fazowy	YCS [MPa]	UCS [MPa]	a_c [%]	Twardość [HV]
Al ₂₅ Co ₂₅ Cr ₂₅ Fe ₂₅ (A0)	97,2% BCC 2,8% węgliki	3500	3920	0,7	990
Al ₂₀ Co ₂₀ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₂₀ (A1)	73% BCC 24% FCC 3% węgliki	2400	2780	5,2	710
Al ₁₅ Co ₃₀ Cr ₁₅ Fe ₄₀ Ni ₅ (A2)	59% BCC 37,9% FCC 3,1% węgliki	2190	2550	1,0	697
Al ₁₀ Co ₃₀ Cr ₂₀ Fe ₃₅ Ni ₅ (A3)	29,8% BCC 67,9% FCC 2,3% węgliki	1890	2230	6,3	516

Materiały wytworzono z wykorzystaniem mechanicznej syntezy wcześniej przygotowanych mieszanin proszków metali (35 godzin, 200 obr/min; opis metody w poprzednim podrozdziale). Następnie naważki spiekano, stosując tzw. metodę iskrowego spiekania plazmowego (SPS) w temperaturze 1050°C przy ciśnieniu 35 barów przez 15 minut w atmosferze argonu.

Na rysunku 4.11 przedstawiono obrazy SEM z widocznymi różnicami w kontraście, gdzie ciemne obszary oznaczają obecność lżejszych pierwiastków, a jasne obecność pierwiastków cięższych. W tabeli 4.5 zestawiono skład pierwiastkowy analizowanych mikroobszarów badanych próbek. Można zauważyć postępującą „dehomogenizację” mikrostruktury objawiającą się zmianą kontrastu na obrazach elektronowych SEM. Jednorodność struktury badanych materiałów zmienia się kolejno od równomolowych stopów A0 i A1 przez zróżnicowany pod kątem jednorodności stop A2 do silnie niejednorodnego stopu A3.



Rys. 4.11. Obrazy SEM wraz z mikroobszarami poddanymi analizie EDS:
a) stop A0; b) stop A1; c) stop A2; d) stop A3. Na obrazach zaznaczono te pierwiastki,
które występują w zwiększonej ilości w stosunku do pozostałych

Tabela 4.5. Analiza lokalnego składu pierwiastkowego (EDS) badanych próbek (rys. 4.11)

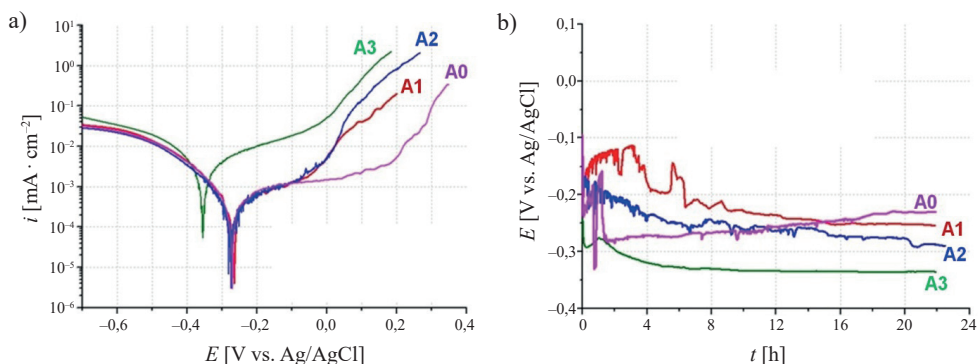
Rysunek	Punkt	Analiza [% at.]				
		Al	Co	Cr	Fe	Ni
Rys. 4.11a	+1	26,3	26,9	17,3	29,2	0,3
	+2	14,4	25,7	31,1	28,8	0,0
	+3	10,1	12,2	58,0	19,7	0,0
Rys. 4.11b	+1	8,3	12,4	40,3	14,7	18,6
	+2	13,9	24,6	19,3	32,5	15,2
Rys. 4.11c	+1	17,5	19,5	31,8	25,9	5,3
	+2	20,8	29,0	7,1	34,8	8,2
	+3	8,2	25,5	13,1	48,5	4,6
Rys. 4.11d	+1	8,1	31,8	14,4	39,9	5,8
	+2	6,7	12,6	58,3	20,4	2,0
	+3	4,1	18,6	51,4	22,7	3,2

Badania mikrostrukturalne w przypadku stopu A0 ujawniły obecność większych ziaren (1–7 μm) o składzie około równomolowym, delikatnie zubożone w Cr, otoczone przez drobne cząstki wzbogacone w Cr. Analiza stopów A1, A2 i A3 wykazała współistnienie w ich strukturze metali i faz międzymetalicznych o różnym składzie chemicznym. Są to: Al-Ni-Co (faza AlNi-B2), Cr (jako faza BCC), Fe-Co-Ni-Cr (roztwory stałe FCC lub BCC) i Fe-Co-Cr (faza σ) w różnych proporcjach. Obecność wspomnianych faz ma znaczący wpływ na charakterystykę mikrostrukturalną oraz mechaniczną badanych materiałów. Jednocześnie z punktu widzenia elektrochemicznego pierwszorzędne znaczenie będzie mieć właśnie skład chemiczny oraz – lokalnie – dystrybucja pierwiastków.

Zachowanie korozyjne stopów badano w 0,1 M NaCl w warunkach stacjonarnych i temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów zamieszczono na rysunku 4.12. Przeprowadzone badania polaryzacyjne LSV (rys. 4.12a) wskazują, że we wszystkich czterech badanych próbkach zachodzi taki sam mechanizm korozyjny, przy czym dużo wyższe wartości gęstości prądów zarejestrowano dla próbki stopu A3 (krzywa zielona). Świadczy to o znacznej intensywności procesów anodowych w stosunku do próbek stopów A0 (krzywa różowa), A1 (krzywa czerwona) i A2 (krzywa niebieska), które pomimo niższych wartości prądów również ulegają degradacji.

Pomimo różnic w składzie chemicznym nie obserwuje się natomiast znaczących różnic w odpowiedzi elektrochemicznej pomiędzy stopami A1 i A2. Krzywe wskazują na aktywne roztwarzanie w obu przypadkach w praktycznie takim samym zakresie potencjałów i przy tej samej gęstości prądów. Stop bazowy A0 wykazuje stosunkowo szeroki obszar pasywności, gdzie dopiero przy wartości około 0,2 V następuje wzrost aktywności elektrochemicznej.

Przeprowadzone pomiary *OCP* (rys. 4.12b) w czasie 24-godzinnej ekspozycji próbek w elektrolicie potwierdziły różnice zarówno w początkowym okresie działania środowiska na materiał, jak również po okresie 24 godzin. Widoczny jest początkowy wzrost wartości potencjału dla stopów A0 i A1, co wskazywałoby na tworzenie się blokującej warstewki pasywnej. Po około jednej godzinie dla stopu A0 i trzech godzinach dla stopu A1 następuje spadek wartości potencjału aż do jego ustabilizowania po około 20 godzinach. Podobny do stopu A1 przebieg *OCP* zarejestrowano dla próbki stopu A2, z tym że wartość jest o około 250 mV niższa niż wartość dla próbki stopu A1. Najniższą wartość potencjału korozyjnego ujawnia próbka stopu A3.



Rys. 4.12. Wyniki pomiarów elektrochemicznych badanych stopów: a) krzywe polaryzacji LSV; b) ewolucja potencjału korozyjnego w czasie 24-godzinnej ekspozycji

Powyższe wyniki pokazują, że stop Al10Co30Cr20Fe35Ni5 (A3) wykazuje odmienne zachowanie elektrochemiczne niż pozostałe badane stopy i jest najmniej odporny na działanie środowiska 0,1 M NaCl. Z kolei czteroskładnikowy stop Al25Co25Cr25Fe25 (A0), który nie ma w swoim składzie niklu, posiada najszerszy obszar pasywacji i wykazuje najwyższą odporność korozyjną tego stopu w środowisku chlorków.

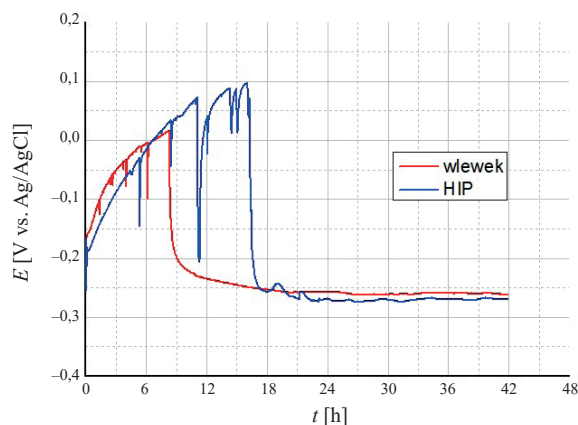
4.3. Wpływ technologii wytwarzania stopu CoCrFeMnNi na jego zachowanie korozyjne

Zaprezentowane w powyższych podrozdziałach monografii wyniki badań wskazują, że oprócz składu chemicznego także technologia wytwarzania znacząco wpływa na stan mikrostruktury.

Budowa mikrostrukturalna materiałów o tym samym składzie chemicznym, ale produkowanych z wykorzystaniem różnych technologii może się różnić, co nie pozostaje bez znaczenia dla własności materiału.

W niniejszym podrozdziale zaprezentowane zostaną badania wstępne oraz analiza zachowania korozyjnego w zależności od technologii wytwarzania materiałów na bazie stopu wysokoentropowego CoCrFeMnNi. Przedstawione materiały wykonano technologią odlewniczą (odlewanie w piecu łukowym, wlewki) oraz technologią spiekania mechanicznie syntezowanych proszków metali (HIP).

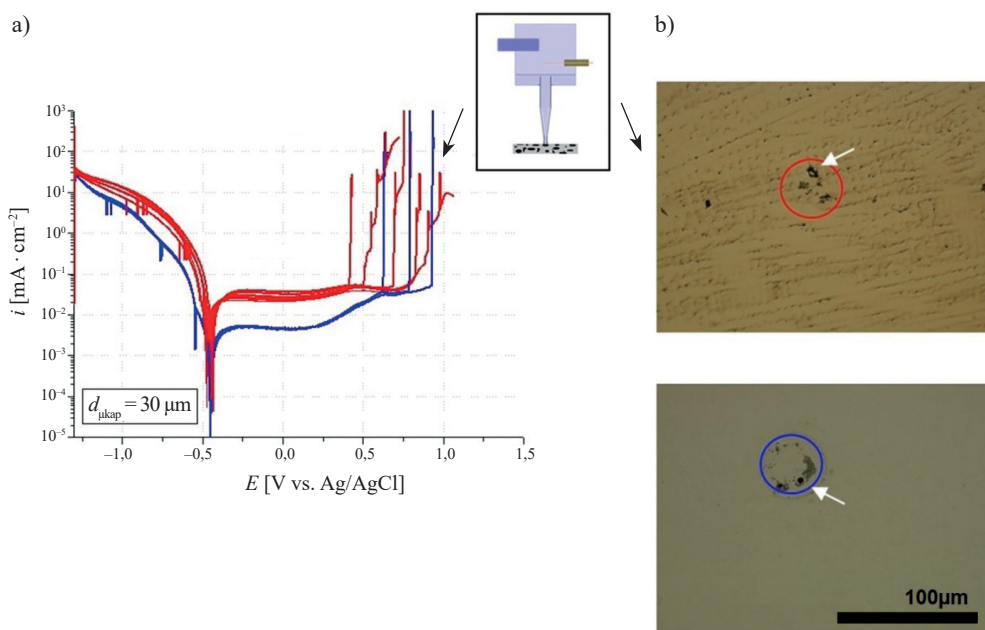
Pomiar *OCP* (rys. 4.13) dla obu badanych próbek wykazał nieznaczne różnice, a przebiegający w dłuższym czasie wzrost wartości potencjału dla próbki HIP świadczy o tworzącej się warstewce pasywnej. Podobne zachowanie wykazuje próbka odlewana, jednakże czas, w którym widoczny jest wzrost *OCP*, jest krótszy. Ostatecznie wartości potencjałów po 40 godzinach są niemal jednakowe, natomiast ewolucja (przebieg) potencjału w czasie wskazuje na lokalne procesy korozyjne na powierzchni obu badanych próbek.



Rys. 4.13. Przebieg potencjału korozyjnego (*OCP*) badanych próbek otrzymanych w wyniku zastosowania dwóch różnych technologii

Podatność na korozję lokalną (wżerową) obu próbek ujawniły krzywe polaryzacji LSV, wykonane przy użyciu lokalnej elektrochemicznej techniki EMT (rys. 4.14a). Widoczne są gwałtowne wzrosty wartości prądów po stronie anodowej. Jednocześnie stopy pasywiają się w podobnym zakresie potencjałów anodowych. Można w tym miejscu również zaobserwować wyższe wartości prądów anodowych i często niższe wartości potencjałów przebicia dla próbki odlewanej, co wskazuje na jej nieco wyższą aktywność elektrochemiczną. To potwierdza wcześniejsze badania, wykazujące, że materiał po mechanicznej syntezie i spiekaniu HIP charakteryzuje się wyższą odpornością na korozję.

Fotografie otrzymane za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 4.14b) pokazują wybrane mikroobszary, w tym stan powierzchni próbek, po wyznaczeniu lokalnych krzywych LSV. Strzałkami oznaczono występujące w materiale wżery. Ponadto powierzchnia próbek już po pomiarach została wytrawiona odczynnikami Kallinga (skład: 40–80 ml C₂H₅OH, 40 ml HCl, 2 g/dm³ CuCl₂, H₂O) w celu uwidocznienia mikrostruktury. Widoczne są niejednorodności w materiale odlewającym, podczas gdy powierzchnia stopu po spiekaniu HIP wydaje się w znaczącym stopniu jednorodna.



Rys. 4.14. Wyniki analizy lokalnego zachowania korozyjnego: a) krzywe LSV wykonane metodą EMT; b) zdjęcia z mikroskopu optycznego obrazujące stan powierzchni po polaryzacji anodowej (zdjęcie górne – stop odlany, zdjęcie dolne – materiał wykonany metodą HIP)

Powyższe badania posłużyły jako wstęp do dalszych prac nad nowoczesnymi stopami HEA do zastosowań biomedycznych, w których wykazano, jak technologia wytwarzania stopów HEA wpływa na mikrostrukturę oraz na zachowanie elektrochemiczne w środowisku chlorkowym.

4.4. Wpływ technologii wytwarzania nowoczesnych stopów wysokoentropowych typu TiZrNbTa(Hf lub Mo) do zastosowań biomedycznych na ich zachowanie korozyjne

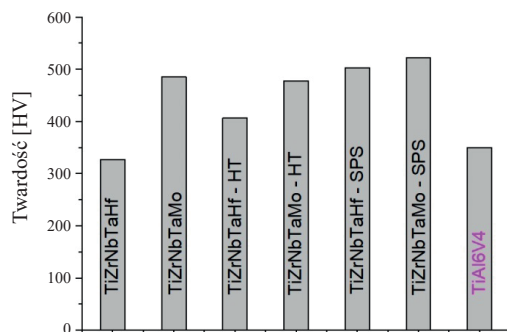
Odpowiednio dobrany skład chemiczny stopu wpływa na bardzo wysokie parametry mechaniczne, a także znakomitą odporność na korozję w środowiskach agresywnych, jakimi niewątpliwie są np. płyny ustrojowe. Stopy HEA przy odpowiednim składzie chemicznym mogą być doskonałym zamiennikiem np. dla klasycznych stopów biomedycznych.

W zastosowaniach medycznych najpopularniejszym materiałem metalicznym jest stop tytanu TiAl6V4, który zawiera w swoim składzie około 90% tytanu oraz odpowiednio po około 6% i 4% glinu i wanadu. Oba dodatki mają za zadanie stabilizować strukturę i polepszyć własności mechaniczne stopu. Jednakże doniesienia literaturowe wskazują, że zarówno Al, jak i V są pierwiastkami mogącymi niekorzystnie wpływać na organizm, ponieważ w większych stężeniach mogą być toksyczne [153, 154]. Dlatego wciąż szeroko rozwijana jest gałąź nauki dotycząca badań nad stopami równie odpornymi jak dotychczas stosowane, ale o składzie chemicznym bardziej przyjaznym dla organizmu.

Charakterystyka wybranych stopów miała dotyczyć przede wszystkim wpływu technologii wytwarzania na odpowiedź korozyjną stopów. Materiał wytworzono dwiema metodami, tj. metodą odlewania w piecu łukowym (metoda szybsza i prostsza) oraz metodą metalurgii proszków (metoda bardziej wymagająca, ale pozwalająca otrzymać materiał o dużym rozdrobnieniu struktury i wyższych własnościach mechanicznych). Ponadto wytwarzanie materiału miało odbywać się przy – w miarę możliwości – jak najmniejszej ilości wtrąceń i zanieczyszczeń. W tym miejscu zaproponowano technologię wytwarzania stopów, w której mielenie (mechaniczna synteza) odbywało się bez udziału czynników węglilotwórczych takich jak heptan. Skład chemiczny stopów (taka sama liczba atomów każdego ze składników) został dobrany w taki sposób, aby wyeliminować obecność pierwiastków uważanych za szkodliwe dla organizmu.

Na pierwszym etapie prac odpowiednio przygotowane naważki metali (pellety) o czystości 99,9% przetopiono i odlano w piecu łukowym w atmosferze argonu (wlewek). Dodatkowo odlane próbki poddano wyżarzaniu (warunki: 1180°C/48 godz.; próbki oznaczone HT) w celu ewentualnego ujednorodnienia mikrostruktury oraz ogólnego sprawdzenia, czy stopy te są podatne na obróbkę cieplną.

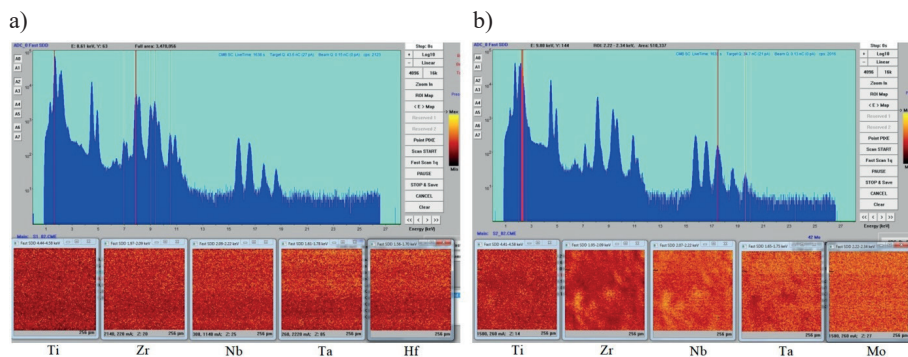
Na drugim etapie przygotowano naważki proszków czystych metali (czystość 95–99%; wielkość ziarna 45 μm), które najpierw poddano mieleniu w planetarnym młynie kulowym, w celu przeprowadzenia procesu mechanicznej syntezy (MS). Optymalizacja procesu mielenia (warunki: 150 obr/min przez pięć godzin; młynek chłodzony oparami ciekłego azotu) pozwoliła otrzymać jednorodny materiał wyjściowy w postaci proszkowej. Następnie proszki zostały poddane spiekaniu metodą SPS (warunki: 1700°C/11 kN/30 min). Na pozyskanych z wlewka oraz ze spieku próbkach wykonano szereg badań charakteryzujących: własności mechaniczne (np. twardość, rys. 4.15), skład chemiczny (PIXE), właściwości mikrostrukturalne (SEM), jak również badania spektroskopowe składu chemicznego warstwy wierzchniej (XPS).



Rys. 4.15. Wyniki pomiaru twardości badanych próbek w stanie po odlaniu oraz obróbce cieplnej, a także próbek wytwarzanych metodą spiekania mechanicznie syntezowanych proszków metali

Powierzchnia próbek do badań elektrochemicznych była przygotowywana z użyciem drobnych papierów ściernych oraz past diamentowych w celu uzyskania zglądu o jak najlepszej jakości. Pomiary elektrochemiczne prowadzono w klasycznym układzie trój elektrodowym, w warunkach symulujących warunki panujące w organizmie ludzkim, tj. w roztworze imitującym sól fizjologiczną (roztwór Ringera) o składzie chemicznym: 8,6 g NaCl; 0,3 g KCl; 0,33 g CaCl₂ (pH w zakresie 6,5–7,0, temperatura 37°C).

Na początku metodą emisji promieniowania rentgenowskiego przez wiązkę protonową (PIXE) zweryfikowano skład pierwiastkowy wytworzonych stopów (rys. 4.16, tab. 4.6).



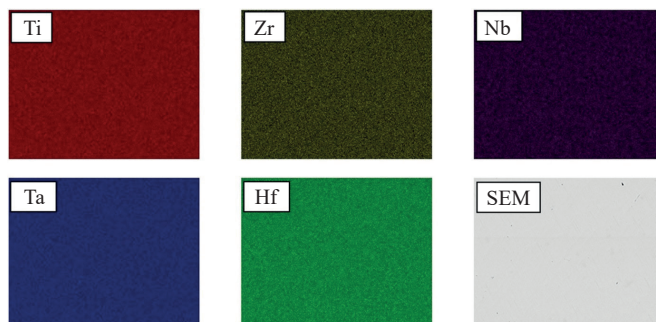
Rys. 4.16. Wyniki analizy składu pierwiastkowego metodą PIXE stopów (widma oraz mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków stopowych):
a) TiZrNbTaHf; b) TiZrNbTaMo odlanych w piecu łukowym

Metoda PIXE pozwoliła również otrzymać zgrubne mapy powierzchniowego rozkładu pierwiastków badanych próbek. Rysunek 4.16 przedstawia wstępną analizę dla próbek odlanych. Widać, że mikrostruktura w przypadku stopu TiZrNbTaHf (rys. 4.16a) jest bardziej jednorodna w porównaniu z mikrostrukturą stopu TiZrNbTaMo (rys. 4.16b), gdzie występują fluktuacje w składzie pierwiastkowym.

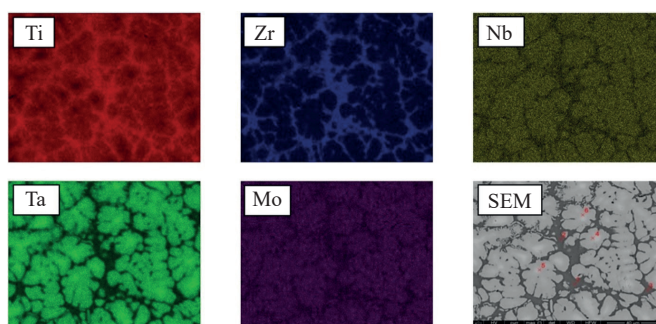
Tabela 4.6. Analiza składu chemicznego odlewanych próbek otrzymana metodą PIXE

Próbka	Analiza [% at.]				
	Ti	Zr	Nb	Ta	Hf
Wlewek	19,1	20,1	20,5	18,9	20,9
Spiek (MS/SPS)	19,8	19,3	19,4	20,7	20,2

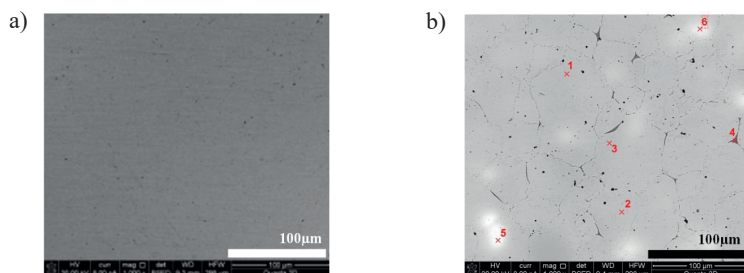
Dokładniejsze badania mikrostrukturalne w wysokiej rozdzielczości zestawiono poniżej (obrazy i analiza SEM/EDS). Wyniki analizy i obserwacji SEM/EDS (rys. 4.17) wykazały jednorodną pod względem składu pierwiastkowego mikrostrukturę odlewanego stopu typu TiZrNbTaHf. Natomiast odlew stopu TiZrNbTaMo charakteryzuje się dwufazową mikrostrukturą. Dla próbki HEA z molibdenem na obrazach SEM oraz mapach rozkładu powierzchniowego pierwiastków widoczna jest silna segregacja pierwiastków stopowych (rys. 4.18). Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek po procesie spiekania metodą SPS mechanicznie syntezowanych proszków. Stop TiZrNbTaHf jest chemicznie jednorodny (rys. 4.19a), z kolei stop TiZrNbTaMo wykazuje równie silną segregację pierwiastków, podobnie jak w przypadku próbki odlewanej (rys. 4.19b, tab. 4.7).



Rys. 4.17. Analiza rozkładu powierzchniowego pierwiastków oraz obraz SEM stopu TiZrNbTaHf w stanie po odlaniu i wyżarzaniu



Rys. 4.18. Analiza rozkładu powierzchniowego pierwiastków oraz obraz SEM stopu TiZrNbTaMo w stanie po odlaniu i wyżarzaniu



Rys. 4.19. Obrazy SEM powierzchni próbek badanych stopów wytworzonych technologią spiekania plazmowego proszków metali SPS: a) stop TiZrNbTaHf; b) stop TiZrNbTaMo

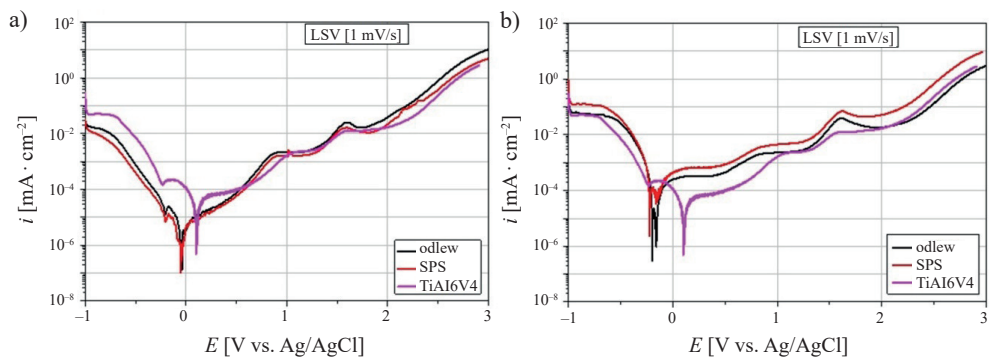
Tabela 4.7. Analiza punktowa składu pierwiastkowego dla próbki stopu TiZrNbTaMo po spiekaniu SPS (rys. 4.19)

Punkt	Analiza [% at.]				
	Ti	Zr	Nb	Ta	Mo
+1	19,0	14,6	24,9	21,5	19,8
+2	18,2	12,7	23,7	23,7	21,6
+3	18,9	13,7	24,1	23,1	20,1
+4	27,8	53,9	8,5	4,1	5,7
+5	10,9	8,3	11,5	58,7	10,5
+6	12,6	8,2	15,1	48,9	15,6

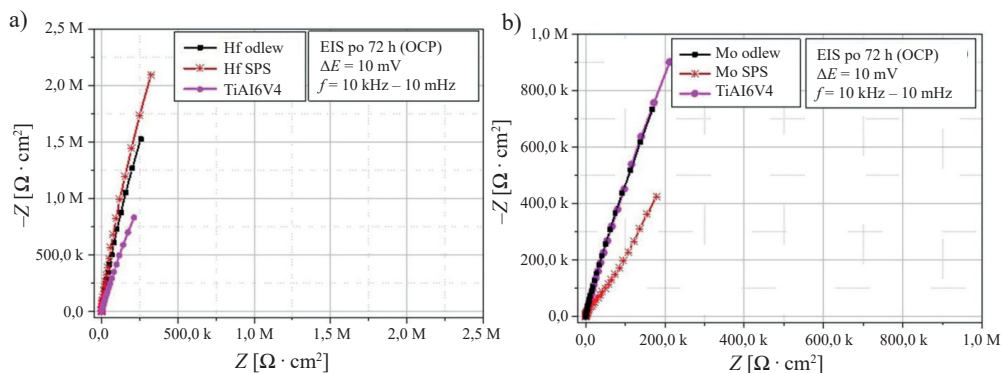
Co istotne, obydwa stopy charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na korozję w środowisku roztworu Ringera (są elektrochemicznie pasywne oraz odporne na korozję wżerową, o czym świadczą zarejestrowane krzywe LSV przedstawione na rysunku 4.20a, b). Stop TiZrNbTaHf wykazuje nawet nieco mniejszą aktywność elektrochemiczną niż popularny stop TiAl6V4, na co wskazują niższe wartości gęstości prądów (krzywe LSV: czarna i czerwona – odpowiednio dla stopu po odlaniu i po SPS; krzywa LSV różowa – dla stopu TiAl6V4). Z kolei stop TiZrNbTaMo charakteryzuje się nieco wyższymi wartościami prądów w stosunku do stopu z hafnem, co świadczy o jego wyższej aktywności elektrochemicznej. Rozpatrując wpływ technologii wykonania materiału na odpowiedź elektrochemiczną, trzeba zauważyć, że większe różnice występują w przypadku stopu z molibdenem, gdzie zaobserwowano wyższe prądy anodowe dla materiału spiekanego.

Metoda EIS pozwoliła z kolei określić zachowanie elektrochemiczne stopu na granicy faz metal/elektrolit (rys. 4.21). W tabeli 4.8 zestawiono najważniejsze parametry otrzymane z dopasowania elektrycznych obwodów zastępczych do widm EIS (obwód typu A dla stopu TiZrNbTaHf i TiAl6V4; obwód typu B dla stopu TiZrNbTaMo).

Widma Nyquista wskazują na pojemnościowy (nieprzewodzący) charakter powierzchniowej warstwy tlenkowej stopu TiZrNbTaHf, a ujawnione bardzo wysokie wartości oporów polaryzacji (R_p rzędu $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) i stosunkowo niskie wartości pojemności warstwy pasywnej (C_{wp} rzędu $10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^2$) wskazują na tworzenie się na jego powierzchni zwartej warstwy pasywnej w środowisku roztworu Ringera.



Rys. 4.20. Krzywe polaryzacji wykonane po 72 godzinach ekspozycji badanych stopów w środowisku roztworu Ringera: a) stop TiZrNbTaHf; b) stop TiZrNbTaMo



Rys. 4.21. Widma impedancyjne EIS otrzymane po 72 godzinach ekspozycji badanych stopów w środowisku roztworu Ringera: a) stop TiZrNbTaHf; b) stop TiZrNbTaMo

Tabela 4.8. Zestawienie parametrów elektrycznych otrzymanych z dopasowania obwodów zastępczych do widm EIS oraz twardości wytworzonych stopów

Parametr	TiZrNbTaHf odlew	TiZrNbTaHf SPS	TiZrNbTaMo odlew	TiZrNbTaMo SPS	TiAl6V4
R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	$1,4 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^6$
C_{wp} [$\text{F} \cdot \text{cm}^2$]	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Twardość [HV]	400	505	480	525	350

Badania składu chemicznego powierzchni przeprowadzone metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) wykazały obecność utlenionych form wszystkich składników stopu z przeważającą ilością tlenków niobu (Nb_2O_5 6,6% at.), cyrkonu (ZrO_2 5,6% at.) i hafnu (HfO_2 4,0% at.). Po spiekaniu SPS następuje dalsza niewielka poprawa własności elektrochemicznych (wzrost R_p i spadek C_{wp}). Obserwuje się także wzrost twardości materiału.

Z kolei stop TiZrNbTaMo w stanie lanym wykazuje delikatnie niższe wartości parametrów w stosunku do stopu z hafnem. Obwód zastępczy rozbudowany jest o dodatkowe elementy pojemnościowe i rezystancyjne, co związane jest z dodatkowymi procesami zachodzącymi na powierzchni materiału i niejednorodną warstwą pasywną (niejednorodna mikrostruktura stopu). Analogicznie do poprzedniego stopu w warstwie wierzchniej ujawniono metodą XPS złożone tlenki metali wchodzących w skład materiału z największą ilością tlenków molibdenu (MoO_2 i Mo_2O_5 w ilości około 7,2% at.).

Wyniki badań wykazały zatem znakomitą odporność na korozję stopu TiZrNbTaHf (porównywalną z odpornością wspomnianego stopu TiAl6V4) przy zachowaniu wyższych parametrów mechanicznych, np. twardości. Wysokie wartości parametrów elektrycznych świadczą o wysokiej odporności na korozję. Wynika to głównie z utworzonego jednofazowego roztworu stałego zawierającego dużą ilość jednorodnie rozmieszczonych pierwiastków promujących pasywność (Hf, Nb, Ta, Ti i Zr), czyli stabilność powstałej warstwy tlenkowej w badanym środowisku [155, 156].

Tańszy zamiennik, stop TiZrNbTaMo , wykazał z kolei bardzo wysoką twardość, ale nieco niższą odporność na korozję niż stop HEA z hafnem. Wiadomo, że molibden jest pierwiastkiem, którego dodatek do stali nierdzewnych zmniejsza ich podatność na korozję wżerową. W przypadku badanego stopu HEA delikatnie gorszą odporność na korozję można przypisać dwufazowej mikrostrukturze, która pod względem zachowania elektrochemicznego zawsze będzie mniej pożądana niż jednofazowa (tak jak w przypadku stopu TiZrNbTaHf). Wykazano również, że metalurgia proszków może stanowić alternatywną metodę produkcji materiałów, przy zachowaniu wysokiej odporności na korozję, jak również wysokich parametrów mechanicznych. Własności mechaniczne badanych stopów można także regulować poprzez obróbkę cieplną, przy zachowaniu bardzo dobrej odporności na korozję.

Podsumowanie

Znaczna większość czystych metali nie znajduje zastosowania w przemyśle z uwagi na ich niskie lub nieodpowiednie własności mechaniczne. Dlatego w celu ich poprawy metal „bazowy” można wzbogacić o tzw. dodatki stopowe. Należy wspomnieć, że dotyczy to klasycznych stopów metali, które zostały w znacznej mierze zaprezentowane w niniejszej pracy. Jednak w ostatnich latach rośnie również zainteresowanie innym rodzajem stopów, mianowicie stopami wysokoentropowymi HEA, którym poświęcono osobny rozdział.

W zależności od rodzaju dodatku stopowego, jego ilości, przeprowadzonych procesów produkcji i obróbki stop zyskuje wymagane właściwości, takie jak zwiększenie wytrzymałości czy twardości. W wielu przypadkach poprawia się także odporność na korozję, od której silnie zależy nie tylko estetyka metalowego elementu, ale przede wszystkim jego wytrzymałość mechaniczna. Często jednak dodatki stopowe, które podwyższają właściwości mechaniczne, jednocześnie powodują spadek parametrów antykorozyjnych.

Niniejsza praca przedstawia podsumowanie badań zachowania korozyjnego oraz wpływu na to zachowanie dodatków stopowych i sposobu wytwarzania wybranych materiałów, które ze względu na własności elektrochemiczne podzielić można na: aktywne (stopy Mg), w pewnych warunkach pasywne (stopy Al, niektóre badane stopy HEA) oraz całkowicie pasywne (biomedyczne stopy HEA). Analizowane materiały są w większości już stosunkowo dobrze poznane, a technologie ich wytwarzania dobrze opanowane. Jednocześnie opracowywane stopy należą do tych, którym nauka oraz przemysł wciąż poświęca uwagę, ponieważ – jak wykazano w monografii – istnieją obszary, gdzie wprowadzenie nowej lub usprawnienie stosowanej technologii może poprawić lub zmodyfikować ich własności.

Badania prowadzono w środowisku wykazującym pewną agresywność, tj. zawierającym jony chlorkowe. Wyniki opisanych eksperymentów wskazują, że zachowanie korozyjne w dużym stopniu zależy od warstw pasywnych, które mogą zapewnić ochronę stopów. W wodzie słonej obecność szkodliwych anionów Cl^- powoduje lokalne niszczenie warstwy pasywnej, dlatego powszechnym rodzajem korozji w roztworach zawierających jony chlorkowe jest korozja wżerowa. Dodatkową przyczyną zachodzących procesów degradacji jest również wysokie przewodnictwo tego rodzaju elektrolitów. O odporności stopu decyduje jego skład pierwiastkowy, czyli rodzaj i ilość dodatków stopowych. Równomierny powierzchniowy rozkład pierwiastków np. wykazujących zdolności pasywne może prowadzić do powstania jednorodnej ochronnej warstwy tlenkowej i zmniejszyć prawdopodobieństwo powstania wżerów. Jednocześnie uzyskanie homogenicznej pod względem składu chemicznego mikrostruktury jest często bardzo trudne lub wręcz niemożliwe.

Podczas prac badawczych stosowano szereg różnych technik i metod pomiarowych służących analizie materiałów (SEM, TEM, XRD, EBSD, PIXE). W użyciu znalazły się standardowe metody badawcze z dziedziny elektrochemii, a także nowoczesna technika EMT pozwalająca

na charakteryzowanie zachowania korozyjnego w mikroskali. Kombinacja powyższych technik i metod pozwoliła na dokładną analizę oraz opis wpływu mikrostruktury oraz jej przemian na odpowiedź elektrochemiczną wybranych materiałów w dobrze przewodzących środowiskach chlorkowych.

Wykazano, że orientacja krystalograficzna ziaren w czystym aluminium silnie wpływa na odporność na korozję, gdzie płaszczyzny o wskaźnikach zbliżonych do (111) wykazują najwyższą podatność na korozję wżerową. Pozostałe ziarna nie ulegały degradacji, natomiast w znacznie szerszym zakresie potencjałów pozostawały pasywne. Ponadto po odkształceniu plastycznym (rozciąganiu) kryształy aluminium ulegają korozji lokalnej niezależnie od orientacji krystalograficznej, a aktywność elektrochemiczna rośnie, co objawia się wyższymi wartościami prądów katodowych i anodowych. Z kolei ściskanie nie zmienia aktywności elektrochemicznej i podnosi wartość potencjału przebicia.

Badania przeprowadzone na stopach aluminium typu 2017 oraz 5052 po procesie szybkiego chłodzenia metodą VSC ujawniły, że rozdrobnienie mikrostruktury stopów aluminium z jednej strony nieznacznie zwiększa ich aktywność, a drugiej inicjuje wydzielenie się zwiększonych ilości produktów korozji blokujących powierzchnię.

W kolejnej części pracy wykazano pozytywny wpływ technologii odlewania ze stanu stało-ciekłego na własności stopów magnezu z dodatkiem pierwiastków ziem rzadkich (Mg-RE). Przeprowadzone analizy ujawniły, że wprowadzenie technologii tzw. tiksoformowania dla stopów WE43 oraz E21 podwyższa ich parametry mechaniczne, a proces korozji zostaje spowolniony z uwagi na formowanie się w mikrostrukturze wzbogaconej w pierwiastki RE eutektyki oplatającej osnowę. Obróbka cieplna typu T6 w przypadku stopów Mg-RE sprzyja dalszemu wzrostowi własności mechanicznych, ale nieznacznie przyspiesza zachodzenie procesów korozyjnych w stosunku do stanu bezpośrednio po procesie tiksoodlewania.

Nieco odmienne wyniki otrzymano w przypadku stopu Mg-Zn-RE (ZE41), gdzie ujawniono delikatnie wyższe wartości szybkości korozji dla próbek tiksoodlewu po obróbce cieplnej T6. Tu parametry elektrochemiczne nieznacznie pogarszają się z uwagi na obecność cynku, który powoduje przyspieszenie korozji, co z kolei uwarunkowane jest tworzeniem się nanowydzielen wzbogaconych w Zn oraz Zr wewnątrz ziaren, zwiększających aktywność elektrochemiczną powierzchni tiksoodlewu.

W ostatnim rozdziale niniejszej monografii zaprezentowano wyniki badań dotyczących grupy stosunkowo nowych materiałów, jakimi są wspomniane stopy wysokoentropowe HEA. W pierwszej części tego rozdziału zawarto wyniki analizy własności elektrochemicznych kompozytu na osnowie stopu HEA o składzie CoCrFeMnNi z dodatkiem nanocząstek SiC w ilości 5% masowych oraz 20% masowych. Wytwarzanie tego typu materiałów było możliwe dzięki zastosowaniu technologii spiekania mechanicznie syntezowanych proszków metali. Pomiarów elektrochemicznych ujawniły podatność badanego stopu na korozję lokalną oraz wpływ dodatku nanocząstek na przyspieszenie inicjacji procesów korozyjnych. Dłuższa ekspozycja próbek w nieznacznym stopniu wpłynęła na szybkość korozji kompozytu. Jednocześnie dodatek fazy SiC znacząco zmienia własności mechaniczne.

W dalszej części zaprezentowano wpływ przemian mikrostruktury w stopach HEA o składzie nierównowagowym na zachowanie korozyjne, gdzie pojawienie się faz o różnych układach krystalograficznych, takich jak regularnie ściennie centrowanej (FCC) lub przestrzennie centrowanej (BCC) w znaczącym stopniu zmienia własności mechaniczne stopu.

W tym przypadku przy odpowiednio dobranym składzie chemicznym istnieje możliwość modyfikacji tych własności. Na zachowanie korozyjne pierwszorzędny wpływ będzie mieć oczywiście skład chemiczny, który determinuje aktywność elektrochemiczną.

Ponieważ produkcja wyżej opisanych stopów HEA odbywała się w wyniku zastosowania dwóch różnych technologii, tj. odlewania i metalurgii proszków, przeprowadzono też analizę wpływu metody wytwarzania na zachowanie korozyjne. Pomiar przeprowadzone na stopie CoCrFeMnNi posłużyły jako wyniki wstępne do dalszych badań nad nowoczesnymi stopami do ewentualnych zastosowań w bioinżynierii. Wykazano, że różna mikrostruktura tworząca się podczas odlewania lub spiekania mechanicznie syntezowanych proszków, pomimo tego samego składu, będzie wpływać na odpowiedź elektrochemiczną zarówno stopu HEA typu TiZrNbTaHf, jak i TiZrNbTaMo. Generalnie wyprodukowane stopy charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na korozję, porównywalną z powszechnie stosowanym w implantologii stopem TiAl6V4, z tym że nie zawierają pierwiastków uznanych za toksyczne, tj. aluminium i wanadu.

Podziękowania

Dziękuję Pani Profesor Halinie Krawiec za możliwość uczestnictwa w projektach oraz współpracy, które pozwoliły mi na poszerzenie wiedzy i udoskonalenie umiejętności w zakresie wykorzystania elektrochemicznych metod i technik pomiarowych.

Pragnę podziękować Panu dr. hab. inż. Łukaszowi Rogalowi za owocną współpracę w obszarze szeroko pojętej inżynierii odlewniczej i metalurgii.

Wyrazy wdzięczności za umożliwienie prowadzenia prac badawczych składam kierownikowi Katedry Chemii i Korozji Metali Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej, Pani dr hab. inż. Marii Starowicz, prof. AGH.

Dziękuję wszystkim pracownikom Katedry i Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej, koleżankom i kolegom.

Literatura

- [P1] Szklarz Z., Krawiec H., Wróbel M., *Influence of the crystallographic orientation of grains and plastic deformation on the electrochemical behavior of pure aluminum in sodium chloride solution*. Solid State Phenomena, 2015, 227, 19–22.
- [P2] Krawiec H., Szklarz Z., *Combining the electrochemical microcell technique and the electron backscatter diffraction method to study the electrochemical behaviour of polycrystalline aluminium in sodium chloride solution*. Electrochimica Acta, 2016, 203, 426–438.
- [P3] Szklarz Z., Krawiec H., Rogal Ł., *The effect of vacuum suction casting on the microstructure and corrosion behavior of aluminium alloy 2017*. Materials Science & Engineering B, 2019, 240, 23–32.
- [P4] Szklarz Z., Krawiec H., Rogal Ł., *The effect of rapid cooling on the corrosion resistance of as-cast aluminium alloy 5052*. Journal of Casting & Materials Engineering, 2017, 1, 48–52.
- [P5] Szklarz Z., Rogal Ł., *Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of thixo-cast Mg-Y-Nd-Zr*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29, 6181–6195.
- [P6] Szklarz Z., Bisztyga M., Krawiec H., Lityńska-Dobrzyńska L., Rogal Ł., *Global and local investigations of the electrochemical behavior the T6 heat treated Mg-Zn-RE magnesium alloy thixo-cast*. Applied Surface Science, 2017, 405, 529–539.
- [P7] Szklarz Z., Lekki J., Bobrowski P., Bisztyga-Szklarz M., Rogal Ł., *The effect of SiC nanoparticles addition on the electrochemical response of mechanically alloyed CoCr-FeMnNi high entropy alloy*. Materials Chemistry and Physics, 2018, 215, 385–392.
- [P8] Rogal Ł., Szklarz Z., Bobrowski P., Kalita D., Garzeł G., Tarasek A., Kot M., Szlezzynger M., *Microstructure and mechanical properties of Al-Co-Cr-Fe-Ni base high entropy alloys obtained using powder metallurgy*. Metals and Materials International, 2019, 25, 930–945.
- [1] Perez N., *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic Publishers, Boston 2004.
- [2] Schweitzer P.A., *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. CRC Press, New York 2009.
- [3] M. Breimesser, S. Ritter, H. Seifert, S. Virtanen, T. Suter, *Application of the electrochemical microcapillary technique to study intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel on the micrometre scale*. Corrosion Science, 2012, 55, 126–132.

- [4] Böhni H., Suter T., Schreyer A., *Micro- and nanotechniques to study localized corrosion*. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(10), 1361–1368.
- [5] Suter T., Böhni H., *A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels*. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(20–22), 3275–3280.
- [6] Lekki J., Lebed S., Paszkowski M.L., Kusiak M., Vogt J., Hajduk R., Polak W., Potempa A., Stachura Z., Styczeń J., *Age determination of monazites using the new experimental chamber of the Cracow proton microprobe*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003, 210, 472–477.
- [7] Kusiak M.A., Lekki J., *Proton microprobe for chemical dating of monazite*. *Gondwana Research*, 2008, 14(4), 617–623.
- [8] Kusiak M.A., Suzuki K., Dunkley D.J., Lekki J., Bakun-Czubarow N., Paszkowski M., Budzyń B., *EPMA and PIXE dating of monazite in granulites from Stary Gieraltów, NE Bohemian Massif, Poland*. *Gondwana Research*, 2008, 14(4), 675–685.
- [9] Schulz L., *A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter X-ray spectrometer*. *Journal of Applied Physics*, 1949, 20(11) 1030–1033.
- [10] Yasuda M., Weinberg F., Tromans D., *Pitting corrosion of Al and Al-Cu single crystals*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(12), 3708–3715.
- [11] Seo J.H., Ryu J., Lee D.N., *Formation of crystallographic etch pits during AC Etching of aluminum*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(9), B433–B438.
- [12] Seo J.H., Ryu J., Lee D. N., *Effects of cathodic polarization on the pitting behavior of aluminium single crystals in hydrochloric acid solution*. *Materials Science Forum*, 2002, 408–412, 1037–1042.
- [13] Yang Y., Wen Z., Zhao Y., Wang J., Li Z., Yue Z., *Effect of crystallographic orientation on the corrosion resistance of Ni-based single crystal superalloys*. *Corrosion Science*, 2020, 170, 108643.
- [14] Shahryari A., Szpunar J.A., Omanovic S., *The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior*. *Corrosion Science*, 2009, 51(3), 677–682.
- [15] Liu M., Qiu D., Zhao M.-C., Song G., Atrens A., *The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium*. *Scripta Materialia*, 2008, 58(5), 421–424.
- [16] Kaufman J.G., Rooy E.L., *Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications*. ASM International 2004.
- [17] Brown J., *Foseco ferrous foundryman's handbook*. Butterworth-Heinemann, Oxford 2000.
- [18] Polmear I., *Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals*. Butterworth Heine-
mann, Oxford 2005.
- [19] Katgerman L., Eskin D., *Hardening, annealing, and aging* [w:] Totten G.E., Mac-
Kenzie D.S. (Eds.), *Handbook of aluminum, physical metallurgy and processes*. CRC Taylor and Francis, London, New York, 2003, 259–303.
- [20] Wang S., Starink M., Gao N., *Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited*. *Scripta Materialia*, 2006, 54(2), 287–291.

- [21] Mrówka-Nowotnik G., *The effect of intermetallics on the fracture mechanism in AlSi1MgMn alloy*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2008, 30(1), 35–42.
- [22] Staszczuk A., Sawicki J., Adamczyk-Cieslak B., *Study of second-phase precipitates and dispersoid particles in 2024 aluminum alloy after different aging treatments*. Materials, 2019, 12(24).
- [23] Sun D., Sun X., Northwood J.H., *Thermoelectric power characterization of a 2024 aluminum alloy during solution treatment and aging*. Materials Characterization, 1996, 36(2), 83–92.
- [24] Sehitoglu H., Foglesong T., Maier H., *Precipitate effects on the mechanical behavior of aluminum copper alloys: Part I. Experiments*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(3), 749–761.
- [25] Dirras G.F., Donnadiou P., Douin J., *Dislocation/precipitate interaction mechanisms in 6xxx aluminum alloys*. Problems of Materials Science, 2003, 1.
- [26] Lavernia E.J., Ayers J., Srivatsan T.S., *Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys*. International Materials Reviews, 1992, 37(1), 1–44.
- [27] Lichioiu I., Peter I., Varga B., Rosso M., *Preparation and structural characterization of rapidly solidified Al-Cu alloys*. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(4), 394–400.
- [28] Mazurkiewicz B., Piotrowski A., *The electrochemical behaviour of the Al₂Cu intermetallic compound*. Corrosion Science, 1983, 23(7), 697–707.
- [29] Coelho L.B., Mouanga M., Druart M.-E., Recloux I., Cossement D., Olivier M.-G., *A SVET study of the inhibitive effects of benzotriazole and cerium chloride solely and combined on an aluminium/copper galvanic coupling model*. Corrosion Science, 2016 110, 143–156.
- [30] Krawiec H., Szklarz Z., Vignal V., *Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg2 as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution*. Corrosion Science, 2012, 65, 387–396.
- [31] Guillaumin V., Mankowski G., *Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media*. Corrosion Science, 1999, 41(3), 421–428.
- [32] Jiang L., Zhang Z., Fu H., Huang S., Zhuang D., Xie J., *Corrosion behavior and mechanism of Al-Zn-Mg-Cu alloy based on the characterization of the secondary phases*. Materials Characterization, 2022, 189, 111974.
- [33] Qi M., Xu Y., Li J., Kang Y., Wulabieke Z., *Microstructure refinement and corrosion resistance improvement mechanisms of a novel Al-Si-Fe-Mg-Cu-Zn alloy prepared by ultrasonic vibration-assisted rheological die-casting process*. Corrosion Science, 2021, 180, 109180.
- [34] Liu D., Chen B., Li C.B., Dai Y., Deng Y.L., Zhang X.M., *Mechanism of low exfoliation corrosion resistance due to slow quenching in high strength aluminium alloy*. Corrosion Science, 2015, 91, 203–212.
- [35] Muller I.L., Galvele J.L., *Pitting potential of high purity binary aluminium alloys – I. AlCu alloys. Pitting and intergranular corrosion*. Corrosion Science, 1977 17(3), 179–189.
- [36] Muller I.L., Galvele J.L., *Pitting potential of high purity binary aluminium alloys – II. AlMg and AlZn alloys*. Corrosion Science, 1977, 17(12), 995–1007.

- [37] Sheng L.Y., Zhang W., Guo J.T., Zhou L.Z., Ye H.Q., *Microstructure evolution and mechanical properties' improvement of NiAl-Cr(Mo)-Hf eutectic alloy during suction casting and subsequent HIP treatment*. Intermetallics, 2009, 17(12), 1115–1119.
- [38] Das N., Sengupta P., Abraham G., Arya A., Kain V., Dey G.K., *Development in corrosion resistance by microstructural refinement in Zr-16 SS 304 alloy using suction casting technique*. Materials Research Bulletin, 2016, 80 295–302.
- [39] Li S., Li D., Zeng X., Ding W., *Microstructure and mechanical properties of Mg-6Gd-3Y-0.5 Zr alloy processed by high-vacuum die-casting*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12), 3769–3776.
- [40] Krawiec H., Vignal V., Szklarz Z., *Local electrochemical studies of the microstructural corrosion of AlCu4Mg1 as-cast aluminium alloy and influence of applied strain*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(8), 1181–1191.
- [41] Hashimoto T., Zhang X., Zhou X., Skeldon P., Haigh S.J., Thompson G.E., *Investigation of dealloying of S phase (Al₂CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging*. Corrosion Science, 2016, 103, 157–164.
- [42] Cramer S.D., Covino B.S., *ASM Handbook. Volume 13B: Corrosion: Materials*. ASM International, Materials Park, OH, 2005.
- [43] Yuan-yuan J., Yun-ze X., Bin-bin Z., Yashar B., Da-hai X., Wen-bin H., *Review of micro-scale and atomic-scale corrosion mechanisms of second phases in aluminum alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31, 3205–3227.
- [44] Birbilis N., Buchheit R.G., *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion*. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4), B140.
- [45] Suter T., Alkire R.C., *Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3*. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(1), B36–B42.
- [46] Guillaumin V., Mankowski G., *Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media*. Corrosion Science, 2000, 42(1), 105–125.
- [47] Chen L., Xiaorong Z., Thompson G.E., *Localized dissolution initiated at single and clustered intermetallic particles during immersion of Al-Cu-Mg alloy in sodium chloride solution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11), 2800–2809.
- [48] Wu Z., Wang J., Wang H., Ma S., Huang S., Li S., Pan F., *Enhanced damping capacities of Mg-Ce alloy by the special microstructure with parallel second phase*. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(9), 941–946.
- [49] Wang J., Gao S., Song P., Huang X., Shi Z., Pan F., *Effects of phase composition on the mechanical properties and damping capacities of as-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(34) 8567–8572.
- [50] Qin D., Wang J., Chen Y., Lu R., Pan F., *Effect of long period stacking ordered structure on the damping capacities of Mg-Ni-Y alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2015, 624, 9–13.
- [51] Liu L., Chen X., Pan F., Tang A., Wang X., Liu J., Gao S., *Microstructure, texture, mechanical properties and electromagnetic shielding effectiveness of Mg-Zn-Zr-Ce alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2016, 669, 259–268.
- [52] Song J.-M., Wen T.-X., Wang J.-Y., *Vibration fracture properties of a lightweight Mg-Li-Zn alloy*. Scripta Materialia, 2007, 56(6), 529–532.

- [53] Pan H., Pan F.-S., Yang R., Peng J., *Thermal and electrical conductivity of binary magnesium alloys*. Journal of Materials Science, 2014, 49(8), 3107–3124.
- [54] Zhu W.-F., Luo Q., Zhang J.Y., Li Q., *Phase equilibria of Mg-La-Zr system and thermal conductivity of selected alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731, 784–795.
- [55] Zha M., Zhang H.-M., Yu Z.-Y., Zhang X.-H., Meng X.-T., Wang H.-Y., Jiang Q.-C., *Bimodal microstructure – A feasible strategy for high-strength and ductile metallic materials*. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2), 257–264.
- [56] Mordike B., Ebert T., *Magnesium: properties – applications – potential*. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302(1), 37–45.
- [57] Somekawa H., Mukai T., *Effect of texture on fracture toughness in extruded AZ31 magnesium alloy*. Scripta Materialia, 2005, 53(5), 541–545.
- [58] Itoi T., Ichikawa R., Hirohashi M., *Deformation behavior of Mg-Ni-Y alloy with long period stacking ordered phase*. Materials Science Forum, 2012, 706–709, 1176–1180.
- [59] Song G., Atrens A., *Understanding magnesium corrosion – A framework for improved alloy performance*. Advanced Engineering Materials, 2003, 5, 837–858.
- [60] Cui X., Yu Z., Liu F., Du Z., Bai P., *Influence of secondary phases on crack initiation and propagation during fracture process of as-cast Mg-Al-Zn-Nd alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2019, 759, 708–714.
- [61] Song G., Bowles A.L., StJohn D.H., *Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D*. Materials Science and Engineering: A, 2004, 366(1), 74–86.
- [62] Itoi T., Takahashi K., Moriyama H., Hirohashi M., *A high-strength Mg-Ni-Y alloy sheet with a long-period ordered phase prepared by hot-rolling*. Scripta Materialia, 2008, 59(10), 1155–1158.
- [63] Liu H., Xue F., Bai J., Zhou J., Liu X., *Effect of substitution of 1 at% Ni for Zn on the microstructure and mechanical properties of Mg94Y4Zn2 alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2013, 585, 387–395.
- [64] Zhang R., Wang J., Huang S., Liu S., Pan F., *Substitution of Ni for Zn on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Mn alloy*. Journal of Magnesium and Alloys, 2017, 5(3), 355–361.
- [65] Yan K., Sun J., Liu H., Cheng H., Bai J., Huang X., *Exceptional mechanical properties of an Mg97Y2Zn1 alloy wire strengthened by dispersive LPSO particle clusters*. Materials Letters, 2019, 242, 87–90.
- [66] Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E., *Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings*. Corrosion Science, 2008, 50(6), 1744–1752.
- [67] Jin W., Wang G., Peng X., Li W., Mateen Qasim A., Chu P.K., *Tantalum nitride films for corrosion protection of biomedical Mg-Y-RE alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764, 947–958.
- [68] Lu X., Li Y., Lu P., Chen Y., Yang J., Qian K., Zhang T., Wang F., *Unveiling the inhibition mechanism of an effective inhibitor for AZ91 Mg alloy*. Corrosion Science, 2019, 148, 264–271.
- [69] Hirsch J., Al-Samman T., *Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications*. Acta Materialia, 2013, 61(3), 818–843.

- [70] Bettles C., Barnett M., *Advances in wrought magnesium alloys. Fundamentals of processing, properties and applications* [w:] Luo A., Sachdev A. (Eds.), *Applications of magnesium alloys in automotive engineering*. Woodhead Publishing, Cambridge 2012, 393–426.
- [71] Witte F., *The history of biodegradable magnesium implants: A review*. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5), 1680–1692.
- [72] Zheng Y., Gu X., Witte F., *Biodegradable metals*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2014, 7, 1–34.
- [73] Hort N., Huang Y., Fechner D., Störmer M., Blawert C., Witte F., Vogt C., Drücker H., Willumeit R., Kainer K.U., Feyerabend F., *Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg-RE alloys*. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5), 1714–1725.
- [74] Rokhlin L., *Structure and properties of alloys of the Mg-REM system*. Metal Science and Heat Treatment, 2006, 48(11–12), 487–490.
- [75] Gao L., Chen R., Han E., *Solid solution strengthening behaviors in binary Mg-Y single phase alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1–2), 234–240.
- [76] Zhao H., Qin G.W., Ren Y.P., Pei W.L., Chen D., Guo Y., *The maximum solubility of Y in α -Mg and composition ranges of $Mg_{24}Y_{5-x}$ and $Mg_{21}Y_{1-x}$ intermetallic phases in Mg-Y binary system*. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3), 627–631.
- [77] Liu M., Schmutz P., Uggowitzer P.J., Song G., Atrens A., *The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg-Y binary alloys*. Corrosion Science, 2010, 52(11), 3687–3701.
- [78] Zhang B., Nagasekhar A.V., Tao X., Ouyang Y., Cáceres C.H., Easton M., *Strengthening by the percolating intergranular eutectic in an HPDC Mg-Ce alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2014, 599, 204–211.
- [79] Azzeddine H., Hanna A., Dakhouché A., Rabahi L., Scharnagl N., Dopita M., Brisset F., Helbert A.-L., Baudin T., *Impact of rare-earth elements on the corrosion performance of binary magnesium alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 154569.
- [80] Fan Z., *Semisolid metal processing*. International Materials Reviews, 2002, 47(2), 49–85.
- [81] Czerwinski F., *Magnesium injection molding*. Springer, New York 2008.
- [82] Rogal Ł., Dutkiewicz J., Góral A., Olszowska-Sobieraj B., Dańko J., *Characterization of the after thixoforming microstructure of a 7075 aluminium alloy gear*. International Journal of Material Forming, 2010, 3(1), 771–774.
- [83] Nordlien J.H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N., *Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys*. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(2), 461.
- [84] Song G.L., Atrens A., *Corrosion mechanisms of magnesium alloys*. Advanced Engineering Materials, 1999, 1(1), 11–33.
- [85] Cao C.-N., *On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state – I. One state variable besides electrode potential*. Electrochimica Acta, 1990, 35(5), 831–836.
- [86] Baril G., Blanc C., Pébère N., *AC impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM50 magnesium alloys characterization with respect to their microstructures*. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(12), B489.

- [87] Cao F., Song G.-L., Atrens A., *Corrosion and passivation of magnesium alloys*. Corrosion Science, 2016, 111, 835–845.
- [88] Koç E., Kannan M.B., Ünal M., Candan E., *Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium-zinc binary alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 648, 291–296.
- [89] Zhou H., Li X., Dong C., Xiao K., Li T., *Corrosion behavior of aluminum alloys in Na_2SO_4 solution using the scanning electrochemical microscopy technique*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(1), 84–88.
- [90] Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H., *In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*. Biomaterials, 2005, 26(17), 3557–3563.
- [91] James M.I., Wu G., Zhao Y., McKenzie D.R., Bilek M.M., Chu P.K., *Electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg-Y-RE and Mg-Zn-Zr alloys in Ringer's solution and simulated body fluid*. Corrosion Science, 2015, 91, 160–184.
- [92] Xin Y., Huo K., Tao H., Tang G., Chu P.K., *Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment*. Acta Biomaterialia, 2008, 4(6), 2008–2015.
- [93] Yao H., Li Y., Wee A., *An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg*. Applied Surface Science, 2000, 158(1–2), 112–119.
- [94] Wang L., Zhang B.-P., Shinohara T., *Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions*. Materials & Design, 2010, 31(2), 857–863.
- [95] James M., Kumar S., Narayanan T.S., *Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS*. Corrosion Science, 2011, 53(2), 645–654.
- [96] Gao J., Guan S.K., Chen J., Wang L.G., Zhu S.J., Hu J.H., Ren Z.W., *Fabrication and characterization of rod-like nano-hydroxyapatite on MAO coating supported on Mg-Zn-Ca alloy*. Applied Surface Science, 2011, 257(6), 2231–2237.
- [97] Wilson R.M., Dowker S.E., Elliott J.C., *Rietveld refinements and spectroscopic structural studies of a Na-free carbonate apatite made by hydrolysis of monetite*. Biomaterials, 2006, 27(27), 4682–4692.
- [98] Weng J., Liu Q., Wolke J.G.C., Zhang X., de Groot K., *Formation and characteristics of the apatite layer on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid*. Biomaterials, 1997, 18(15), 1027–1035.
- [99] Neil W., Forsyth M., Howlett P.C., Hutchinson C.R., Hinton B.R.W., *Corrosion of heat treated magnesium alloy ZE41*. Corrosion Science, 2011, 53(10), 3299–3308.
- [100] Pebere N., Riera C., Dabosi F., *Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 1990, 35(2), 555–561.
- [101] King A.D., Birbilis N., Scully J.R., *Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates – A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study*. Electrochimica Acta, 2014, 121, 394–406.
- [102] Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375–377, 213–218.

- [103] Yeh J.W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5), 299–303.
- [104] Jien-Wei Y., *Recent progress in high entropy alloys*. *European Journal of Control*, 2006, 31(6), 633–648.
- [105] Murty B.S., Jien-Wei Y., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P., *High-entropy alloys*. Second Edition. Elsevier, Columbia 2019.
- [106] Ranganathan S., *Alloyed pleasures: multimetallic cocktails*. *Current Science*, 2003, 85(10), 1404–1406.
- [107] Liu L., Zhu J.B., Zhang C., Li J.C., Jiang Q., *Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 548, 64–68.
- [108] Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B., *Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis*. *Acta Materialia*, 2013, 61(5), 1545–1557.
- [109] Miracle D.B., Senkov O.N., *A critical review of high entropy alloys and related concepts*. *Acta Materialia*, 2017, 122, 448–511.
- [110] Kao Y.-F., Chen T.-J., Chen S.-K., Yeh J.-W., *Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488(1), 57–64.
- [111] Ivchenko M., Pushin V., Wanderka N., *High-entropy equiatomic AlCrFeCoNiCu alloy: Hypotheses and experimental data*. *Technical Physics*, 2014, 59(2), 211–223.
- [112] Welk B.A., Williams R.E.A., Viswanathan G.B., Gibson M.A., Liaw P.K., Fraser H.L., *Nature of the interfaces between the constituent phases in the high entropy alloy CoCrCuFeNiAl*. *Ultramicroscopy*, 2013, 134, 193–199.
- [113] Tung C.-C., Yeh J.-W., Hun T., Chen S.-K., Huang Y.-S., Chen H.-C., *On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system*. *Materials Letters*, 2007, 61(1), 1–5.
- [114] Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q., *Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1–2), 752–757.
- [115] Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q., *Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(Supp. 1), S515–S518.
- [116] He J., Liu W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P., *Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system*. *Acta Materialia*, 2014, 62, 105–113.
- [117] Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P., *Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures*. *Acta Materialia*, 2014, 81, 428–441.
- [118] Liu L., Zhu J.B., Li L., Li J.C., Jiang Q., *Microstructure and tensile properties of FeMnNiCuCoSn_x high entropy alloys*. *Materials & Design*, 2013, 44, 223–227.
- [119] Tsai C.-W., Chen Y.-L., Tsai M.-H., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.K., *Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1–2), 427–435.

- [120] Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B., *Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys*. Intermetallics, 2011, 19(5), 698–706.
- [121] Couzinié J., Dirras G., Perrière L., Chauveau T., Leroy E., Champion Y., Guillot I., *Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy*. Materials Letters, 2014, 126, 285–287.
- [122] Fazakas, E., Zadorozhnyy V., Varga L.K., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V., Fuyang T., Vitos L., *Experimental and theoretical study of $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$ ($X= V$ or Cr) refractory high-entropy alloys*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47, 131–138.
- [123] Gao M.C., Alman D.E., *Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions*. Entropy, 2013, 15(10), 4504–4519.
- [124] Liliensten L., Couzinié J., Perrière L., Bourgon J., Emery N., Guillot I., *New structure in refractory high-entropy alloys*. Materials Letters, 2014, 132, 123–125.
- [125] Senkov O., Senkova S., Woodward C., *Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2014, 68, 214–228.
- [126] Senkov O., Woodward C., Miracle D., *Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys*. JOM, 2014, 66(10), 2030–2042.
- [127] Senkov O., Woodward C., *Microstructure and properties of a refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529, 311–320.
- [128] Tian F., Varga L.K., Chen N., Shen J., Vitos L., *Ab initio design of elastically isotropic $TiZrNbMoV_x$ high-entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 599, 19–25.
- [129] Widom M., Huhn W.P., Maiti S., Steurer W., *Hybrid Monte Carlo/molecular dynamics simulation of a refractory metal high entropy alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(1), 196–200.
- [130] Wu Y., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D., *A refractory $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties*. Materials Letters, 2014, 130, 277–280.
- [131] Yang X., Zhang Y., Liaw P., *Microstructure and compressive properties of $NbTiVTaAl_x$ high entropy alloys*. Procedia Engineering, 2012, 36, 292–298.
- [132] Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R., *Size-dependent plasticity in an $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ refractory high-entropy alloy*. Acta Materialia, 2014, 65, 85–97.
- [133] Gorr B., Azim M., Christ H.-J., Mueller T., Schliephake D., Heilmeyer M., *Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624, 270–278.
- [134] Lin C.-M., Juan C.-C., Chang C.-H., Tsai C.-W., Yeh J.-W., *Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory $Al_xHfNbTaTiZr$ alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624, 100–107.
- [135] Stepanov N., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., *Structure and mechanical properties of a light-weight $AlNbTiV$ high entropy alloy*. Materials Letters, 2015, 142, 153–155.
- [136] Yang X., Chen S.Y., Cotton J.D., Zhang Y., *Phase stability of low-density, multiprincipal component alloys containing aluminum, magnesium, and lithium*. JOM, 2014, 66(10), 2009–2020.

- [137] Youssef K.M., Zaddach A.J., Niu C., Irving D.L., Koch C.C., *A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures*. Materials Research Letters, 2015, 3(2), 95–99.
- [138] Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W., *High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams*. JOM, 2014, 66(10) 1984–1992.
- [139] Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z., *Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Intermetallics, 2015, 56, 24–27.
- [140] Shiratori H., Fujieda T., Yamanaka K., Koizumi Y., Kuwabara K., Kato T., Chiba A., *Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equi-atomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting*. Materials Science and Engineering: A, 2016, 656, 39–46.
- [141] Braeckman B., Boydens F., Hidalgo H., Dutheil P., Jullien M., Thomann A.-L., Depla D., *High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets*. Thin Solid Films, 2015, 580, 71–76.
- [142] Liao W., Lan S., Gao L., Zhang H., Xu S., Song J., Wang X., Lu Y., *Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2017, 638, 383–388.
- [143] Cropper M.D., *Thin films of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy by pulsed laser deposition*. Applied Surface Science, 2018, 455, 153–159.
- [144] Soare V., Burada M., Constantin I., Mitrică D., Bădiliță V., Caragea A., Târcolea M., *Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films*. Applied Surface Science, 2015, 358(Part B), 533–539.
- [145] Zhang Z., Yu T., Kovacevic R., *Erosion and corrosion resistance of laser clad AISI 420 stainless steel reinforced with VC*. Applied Surface Science, 2017, 410, 225–240.
- [146] Qian J., Chen C., Yu H., Liu F., Yang H., Zhang Z., *The influence and the mechanism of the precipitate/austenite interfacial C-enrichment on the intergranular corrosion sensitivity in 310 S stainless steel*. Corrosion Science, 2016, 111, 352–361.
- [147] Hoseinpoor M., Momeni M., Moayed M.H., Davoodi A., *EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution*. Corrosion Science, 2014, 80, 197–204.
- [148] Lv J., Luo H., *Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS*. Journal of Nuclear Materials, 2014, 452(1–3), 469–473.
- [149] Wang F.J., Zhang Y., Chen G.L., Davies H.A., *Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2009, 131(3), 034501.
- [150] Chou H.-P., Chang Y.-S., Chen S.-K., Yeh J.-W., *Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys*. Materials Science and Engineering: B, 2009, 163(3), 184–189.
- [151] Wang Y., Li B.S., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z., *Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2008, 491(1–2), 154–158.

- [152] Li Q., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X., *Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electro-spark process*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(4), 1767–1778.
- [153] Catalani S., Stea S., Beraudi A., Gilberti M.E., Bordini B., Toni A., Apostoli P., *Vanadium release in whole blood, serum and urine of patients implanted with a titanium alloy hip prosthesis*. Clinical Toxicology, 2013, 51(7), 550–556.
- [154] Mirza A., King A., Troakes C., Exley C., *Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, 40, 30–36.
- [155] Shi Y., Yang B., Liaw P.K., *Corrosion-resistant high-entropy alloys – A review*. Metals, 2017, 7(2), 43.
- [156] Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N., *Corrosion of high entropy alloys*. NPJ Materials Degradation, 2017, 15.

