



## Korozja szkła metalicznego na bazie żelaza i niklu w roztworach manganianu (VII) potasu i kwasu siarkowego (VI)

K. Chroszcz<sup>a</sup>, W. Łoński<sup>a</sup>, S. Łoński<sup>c</sup>, K. Mazur<sup>a</sup>, J. Myszkowski<sup>a</sup>, J. Nojek<sup>a</sup>, A. Radoń<sup>a</sup>,  
A. Samol<sup>a</sup>, M. Skwara<sup>a</sup>, B. Smoleń<sup>b</sup>, P. Wełyczko<sup>b</sup>, J. Wojtyka<sup>b</sup>, S. Topolska<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,  
email: sknkornikus@gmail.com

<sup>b</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Matematyki Stosowanej  
email: sknkornikus@gmail.com

<sup>c</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
email: sknkornikus@gmail.com

<sup>d</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów  
Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Inżynierii Materiałów Konstrukcyjnych i Specjalnych  
email: santina.topolska@polsl.pl

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono wyniki badań korozyjnych przeprowadzonych na próbkach szkła metalicznego wytworzonego na bazie żelaza i niklu. Stosując metodę grawimetryczną i obserwacje mikroskopowe ustalono miejsca tworzenia się lokalnych ogniw galwanicznych na powierzchni stopu. W badaniach zastosowano również rentgenografię strukturalną w celu określenia składu i wielkości nanokrystalitów występujących w badanym szkłe metalicznym.

**Abstract:** This paper presents the results of corrosion tests carried out on samples of metal glass based on iron and nickel. Using the gravimetric method and microscopic observations places of formation of local galvanic cells were established. In the study also was used the X-ray crystallography to determine the chemical composition and size of the nanocrystallites in the metallic glass.

**Słowa kluczowe:** korozja, szkło metaliczne, metoda grawimetryczna, nanokrystality, rentgenografia strukturalna

## 1. WPROWADZENIE

Szkłem metalicznym nazywamy stop metalu najczęściej z dodatkiem niemetalu wykazujący strukturę amorficzną. Materiał taki powstaje w wyniku bardzo intensywnego chłodzenia ciekłego stopu poniżej temperatury zeszklenia. W procesie tym atomy zostają „zamrożone”, przez co nie tworzą struktury uporządkowanej, tak jak ma to miejsce w przypadku stopów krystalicznych. W materiałach amorficznych nie możemy wyróżnić periodycznie powtarzających się komórek elementarnych, ani występującego w krystalicznych substancjach uporządkowania dalekiego zasięgu [1, 2].

Budowa amorficzna szkielek metalicznych powoduje, że charakteryzują się one nietypowymi dla metali właściwościami. Ich wytrzymałość może być wyższa nawet o 100% od wytrzymałości ich odpowiedników o budowie krystalicznej. Charakteryzują się również wyższą sprężystością niż wysokiej jakości stale oraz bardzo dobrymi właściwościami ferromagnetycznymi (wysokie namagnesowanie nasycenia przy małej wartości pola koercji) [1-4].

Metoda "melt spinning" nazywana również metodą ciągłego odlewania jest jedną z kilku metod otrzymywania materiałów amorficznych. Pozwala otrzymać szkło metaliczne w postaci taśm lub prętów. Grubość taśm zawiera się w przedziale 20-60 $\mu$ m, a ich szerokość w zależności od modelu maszyny i tygła wynosi 1-25mm.

Pierwszym etapem metody jest przygotowanie stopu wstępnego polegające na połączeniu, w składników w odpowiednich proporcjach. Tak przygotowany wsad, umieszcza się w tyglu, a całość w cewce indukcyjnej, której zadaniem jest stopienie materiału. Ciekły stop zostaje natryskiwany na powierzchnię miedzianego bębna, o średnicy (200 ÷ 250) mm, wirującego z bardzo dużą prędkością (10 ÷ 25) m/s. Szybkość chłodzenia ciekłego metalu, zależna od prędkości obrotowej bębna, wynosi 10<sup>4</sup> ÷ 10<sup>6</sup> K/s. Musi być ona dobrana w odpowiedni sposób, tak aby w chłodzonym materiale nie zdążyła wytworzyć się struktura krystaliczna. Cały proces odbywa się w komorze odlewniczej wykonanej ze stali nierdzewnej. Powyższa metoda umożliwia odlewanie taśm w atmosferze gazu ochronnego, jakim jest argon lub w wysokiej próżni 10<sup>-6</sup>Pa.[2, 5, 6]

Szkło metaliczne Fe<sub>45</sub>Ni<sub>41</sub>B<sub>9,5</sub>Mo<sub>3,8</sub>Si<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,3</sub> użyte do badań zostało wykonane wyżej opisaną metodą, a jego skład chemiczny ustalany przy użyciu metody Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (Tablica 1).

Tablica 1. Skład badanego szkła metalicznego  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ Table 1. The composition of the tested metallic glass  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ 

Nr pomiaru	B	Fe	Ni	Si	Cr	Mo	$\Sigma$
1	10,28	44,75	40,53	0,42	0,3	3,71	99,99
2	9,05	45,11	41,27	0,45	0,29	3,83	100
3	9,19	45,21	41,07	0,43	0,29	3,81	100
4	9,49	45,07	41,03	0,4	0,27	3,74	100
5	9,72	44,81	40,96	0,41	0,3	3,79	99,99
Minimum	9,05	44,75	40,53	0,4	0,27	3,71	
Maximum	10,28	45,21	41,27	0,45	0,3	3,83	
Average	9,54	44,99	40,97	0,42	0,29	3,78	
Sigma	0,49	0,2	0,27	0,02	0,01	0,05	

Szklą metaliczne wykorzystywane są jako wzmocnienia pojemników do przechowywania płynów i gazów pod wysokim ciśnieniem. Zbiorniki z takim wzmocnieniem są bardziej wytrzymałe dzięki wysokiej twardości i niemal braku plastyczności. Znajdują one także zastosowanie w ostrzach, np. skalpeli, a dzięki swoim właściwościom ostrza takie wolniej się tępią. Dodatkowo szkła metaliczne wykorzystuje się w rdzeniach transformatorów, czy przy produkcji sprężyn stożkowych mikrośiłowników, implantów biodrowych, pasków magnetycznych, jak również w sprzęcie sportowym (rakiety tenisowe, kije golfowe), itp. [7].

## 2. METODYKA BADAŃ

Podstawową techniką sprawdzania odporności materiałów na korozję jest metoda grawimetryczna. Służy ona do pomiaru szybkości postępów korozji, jako zmiany masy próbki w czasie. Pomiar masy następuje przed działaniem środowiska korozyjnego i po przeprowadzeniu próby. Przed ważeniem konieczne jest usunięcie wszystkich osadów z powierzchni próbki, tzn. nalotów, tłuszczu, czy produktów korozji. Do tego celu stosuje się proces dwuetapowy. Pierwszy – mechaniczny, polega na zmywaniu pod bieżącą wodą osadów, drugi – drugi, polega na rozpuszczeniu pozostałości za pomocą acetonu. Po kolejnych fazach oczyszczenia następuje faza suszenia, w której to każda z próbek zostaje osuszona i na końcu zważona. Zmiana masy ( $\Delta m$ ) wyrażona jest wzorem (2.1), natomiast ubytek (lub przyrost) masy wzorem (2.2); gdzie P jest polem powierzchni badanej próbki. Posługując się wzorami (2.3 i 2.4) można wyznaczyć także szybkość korozji.

$$\Delta m = m_{pocz} - m_{koń} \quad (2.1)$$

$$\Delta w = \Delta m \times P^{-1} \quad (2.2)$$

$$V_c = \frac{\Delta m}{p \cdot t} \quad (2.3)$$

$$V_p = \frac{365 V_c}{1000d} \left[ \frac{\text{mm}}{\text{rok}} \right] \quad (2.4)$$

gdzie  $t$  oznacza czas próby [doby], a  $d$  gęstość materiału [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

Warunkiem koniecznym miarodajności wyniku jest równomierne poddanie próbki działaniu środowiska. Trudnością pozostaje oczyszczenie materiału tak delikatnego, jak taśma ze szkła metalicznego o grubości rzędu dziesiątej części milimetra z produktów korozji, tak aby nie naruszyć części próbki niedotkniętej korozją [8,9].

Po wykonaniu badania istotna jest również analiza jakościowa, a dokładniej wykonanie obserwacja makroskopowych i mikroskopowych próbek w celu ustalenia lokalnych ogniw korozji. Badania takie zostały przeprowadzone przy użyciu mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego.

W badaniach wykorzystano mikroskopy metalograficzne w celu ustalenia położenia i wielkości ognisk korozji próbek. Metalograficzne badania mikroskopowe polegają na obserwacji odpowiednio przygotowanych powierzchni próbek przy użyciu powiększenia rzędu 25x-1500x. Obserwacje takie pozwalają zidentyfikować strukturę metalu (rodzaj i ilość poszczególnych faz), kształt i wielkość ziaren, grubość i jakość powłok metalicznych oraz określić rozmieszczenie wszelkiego rodzaju wtrąceń niemetalicznych, czy mikropęknięć. Obraz uzyskiwany w mikroskopie świetlnym jest obrazem odwróconym, rzeczywistym i powiększonym. Powiększenie mikroskopu jest jednym z parametrów użytkowych. Poza nim wymienić można zdolność rozdzielczą, opisującą najmniejszą odległość między dwoma punktami, które mikroskop rozróżnia jako dwa osobne punkty, oraz kontrast mikroskopu [10].

Skaningowa mikroskopia elektronowa (Scanning Electron Microscopy – SEM) jest to technika badawcza pozwalająca na obrazowanie powierzchni i mikrostruktury przypowierzchniowej [11].

Proces ten polega na skanowaniu przez nanometryczną wiązkę elektronów powierzchni, w sposób periodyczny wzdłuż pojedynczej linii lub w sekwencji liniowej. W wyniku oddziaływania wiązki elektronowej z atomami powierzchni próbki emitowany jest sygnał w postaci elektronów. Powstałe elektrony (najczęściej elektrony wtórne (SE) oraz elektrony wstecznie rozproszone (BSE)) są rejestrowane i na ich podstawie tworzony jest obraz powierzchni próbki [12, 13].

Wiązka elektronowa stosowana w badaniu jest emitowana przez działło elektronowe, wykonane z włókna wolframowego lub  $\text{LaB}_6$ , a następnie formowana przez zestaw soczewek elektronowych. Skanowanie odbywa się poprzez zmianę kąta padania wiązki za pomocą cewek odchylających. Sygnał w postaci elektronów powstały w wyniku interakcji wiązki elektronowej z powierzchnią jest rejestrowany przez detektor. W detektorze energia elektronów przekształcana jest w postać sygnałów, które pojawiają się na monitorze [11,12].

Do tworzenia obrazów w skaningowej mikroskopii elektronowej wykorzystuje się wszystkie rodzaje elektronów, ale najczęściej do badań stosuje się elektrony wtórne oraz elektrony wstecznie rozproszone [10, 12].

Elektrony wtórne tworzą się w wyniku absorbowania wiązki pierwotnej przez powierzchnię próbki i dalsze jej rozpraszanie jest niesprężyste. Powstałe elektrony wtórne posiadają bardzo małą energię, wynoszącą mniej niż 50eV. Jednak ich mała energia jest korzystna, dlatego, że tylko elektrony wtórne mają szansę opuścić powierzchnię próbki i trafić do detektora. W wyniku tego zjawiska uzyskuje się obraz topografii powierzchni. Uzyskany obraz charakteryzuje się dużą głębią ostrości oraz największą zdolnością rozdzielczą [12].

Elektrony wstecznie rozproszone tworzą się w wyniku sprężystego rozpraszania wiązki elektronów pierwotnych przez atomy próbki. Ten rodzaj elektronów stosuje się do analizy składu chemicznego próbki. Rozpraszanie sprężyste jest zależne od liczby atomowej  $Z$  atomów pierwiastków występujących na powierzchni badanej próbki. Na obrazach z wykorzystaniem tego typu elektronów, pierwiastki o małej liczbie atomowej pokazane są jako ciemne obszary, a pierwiastki o dużej liczbie atomowej ukazane są jako obszary jaśniejsze [10, 12].

Próbki do badań na skaningowym mikroskopie elektronowym charakteryzuje prostota przygotowania. W przeciwieństwie do TEM można wykorzystać próbki lite, jedynie są ograniczone wielkością – nie mogą przekraczać wymiarów stolika preparatowego oraz komory preparatowej. Oprócz standardowego przygotowania takiego jak oczyszczenie z zanieczyszczeń i w niektórych przypadkach trawienia, próbki do badań za pomocą SEM, powinny przewodzić prąd, w przypadku gdy próbka nie przewodzi prądu, jej powierzchnię pokrywa się powłoką dobrze przewodzącą prąd elektryczny np. złotem [10, 12].

Obraz uzyskiwany dzięki wykorzystaniu elektronów wtórnych charakteryzuje duża głębia ostrości oraz wrażenie trójwymiarowości w odwzorowaniu nierówności powierzchni próbek. Natomiast w wyniku działania elektronów wstecznie rozproszonych otrzymuje się obraz odzwierciedlający skład chemiczny próbki [10, 12].

### 3. PRZEBIEG BADAŃ

Przeprowadzono analizę szybkości korozji przy użyciu metody grawimetrycznej. Określono wymiary każdej z próbek (próbka 1., próbka 2.), a następnie obliczono pole powierzchni narażonej na działanie określonego czynnika (próbka 1.- 0,1 M r-r  $H_2SO_4$ , próbka 2.- 0,1 M r-r  $KMnO_4$ ). Wyniki przedstawiono w Tablicy 2.

Tablica 2. Dane dotyczące próbek przed badaniem

Table 2. Data on the samples before the test

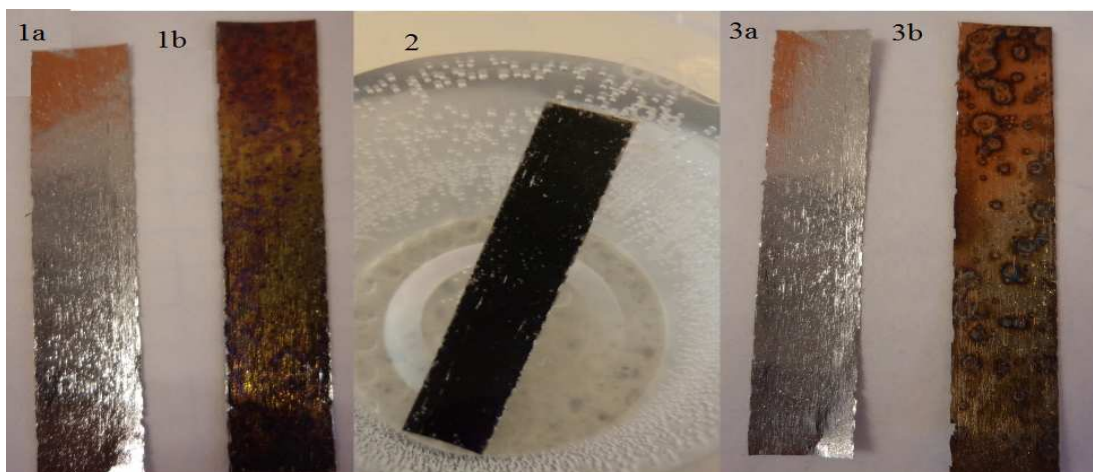
próbka	grubość [cm]	szerokość [cm]	długość [cm]	powierzchnia [m <sup>2</sup> ]	masa [g]	czas próby [min]
1	0.01	1.09	6.18	0.001362	0.1000	2842
2	0.01	1.09	6.34	0.001397	0.1034	2834

Przed badaniem każdą z próbek przemyto dokładnie wodą destylowaną i acetonem w celu usunięcia zabrudzeń mogących mieć wpływ na wynik końcowy przeprowadzonego doświadczenia.

Po umieszczeniu próbek w zlewkach zalano je roztworami silnego kwasu (próbka 1.) i silnego utleniacza (próbka 2.), tak aby jak najmniejsza powierzchnia taśmy stykała się ze szklaną powierzchnią naczynia.

Po określonym czasie (dla próbki 1. wyniósł on 2842 minuty, a dla próbki 2. – 2834 minuty) badany materiał usunięto z używanych roztworów, ponownie przemyto wodą i acetonem w celu usunięcia produktów korozji, które nie były związane silnymi oddziaływaniami z powierzchnią próbki.

W wyniku działania zarówno 1. jak i 2. zaobserwowano zmiany na powierzchni próbek. Zmiany te najprawdopodobniej wynikają z obecnych na powierzchni próbki związków chemicznych będących produktami korozji badanego szkła metalicznego (Rysunek 2).



Rysunek 2. Zdjęcia makroskopowe próbek przed i po przeprowadzonych badaniach:

1a – próbka wzorcowa nr 1. przed procesem korozyjnym, 1b – próbka nr 1. po procesie korozyjnym (r-r 0,1 M  $H_2SO_4$ ), 2 – próbka nr 1 zanurzona w r-rze 0,1 M kwasu siarkowego (VI), 3a – próbka wzorcowa nr 2. przed procesem korozyjnym, 3b – próbka nr 2. po procesie korozyjnym (0,1 M  $KMnO_4$ )

*Figure 2. Macroscopic pictures of the samples before and after tests:*

*1a - pattern sample No. 1 before the corrosion process, 1b - sample No. 1 after the corrosion process (0.1 M  $H_2SO_4$ ), 2 - sample No. 1 immersed in the 0.1 M sulphuric acid (VI), 3a - the pattern sample No. 2 before the corrosion process, 3b - sample No. 2 after the corrosion process (0.1 M  $KMnO_4$ )*

Po zakończonych procesach korozji zanurzeniowej próbki taśmy amorficznej badaniom podano roztwór kwasu siarkowego (VI). Celem analizy jakościowej było potwierdzenie obecności jonów żelaza w roztworzenie i określenie wartości ładunku tychże kationów.

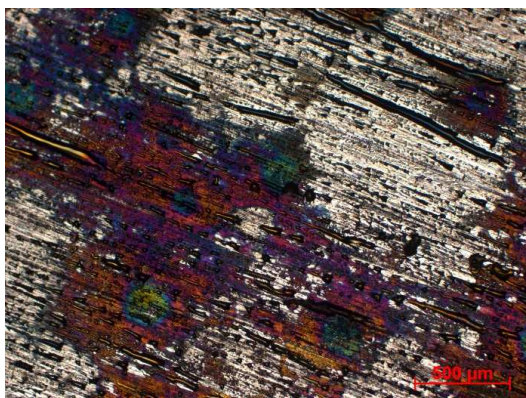
Do tego celu zastosowano dwa związki kompleksowe żelaza: heksacyjanożelazian (II) potasu i heksacyjanożelazian (III) potasu. W obu z nich atomem centralnym jest żelazo, jednak fakt występowania go na innym stopniu utlenienia pozwala ustalić ładunek kationu żelaza z którym łączy się nieobojętna sfera wewnętrzna kompleksu. Jeżeli w roztworze wodnym znajdują się dwudodatnie jony żelaza, a dodamy do niego heksacyjanożelazian (II) potasu z roztworu wytrąci się biały osad, w przypadku jonów żelaza na trzecim stopniu utlenienia wytrącony osad ma barwę ciemnoniebieską. W przypadku heksacyjanożelazianu (III) potasu zmienia on barwę na ciemnoniebieską w przypadku reakcji z trójdatnymi jonami żelaza, jednak roztwór nadal pozostaje klarowny [14].

W wyniku przeprowadzonej analizy potwierdzono obecność jonów  $Fe^{3+}$  w badanym roztworze.

W przypadku roztworu 2. Analiza taka jest utrudniona (a wręcz niemożliwa) z powodu intensywnie fioletowej barwy roztworu poreakcyjnego ( $\text{KMnO}_4$ ).

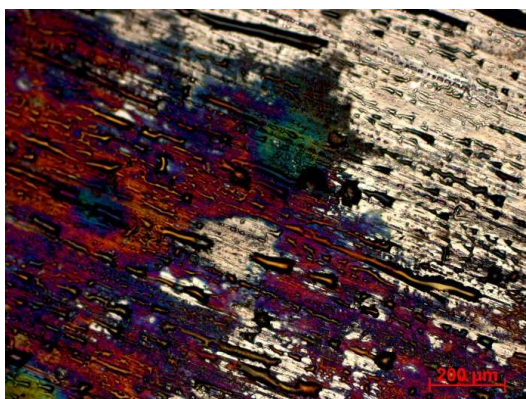
Dla stopu  $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$  przeprowadzono również analizę szybkości korozji metodą grawimetryczną. Dla próbki zanurzonej w 0,1 M roztworze silnego utleniacza ( $\text{KMnO}_4$ )  $V_c$  wyniosła  $0,51 \text{ g/m}^2 \cdot \text{doba}$ , a  $V_p$   $0,12 \text{ mm/rok}$ . W drugim przypadku (0,1 M r-r  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) odpowiednio  $V_c$  wyniosło  $1,12 \text{ g/m}^2 \cdot \text{doba}$ , a  $V_p$   $0,27 \text{ mm/rok}$ . Stosując umowną 10 stopniową skalę odporności na korozję możemy zauważyć, że w obu przypadkach taśmy posiadają stopień odporności 5 i należą do grupy III, co klasyfikuje je jako materiał odporny na dane czynniki korozyjne. W celu ustalenia ognisk korozji wykonano zdjęcia mikroskopowe na mikroskopie metalograficznym i skaningowym mikroskopie elektronowym [15].

W przypadku zdjęć wykonanych na mikroskopie optycznym obserwujemy różnokolorowe produkty reakcji (rys. 3, 4, 5, 6), których barwa odbiega od koloru tlenków i wodorotlenków żelaza.



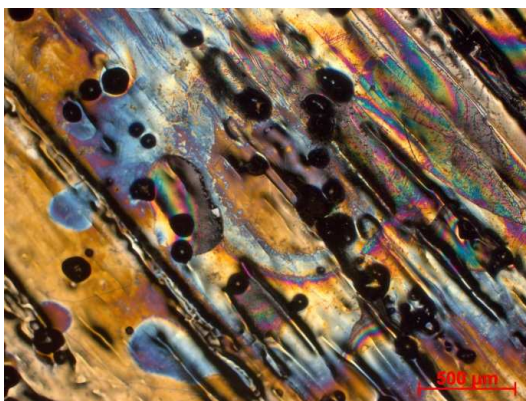
Rysunek 3. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) po korozji w 0,1 M r-r  $\text{KMnO}_4$ . Powiększenie 50x.

*Figure 3. Surface of a sample of the metallic glass ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $\text{KMnO}_4$ . Mag 50x*



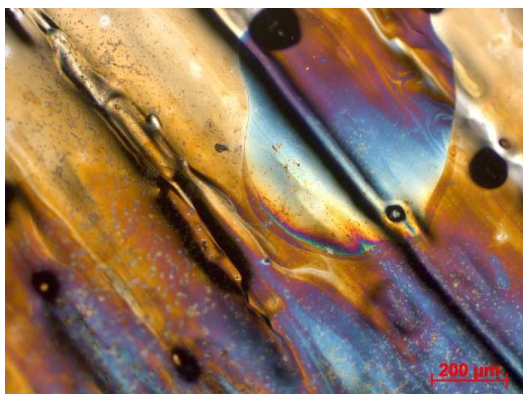
Rysunek 4. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) po korozji w 0,1 M r-r  $\text{KMnO}_4$ . Powiększenie 100x.

*Figure 4. Surface of a sample of the metallic glass ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $\text{KMnO}_4$ . Mag 100x*



Rysunek 5. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) po korozji w 0.1 M r-r  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Powiększenie 50x.

*Figure 5. Surface of a sample of the metallic glass ( $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{41}\text{B}_{9,5}\text{Mo}_{3,8}\text{Si}_{0,4}\text{Cr}_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mag. 50x*

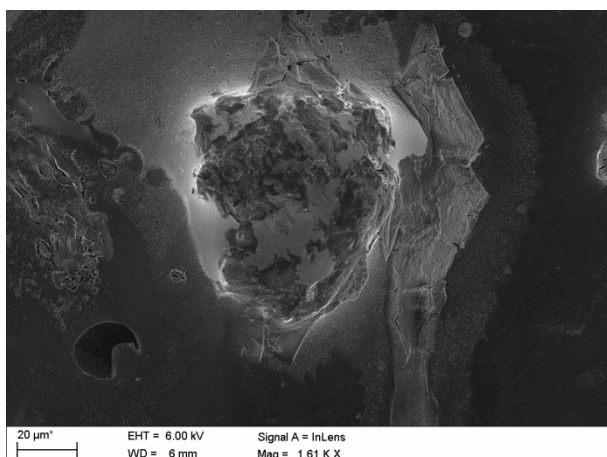
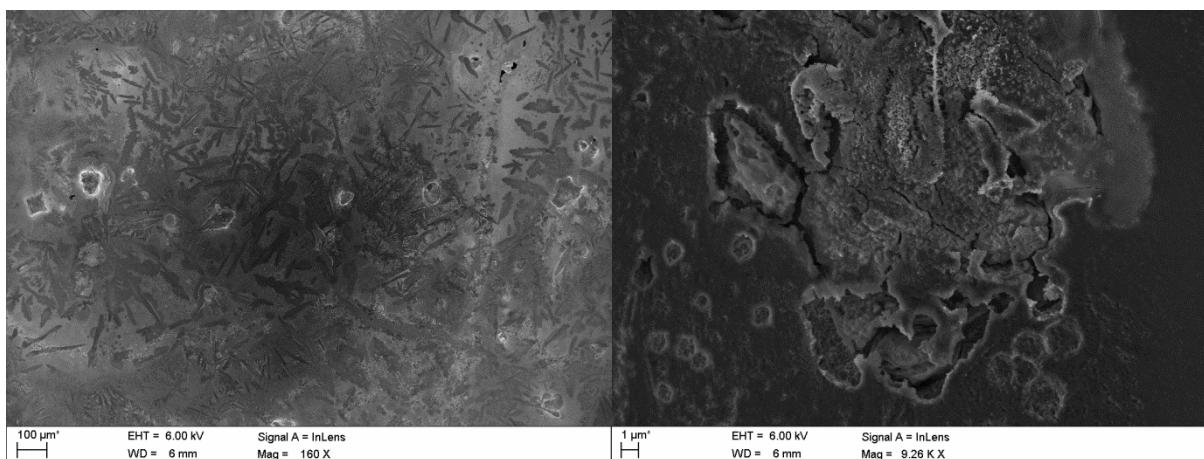


Rysunek 6. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) po korozji w 0.1 M r-r  $H_2SO_4$ . Powiększenie 100x.

*Figure 6. Surface of a sample of the metallic glass ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $H_2SO_4$ . Mag. 100x*

W celu ustalenia składu chemicznego produktów reakcji potrzebne jest przeprowadzenie dalszych badań.

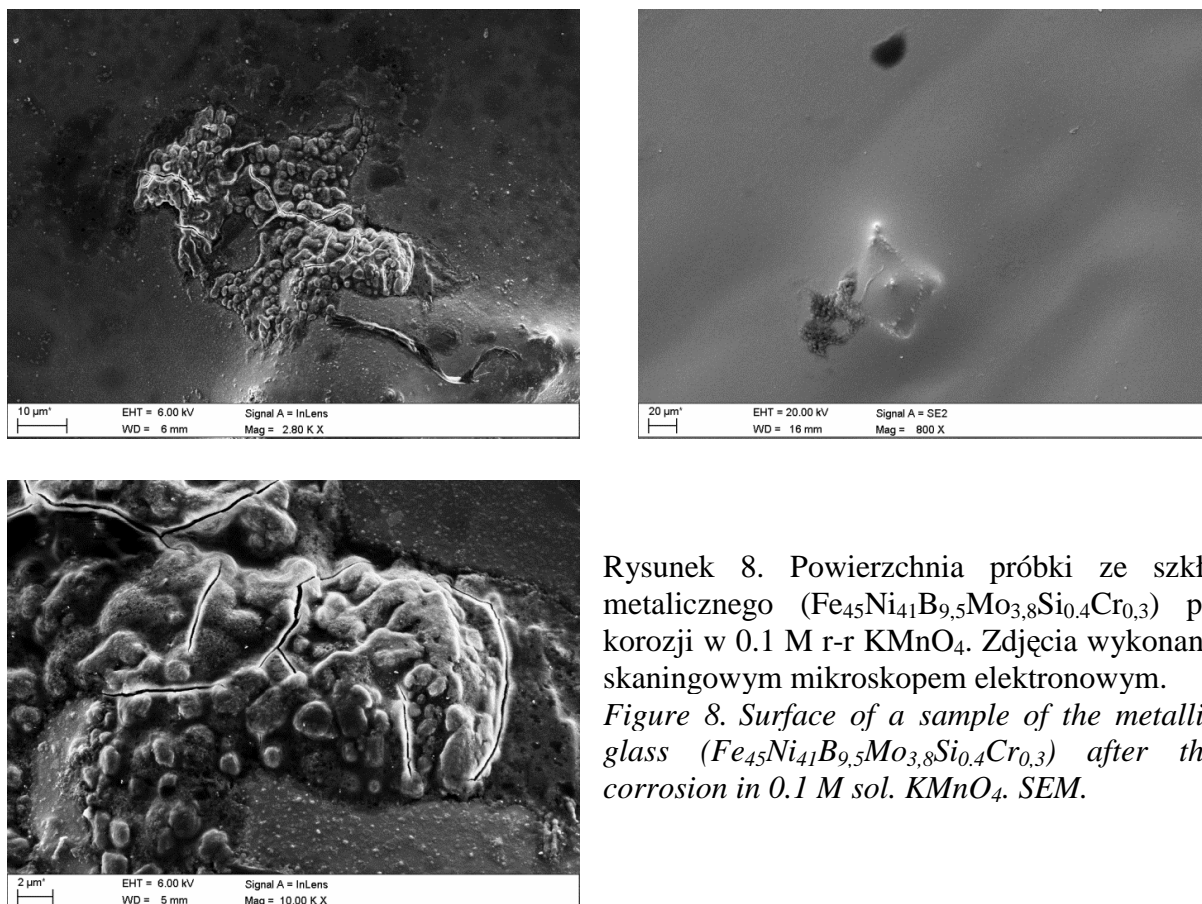
Zdjęcia uzyskane na skaningowym mikroskopie elektronowym pokazują miejsca, w których rozpoczęła się korozja, czyli powstały tam lokalne ogniwa galwaniczne (Rysunek 7 i 8).



Rysunek 7. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) po korozji w 0,1 M r-r  $H_2SO_4$ . Zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym.

*Figure 7. Surface of a sample of the metallic glass ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $H_2SO_4$ . SEM*



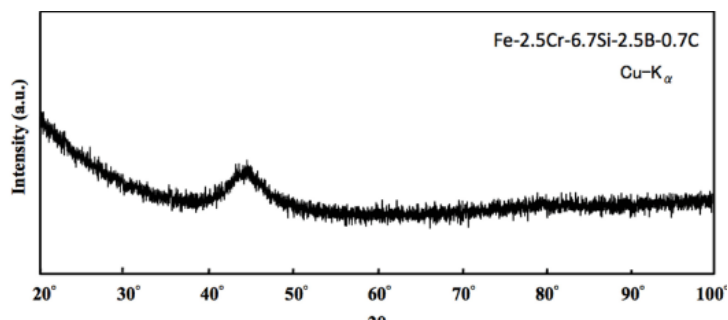


Rysunek 8. Powierzchnia próbki ze szkła metalicznego ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) po korozji w 0.1 M r-r  $KMnO_4$ . Zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym.

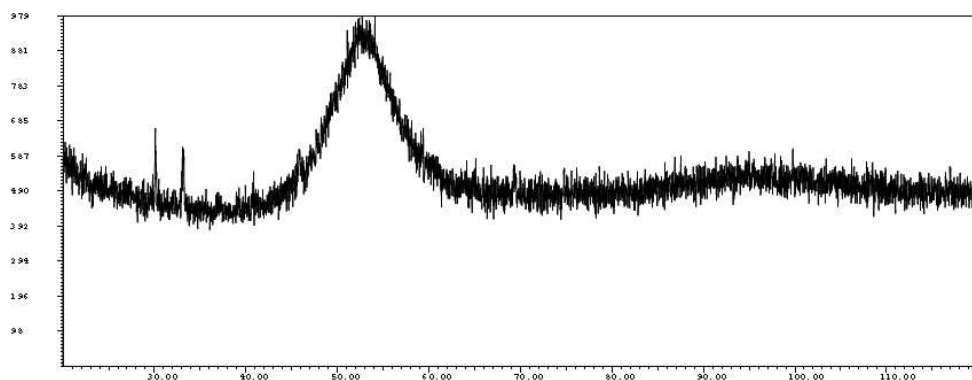
*Figure 8. Surface of a sample of the metallic glass ( $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$ ) after the corrosion in 0.1 M sol.  $KMnO_4$ . SEM.*

W celu ustalenia składu fazowego przeprowadzono badania struktury taśm przy użyciu metody rentgenografii strukturalnej. Metoda ta stosowana jest w celu ujawnienia struktury krystalicznej substancji badanej oraz służy do określenia wielkości występujących w materiale krystalitów. W przypadku materiałów o budowie amorficznej powstały w wyniku badania dyfraktogram powinien wyglądać jak przedstawiony na rysunku 9.

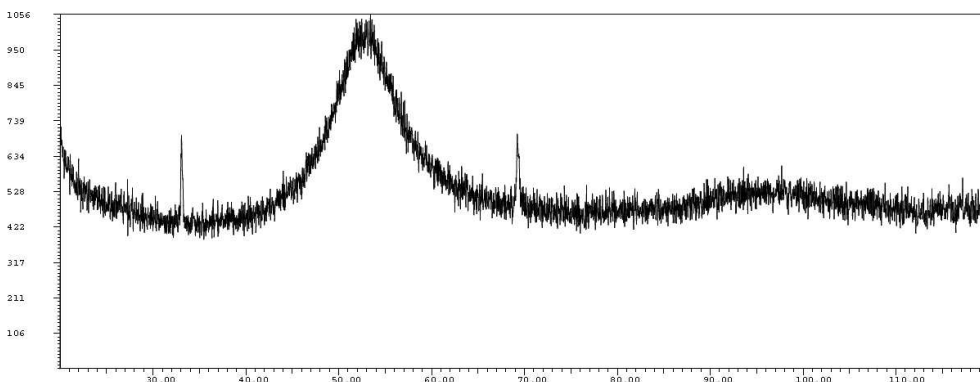
Uzyskane w wyniku badania dyfraktogramy (rysunek 10 i 11) jednoznacznie ukazują, iż w materiale oprócz fazy amorficznej znajdują się krystaliczne wtrącenia. Dzięki analizie otrzymanych wykresów określono wielkości obecnych krystalitów, udział % poszczególnych krystalitów w fazie krystalicznej (w badanym materiale) oraz jej skład chemiczny. Wyniki badania zestawiono w Tabelcy 3.



Rysunek 9. Dyfraktogram szkła metalicznego o wzorze  $Fe_{73,2}Cr_{2,2}Si_{11,1}B_{10,8}C_{2,7}$ . [16]  
*Figure 9. X-ray diffraction graph of the metal glass  $Fe_{73,2}Cr_{2,2}Si_{11,1}B_{10,8}C_{2,7}$  [16]*



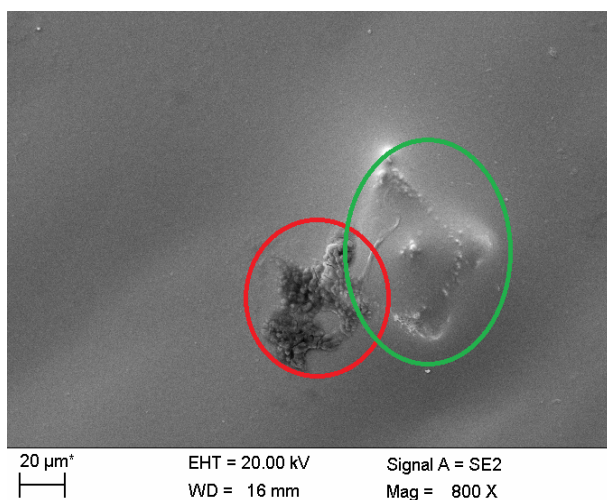
Rysunek 10. Dyfraktogram  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$  (próbka nr 1.)  
 Figure 10. X-ray diffraction graph of  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$  (sample no. 1)



Rysunek 11. Dyfraktogram  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$  (próbka nr 2.)  
 Figure 11. X-ray diffraction graph of  $Fe_{45}Ni_{41}B_{9,5}Mo_{3,8}Si_{0,4}Cr_{0,3}$  (sample no. 2)

Tablica 3. Skład fazowy i wielkość kryształitów w badanych próbkach  
 Table 3. The phase composition and size of crystallites in the tested samples

Próbka	Numer fazy krystalicznej	Skład chemiczny	Wielkość kryształitów [nm]	Udział % kryształitów w fazie krystalicznej
1	1.1	Ni <sub>2</sub> B	36.8882	100%
	1.2	Ni <sub>2</sub> B	86.4721	88.9328 %
		nikiel	149.9010	11.0672 %
2	2.1	krzem	27.9260	100%
	2.2	krzem	17.8403	99.1934 %
		nikiel	74.3475	0.8066 %



Rysunek 12. Wtrącenie krystaliczne z widocznym ogniskiem korozji  
*Figure 12. Crystallite with visible local corrosion place*

#### 4. PODSUMOWANIE

Szkło metaliczne jest materiałem, który wykazuje względnie przeciętną odporność na korozję w środowiskach silnie kwaśnych i silnie utleniających. Materiał ten zawiera zarówno fazę amorficzną jak i krystaliczną (obecność tych struktur została potwierdzona za pomocą rentgenografii strukturalnej). Miejscami początków korozji (czerwona pętla na rysunku 12) są najprawdopodobniej drobne wtrącenia krystalitów (zaznaczone zieloną pętlą na rysunku 12), co potwierdzają zdjęcia SEM. Brak zaobserwowanych śladów korozji na części gładkiej (najprawdopodobniej amorficznej) pozwala przypuszczać, że minimalizacja udziału fazy krystalicznej spowoduje zwiększenie odporność korozyjnej materiału. Musimy jednak pamiętać o tym, że proces krystalizacji w szkłe metalicznym jest termodynamicznie uprzywilejowany i samorzutny, chociaż przy braku czynników go przyspieszających jest on powolny.

Podsumowując, szkło metaliczne powinno być chronione od czynników przyspieszających proces krystalizacji (np.: podwyższona temperatura, promieniowanie UV) oraz od silnych utleniaczy i kwasów. Obecny kierunek rozwoju koncepcji użycia szkieł metalicznych zmierza w kierunku wykorzystania ich jak fazy wzmacniającej w materiałach kompozytowych. Pomysł połączenia szkła metalicznego z osnową polimerową pozwoli na zminimalizowanie wpływu środowiska na stop, a tym samym na wydłużenie czasu jego eksploatacji. Szkło metaliczne może być również wykorzystane w narzędziach o krótkiej żywotności np.: ostrzach maszynek do golenia lub ostrzach skalpeli.

Dalsze badania powinny dotyczyć zarówno korozji samego materiału w odmiennych środowiskach jak i mechanizmu powstawania lokalnych ogniw galwanicznych na styku fazy krystalicznej i amorficznej.

#### LITERATURA

1. L.A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice, 2002.

2. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011.
3. H. Lachowicz, *Magnetyki amorficzne*, Wiedza i życie nr 9, 1997.
4. A. Maciejny, *Metale i stopy metaliczne oraz ich wpływ na rozwój inżynierii materiałowej w Polsce*, [http://fundacjarozwojunauki.pl/res/Tom2/2\\_Maciejny.pdf](http://fundacjarozwojunauki.pl/res/Tom2/2_Maciejny.pdf)
5. Karta katalogowa Merazet S.A. Aparatura kontrolno-pomiarowa
6. M. Szymanek, B. Augustyn, D. Kapinos, S. Boczek, J. Nowak, *Wytwarzanie materiału o ultra drobnoziarnistej strukturze ze stopu magnezu AZ91 odlewanego w procesie Rapid Solidification*
7. strona internetowa: <http://www.kierunekchemia.pl/artukul,8366, szklo-metaliczne-szklo-nicznym-plastik.html>
8. PN-85 H-04640
9. PN-78 H-04610
10. L. A. Dobrzański, E. Hajduczek, *Metaloznawstwo i obróbka cieplna stopów metali. Mikroskopia świetlna i elektronowa*. WNT, Warszawa 1987.
11. R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009
12. A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2007.
13. J. Pacyna, *Metaloznawstwo : wybrane zagadnienia*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2005.
14. R. Kocjan, *Chemia analityczna tom 1. Podręcznik dla studentów*, Wydawnictwo Lekarskie PzWL, 2013
15. PN-78 H04608
16. strona internetowa: <http://www.pim-international.com/news/002278.html>