



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ NA MG SUBSTRÁTECH PŘIPRAVENÝCH PRÁŠKOVOU METALURGIÍ

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES ON MG SUBSTRATES
PREPARED BY POWDER METALURGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eliška Kobzinková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1940/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Eliška Kobzinková**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace podvojných vrstevnatých hydroxidů na Mg substrátech připravených práškovou metalurgií

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše týkající se povlaků na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) na hořčíkových substrátech a práškové metalurgie Mg.
- Příprava MgAl-LDH povlaků ve vodném prostředí z vhodných prekurzorů.
- Porovnání vlivu procesních parametrů (pH, teplota) na vlastnosti a kvalitu povlaků.
- Charakterizace povlaků morfologie a struktury MgAl-LDH povlaků pomocí SEM, XRD a potenciodynamických zkoušek v korozním prostředí.
- Vyhodnocení naměřených dat

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Eliška Kobzinková
studentka

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) na Mg substrátech připravených práškovou metalurgií. Teoretická část se zabývá hořčíkem, práškovou metalurgií hořčíku a LDH povlaky a metodami jejich přípravy se zaměřením na MgAl-LDH. Teoretická část je zakončena rešeršní studií současného výzkumu v oblasti přípravy LDH povlaků na hořčíkových substrátech a vlivem procesních parametrů na vlastnosti povlaků. Experimentální část zahrnuje proces optimalizace MgAl-LDH na Mg vzorcích připravených metodou práškové metalurgie. Hodnocena byla zejména morfologie a struktura povlaků a jejich prvkové složení. Hodnocení bylo prováděno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS). U optimalizovaných MgAl-LDH povlaků bylo také provedeno hodnocení elektrochemických korozních vlastností pomocí potenciodynamických zkoušek v korozním prostředí Hankova roztoku a fázová analýza pomocí rentgenové difrakce (XRD).

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation and characterization of double-layered hydroxides (LDH) on Mg substrates prepared by powder metallurgy. The theoretical part deals with magnesium, magnesium powder metallurgy, and LDH coatings and methods of their preparation with a focus on MgAl-LDH. The theoretical part is concluded with a research study of current research in the field of preparation of LDH coatings on magnesium substrates and the influence of process parameters on the properties of coatings. The experimental part covers the process of optimization of MgAl-LDH on Mg samples prepared by powder metallurgy. In particular, the morphology and structure of the coatings and their elemental composition were evaluated. The evaluation was carried out using a scanning electron microscope (SEM) with an energy dispersive spectrometer (EDS). The optimized MgAl-LDH coatings were also evaluated for electrochemical corrosion properties by potentiodynamic tests in Hank's solution corrosion environment and phase analysis by X-ray diffraction (XRD).

KLÍČOVÁ SLOVA

LDH povlak, MgAl-LDH, hořčík, prášková metalurgie, korozní chování, strukturní analýza.

KEY WORDS

LDH coating, MgAl-LDH, magnesium, powder metallurgy, corrosion behavior, structural analysis.

KOBZINKOVÁ, Eliška. *Příprava a charakterizace podvojných vrstevnatých hydroxidů na Mg substrátech připravených práškovou metalurgií* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-04-25]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/153814>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Buchtíkovi, PhD. za odborné vedení práce, cenné rady, pomoc při zpracování této práce a vstřícnost při konzultacích. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Matěji Březinovi, PhD. za cenné rady a pomoc při práci na SEM. Také bych chtěla poděkovat své rodině za podporu při mém studiu.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část	8
2.1	Hořčík.....	8
2.1.1	Korozní chování hořčíku.....	9
2.1.2	Aplikace hořčíku a jeho slitin.....	13
2.2	Prášková metalurgie	14
2.2.1	Příprava práškového hořčíku.....	15
2.2.2	Objemové materiály na bázi Mg	16
2.3	LDH vrstvy	19
2.3.1	Metody přípravy LDH vrstev	21
2.3.2	LDH na Mg substrátech	23
2.3.3	LDH pro průmysl a environmentální aplikace.....	26
3	Cíle práce	28
4	Experimentální část.....	29
4.1	Charakterizace experimentálního materiálu Mg.....	29
4.2	Teoretické výchozí předpoklady pro přípravu MgAl-LDH povlaků na Mg substrát	30
4.3	Příprava LDH na Mg	31
4.3.1	Optimalizované podmínky	32
4.4	Metody charakterizace vzorků.....	33
5	Výsledky a diskuze	35
5.1	Strukturní analýza připravených Mg substrátů.....	35
5.2	Hydrotermální syntéza LDH vrstev v autoklávu.....	35
5.2.1	Série A, 90 °C, pH 12, autokláv.....	35
5.2.2	Série B, 100 °C, pH 12, autokláv	37
5.2.3	Série C, 90 °C, pH 10, autokláv	38
5.2.4	Série D, 100 °C, pH 10, autokláv.....	39

5.3	Vliv drsnosti povrchu a podmínek přípravy na morfologii a růst povlaku (Série E)	40
5.4	Hydrotermální syntéza LDH vrstev v kádince	42
5.4.1	Mikrostruktura a prvkové složení Série F, 95 °C, pH 10, kádinka	43
5.4.2	Strukturní FTIR a fázová analýza	46
5.4.3	Mechanismus růstu povlaku.....	49
5.4.4	Potenciodynamické zkoušky v Hankově roztoku	50
5.4.5	Ponorové testy	51
6	Závěr	55
7	Zkratky	67
8	Seznam obrázků	68

1 ÚVOD

Hořčík a jeho slitiny jsou vhodnými kandidáty pro biomedicínské aplikace jako biodegradabilní implantáty díky své vysoké specifické pevnosti a modulu pružnosti podobnému lidské kosti [1, 2]. Jejich schopnost degradace za vzniku netoxických produktů v biologických systémech také umožňuje využití Mg materiálů v medicíně, zejména v ortopedii pro implantáty a stenty [1, 3]. Díky jejich biodegradabilitě by nebylo nutné po zhojení tkáně implantáty znovu operovat, protože by se v těle postupně rozkládaly a vzniklé korozní produkty by se z těla vyloučily přirozenými procesy [4, 5].

V současné době je použití hořčíku a jeho slitin limitováno tím, že se při testech rychle rozpouštějí, uvolňují velké množství plynného vodíku, a také způsobují alkalizaci prostředí v okolí implantátu, což může vést k zánětu či nekróze tkáně [4, 5]. Rychlá degradace implantátů na bázi hořčíku vede k napětí v okolní tkáni a je také spojena s poklesem mechanických vlastností a zkrácením životnosti implantátu.

Jednou z velmi progresivních a použitelných metod výroby biologicky využitelných materiálů se specifickou strukturou je metoda práškové metalurgie [6, 7]. Charakteristickým rysem materiálů připravených práškovou metalurgií je navíc jejich pórovitost [8, 9]. Pórovitost je pro bioaplikace výhodná, protože umožňuje plynulý transport tekutin a léčiv a zároveň zlepšuje integraci např. kostní tkáně a výrůstků implantátu tkání implantátu v procesu hojení [1].

Na Mg substrát připravený touto metodou práškové metalurgie je možné pro použití v biomedicínských aplikacích připravit protikorozi povlak například na bázi silanů, nátěr s iontově vyměnitelnými pigmenty, konverzní povlak na bázi MgF_2 , fosfátů hořčíku a vápníku [11–14] či upravit povrch plazmovou elektrolytickou oxidací (PEO) [15–17].

Tato práce se zabývá možností přípravy protikorozi ochrany Mg pomocí povlaků na bázi podvojného vrstevnatého hydroxidu (LDH), přičemž povlaky na bázi LDH již v minulosti prokázaly velký potenciál pro ochranu hořčíkových slitin proti korozi [14, 18]. Vrstvy LDH se navíc vyznačují schopností výměny aniontů a bariérovým efektem, podílí se také na procesu samoregenerace (z angl. self-healing effect), což zajišťuje zvýšenou odolnost proti korozi [2]. Substrát tvořený hořčíkem připraveným metodou práškové metalurgie s povlakem na bázi MgAl-LDH na by mohl být potenciálně využitelný jako resorbovatelný bioimplantát.

2 TEORETICKÁ ČÁST

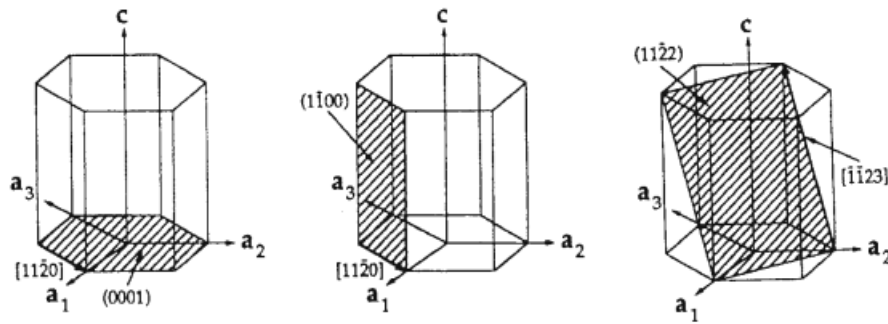
2.1 Hořčík

Hořčík je neušlechtilý, reaktivní kov stříbrolesklé barvy, který se řadí mezi kovy alkalických zemin. Vyskytuje se v přírodě ve třech izotopech. Jeho hustota je $1,74 \text{ g/cm}^3$, je tedy o 33 % lehčí než hliník a o 77 % lehčí než ocel [3]. Převážná část se používá jako legující prvek ve slitinách hliníku. Ostatní použití, jako je dezoxidace oceli, chemická a pyrotechnická výroba, převažuje nad konstrukčním využitím. Hořčík se vyrábí ze šesti zdrojů, kterými jsou magnézit (MgCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), serpentín ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a mořská voda. Tyto zdroje se liší obsahem hořčíku, výrobními metodami a svým původem [4]. V tabulce 1 jsou uvedené vybrané vlastnosti hořčíku.

Tabulka 1: Atomární vlastnosti Mg [21-23]

Značka	Mg
Protonové číslo	12
Relativní atomová hmotnost	24,3050
Atomový průměr	0,320 nm
Atomový objem	14 cm^3/mol
Atomové izotopy	78,99 % ^{24}Mg 10,00 % ^{25}Mg 10,01 % ^{26}Mg
Hustota (při 20 °C)	1740 kg/m^3
Teplota tavení	650 °C
Teplota varu	1107 °C
Skupenské teplo tavení	372 kJ/kg
Měrná tepelná kapacita (při 20 °C)	155 W/m.K
Lineární tepelná roztažnost (20-100 °C)	$26 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$
Součinitel stahování při tuhnutí	4,2 %
Modul pružnosti	45 GPa
Tvrдость	30 HV

Krystalová mřížka Mg je hexagonální těsně uspořádaná (HCP – Hexagonal Close Packed). Proto jej není za normální teploty možno příliš tvářet. Při mechanickém zatížení se deformuje dvojčatěním. Čistý hořčík a jeho konvečně lité slitiny mají sklon ke vzniku křehkých interkrystalických lomů v rovinách dvojčatění nebo v bazálních rovinách (0001). Při zahřátí nad teploty 225°C dochází ke vzniku nových bazálních rovin, a tím se hořčík stává dobře tvárným materiálem. Obrázek 1 zobrazuje krystalovou mřížku hořčíku a znázorňuje základní skluzové roviny (0001), $(11\bar{2}2)$ a $(1\bar{1}00)$ [21–23].



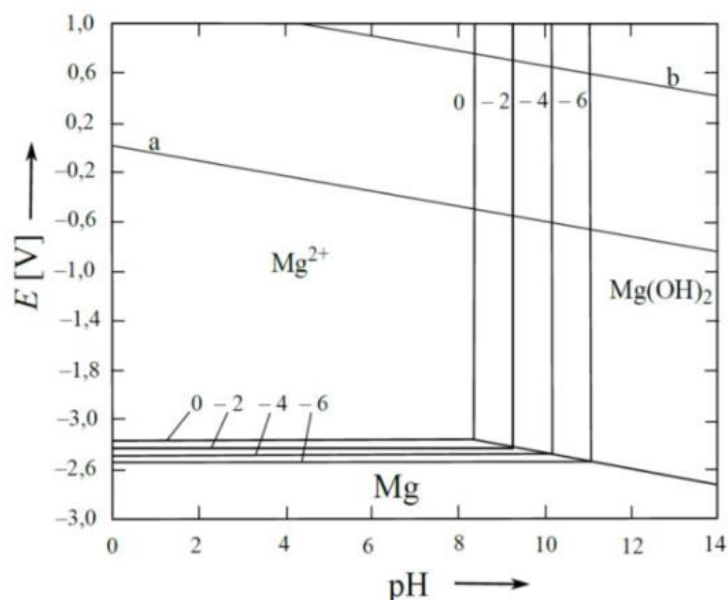
Obrázek 1: Krystalová mřížka Mg [4]

Hlavním důvodem pro použití Mg jako konstrukčního materiálu je jeho nízká hustota, a tím i nízká hmotnost výrobku. Mezi jeho výhodné vlastnosti také patří vysoká měrná pevnost, dobrá slévateľnost, obrobiteľnosť, svařitelnost a recyklovateľnosť. Mezi jeho nevýhody patří vysoká reaktivita, omezená odolnosť proti korozi, vysoký stupeň smrštění při tuhnutí, nízký modul pružnosti, omezená zpracovatelnost za studena a houževnatost [5].

2.1.1 Korozní chování hořčíku

Korozní chování Mg ve vodě popisuje termodynamický Pourbaixův diagram [8, 25–27]. Tento diagram znázorňuje závislost elektrodového potenciálu na pH prostředí. Diagram také zobrazuje oblasti imunity, pasivace a aktivity/koroze ve vodním prostředí. Pourbaixovy diagramy jsou sestaveny ze známých standardních elektrodových potenciálů, součinnů rozpustnosti a vztahu mezi rovnovážným potenciálem a Gibbsovou energií charakteristickou pro daný materiál a prostředí. Na základě těchto znalostí je možné určit termodynamický stav kovového materiálu. Pourbaixův diagram Mg je uveden na obrázku 2.

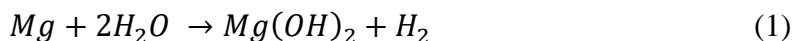
Kovový Mg má ve vodním prostředí obsahujícím ionty Mg^{2+} o jednotkové aktivitě standardní potenciál 2,373 V_{SHE}. Volný korozní potenciál Mg a slitin Mg je však obvykle mnohem kladnější, což naznačuje, že kovový Mg není v přímém kontaktu s roztokem, a je tedy potažen vrstvou $Mg(OH)_2$ [28–30].



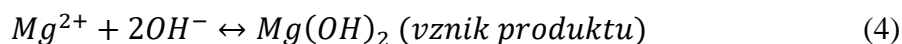
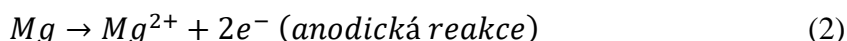
Obrázek 2: Pourbaix diagram Mg [6]

V oblasti stability je Mg stabilní, potažmo rychlost koroze Mg je velmi nízká (oblast Mg). V oblasti aktivity jsou naopak stabilní sloučeniny kovu a dochází k jeho korozi. V oblasti aktivity je stabilní termodynamickou formou kationt Mg^{2+} . V oblasti pasivity vznikají chemickými reakcemi stabilní formy $Mg(OH)_2$ nebo částečně stabilní nerozpustné oxidy nebo hydroxidy Mg (oblast $Mg(OH)_2$). Avšak ani tvorba nerozpustných sloučenin nemusí být pro pasivní ochranu dostatečná, což je případě Mg běžné [30-31]. V prostředí s vysokým pH (>11,5) bude hydroxid hořečnatý hrát roli stabilní ochranné vrstvy na povrchu hořčikových implantátů. Při nižším pH (<11,5) není $Mg(OH)_2$ schopen dostatečně chránit Mg proti korozi ve vodném roztoku (obrázek 3) [25, 29].

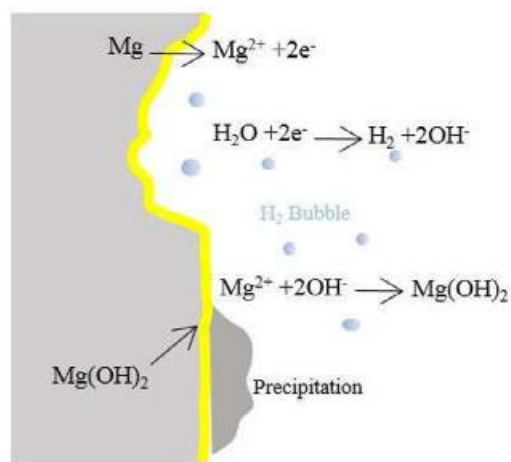
Rozpouštění hořčíku ve vodném prostředí lze popsat sumární rovnicí (rovnice (1)) [5, 29]:



Tato reakce může být dále rozepsána pomocí rovnic (2-4):



Existuje však teorie, že anodická reakce je složená ze dvou částečných reakcí, kdy při prvním kroku vzniká metastabilní Mg^+ , který se dále oxiduje na Mg^{2+} [7] (rovnice 5-6).



Obrázek 3: Nákres koroze Mg materiálu [8]

Produktem reakce mezi Mg a prostředím je $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který na povrchu hořčíku tvoří pasivační vrstvu, která působí jako kinetická a bariéra proti přesunu iontů z roztoku k povrchu Mg.

Koroze hořčíku a hořčíkových slitin in vitro se provádí nejčastěji v prostředí 3,5% roztoku NaCl či v simulovaných tělesných tekutinách (např. Hankově roztoku). Jak je patrné v tabulce níže, Hankův roztok (HBSS) svým složením napodobuje složení krevní plasmy. Dalšími alternativami jsou Earleho roztok (EBSS) a minimální nezbytné médium (Minimum Essential Medium – MEM) [9]. Složení roztoků používaných pro korozi in vitro v porovnání se složením krevní plasmy je uvedeno v tabulce 2.

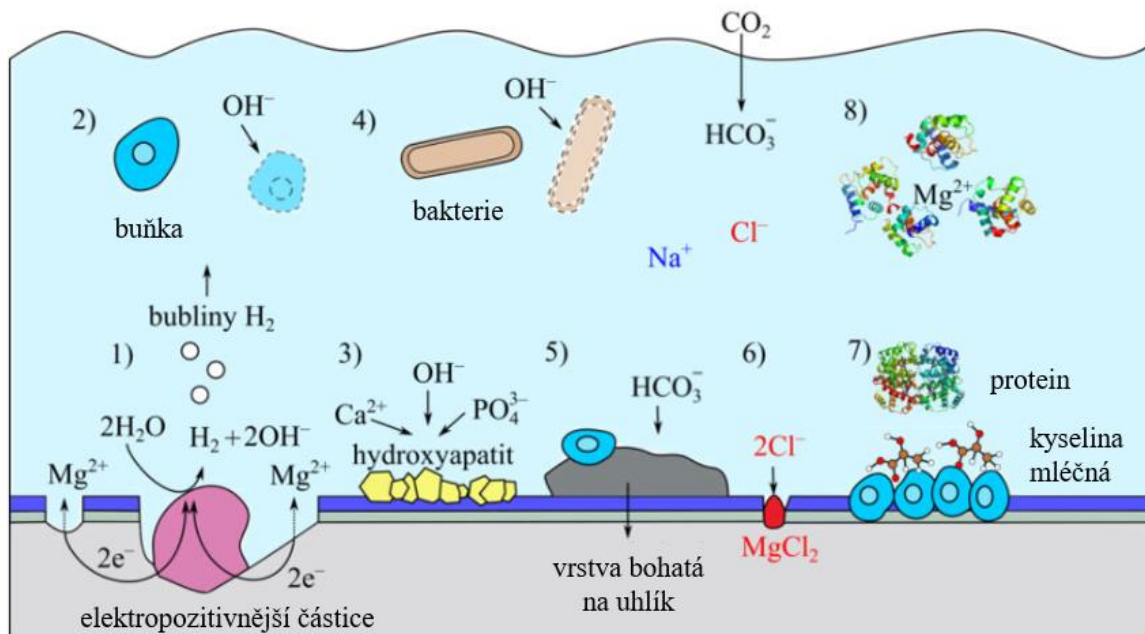
Tabulka 2: Složení krevní plasmy a jejich alternativ k použití in vitro [9]

	Component	Blood Plasma	HBSS (H1387)	HBSS (14175)	EBSS	MEM
Inorganic Ions (mM)	Cl ⁻	100.0-103.0	145.0	143.3	125.0	125.0
	HCO ₃ ⁻	22.0-30.0	4.2	4.2	26.0	26.0
	H ₂ PO ₄ ⁻	0.0-0.08	0.4	0.4	-	-
	HPO ₄ ⁻²	0.0-1.0	0.3	0.3	1.0	0.9
	SO ₄ ²⁻	0.5	0.8	-	0.4	0.4
	Mg ²⁺	1.0-1.5	0.8	-	0.4	0.4
	Ca ²⁺	2.5	1.26	-	1.8	1.8
	Na ⁺	140.0-142.0	142.0	142.8	144.0	143.0
	K ⁺	5.0	5.8	5.8	5.4	5.4
Organic Components (g/L)	Protein (e.g. albumin)	35-80	-	-	-	-
	Amino Acids	0.25-0.40	-	-	-	0.95
	Vitamins	Variable (in range of μg-mg)	-	-	-	0.008
	Glucose	0.9-1.1	1.0	1.0	1.0	1.0

Korozivní prostředí lidského těla tvoří 0,14 M roztok NaCl s malým množstvím dalších anorganických látek jako je Ca²⁺, PO₄³⁻ a HCO₃⁻. Přítomnost chloridových iontů obvykle vede ke zrychlení koroze, zatímco fosforečnany a uhličitany mohou podporovat tvorbu ochranných nebo částečně ochranných vrstev korozních produktů. Tělesná teplota 37 °C může poněkud urychlit korozní reakce ve srovnání s pokojovou teplotou, ale v případě, že je teplota nižší než pokojová, dochází ke srážení různých typů Ca-fosforečnanů z tělesných tekutin. Kromě různých anorganických tělesných tekutin může přítomnost organických složek, jako jsou biomolekuly, bílkoviny, buňky nebo bakterie, dále ovlivňovat korozní reakce. Tyto různé faktory vykazují různé interakce s korodujícím povrchem slitiny Mg a navzájem, což činí scénář koroze velmi složitým [5, 33–34].

Procesy znázorněné na obrázku 5 lze shrnout následovně:

1. Koroze Mg vede k uvolňování Mg²⁺, tvorbě H₂(g) a alkalizaci.
2. OH⁻ ionty vzniklé katodickou reakcí spojené s rozpouštěním Mg jsou pro buňky škodlivé.
3. Zvýšení pH podporuje srážení Ca-fosfátu na povrchu slitiny.
4. Zvýšená alkalita může zabíjet bakterie.
5. Uhličitany se zabudovávají do rostoucích povrchových vrstev.
6. Chloridové ionty napadají povrch slitiny a vzniká MgCl₂.
7. Na povrchu Mg ulpívají buňky a proteiny. Buňky na povrchu produkují kyselinu mléčnou.
8. Bílkoviny v roztoku mohou tvořit komplexy s kationty Mg²⁺.



Obrázek 4: Chování Mg v organismu [10]

2.1.2 Aplikace hořčíku a jeho slitin

Hořčíkové slitiny se nejčastěji využívají v automobilovém průmyslu na výrobu skříní převodovek, volantů, nosičů, částí sedadel nebo například krytů nádrží [21, 24, 35]. Mimo automobilový průmysl se využívají například jako těla fotoaparátů, či části sportovního vybavení, jako např. rámy jízdních kol.

Pro medicínské využití je výhodné to, že se hořčík v těle přirozeně vyskytuje, a proto může být využitý na aplikace, kde se počítá se vstřebáním implantátu. Pro tyto účely by bylo možné používat čistý hořčík nebo slitiny Mg-Al, Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Sr a Mg-Ag [1, 2, 20, 36–40]. Nejvýznamnější překážkou pro úspěšné použití je jejich rychlá degradace a problémy spojené s vývojem vodíku a alkalizací. V současné době jsou legování Mg a povrchová úprava/povlakování dva nejčastější přístupy ke zlepšení biodegradabilního chování Mg slitin [11]. Literatura [12] uvádí, že pro zlepšení vlastností lze využít tepelné zpracování, aplikaci PEO povlaků, elektrodepozici, aplikaci CaP nebo LDH povlaků. Další možnosti využití hořčíku pro biomedicínské aplikace by mohla přinést i aditivní výroba Mg slitin pomocí 3D tisku [41, 42].

V poslední době byl významným milníkem první resorbovatelný stent na bázi hořčíku od společnosti BIOTRONIK (obrázek 5). Využitelný by měl být zejména při léčbě ischemické choroby srdeční [3, 41, 43]. Výhody těchto stentů v porovnání s komerčně využívanými

(PLLA) jsou zejména přesné polohování a jednokrokové implementace což slibuje zrychlení zákroku. Přestože jsou stenty z hořčíku, který je kov, jsou málo viditelné na rentgenu. Nicméně histopatologická data vykazují rychlou endotelizaci, což naznačuje dobrou snášenlivost těla k těmto stentům [13].



Obrázek 5: Hořčíkový stent Magmaris (BIOTRONIC) [14]

2.2 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie se zabývá technickou výrobou práškových kovů, polokovů, kovových slitin či sloučenin a jejich zpracováním do konečného tvaru výrobku bez toho, aniž by došlo k roztavení jejich hlavních složek. K práškové metalurgii může být řazena i výroba a zpracování nekovových prášků, pokud vykazují kovové vlastnosti. Do této skupiny patří například ferity, slinutý korund nebo některé typy polovodičů [15].

Výrobky vyrobené touto technologií nacházejí uplatnění v automobilovém průmyslu a také v průmyslových motorech a generátorech nebo jako komponenty v domácích spotřebičích a jiné elektronice. Hlavní skupinu výrobků představují materiály na bázi železa a neželezných kovů (Cu, Al, Mg, Zn nebo Ti). Pomocí této metody je také možné připravit slitiny, které by nebylo možné jinou metodou připravit ať už z důvodu vysokých teplot tání, či nestabilitou vzniklých fází. Výsledné vlastnosti výrobků jsou dány především pórovitostí, složením použitých slitin a způsobem jejich výroby [15].

Hlavními omezeními práškové metalurgie jsou zejména vysoká cena výchozích práškových materiálů, vysoká cena lisovacích nástrojů, tvarové a velikostní omezení výrobku a hustota slinutého výrobku [44–45].

Materiály jsou do formy prášku připravovány různými metodami, a to zejména mechanicky (drcení a mletí), fyzikálně-chemicky (atomizace, elektrolyza), chemicky (redukce kovových

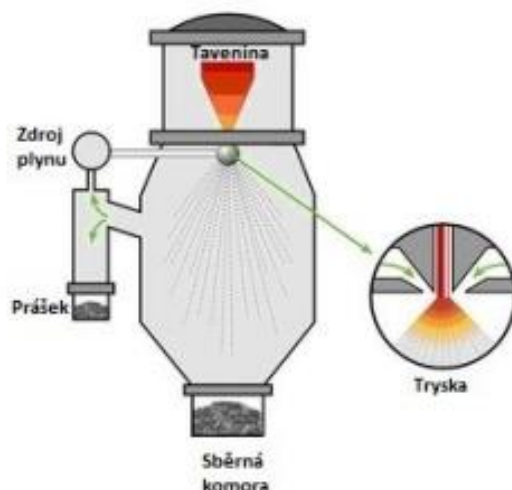
sloučenin, výroba z plynné fáze), popř. kombinací uvedených způsobů. Připravené prášky mohou být následně zhutňovány. Používají se metody využívající statického nebo dynamického tlaku při pokojové nebo zvýšené teplotě (lisování, kování, válcování), nebo metody beztlakové, jako např. volný zásyp, střešení, vibrační zhutňování a metoda keramického lití. V závislosti na použité metodě se mění vlastnosti prášku [15].

Tvarováním výrobku za studena jsou myšleny všechny metody, jimiž lze získat výlisky žádaného tvaru s takovou soudržností, která dovoluje manipulaci s výliskem. Tohoto se dosáhne zhutněním čili zmenšením pórovitosti a zvýšením adheze mezi jednotlivými částicemi. K tomuto účelu se nejčastěji využívá lisování. Lisování se rozděluje na v závislosti na směru aplikovaného tlaku na jednostranné, oboustranné a izostatické [44, 45]. Při izostatickém lisování je prášek uzavřen v pouzdře, na které je vyvíjen tlak přenášený plynem, gumou, plastickou hmotou nebo kapalinou [44, 46].

2.2.1 Příprava práškového hořčíku

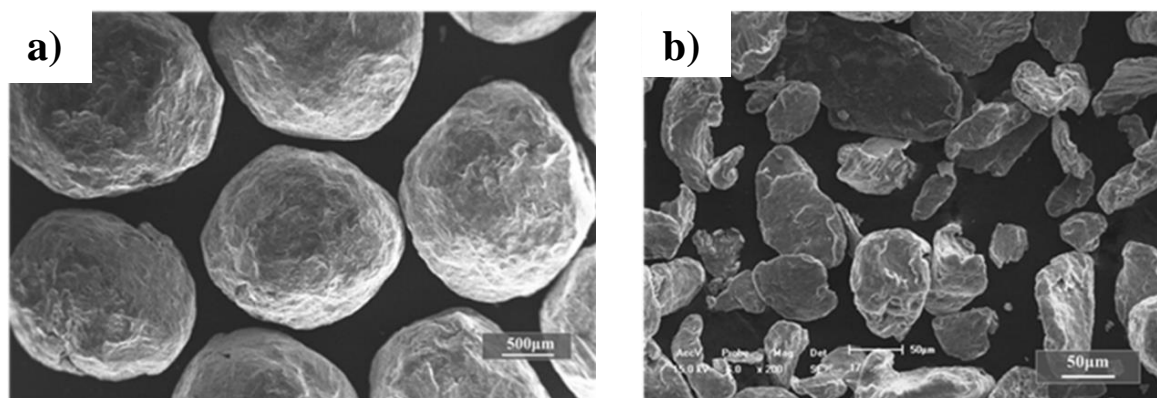
Základními metodami výroby hořčíkového prášku jsou mechanické drcení (vyškrabávání ingotu z hořčíkové lepenky upevněné na rotujícím bubnu, frézování ingotu), atomizace roztaveného kovu, odpařování-kondenzace a elektrolyza [16]. Obvyklým způsobem výroby je mechanické drcení a plynová atomizace [6, 47].

Plynová atomizace je založena na dezintegraci proudu taveniny plynem proudícím z trysek pod tlakem. Pro dezintegraci může být použito helium nebo argon [17]. Výsledné charakteristiky prášku jsou dané řadou parametrů procesu, jakými jsou typ plynu, plyn použitý pro dezintegraci, teplota tavení a viskozita, typ slitiny, rychlost dávkování taveniny, tlak plynu, rychlost a viskozita plynu, geometrie trysek a teplota plynu. Hlavní výhodou atomizace taveniny plynem je homogenita výroby a dobré vlastnosti prášku, plynoucí z jejich sférického tvaru [15]. Schéma plynové atomizace je uvedeno na obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma plynová atomizace [15]

Prášek je možné také připravit mechanickým drcením, např. pomocí kladivového či čelistového drtiče za tvorby hrubého prášku. Ten je následně dále rozemletý v mlýnu. Nejčastěji používaným typem mlýnu je kulový mlýn [44–45]. Na obrázku 7 je patrný rozdíl ve tvaru částic Mg po plynové atomizaci a po mechanickém drcení/mletí.



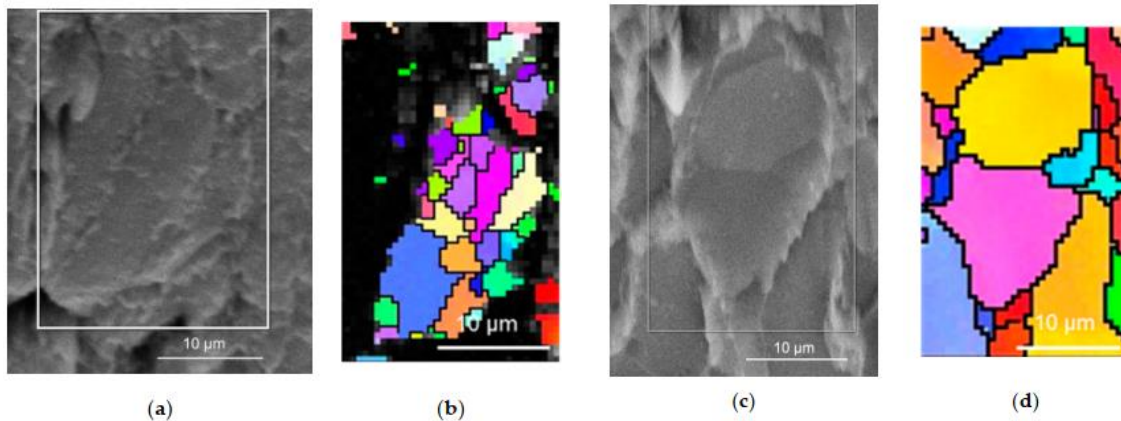
Obrázek 7: Tvar částic Mg prášku, A – plynová atomizace, B – mechanické drcení [18]

2.2.2 Objemové materiály na bázi Mg

Dalším krokem procesu je zpracování. Nejčastěji se využívá lisování, a to buď za laboratorní, nebo za zvýšené teploty, kdy zároveň probíhá slinování. Případně mohou být tyto operace provedeny odděleně, tedy nejprve je Mg prášek slisován a poté dochází k slinování.

Přípravou čistého hořčíku metodou práškové metalurgie se zabývali Březina a kol. [19]. Tato studie se věnovala vlivu tlaku a teploty na strukturní, mechanické a korozní vlastnosti připraveného hořčíku. Použité lisovací tlaky se pro vzorky připravované za laboratorní i zvýšené teploty byly v rozmezí 100–500 MPa. Mikrostrukturní analýza připravených vzorků odhalila pozitivní vliv zvyšujícího se tlaku a teploty, kdy zvyšování použitého zhutňovacího

tlaku vedlo ke zvyšování deformace částic prášku, což mělo za následek snížení pórovitosti. Podobný efekt mělo i zvýšení lisovací teploty. Avšak difrakční analýza zpětně rozptýlených elektronů (EBSD) prokázala, že jak při lisování za studena (obrázek 8a, b), tak ani při lisování za horka (obrázek 8c, d) nedošlo k difuznímu spojení zrn prášku.



Obrázek 8: EBSD za studena lisovaných a za tepla lisovaných vzorků: (a) SEM snímek a (b) EBSD mapa vzorku zhutněného za studena připraveného při tlaku 400 MPa; (c) SEM snímek a (d) EBSD mapa vzorku lisovaného za tepla připraveného při 400 MPa při 400 °C. Barvená zrna hořčíku: hranice tmavých zrn (linie), póry nebo oxidy (široké mezery) [19].

Horálek se ve své práci [20] zabýval nekonvenční technologií přípravy objemového materiálu na bázi práškového Mg. A to přetavováním povrchu litého Mg připraveného pomocí práškové metalurgie. Analýza mikrostruktury prokázala, že u litého hořčíku (obrázek 9a) došlo po přetavení k zjemnění struktury u povrchu vzorku. Na druhou stranu při použití stejného proudu (8 mA) u vzorku, který byl připraven lisováním za studena, bylo možné pozorovat degradaci materiálu (obrázek 9b). Docházelo k sublimaci povrchových vrstev vzorku vlivem nedostatečného odvodu tepla. Špatná tepelná vodivost lisovaného vzorku byla způsobena vrstvou oxidů na povrchu zrn a velkým množstvím pórů ve struktuře materiálu.



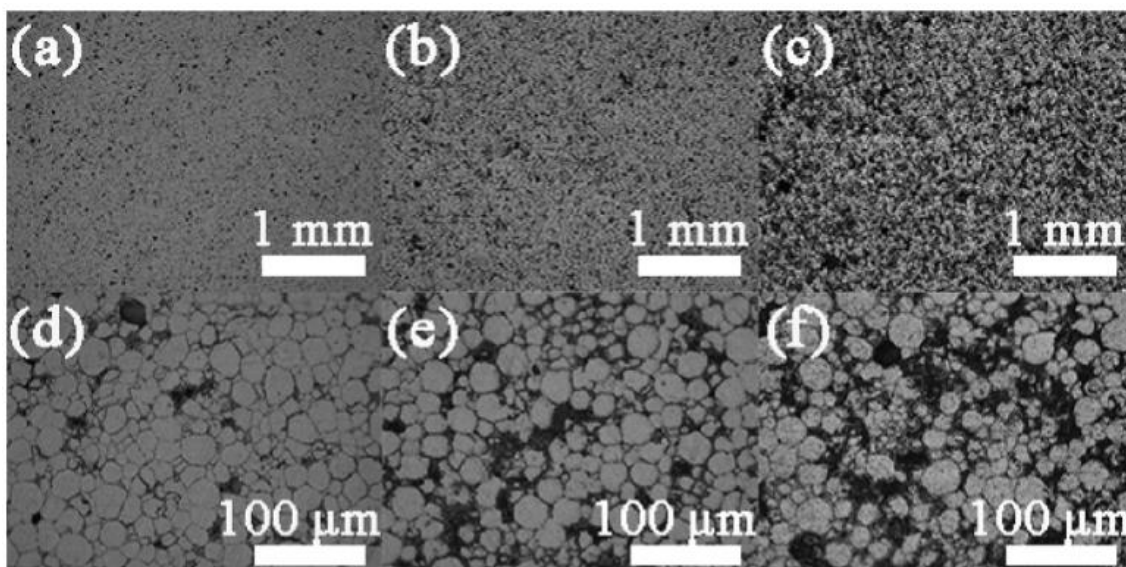


Obrázek 9: Porovnání chování materiálu při přetavování při 8 mA; a) zjemněná povrchová vrstva litého Mg, b) Mg lisovaný při 500 MPa za studena

Současnými poznatky o použití Mg kompozitu připraveného práškovou metalurgií se ve své studii zabývali Jayasathyakawin a kol. [21]. Jak je uvedeno v této studii, obvyklým způsobem přípravy Mg kompozitu je vytvoření směsi práškového Mg a výztuže, poté následuje lisování a slinování a případně další procesy (kování za horka či za studena, extruze za horka). Obvyklými výztužemi jsou například Al_2O_3 , SiC, TiC, karbidy, nitridy, oxidy, boridy či uhlíkové nanotrubičky, také mohou být použity Ti, Ni nebo Cu. Pro zlepšení tepelné odolnosti může být do kompozitu přidán Y_2O_3 . Pro účely biomedicíny se do směsi s hořčíkem přidává zejména hydroxyapatit (HAp), případně mohou být využity i jiné formy vápenatých fosfátů [7, 51, 52].

Korozní chování kompozitu na bázi kombinace HAp a hořčíku připraveného metodou práškové metalurgie ve své práci popisují Khalajabadi a kol. [22]. Připravený kompozit obsahoval 27,5 hm.% HAp a 72,5 hm.% Mg. Naměřený korozní potenciál (E_{corr}) byl -1,487 V a proudová korozní hustota (i_{corr}) byla $187,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pro porovnání korozní potenciál u Mg připraveného pomocí práškové metalurgie byl dle literatury [23] -1,78 V a korozní proudová hustota byla $251 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ při měření v prostředí SBF roztoku. Přídavkem HAp tedy došlo k mírnému zhoršení korozních vlastností.

Xiong a kol. [23] se ve své studii také zabývali charakterizací kompozitů na bázi HAp/hořčíku připravených práškovou metalurgií s následným slinováním pomocí mikrovlnného záření. Byly připravené kompozity s rozdílným obsahem HAp (5, 10 a 15 %). Výsledné kompozity měly homogenní strukturu, jak je patrné na obrázku 10 vzorky s obsahem 15 % HAp již vykazovaly známky aglomerace částic. Výsledné kompozity byly podrobeny zkouškám cytotoxicity. Bylo prokázáno, že kompozitní materiály vykazují lepší cytokompatibilitu než čistý Mg. Navíc cytokompatibilita rostla s rostoucím obsahem HAp, což bylo pravděpodobně způsobeno sníženým vývojem plynného H_2 a alkalizací. Přídavek HAp může tedy mírně zhoršit korozní vlastnosti, na druhou stranu dochází k výraznému zlepšení cytokompatibility.



Obrázek 10: Mikrostruktura vzorků (LM): (a, d) HAp-5/Mg, (b, e) HAp-10/Mg, (c, f) HAp-15/Mg [23].

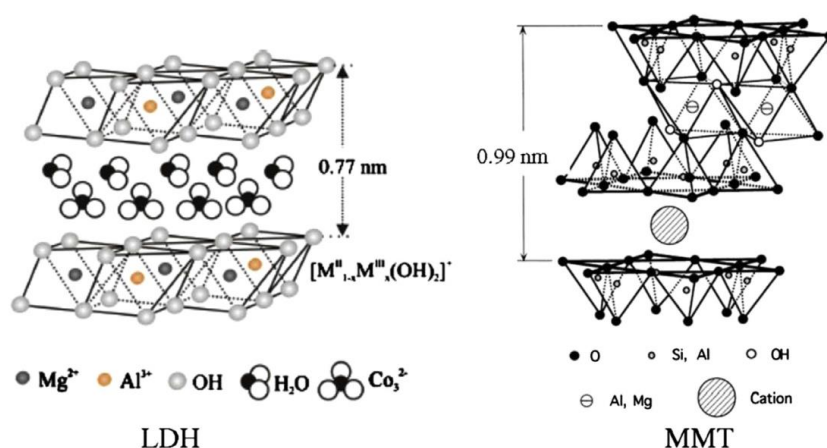
2.3 LDH vrstvy

Podvojný vrstevnatý hydroxid (LDH) je typ minerálu, který je řazen do skupiny sjögrenit-hydrotalcit [14, 54, 55]. Struktura tohoto minerálu se skládá z dvojmocných a trojmocných kationtů kovů umístěných ve středech oktaedrů střídajících se hydroxidových rovin. Tato jednoduchá kladně nabitá oktaedrická jednotka pak tvoří souvislou vrstvu pomocí OH^- iontů, které se vrství, což vede k podobné vrstevnaté struktuře jako u brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [56–59]. Stabilita kladně nabitých vrstev je dosažena prostřednictvím elektrostatických interakcí mezi anionty a kladně nabitými vrstvami spolu s přítomností molekul vody (Obrázek 11). Kationty kovů, jak dvojmocné, tak trojmocné ionty, jsou ve vrstvách LDH především ze třetí a čtvrté periody periodické tabulky. Dvojmocné ionty kovů běžně se vyskytující v těchto vrstvách, jsou například Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} atd. Trojmocné kovové ionty jsou obvykle zastoupeny kationty Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ru^{3+} atd. [24]. V případě MgAl-LDH povlaků je obecný vzorec $[\text{Mg}^{2+(1-x)}\text{Al}^{3+_x}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kde molární poměr $\text{Al}/(\text{Mg} + \text{Al})$ x je v rozmezí $(0,20 \leq x \leq 0,33)$ a A^{n-} značí druh aniontu [59, 60]. Výměnný aniont A^{n-} může být např. Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} či NO_3^- [25].

I když je struktura LDH tvořena vrstevnatou krystalickou strukturou se substituovatelnými ionty podobně jako vrstevnaté křemičitany, např. montmorillonit (MMT), jejich chemické a strukturální vlastnosti (složení, geometrie a tloušťka vrstev) jsou odlišné. Vrstevnaté hydroxidy patří mezi aniontové látky, jelikož jsou v prostoru mezi oktaedrickými vrstvami anionty

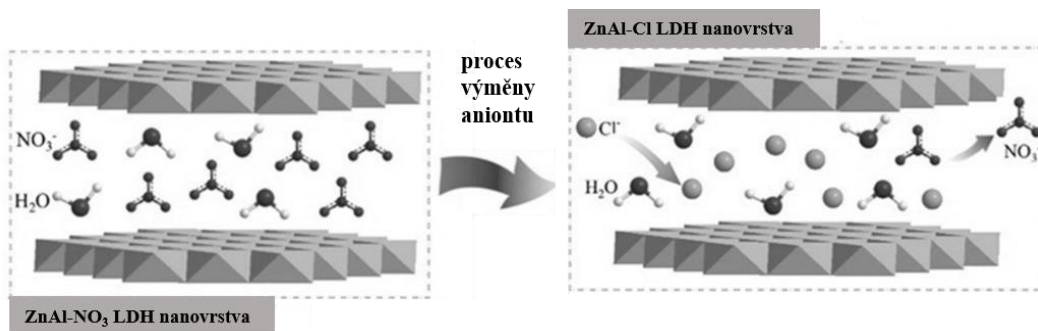
(např. CO_3^{2-}). Na druhou stranu vrstevnaté křemičitaný (montmorillonit) patří mezi kationtové jíly a v prostoru mezi vrstvami jsou umístěny kationty [24].

Každá krystalová vrstva v LDH se skládá z jedné oktaedrické vrstvy hydroxidu kovu, zatímco u vrstevnatých křemičitanů je krystalová vrstva tvořena dvěma nebo více vrstvami oxidů kovů v sendvičově uspořádané struktuře. V montmorillonitu je jednotlivá krystalová vrstva tvořena sendvičovou soustavou jedné oktaedrické vrstvy obsahujícího Fe, Al a Mg mezi dvěma tetraedrickými vrstvami oxidu křemičitého. Proto jsou tloušťka krystalové vrstvy a tuhost LDH nižší než vrstevnatých křemičitanů [24]. Schéma znázorňující strukturní a chemické rozdíly mezi LDH a montmorillonitem je na obrázku 11.



Obrázek 11: Srovnání struktury LDH a montmorillonitu (MMT) [24].

Mezi hlavní výhody LDH povlaků patří jejich variabilní složení, které umožňuje přípravu povlaků různých složení a vlastností. Tyto povlaky nacházejí uplatnění jako aniontový iontoměnič, prostředek pro podávání léčivých látek, přísady do polymerů nebo v nanokompozitních materiálech [26]. V současnosti se také vyvíjí LDH filmy na Mg slitinách jako forma protikoroze ochrany [19, 57, 62]. Mechanismus protikoroze ochrany je založen na vysoké aniontové výměnné schopnosti LDH. Tato vlastnost umožňuje zachytit korozi anionty, tj. chloridové (Cl^-) ionty v mezivrstevném prostoru prostřednictvím mechanismu výměny aniontů s interkalovanými inhibitory (anionty) (obrázek 12). To nakonec zpomalí rychlost koroze kovového substrátu, protože je mezi nimi nižší koncentrace iontů Cl^- [26].

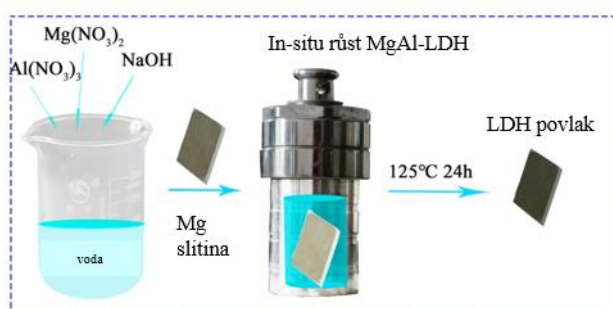


Obrázek 12: Schéma funkce inhibitorů koroze [26]

2.3.1 Metody přípravy LDH vrstev

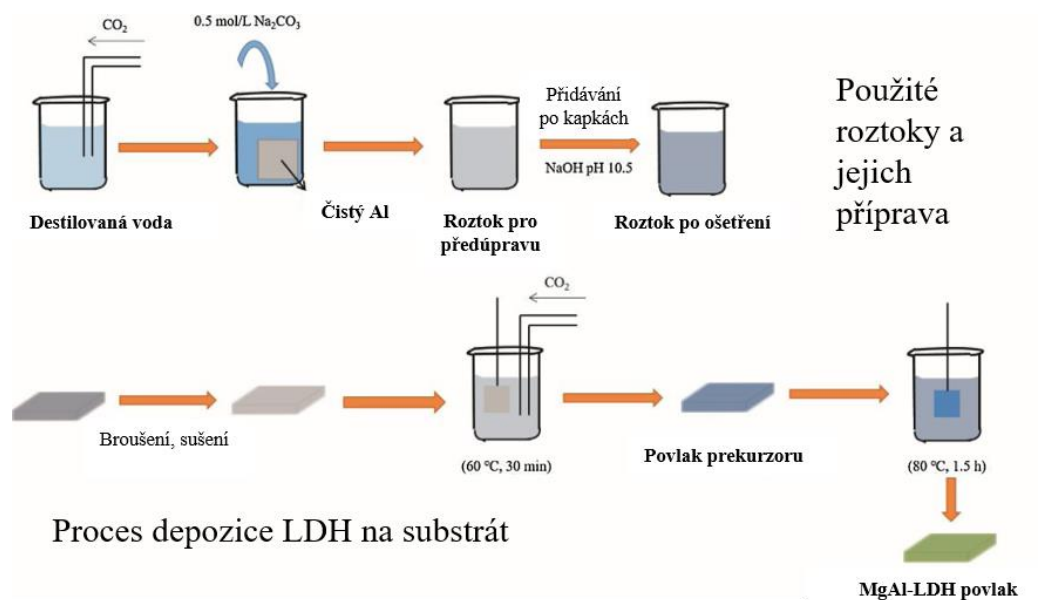
Substrátem pro LDH povlaky mohou být různé materiály jako kovy, keramika nebo sklo [27]. Byly vyvinuty různé metody přípravy LDH filmů. Mezi nejčastěji používané metody přípravy patří in situ syntéza a ko-precipitace. Další metody mohou být například povlakování parou (z anglického Steam coating), elektroforetické nanášení, technika spin coatingu a nanášení ve vrstvách [56, 62].

Mezi metody in situ se řadí i metody hydrotermální, povlakování parou a jedno- a dvoukrokové metody růstu [14, 64–65]. Hydrotermální metoda (obrázek 13) je založena na reakci prekursoru se substrátem v autoklávu za vysoké teploty a tlaku [66–68]. Také může být použit substrát s již připravenou vrstvou, například Peng a kol. [28] využili vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a Zhang a kol. anodizovanou vrstvu [29]. Prekursorů jsou nejčastěji ve formě dusičnanů či uhličitanů, avšak může se jednat i o oxidy vzniklé kalcinací látek jako jsou $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [30].



Obrázek 13 Schéma hydrotermální syntézy [2] - upraveno

Metoda jednokrokového růstu in situ pro vývoj povlaků LDH na Mg slitiny je založena na rozpouštění Mg slitiny s obsahem hliníku (např. AZ91) v roztoku H_2CO_3 . Zdrojem Mg^{2+} a Al^{3+} iontů pro tvorbu povlaku je rozpouštějící se slitina. Z tohoto důvodu je jednokroková syntéza LDH vhodná jen pro Mg slitiny bohaté na Al [31]. Toto omezení překonali Chen a kol. [72–74] pomocí dvoukrokové syntézy. Schéma syntézy je patrné na obrázku 14.



Obrázek 14 Schéma dvou krokové syntézy in situ [31] – upraveno

Ko-precipitace patří mezi rozšířené metody přípravy LDH povlaků zejména díky snadné kontrole složení povlaku a vysoké reaktivitě. Metoda je založena na reakci roztoku rozpustných solí kovů s alkalickým roztokem za vzniku amorfni LDH vrstvy, která následně krystalizuje na povrchu substrátu [75, 76]. Soli kovových iontů obsahují především dvojmocné a trojmocné soli kovů (dusičnany, sírany, chloridy a další rozpustné soli). Alkalické roztoky zahrnují KOH, NaOH, amoniak, uhličitany sodný a draselný, močovinu atd. [32]. Touto metodou lze syntetizovat celou řadu různých systémů LDH povlaků s různými anionty v mezivrstevném prostoru např. MgAl-LDH s molybdenanem (MoO_4^{2-}), vanadičnanem (VO_4^{3-}) či organickými anionty jako citrát, aspartát, glutamát a salicylát [33]. Nevýhodou ko-precipitační metody je slabá vazba mezi LDH filmem a substrátem. Tato nevýhoda může být eliminována kombinací metody ko-precipitace s hydrotermální syntézou [14, 79, 80].

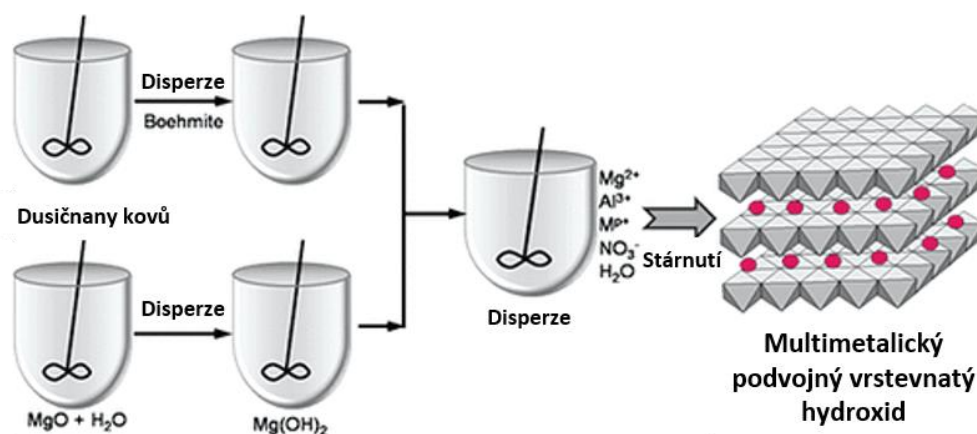
Mezi další používané metody syntézy LDH povlaků patří elektredepozice [34]. Příprava povlaků touto metodou je slibná díky čistotě fází, vysokým rychlostem nanášení, jednoduchému vybavení a možnosti použití složitých geometrií. Omezením této metody je její cenová náročnost [14, 56].

Spin coating je metoda přípravy založená na odstraňování kapalných fází ze suspenze materiálu pomocí vysokorychlostního nanášení. Výhodou techniky spin coatingu je, že se tato metoda široce používá pro výrobu velmi tenkých povlaků (pod 10 μm) [31].

Metoda aniontové výměny probíhá cestou, kdy se nejprve syntetizují prekurzory LDH s menšími mezivrstevnými anionty a poté se za definovaných podmínek vyměňují anionty cílových produktů s mezivrstevnými anionty připravených prekurzorů LDH [14].

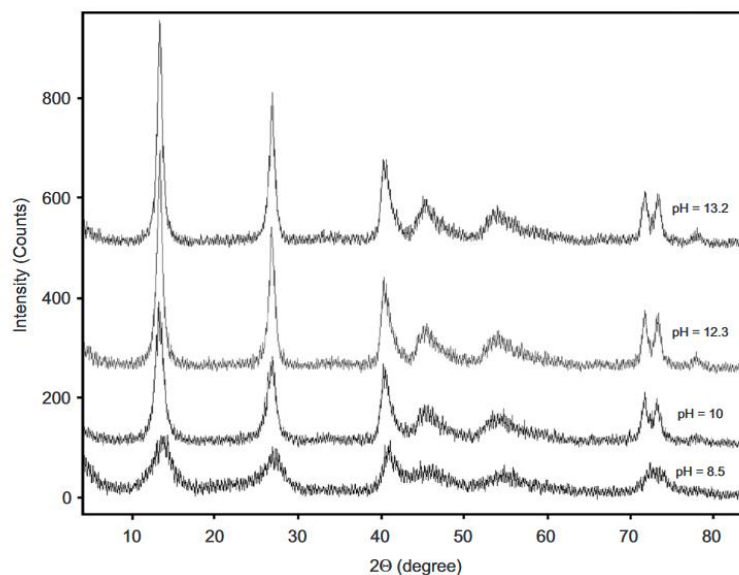
2.3.2 LDH na Mg substrátech

Mechanismem vzniku LDH se zabývali i autoři Valente a kol. [35]. Pro přípravu LDH byly použity MgO a AlO(OH) (Boehmite). Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 15. Autoři uvažují, že při přípravě LDH dochází vždy v roztoku k hydrataci MgO a tvorbě hydroxidu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Během toho se v závislosti na povaze přítomného hydroxidu pH reakční směsi pohybuje v rozmezí 6–11. Takto vzniklé LDH je použitelné jako prekurzor při ko-precipitační metodě přípravy či samostatně jako nosič léčiva, popř. léčivo samotné (antacid).



Obrázek 15: Schéma přípravy LDH [35] - upraveno.

Přípravou prekurzorů MgAl LDH při různých pH se zabývali Seron a Delorme [36]. Tyto prekurzory se používají zejména u ko-precipitační metody přípravy LDH povlaků. Byly zkoumány prekurzory připravené v rozmezí pH 8,5–13,2, obvyklé pH při přípravě těchto prekurzorů bylo 10,5. Precipitát byl oddělen pomocí centrifugace a následně byla pevná složka zkoumána pomocí XRD analýzy. Jak je patrné na obrázku 16 píky charakteristické pro LDH při $2\theta \approx 13^\circ$ jsou patrné zejména u vzorků připravených v rozmezí pH 10–13,2 což koresponduje se studií [37].

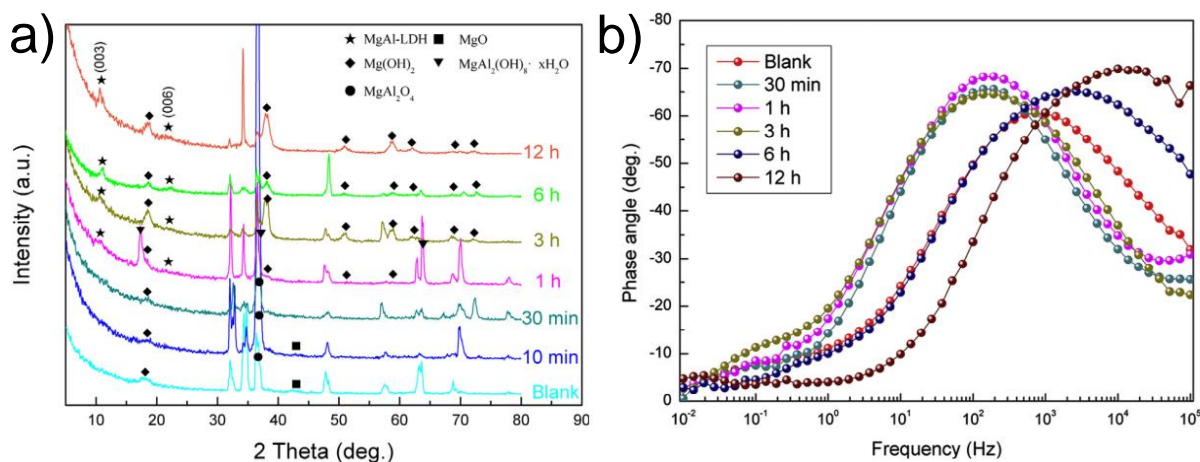


Obrázek 16: XRD analýza precipitátů [36].

Vlivem pH reakční směsi na tvorbu MgAl-LDH na Mg slitině AZ31 s PEO mezivrstvou se ve své studii zabývali Wu a kol. [37]. Příprava LDH povlaků na PEO vrstvu probíhala hydrotermální metodou a pH bylo nastavené na hodnoty 8,72; 9,72; 10,72; 11,72 a 12,04. Výsledky ukázaly, že filmy, které se vytvořily v rozmezí pH 10,72 až 11,72, měly vyšší krystalinitu a hustější strukturu než při nižších pH. Nejlepší korozní vlastnosti vykazoval povlak při pH 11,72. Při pH 12,04 vykazoval povlak nižší krystalinitu, horší korozní vlastnosti a obsah MgAl-LDH byl v tomto vzorku dle XRD nižší, s čímž koreluje i nižší obsah Al v povlaku.

Myšlenkou utěsnění PEO povlaků vrstvou MgAl-LDH se zabývali Wu a kol. [38]. Připravená PEO vrstva měla tloušťku cca 8 μm a tloušťka hydrotermálně připraveného LDH povlaku měla přibližně 6 μm . Bylo prokázáno, že připravená LDH vrstva zaceluje póry a snižuje drsnost povrchu. Korozní odolnost byla zkoumána po 30 min a 7 dnech vystavení 3,5% roztoku NaCl. Z měření bylo zřejmé, že LDH povlak zlepšuje bariérové vlastnosti substrátu s PEO vrstvou.

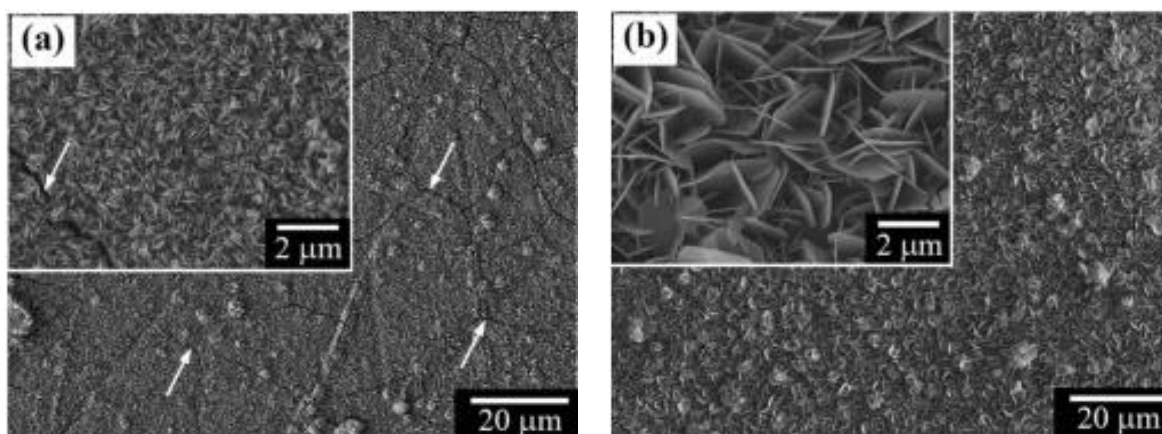
Na tuto práci navazuje studie, kterou provedli Zhang a kol. [29]. Tato studie se zabývá růstovým chováním LDH na hořčíkové slitině AZ31 předpřipravené anodizací (PEO). Předúprava anodizací a podmínky depozice LDH byly shodné s předchozí prací [38]. Vzorky byly podrobené hydrotermální syntéze po dobu 0-12 h. Při provádění korozních zkoušek bylo pozorováno, že vzorek po 1 h přípravy vykazuje výrazně lepší korozní vlastnosti. Následně bylo pomocí XRD analýzy vzorků zjištěno, že v tomto čase se v povlaku nachází přechodná fáze- $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která je pravděpodobně zodpovědná za zlepšení korozních vlastností (obrázek 17). Nejvyšší korozní odolnost však vykazoval vzorek, u kterého byla LDH vrstva připravována 12 h.



Obrázek 17: a) XRD analýza připravených povlaků; b) Bodeho impedanční křivky připravených povlaků [29]

Aplikací MgAl-LDH povlaku pro biomedicínské účely na hořčíkové slitině Mg–Nd–Zn–Zr se ve své práci zabývali Peng a kol. [28]. Věnovali se histokompatibilitě čisté hořčíkové slitiny, slitiny s povlakem Mg(OH)₂ a s povlakem tvořeným MgAl-LDH. Slitina s povlakem tvořeným Mg(OH)₂ byla ve své podstatě mezikrokem při přípravě MgAl-LDH hydrotermální metodou pomocí Al(NO₃)₃. Bylo prokázáno, že slitina s povlakem tvořeným MgAl-LDH vykazovala nejvyšší korozní odolnost in vitro a in vivo. Tento povlak také významně podporoval adhezi, migraci a proliferaci buněk in vitro. Kromě toho povlak téměř splnil požadavek klinické aplikace při testu poměru hemolýzy. Výsledky in vivo prokázaly, že povlak poskytoval největší dlouhodobou ochranu před korozí a vyvolával nejmírnější zánět, a tedy vykazoval i lepší histokompatibilitu ve srovnání s čistým povlakem Mg(OH)₂ a neošetřenou hořčíkovou slitinou.

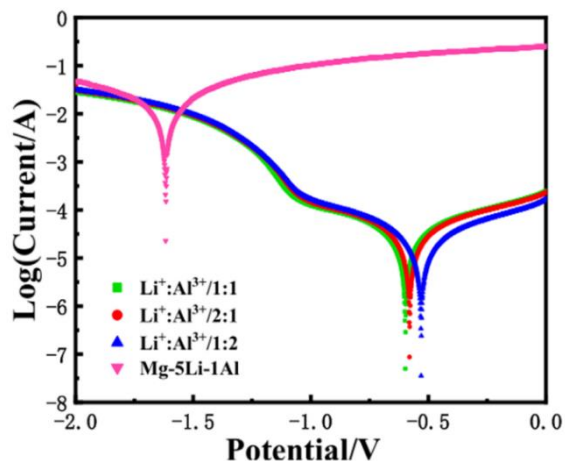
Syntézou MgFe-LDH povlaků na čistém hořčíku se ve své práci zabývali Lin a kol. [39]. Povlaky na bázi MgFe-LDH jsou dalším z možných kandidátů pro zlepšení korozní odolnosti Mg bioimplantátů. Pro syntézu povlaku zvolili postup podobný dvoukrokové syntéze, kterou použili Chen a kol. [72–74]. Na obrázku 18a je zobrazen povlak po prvním kroku syntézy, je zde patrný povlak, v němž jsou trhliny (bílé šipky) a krystaly jsou malé. U vzorku po druhém kroku syntézy (obrázek 18b) nejsou patrné trhliny a lamely jsou oproti prvnímu vzorku mnohem vyvinutější. Vzorky byly také měřeny pomocí rentgenové difrakce. Ta prokázala, že v případě vystavení pouze prvnímu roztoku vznikalo LDH pouze v malé míře. Na druhou stranu u vzorku vystavenému oběma roztokům je již obsah LDH značný. Následné testy in vitro prokázaly zlepšení buněčné adheze mezi povlakem a buňkami oproti vzorku hořčíku, ta je jeden z nejnütnějších procesů pro správnou funkci buněk a jejich pohyb.



Obrázek 18: Snímky povlaků po jednotlivých krocích syntézy, a) Vzorek po prvním kroku; b) Vzorek po druhém kroku [39]

2.3.3 LDH pro průmysl a environmentální aplikace

Studiem korozních vlastností AlLi-LDH na hořčíkové slitině LA51 se ve své práci zabývali Zhang a kol. [40]. Byly připraveny superhydrofobní AlLi-LDH s různými molárními poměry $\text{Li}^+ : \text{Al}^{3+}$ 1:1, 1:2, 2:1. Nejlepší korozní vlastnosti vykazoval vzorek s poměrem $\text{Li}^+ : \text{Al}^{3+}$ 1:2, avšak rozdíly mezi připravenými povlaky jsou minimální (obrázek 19). Tento povlak by mohl sloužit jako vysoce účinný antikorozi povlak, čímž by se mohla rozšířit použitelnost hořčíkové slitiny LA51 v průmyslových oblastech.



Obrázek 19: Potenciodynamické polarizační křivky slitiny LA51 a povlaků Al-Li LDH připravených s různými molárními poměry $\text{Li}^+ : \text{Al}^{3+}$ [40].

Chen a kol. [27] se ve své práci zabývali přípravou anorganických povlaků na bázi Ag/MgAl, Ni/Al a MgAl-LDH. Jako substrát pro tyto povlaky sloužily titan, keramika a sklo. Bylo prokázáno, že se tyto povlaky tvoří na rovinných i nerovinných površích (substráty Ti a keramiky – rovinný povrch, sklo – kuličky). Povlaky na bázi Ag/MgAl vykazovaly antimikrobiální vlastnosti a mohou být použity pro klinické a environmentální aplikace.

Použitím MgAl-LDH jako katalyzátoru pro redukci 4-nitrofenolu na 4-aminofenol za použití NaBH_4 jako redukčního činidla se ve své práci zabývali Banau a kol. [41]. Katalytická redukce 4-nitrofenolu má značný význam pro řadu aplikací a průmyslových odvětví. Tato práce představuje nový katalyzátor (AuNP/GNP/MgAl-LDH) obsahující nanočástice zlata (AuNP) s nosičem na grafenových nanodestičkách (GNP) interkalovaných v Mg Al vrstevnatých podvojných hydroxidech (MgAl-LDH).

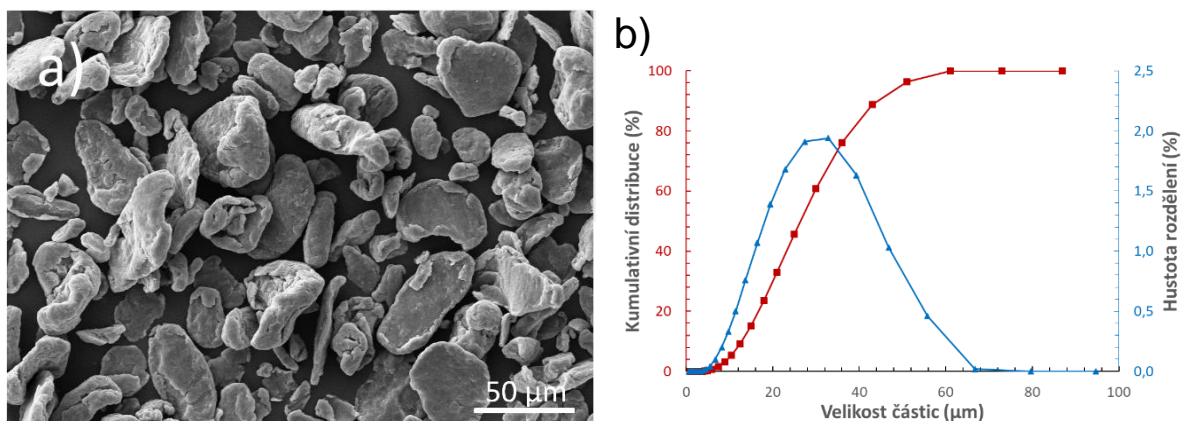
3 CÍLE PRÁCE

- Literární rešerše týkající se povlaků na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) na hořčíkových substrátech.
- Literární rešerše týkající se objemových materiálů připravených práškovou metalurgií se zaměřením se na Mg materiály.
- Příprava MgAl-LDH povlaků ve vodném prostředí, kdy výchozí reakční směs bude zahrnovat vhodné prekurzory.
- Porovnání vlivu procesních parametrů (pH, teplota) na vlastnosti a kvalitu povlaků.
- U optimalizovaných vrstev provést charakterizaci povlaků, kdy základem bude hodnocení morfologie a struktury MgAl-LDH povlaků pomocí elektronové mikroskopie (SEM), fázová analýza pomocí rentgenové difrakce (XRD), hodnocení elektrochemických korozních vlastností pomocí potenciodynamických zkoušek v korozním prostředí.
- Vyhodnocení naměřených dat

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Charakterizace experimentálního materiálu Mg

Pro přípravu substrátu byl použit hořčík ve formě kovového prášku. Tento prášek byl od společnosti Goodfellow Cambridge Limited s garantovanou čistotou 99,8 %. Velikost částic hořčíkového prášku byla dodavatelem garantována do maximální velikosti 50 μm . Dle technického listu je hustota hořčíku 1,740 g/cm^3 . Ze snímků ze SEM (obrázek 20a) je patrné, že byl hořčíkový prášek po atomizaci rozemletý. Granulometrie Mg prášku je patrná na obrázku 20b.



Obrázek 20: a) Snímek prášku Mg, b) Analýza distribuce velikosti částic

Prášky byly lisovány oboustranně v duté válcové ocelové lisovnici s vnitřním průměrem 20 mm. Manipulace s práškovým Mg byla prováděna v rukavicovém boxu v inertní dusíkové atmosféře. Do lisovnice bylo naváženo 2,5 g prášku. Na základě předchozích prací [6, 45] byly zvoleny podmínky lisování 400 MPa. Navážené množství hořčíkového prášku v ocelové lisovnici bylo stlačeno (sledováno pomocí změny polohy příčnicku během stlačování) požadovaným tlakem do kompaktní tablety. Oboustranné lisování bylo prováděno na univerzálním testovacím zařízení Instron 5985 za následujících podmínek: rychlost 2 mm/min, maximální napětí 400 MPa s výdrží 60 s. Připravené vzorky byly ve formě válcových tablet o průměru 20 mm a výšce cca 5 mm.

Čelní plochy Mg tablet byly následně broušeny a leštěny pro nanášení LDH povlaků a pro jejich následnou analýzu. Poslední krok, tj. leštění diamantovou pastou se střední velikostí částic 1 μm , byl prováděn jen u optimalizovaných vzorků. Broušení a leštění probíhalo vždy v bezvodém prostředí isopropanolu. Nakonec byly vzorky opláchnuty izopropylalkoholem a vysušeny proudem vzduchu.

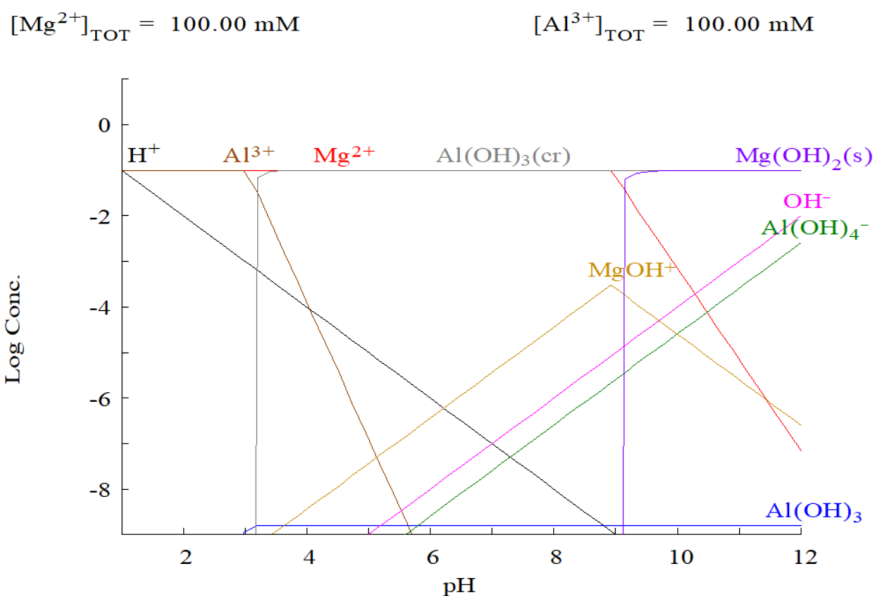
4.2 Teoretické výchozí předpoklady pro přípravu MgAl-LDH povlaků na Mg substrát

Termodynamické předpoklady zahrnující závislost koncentrace Al^{3+} na pH byly vytvořeny s cílem predikce růstu povlaku zejména při různých hodnotách pH. Termodynamické diagramy byly vytvořeny využitím softwaru Hydra Medusa za podmínek, které jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Zvolená teplota a koncentrace složek teoretického reakčního prostředí MgAl-LDH povlaku

Teplota (°C)	25	
Koncentrace	Mg^{2+}	Al^{3+}
(mol/l)	0,1	0,1

Koncentrace Mg^{2+} pro vytvoření modelu byla zvolena za předpokladu toho, že anodické rozpouštění Mg probíhá ve vodném roztoku při pH 10 nebo 12, avšak jak je patrné na obrázku 21 koncentrace Mg^{2+} s rostoucím pH klesá [42]. Hodnota koncentrace Al^{3+} je dána přidavkem $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Výskyt termodynamicky stabilních složek při různých pH a koncentracích je uveden na obrázku 21. Jedná se tedy o velmi přibližný model, ale i tento model nastiňuje možný růst povlaku. Jak je uvedeno výše, pro zkoumání podmínek růstu MgAl-LDH byly zvoleny hodnoty pH 10 a 12. Sledované ionty pro tvorbu povlaku jsou MgOH^+ a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, které se účastní tvorby povlaku. Při hodnotě pH 10 jsou koncentrace iontů vyrovnané. Na druhou stranu při pH 12 výrazně převažuje koncentrace $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Je tedy patrné, že podmínky pro tvorbu povlaku jsou odlišné.



Obrázek 21: Výskyt termodynamicky stabilních sloučenin v závislosti na $\log c = f(\text{pH})$

4.3 Příprava LDH na Mg

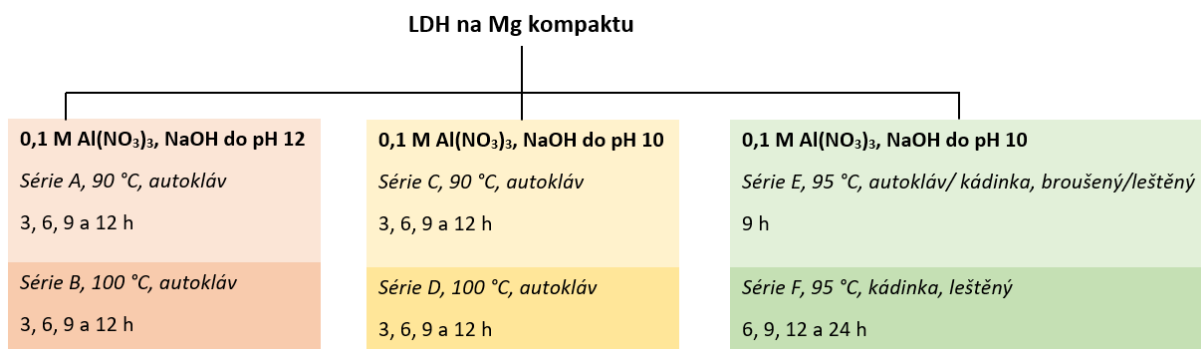
Původní podmínky syntézy MgAl-LDH pomocí $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ byly popsány v literatuře [69, 90]. Pro depozici MgAl-LDH byl připraven reakční roztok $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ byla 0,1 M a jako zdroj Mg^{2+} iontů posloužil samotný Mg substrát. Hodnota pH reakční směsi byla nastavena vždy pomocí 2M roztoku NaOH.

Schéma připravených sérií je na obrázku 22. U sérií prováděných v autoklávu byly hořčikové tablety pouze broušeny pomocí SiC papíru o zrnitosti 1200.

Pro sérii A byla zvolena teplota 90 °C, pH 12 a syntéza probíhala v autoklávu po dobu 3, 6, 9 a 12 h, pro lepší orientaci v textu jsou vzorky označeny A-3, A-6, A-9 a A-12. Pro další série je systém značení vzorků obdobný. Další série vzorků (B) již probíhala v autoklávu při teplotě 100 °C, která je popsána v literatuře [43] a pH 12. V dalších sériích bylo pH roztoku sníženo na 10 a rovněž byly připraveny série při teplotách 90 a 100 °C a časech 3, 6, 9 a 12 h (C a D).

Syntéza vzorků série A-D probíhala v nerezovém autoklávu s teflonovou vložkou, kdy vzorky Mg byly ponořeny do 150 ml roztoku $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Hydrotermální syntéza byla prováděna ve vyhřátém sterilizátoru Memmert SF55 (Memmert GmbH + Co. KG, Německo).

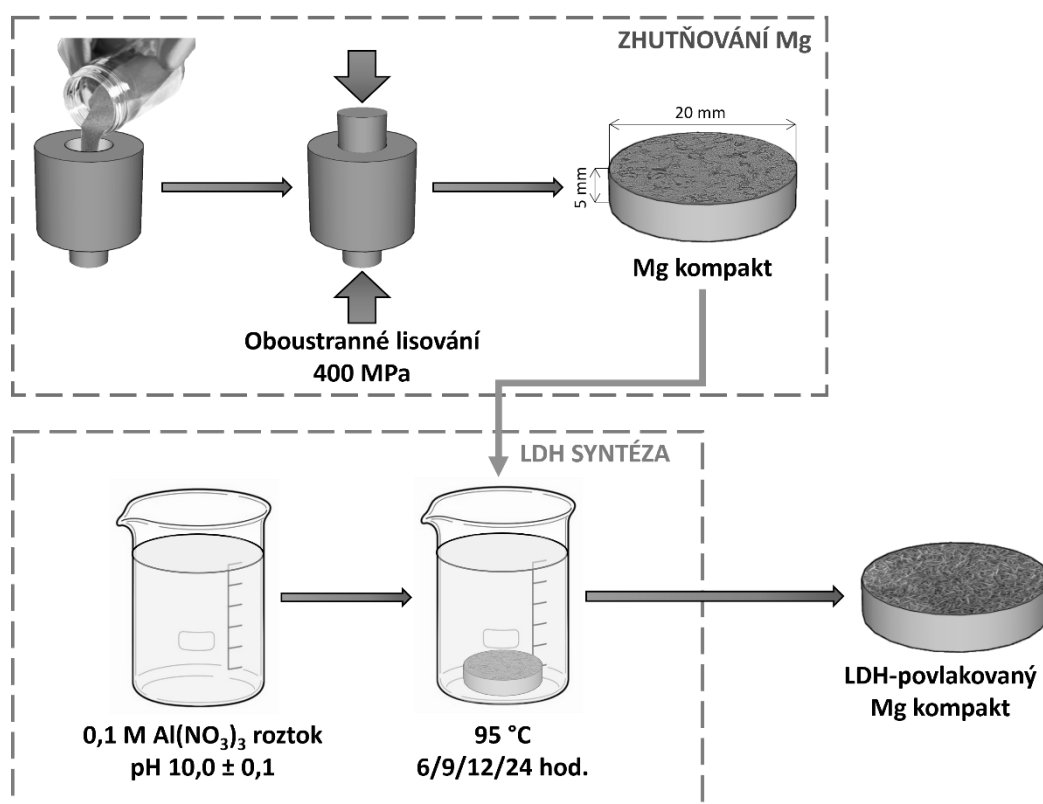
V další sérii vzorků (série E) došlo k optimalizaci dalších parametrů přípravy, a to předúpravy povrchu Mg kompaktu a podmínek použitého při hydrotermální syntéze. Pro testy byl zvolen broušený povrch (#1200) anebo povrch vyleštěný pomocí diamantové pasty (1 μm). Příprava probíhala v reakční směsi při 95 °C a pH 10 v autoklávu anebo v kádince. Doba přípravy 9 h byla zvolena dle výsledků předchozích sérií.



Obrázek 22: Schéma připravovaných sérií LDH

4.3.1 Optimalizované podmínky

Na základě pozorování výsledků série A-E, které byly i v souladu s literaturou [89, 91], kdy hydrotermální syntéza neprobíhala v autoklávu, ale v kádince a teplota byla upravena na 95 °C. Také byly u této série Mg tablety předem leštěny. Tyto podmínky se jeví jako mírnější, a proto mohlo být dosaženo i syntézy po dobu 24 h. Tato série nese označení F (obrázek 22). Na obrázku 23 je zobrazen optimalizovaný postup.



Obrázek 23: Optimalizované podmínky

4.4 Metody charakterizace vzorků

Analýza distribuce velikosti Mg částic byla provedena pomocí laserového granulometrického analyzátoru Sympatec HELOS (H2568) & RODOR (Sympatec GmbH; Pulverhaus Clausthal; Německo) pomocí laserové difrakční analýzy.

SEM-EDS analýza prášku a vzorků byla prováděna za účelem mikroskopické a prvkové analýzy povrchu připravených povlaků a samotného substrátu a Mg prášku. Měření bylo provedeno na rastrovacích elektronových mikroskopech Zeiss EVO LS10 s EDS detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm² a Tescan Vega 2 (TESCAN GmbH, Dortmund, Germany) s EDS detektorem Bruker QUANTAX. Před analýzou byly vzorky s připravenými povlaky pokryty vrstvou zlata z důvodu zvýšení vodivosti pomocí zlatičky Polaron.). Chemická analýza byla vyhodnocena pomocí softwaru AZtec anebo ESPRIT. K detailní charakterizaci morfologie a mikrostruktury připravených povlaků LDH byl použit mikroskop JEOL JSM-7600 FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope) vybavený EDS detektorem Ultim® Max (Oxford Instruments plc, Abingdon, UK).

Pro přípravu lamel pro detailní strukturní analýzu pomocí TEM byl použit skenovací elektronový mikroskop Tescan LYRA 3 XMU FEG/SEMxFIB. Pro odběr vzorků ze zájmové oblasti byla použita technika fokusovaného iontového svazku (FIB). Pro konečné ztenčení lamel bylo použito urychlovací napětí 2 kV (pro ionty Ga), aby se minimalizovala destrukce vyvolaná bombardováním ionty.

Pro analýzu lamel z FIB byl použit transmisní elektronový mikroskop Talos™ F200i, aby bylo možné popsat strukturní vlastnosti povlaku. K charakterizaci jednotlivých prvků a jejich krystalinity byla použita selektivní plošná elektronová difrakce (SAED). Mřížkové parametry vypočtené ze SAED byly porovnány s parametry z literatury, aby bylo možné charakterizovat jednotlivé pozorované fáze.

K analýze Mg kompakťů a vzorků potažených LDH byl použit infračervený spektroskop s Fourierovou transformací (FTIR) Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific), Madison, WI, USA). Měření byla prováděna pomocí detektoru DLaTGS v absorpčním režimu metodou zeslabeného celkového odrazu (ATR) ve spektrálním rozsahu 4000–400 cm⁻¹. Rozlišení skenování bylo 4 cm⁻¹. U každého vzorku bylo provedeno celkem 256 scanů. Zaznamenaná spektra byla vyhodnocena v softwaru Omnic Spectra.

Metoda rentgenové difrakce (XRD) sloužila k analýze přesného fázového složení připravených LDH povlaků. Analýza byla provedena na rentgenovém difrakčním spektrometru Empyrean

(Pananalytical, Malvern, UK) s Cu anodou ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ nm}$, $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ nm}$) a velikostí kroku $0,013^\circ$. Měření se provádělo při pokojové teplotě pomocí rozsahu skenování 2θ v rozmezí 10 až 85° s velikostí kroku skenování $0,013^\circ$ a 39 s na krok. Napětí generátoru bylo 40 kV při proudu trubice 30 mA . Získané výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru HighScore Plus.

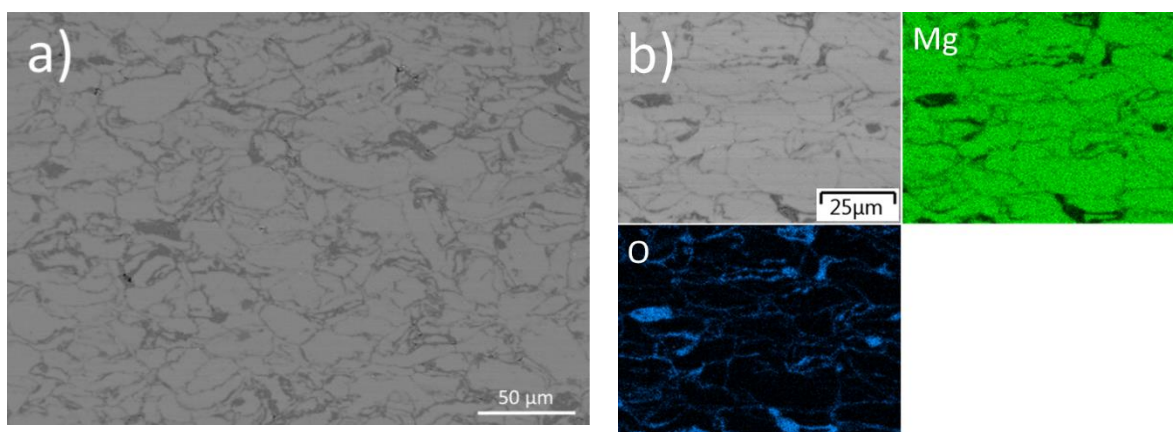
Elektrochemické charakteristiky byly provedeny pomocí potenciostatu/galvanostatu Bio-Logic VSP-300 (BioLogic, Seyssinet-Pariset, Francie) v Hankově vyváženém solném roztoku (HBSS) s ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} při pokojové teplotě. Měření se prováděla ve standardní tříelektrodové cele, kde pracovní elektrodou byl měřený vzorek, referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda (SCE) a jako protielektroda sloužila Pt elektroda. Exponovaná plocha měřeného vzorku byla cca 1 cm^2 . V případě testů potenciodynamické polarizace byla doba stabilizace nastavena na 60 min a potenciál se pohyboval od -200 mV do $+500 \text{ mV}$ vůči potenciálu otevřeného obvodu (OCP). Rychlost skenování byla 1 mV/s . Hodnoty korozního potenciálu E_{corr} a hustoty korozního proudu i_{corr} byly získány použitím Tafelovy analýzy pomocí softwaru Biologic EC-Lab®.

Ponorové zkoušky byly prováděny pro vzorek Mg kompaktu a vzorek s LDH vrstvou s nejlepšími výsledky potenciodynamických měření. Po provedení korozních testů byly analyzovány vzorky pomocí LM a SEM.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Strukturní analýza připravených Mg substrátů

Mikrostruktura připraveného Mg substrátu, zkoumána pomocí SEM a EDS, je znázorněna na obrázku 24a. Připravený Mg substrát se vyznačuje nízkou pórovitostí a také deformací částic Mg vlivem zhutnění. Je patrné heterogenní rozdělení Mg a O ve struktuře a na základě EDS analýzy je možné říci, že kyslík se vyskytoval zejména na hranicích částic Mg prášku (obrázek 24b), jelikož se vyskytoval na povrchu práškového Mg, který oxidoval při výrobě, příp. při manipulaci a přípravě kompaktu



Obrázek 24: SEM + EDS Mg substrátu, a) snímek mikrostruktury lisovaného Mg (SEM), b) EDS analýza

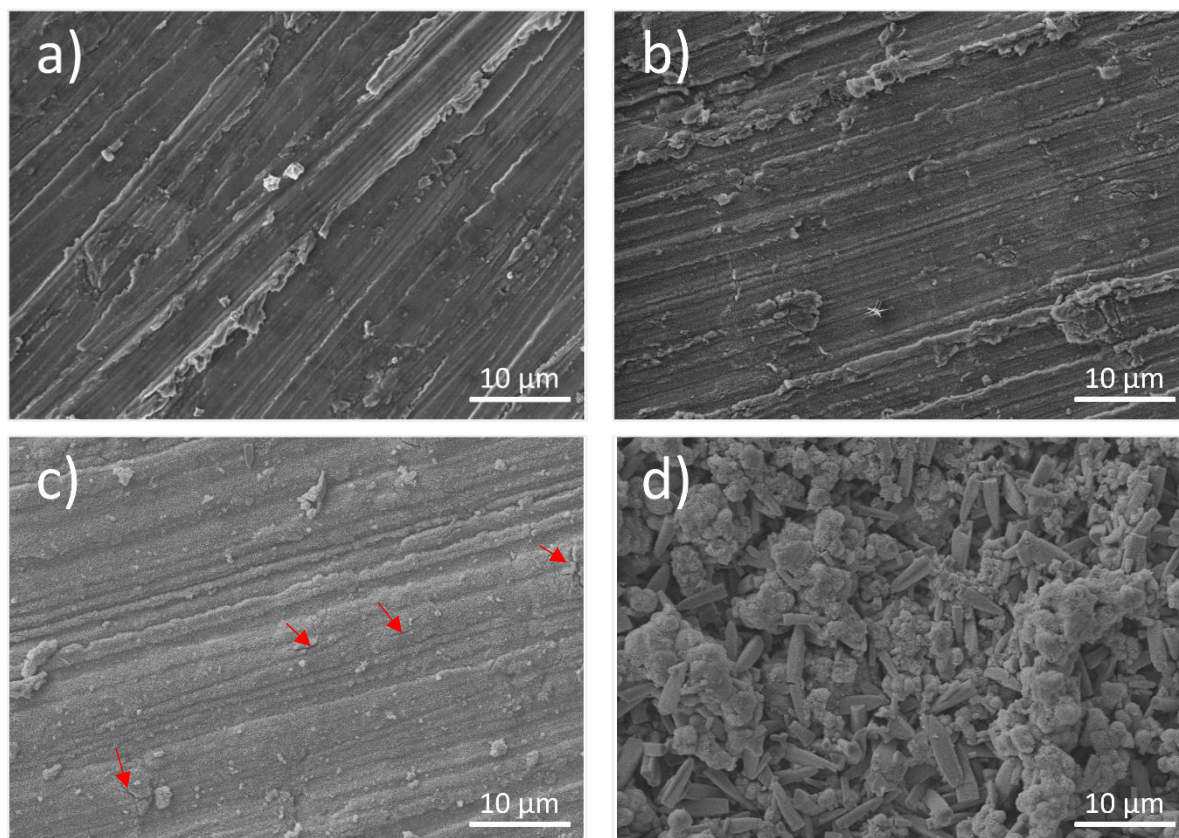
5.2 Hydrotermální syntéza LDH vrstev v autoklávu

Původní podmínky syntézy MgAl-LDH pomocí $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ byly inspirovány postupy z literatury [28], tyto podmínky byly určeny pro dvoukrokovou syntézu LDH. Jelikož se předpokládá, že je substrát z hořčíku reaktivnější než litá hořčíková slitina AZ31, došlo po prvotních experimentech k vynechání prvního kroku syntézy, tj. přípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. K vynechání kroku došlo z důvodu nemožnosti přípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ metodami použitými v literatuře, jelikož docházelo k degradaci vzorku [28]. Pro tvorbu vrstvy MgO , která by sloužila jako vhodný substrát pro růst povlaku, by bylo vhodnější použít např. metodu PEO [44]. Výsledný postup použitý v této práci je tedy jednokrokový a ve své podstatě i rychlejší a levnější než původní postupy. Obdobný postup použili Mikhailau a kol. [45] pro ZnAl-LDH na substrátu tvořeném Zn.

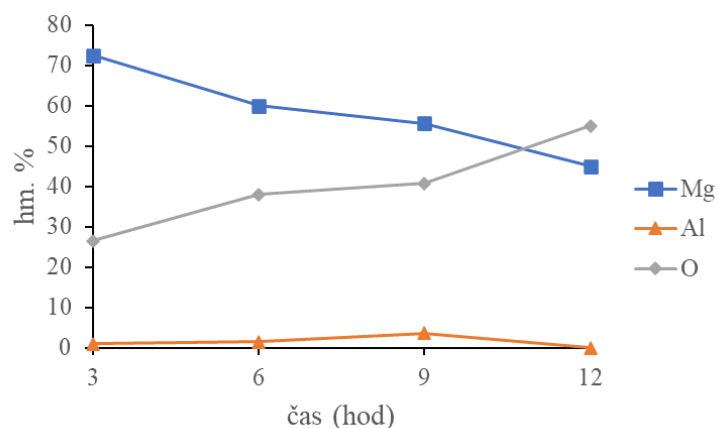
5.2.1 Série A, 90 °C, pH 12, autokláv

Snímky povrchu povlaku jsou na Obrázek 25. U vzorku A-3 a A-6 (obrázek 25a, b) není po 3 a 6 h depozice na povrchu patrný LDH povlak. Zřejmě docházelo pouze k tvorbě zárodků povlaku. Jak uvádí totiž uvádí obrázek 26 na povrchu substrátu byl detekovaný Al. Na povrchu

vzorku A-9 (obrázek 25c) je již po 9 h vytvořený povlak viditelný, jelikož došlo ke změně morfologie, dle Obrázek 26 došlo i k nárůstu obsahu Al. Avšak je patrné, že povlak obsahuje i trhliny (červené šipky). Tyto trhliny mohly vzniknout během sušení vzorku po ukončení depozice. U vzorku A-12 (obrázek 25d) došlo k porušení povlaku, a tím i vzorku a k růstu krystalů. Je zřejmé, že šlo o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jelikož z obsahu sledovaných prvků (obrázek 26) nebyl detekován Al. Vzhledem k degradaci povlaku u vzorku A-12 je zřejmé, že ideální doba přípravy povlaku při těchto podmínkách byla 9 h.



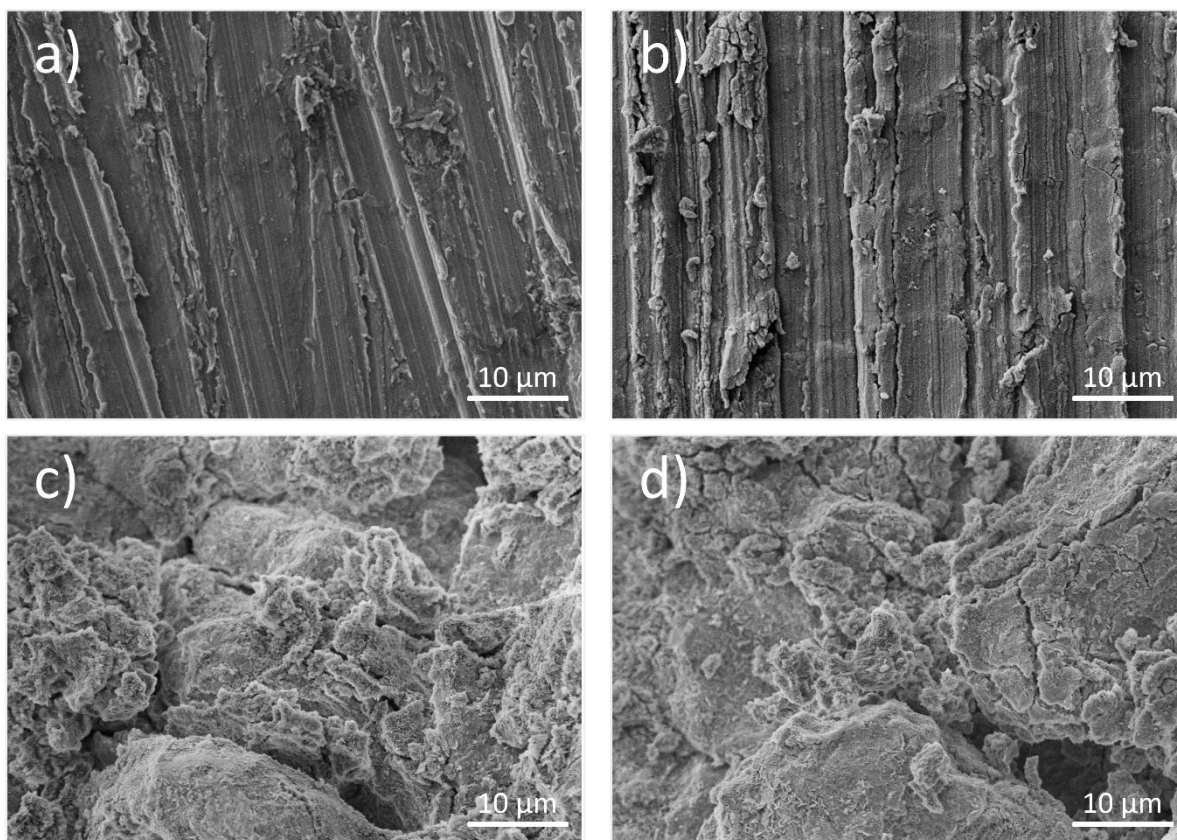
Obrázek 25: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 90 °C, pH 12; vrstvy byly připravovány a) A-3, b) A-6, c) A-9, d) A-12.



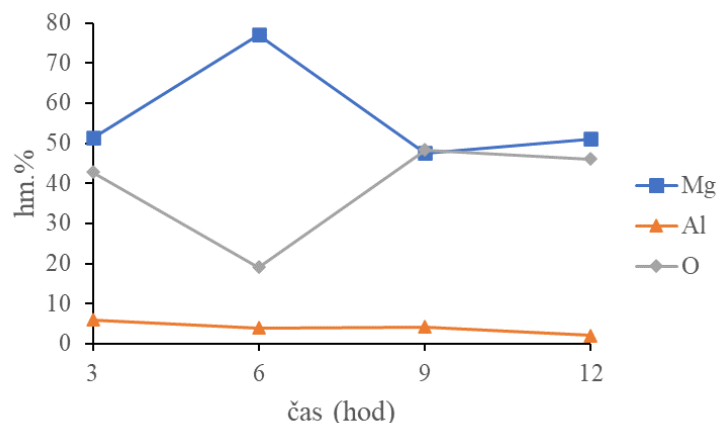
Obrázek 26: Obsah Mg, O, Al vzorků série A, EDS analýza z povrchu

5.2.2 Série B, 100 °C, pH 12, autokláv

S ohledem na nízké tloušťky, resp. míry pokrytí povrchu LDH povlaků v sérii A došlo při druhé sérii ke zvýšení teploty na 100 °C. V porovnání se sérií A došlo spíše ke zhoršení výsledků. Při kratších časech depozice, tj. 3 a 6 hod (B-3 a B-6) nebyly na povrchu viditelné známky pokrytí povrchu LDH povlakem (obrázek 27). Nicméně EDS analýza prokázala přítomnost Al na povrchu (obrázek 28). Může se jednat o ulpělé částice $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo zárodky LDH vrstvy. Po 9 a 12 h depozice došlo k porušení povrchu Mg vzorku, a tím i případného povlaku. Z obrázku (obrázek 27c) je patrná degradace Mg substrátu. Jelikož u vzorků B-9 a B-12 probíhá degradace substrátu a u vzorku B-6 ještě není povlak jasně patrný, je možné usuzovat, že tyto podmínky pro tvorbu povlaku nebyly ideální.



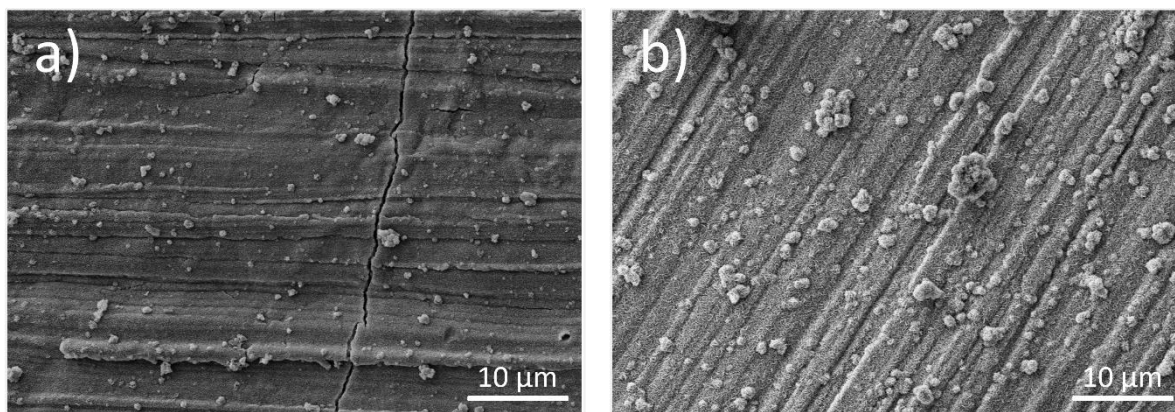
Obrázek 27: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 100 °C, pH 12; vrstvy byly připravovány a) B-3, b) B-6, c) B-9, d) B-12.

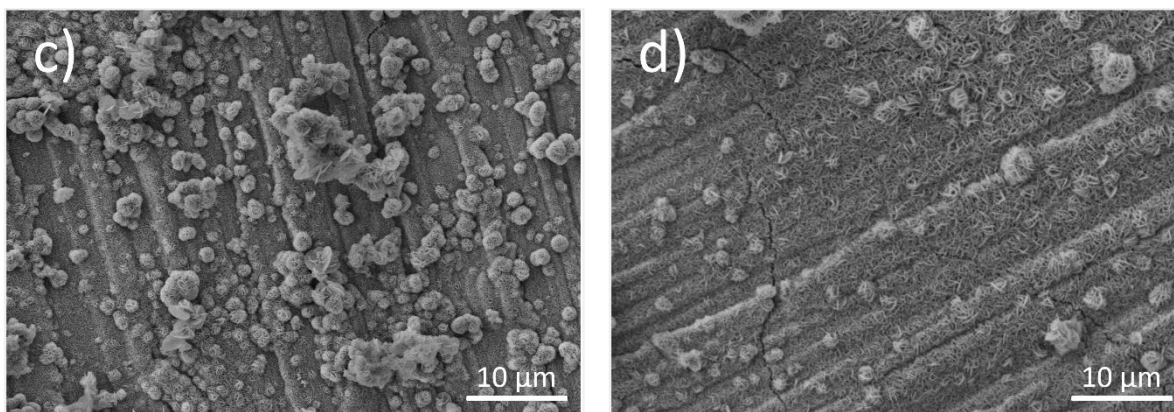


Obrázek 28: Obsah Mg, O, Al vzorků série B, EDS analýza z povrchu

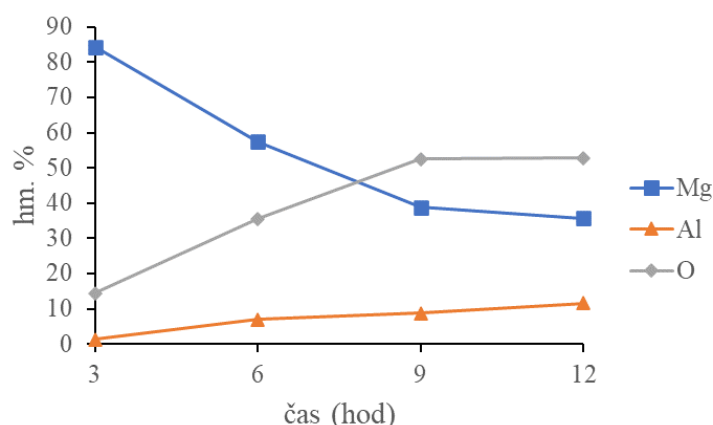
5.2.3 Série C, 90 °C, pH 10, autokláv

V sérii C došlo ke snížení pH reakční směsi na hodnotu 10. Snímky povrchů povlakovaných vzorků série C jsou na obrázku 29. U vzorku C-3 je patrné, že už po 3 h docházelo ke tvorbě filmu na povrchu Mg, avšak připravený povlak nebyl homogenní a vyskytovaly se zde trhliny a výrůstky, které jsou dle měření prvkového složení bohaté na Al. Kromě ojedinělých trhlinek (pravděpodobně vzniklých v důsledku sušení, kdy měl povlak velmi nízkou tloušťku), nebyla další degradace povlaku patrná. U vzorků C-6 a C-9 docházelo k růstu povlaku, což může dokazovat i nárůst Al (obrázek 30). Jako nejlepší se jeví povlak C-12, kdy vrstva MgAl-LDH byla již dobře vyvinuta, trhliny na povrchu tohoto vzorku vznikly nejspíše také při sušení z důvodu nižší tloušťky povlaku. Vzorky z této série dosahovaly vyšších kvalit než v předchozích sériích (Série A a B, kap. 5.2.1 a 5.2.2). Z postupného nárůstu obsahu Al a stability vrstvy i po 12 h depozice je možné usuzovat (i s ohledem na modelace v programu Hydra-Medusa – viz kap. 4.2), že stabilita růstu povlaku je lepší při pH 10 než 12.





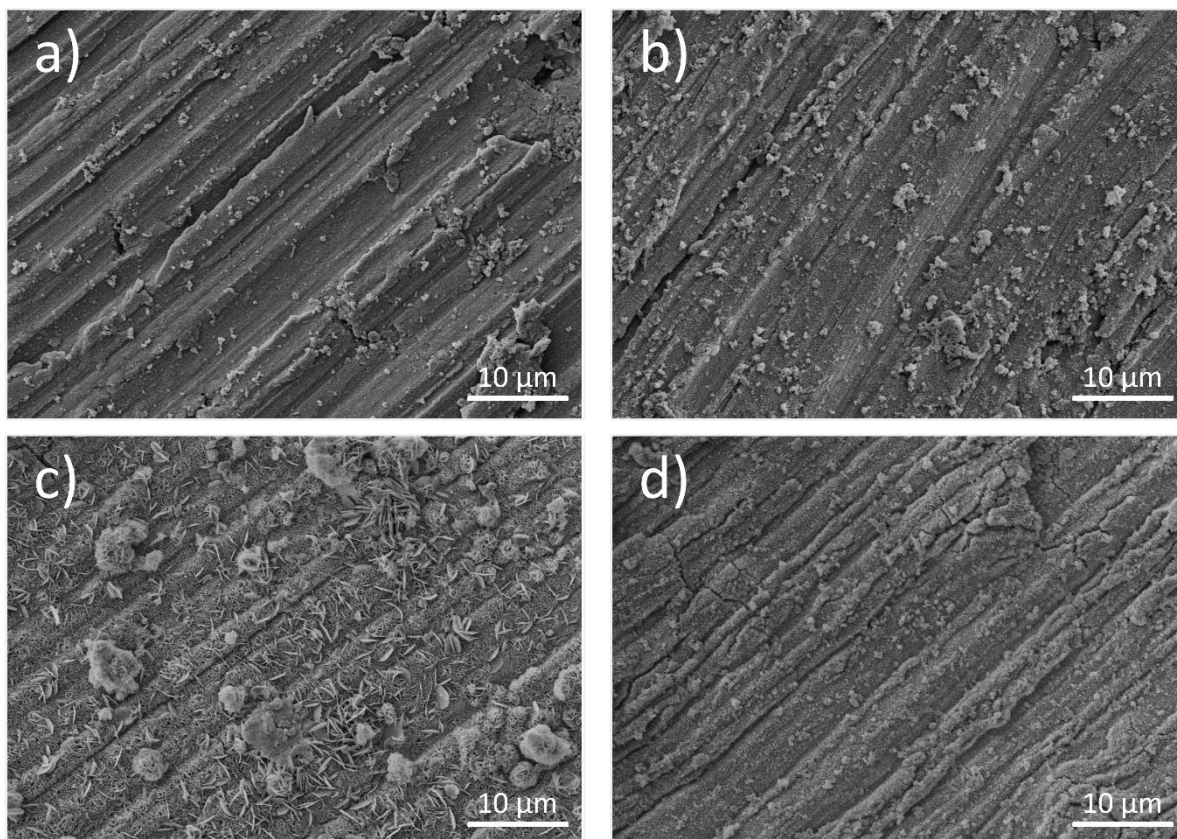
Obrázek 29: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 90 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) C-3, b) C-6, c) C-9, d) C-12.



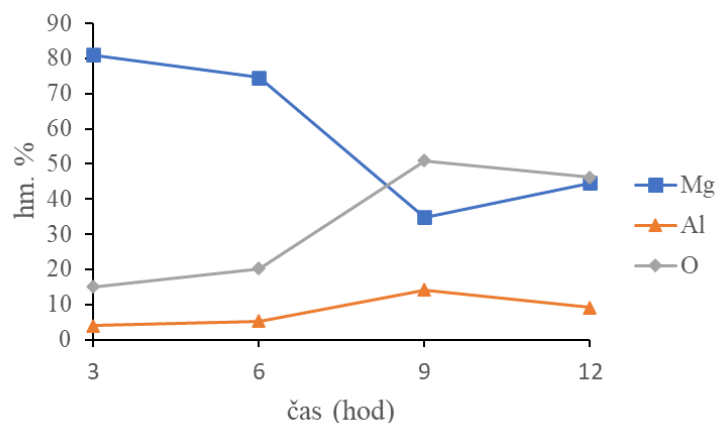
Obrázek 30: Obsah Mg, O, Al vzorků série C, EDS analýza z povrchu

5.2.4 Série D, 100 °C, pH 10, autokláv

U všech vzorků série D je patrný výskyt „výrůstků“ bohatých na Al (obrázek 31). K tvorbě filmu na povrchu Mg docházelo už u vzorku D-3 (obrázek 31a), avšak více patrný je až u vzorku D-9 (obrázek 31c). Na základě rostoucího obsahu Al (obrázek 32) lze usuzovat rostoucí míru pokrytí povrchu. Jeho maximum je přibližně při 9 h a poté již docházelo k úbytku Al, a tedy degradaci povlaku, jak je patrné i na vzorku D-12 (obrázek 31d). Jako ideální čas přípravy povlaku při těchto podmínkách je přibližně 6-9 h, jelikož u vzorku D-9 jsou již patrné trhliny, což značí počátek degradace povlaku či tloušťku, kdy již u vysoušení vzorku došlo k porušení vrstvy. Nárůst povlaku mezi vzorky D-6 a D-9 je značný. V porovnání se sérií C došlo k dřívějšímu porušení povlaku. Je tedy možné říci, že podmínky 100 °C a pH 10 nejsou pro přípravu MgAl-LDH v autoklávu nejlepší a patrně je výhodnější zvolit nižší teplotu.



Obrázek 31: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 100 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) D-3, b) D-6, c) D-9, d) D-12.



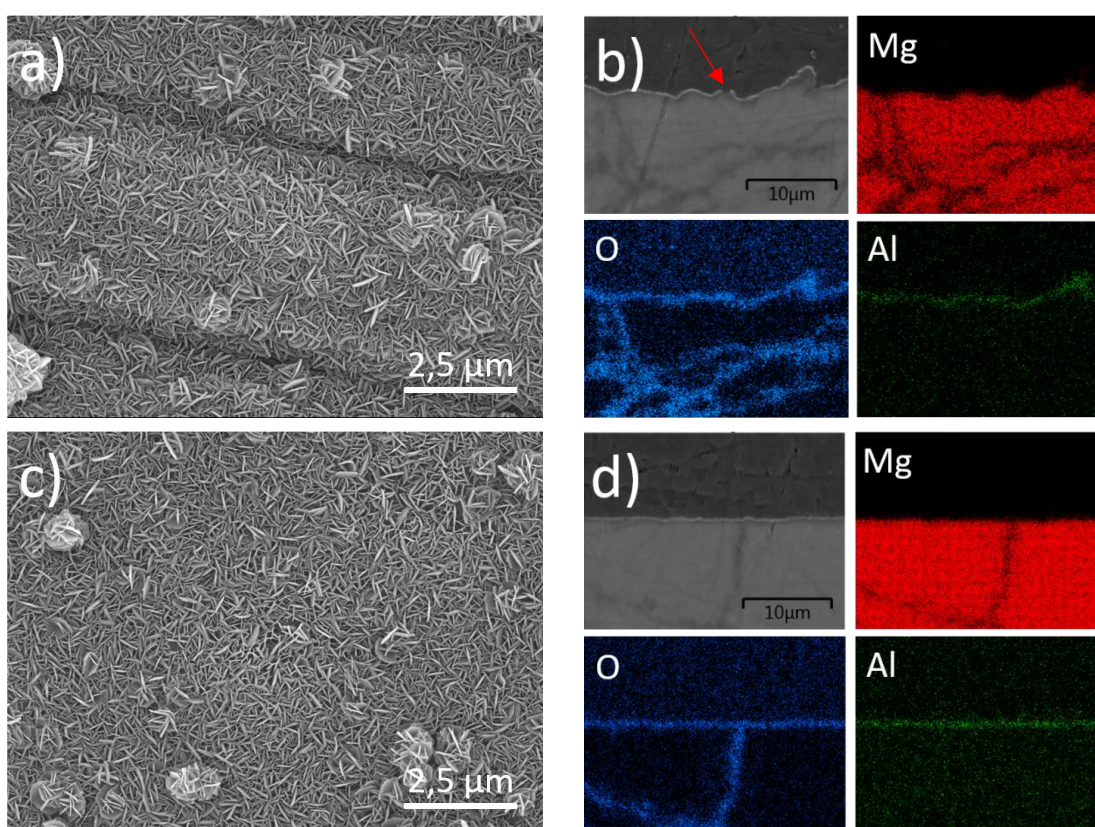
Obrázek 32: Obsah Mg, O, Al vzorků série D, EDS analýza z povrchu

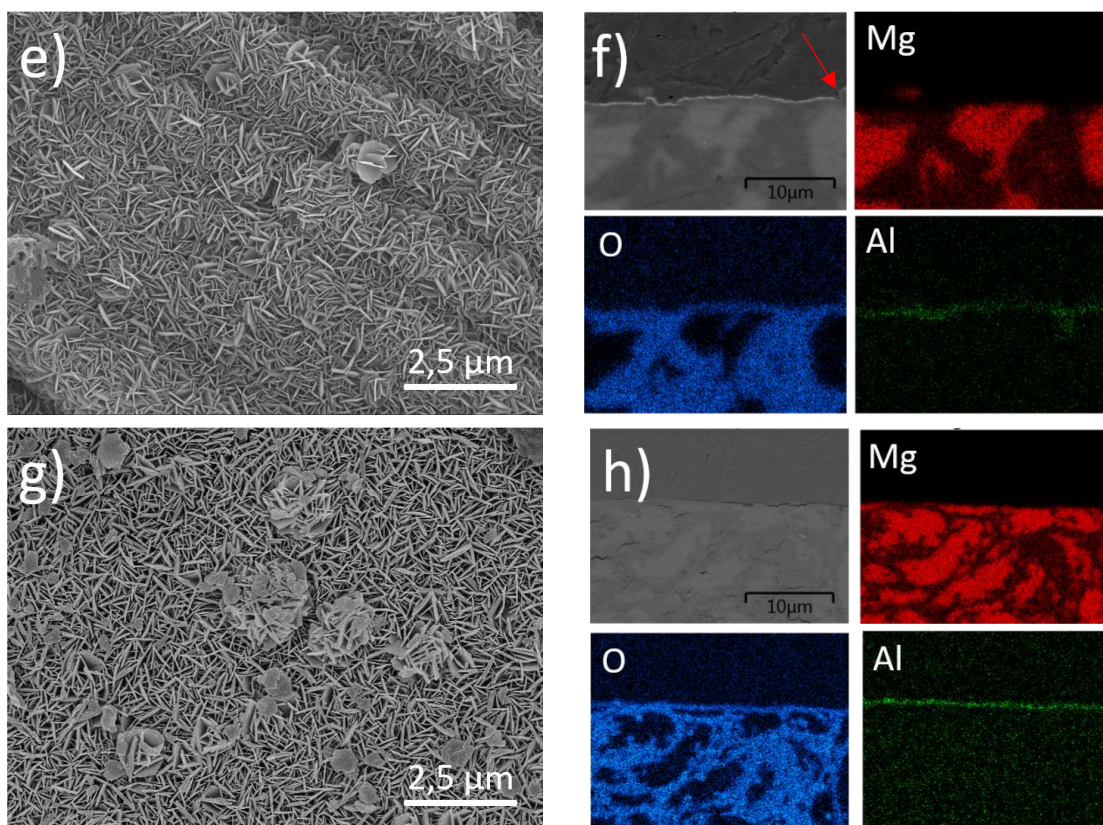
5.3 Vliv drsnosti povrchu a podmínek přípravy na morfologii a růst povlaku (Série E)

Na základě pozorování sérií A-D byly zvoleny podmínky pH 10 a teplota 95 °C, která je kompromisem mezi teplotami zvolenými v předchozích sériích. Tyto podmínky také korespondují s literaturou [89, 91]. Na základě poznatků byla rovněž převzata hydrotermální syntéza za mírnějších podmínek v kádince, a nikoli v autoklávu. Při přípravě v kádince probíhá

reakce při nižším tlaku, a tedy mírnějších podmínkách. Tato série sloužila k optimalizaci dalších podmínek přípravy, a to předúpravy povrchu použitého substrátu a tlaku při během hydrotermální syntézy. Zvolená doba přípravy 9 h vychází také z pozorování předchozích sérií.

Z výsledků uvedených na obrázku 33 je viditelné, že ve struktuře a tloušťce LDH povlaku nebyl pozorován rozdíl, ale z pohledu morfologie byly u broušených povrchů stále viditelné stopy po broušení (obrázek 33a, e). U leštěných vzorků byl povrch bez přítomných stop po broušení. S ohledem na homogennější tloušťku a reliéf povlaku při použití leštěných vzorků (obrázek 33d, h) byla jako optimální zvolena tato předúprava povrchu Mg kompakťů. V případě broušených vzorků byly na kolmém řezu viditelné i drobné trhliny v LDH povlaku, pravděpodobně v důsledku vysoušení a pnutí na hranách reliéfu (obrázek 33b, f, šipky). Na základě prvkové EDS analýzy bylo pozorováno srovnatelné prvkové složení a z pozorování kolmého výbrusu lze usuzovat, že ani tloušťky povlaků se výrazně neliší (tabulka 4).





Obrázek 33: Mikrostrukturní analýza povrchu Mg kompaktu s LDH vrstvou a kolmý výbrus, a) Autokláv – broušený, b) EDS mapování autokláv – broušený, c) Autokláv – leštěný, d) EDS mapování autokláv – leštěný, e) Kádinka – broušený, f) EDS mapování kádinka – broušený, g) Kádinka – leštěný, h) EDS mapování kádinka – leštěný.

Tabulka 4: Prvkové složení povlaků série E

Vzorek	Prvkové složení (hm. %)		
	O	Mg	Al
Autokláv – broušený	44,0	46,5	9,5
Autokláv – leštěný	49,2	42,3	8,5
Kádinka – broušený	53,3	37,3	9,4
Kádinka – leštěný	51,8	42,4	5,9

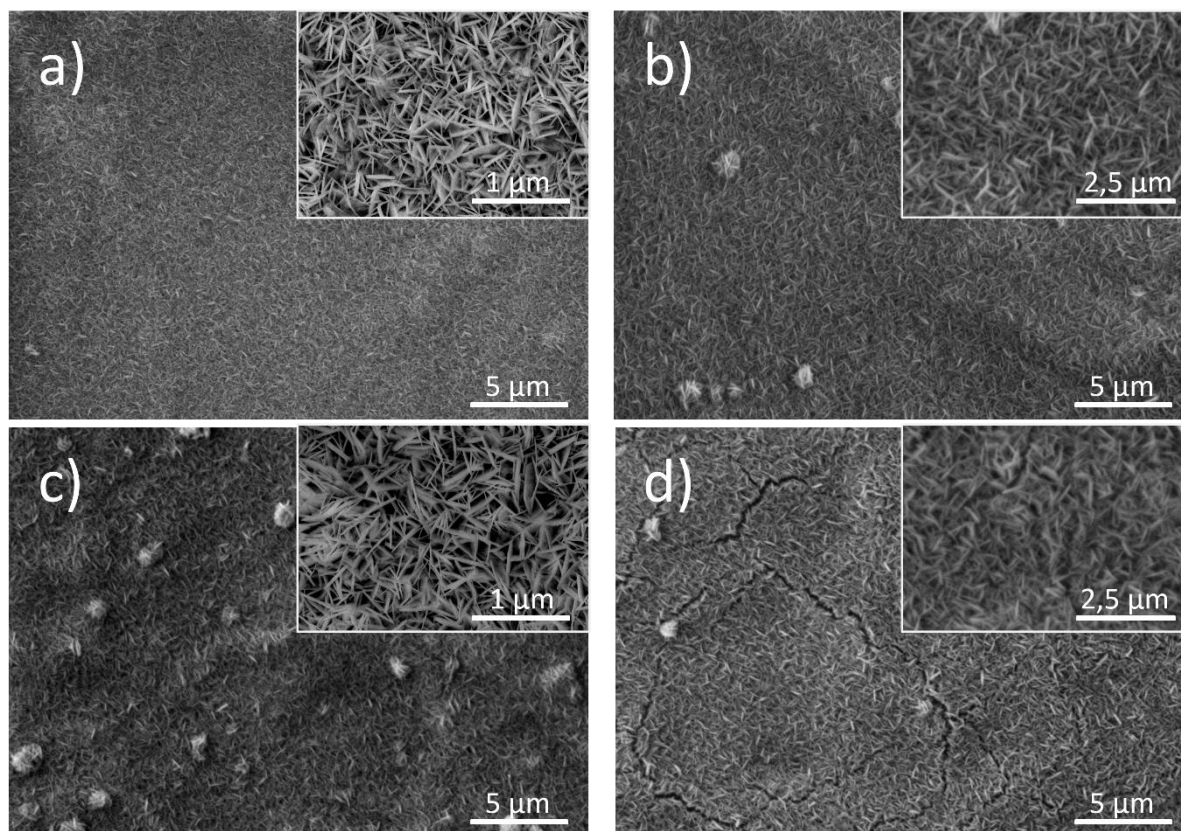
5.4 Hydrotermální syntéza LDH vrstev v kádince

Na základě pozorování sérií A-E byly zvoleny následující podmínky přípravy: pH 10, teplota 95 °C a příprava v kádince. Pro Mg kompakt byla zvolena předúprava povrchu leštěním (diamantová pasta 1 μm; tj. drsnost $R_a \approx 0,1-0,25 \mu\text{m}$).

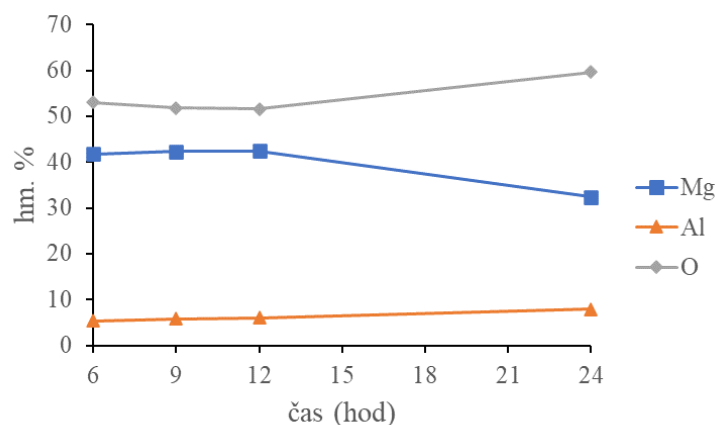
5.4.1 Mikrostruktura a prvkové složení Série F, 95 °C, pH 10, kádinka

Ze snímků mikrostruktury (obrázek 34) je patrné, že tyto mírnější podmínky, kdy reakce probíhala v kádince a k růstu povlaku docházelo na vyleštěném Mg kompaktu, mají vliv na tvorbu povlaku a množství defektů v jeho struktuře. V rámci optimalizace byly pro tuto sérii zvoleny časy 6, 9, 12 a 24 h.

Připravené povlaky se jeví z makroskopického pohledu jako homogenní. U vyšších časů je možné pozorovat výskyt „výrůstků“ bohatých na Al, které již byly zmiňovány dříve. Z prvkového složení povlaků (obrázek 35) je patrný pomalý nárůst obsahu Al v čase, což může značit postupný nárůst tloušťky povlaku. Avšak z poklesu obsahu Mg a nárůstu O mezi vzorky F-12 a F-24 je zřejmý nárůst $Mg(OH)_2$, což značí počátek degradace substrátu. U vzorku F-24 bylo možné pozorovat navíc na povrchu trhlinky, které pravděpodobně vznikly v důsledku degradace Mg substrátu. Z tohoto důvodu je možné na základě morfologie a EDS jako ideální způsob přípravy povlaků označit vzorky připravované po dobu 9 h, tj F-9.

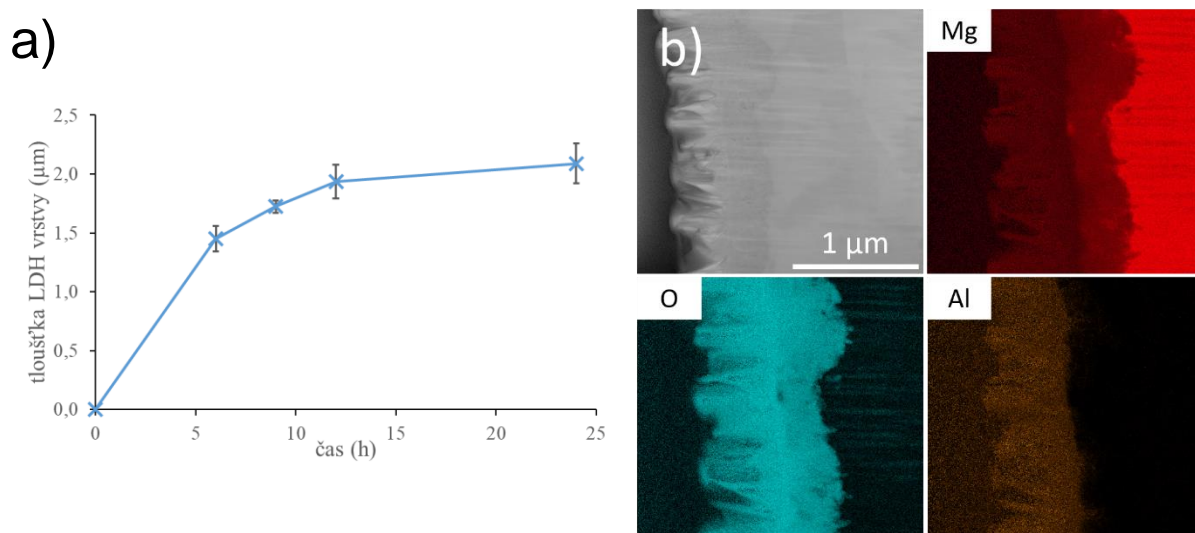


Obrázek 34: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 95 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) F-6, b) F-9, c) F-12, d) F-24.



Obrázek 35: Obsah Mg, O, Al vzorků série F, EDS analýza z povrchu

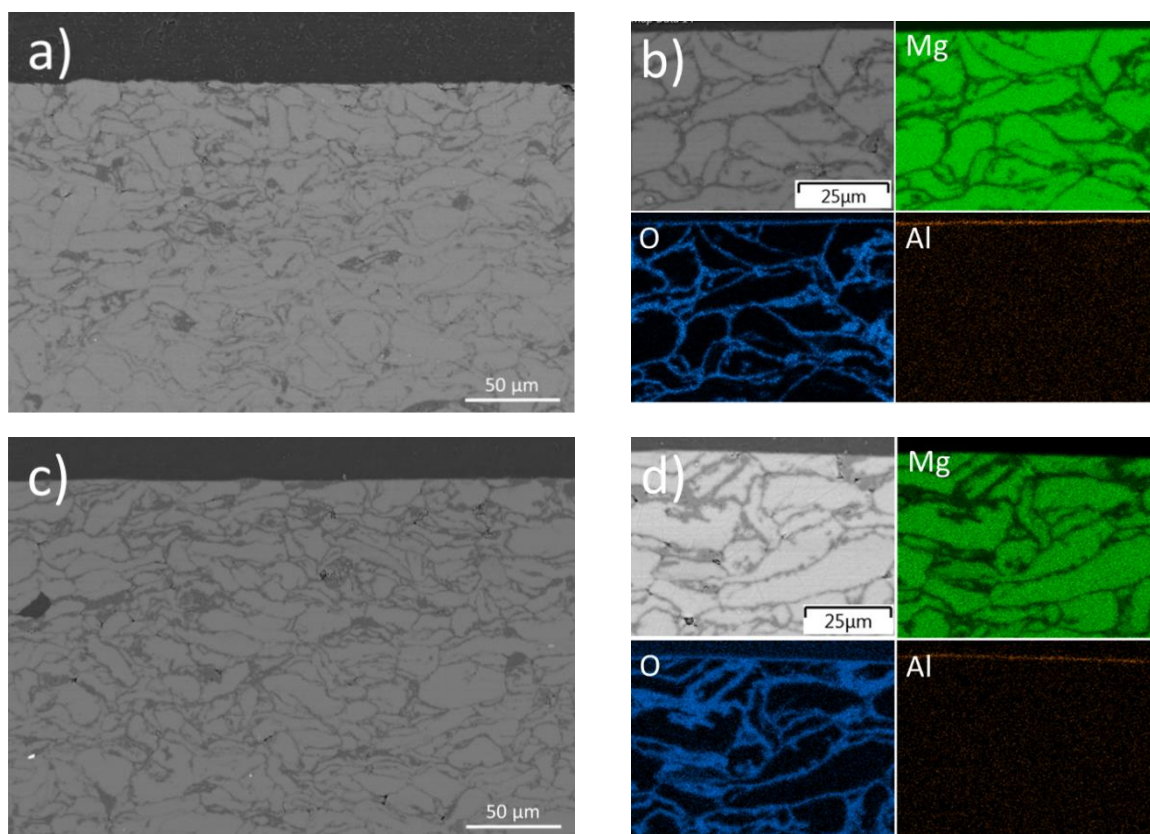
Pro tuto sérii byly také připravené lamely, ze kterých bylo možné s využitím TEM mikroskopie změřit tloušťku LDH, resp. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgAl-LDH}$ povlaku (obrázek 36a). Je tedy možné pozorovat postupný nárůst tloušťky povlaku, kdy po 6 h měl povlak tloušťku přibližně $1,5 \mu\text{m}$ a po 24 h byla tloušťka $2 \mu\text{m}$. Jak je patrné na snímku z TEM (obrázek 36b), vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgAl-LDH jsou od sebe téměř odlišitelné pouze na základě prvkové analýzy.

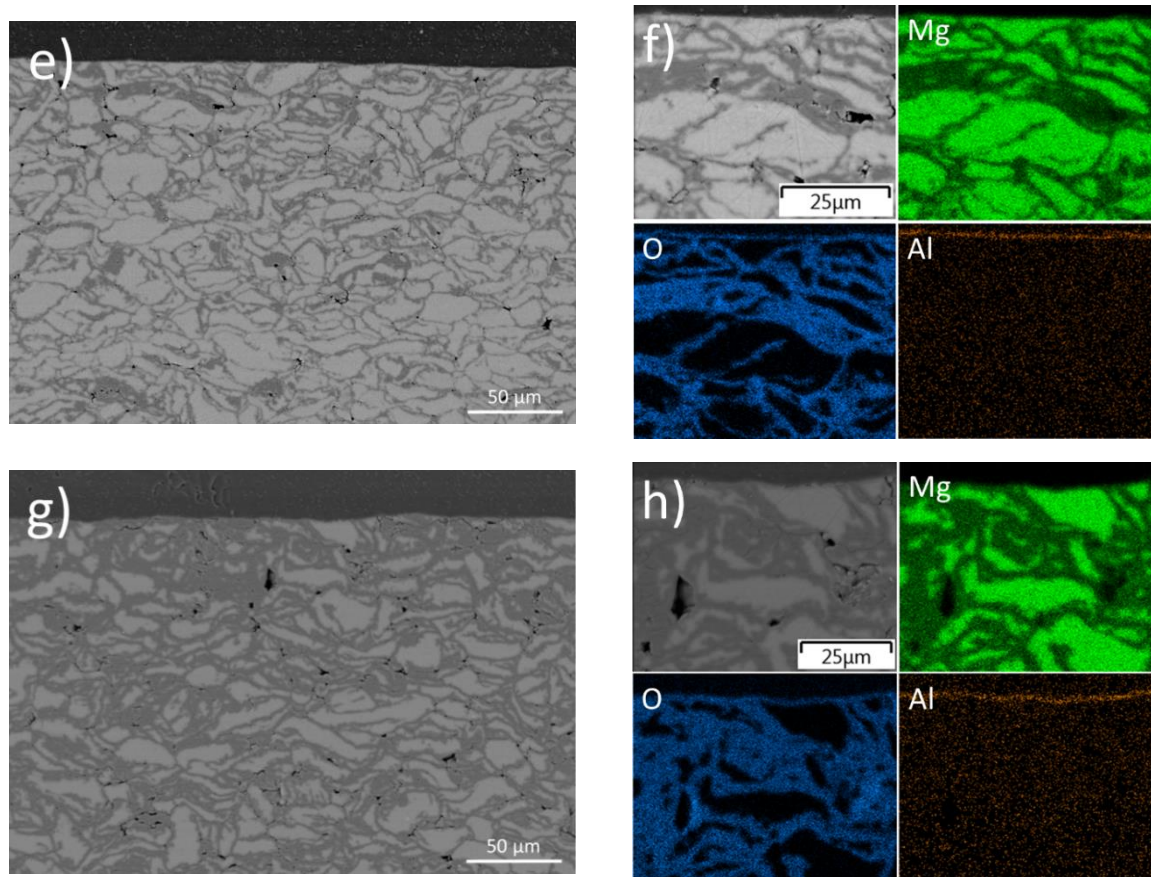


Obrázek 36: a) Ukázka měření tloušťky, b) Snímek kolmého řezu z TEM

Provedená mikrostrukturní analýza z kolmého řezu vzorků s LDH povlakem prokázala (obrázek 37), že pod naneseným LDH povlakem dochází ke změně mikrostruktury Mg kompaktu (substrátu) v jeho povrchové vrstvě ve srovnání s nepovlakovaným Mg kompaktem (obrázek 24 výše). Analýza prvků a mikrostruktury ukázala narůstající obsah O v povrchové vrstvě Mg kompaktu s rostoucí dobou depozice. Kyslík se vyskytuje ve formě oxidů zejména na hranicích či povrchu částic Mg. S rostoucí dobou depozice se rozhraní oxidů hořčíku a Mg

posouvá směrem ke středu částice, čili dochází k její postupné oxidaci. Obsah kyslíku v povrchové vrstvě Mg kompaktu a jednotlivých vzorků série F je uveden v tabulce 5. Během 24 h depozice došlo ke zvýšení obsahu O v povrchové vrstvě kompaktu z původních $6,9 \pm 0,3$ hm. % až na $34,0 \pm 1,0$ hm. %. Současně bylo možné pozorovat, že s rostoucí dobou depozice dochází k nárůstu defektů (pórů, dutin a mikrotrhlin) v povrchové vrstvě Mg kompaktu. Tyto defekty se vždy vyskytují v oblastech odpovídajících $Mg(OH)_2$ nebo na rozhraní $Mg(OH)_2/Mg$. Přítomnost těchto dutin, pórů a trhlin souvisí s rostoucím podílem $Mg(OH)_2$, který zaujímá větší objem ve srovnání s Mg, a s nárůstem napětí v povrchové vrstvě. To by také vysvětlovalo skutečnost, že se po 24 hodinách depozice objevily trhliny i v povlaku MgAl-LDH (obrázek 37g, h). Po 24 hodinách depozice bylo napětí vlivem oxidace v Mg kompaktu tak velké, že došlo k porušení vytvořené LDH vrstvy.





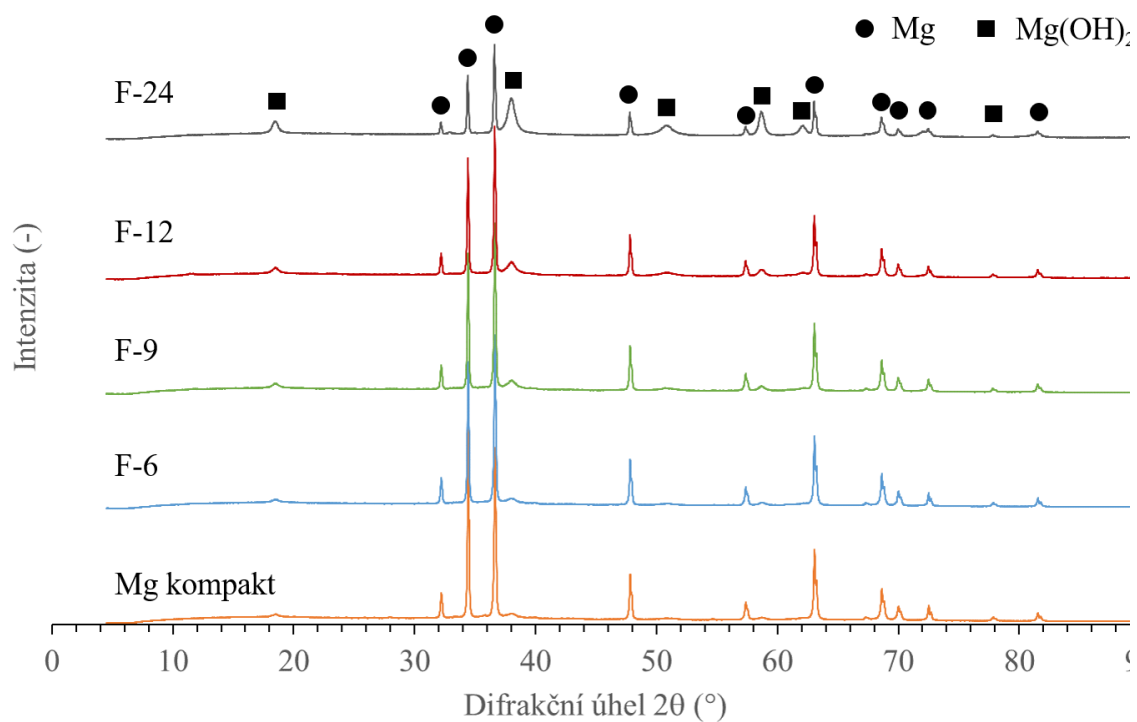
Obrázek 37 Mikrostrukturní analýza povrchové vrstvy Mg substrátu pod nanesenými vrstvami LDH, a) F-6, b) EDS mapování F-6, c) F-9, d) EDS mapování F-9, e) F-12, f) EDS mapování F-12, g) F-24, h) EDS mapování F-24.

Tabulka 5: Obsah kyslíku v povrchové vrstvě Mg kompaktu a jednotlivých vzorků série F

Vzorek	Mg kompak	F-6	F-9	F-12	F-24
Obsah O hm. %	$6,9 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,6 \%$	$19,7 \pm 0,5$	$34,0 \pm 1,0$

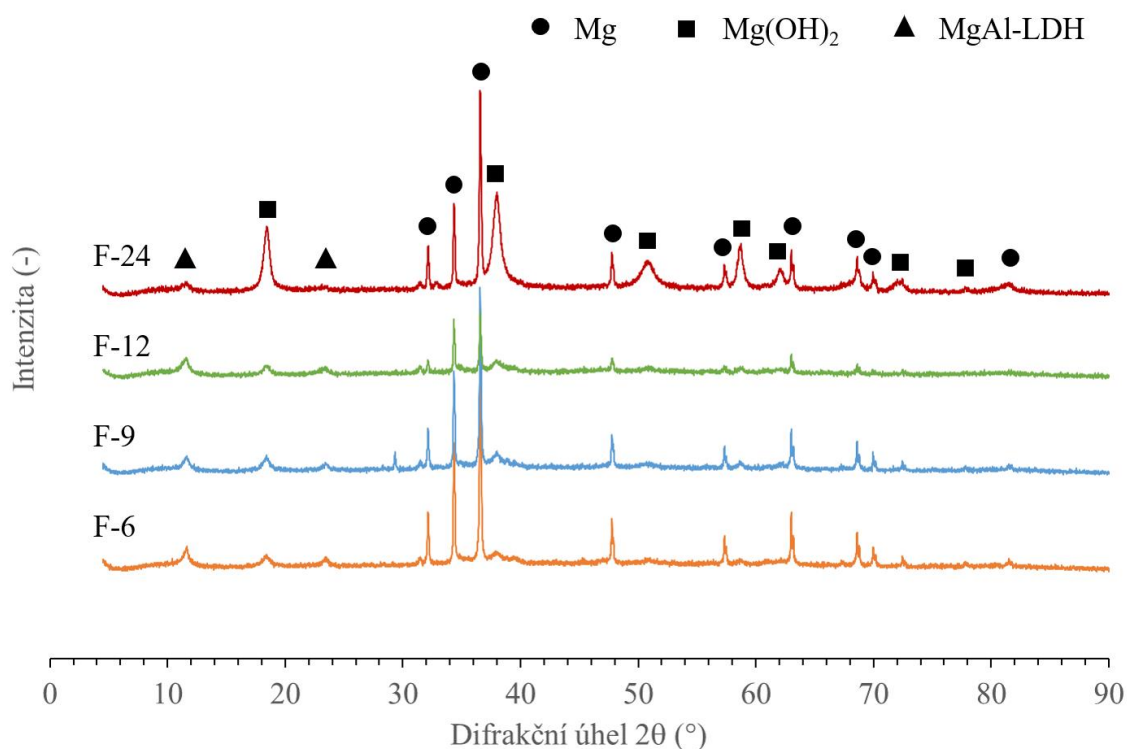
5.4.2 Strukturní FTIR a fázová analýza

Vzorky z této série byly analyzované metodou XRD – analýza přítomných fází, a to jak přímo na povrchu substrátu, tak i samotného MgAl-LDH po separaci. Při analýze z povrchu (obrázek 38) jsou na difraktogramu patrné jen píky Mg a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tento jev je možné přisuzovat nízké tloušťce připravených povlaků, proto docházelo primárně k detekci substrátu tvořeného Mg. Obsah $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se zvyšoval s rostoucí degradací Mg substrátu, což potvrzuje pozorování z obrázku 38. Pík $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je však detekovatelný i u nepovlakovaného Mg,



Obrázek 38: XRD difraktogramy povlaků MgAl-LDH na Mg substrátu

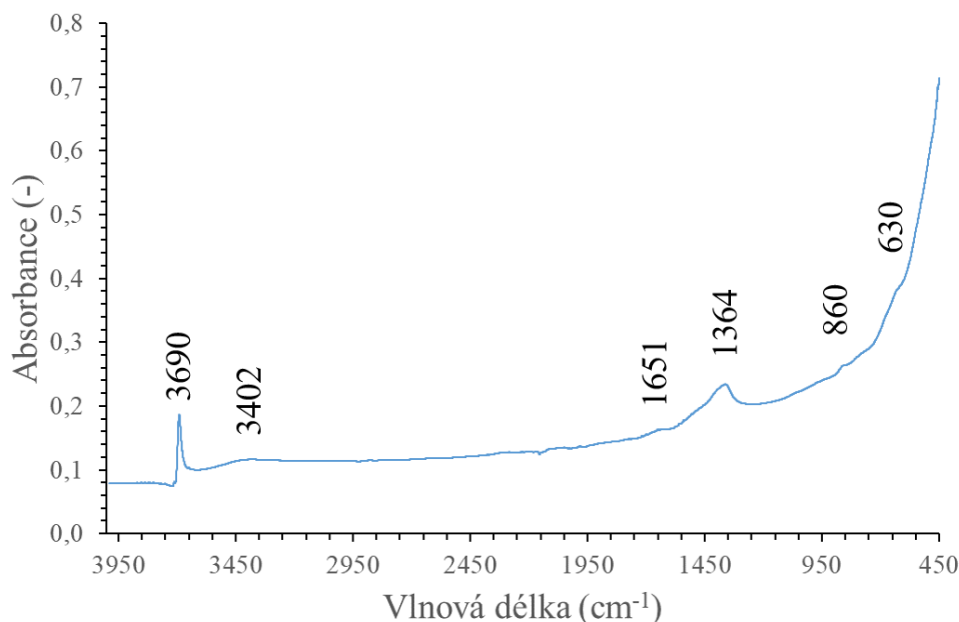
Po separaci povlaků MgAl-LDH jsou patrné hlavní difrakční píky charakterizující přítomnost LDH vrstev nacházejících se na $2\theta \approx 11,5^\circ$ a $23,5^\circ$ pro difrakce $\{003\}$ a $\{006\}$ (obrázek 39) [75, 84]. Kromě těchto píků byly zjištěny také difrakce čistého Mg a hydroxidu hořečnatého $Mg(OH)_2$. U vzorku F-24 je výrazná difrakce $Mg(OH)_2$, což svědčí o porušení povlaku a probíhající korozi Mg kompaktu.



Obrázek 39 XRD difraktogramy povlaků MgAl-LDH oddělených z Mg substrátu

Na obrázku 40 je zobrazené FTIR spektrum nanesených povlaků MgAl-LDH u vzorku, který byl připravován po dobu 12 h. Je zde možné pozorovat intenzivní pás charakteristický pro vazby O-H při 3690 cm^{-1} . Pásky při 3402 cm^{-1} a 1651 cm^{-1} lze připsat deformačním vibracím molekul vody. Pravděpodobně se jedná o interkalovanou vodu mezi oktaedrickými kationtovými vrstvami povlaku LDH. Další intenzivní absorpční pás při 1364 cm^{-1} je spojen s dusičnanovými ionty NO_3^- , které mohou být v LDH povlácích rovněž interkalovány, a jedná se tedy o MgAl- NO_3 -LDH. Pásky nalezené při 860 a 630 cm^{-1} mohou být spojeny s vibracemi skupin Al-O a Mg-O spojených oktaedrických vrstev AlO_6 a MgO_6 .

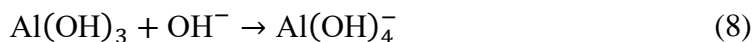
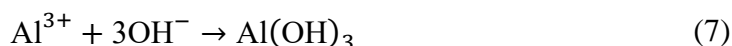
Naměřené spektrum koresponduje s výsledky, které popsal Zhang a kol. [29], což potvrzuje připravení MgAl-LDH s anionty NO_3^- v mezivrstevovém prostoru.



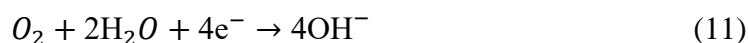
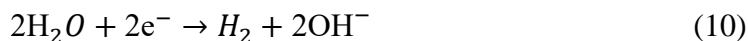
Obrázek 40 FTIR analýza povlaku LDH

5.4.3 Mechanismus růstu povlaku

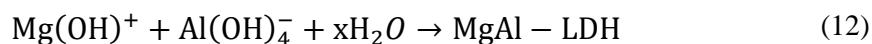
Pro vznik vrstev MgAl-LDH (obrázek 41) na Mg kompaktu se uvažuje požadavek na dostupné ionty Mg^{2+} a Al^{3+} v reakční směsi. Jako zdroj Al^{3+} a Mg^{2+} iontů byl použit dusičnan hlinitý a Mg kompaktní. Hliník byl v reakčním prostředí při pH 10 přítomen ve formě $Al(OH)_3$ (rovnice (7)) a také $Al(OH)_4^-$ (rovnice (8)), viz kap. 4.2.



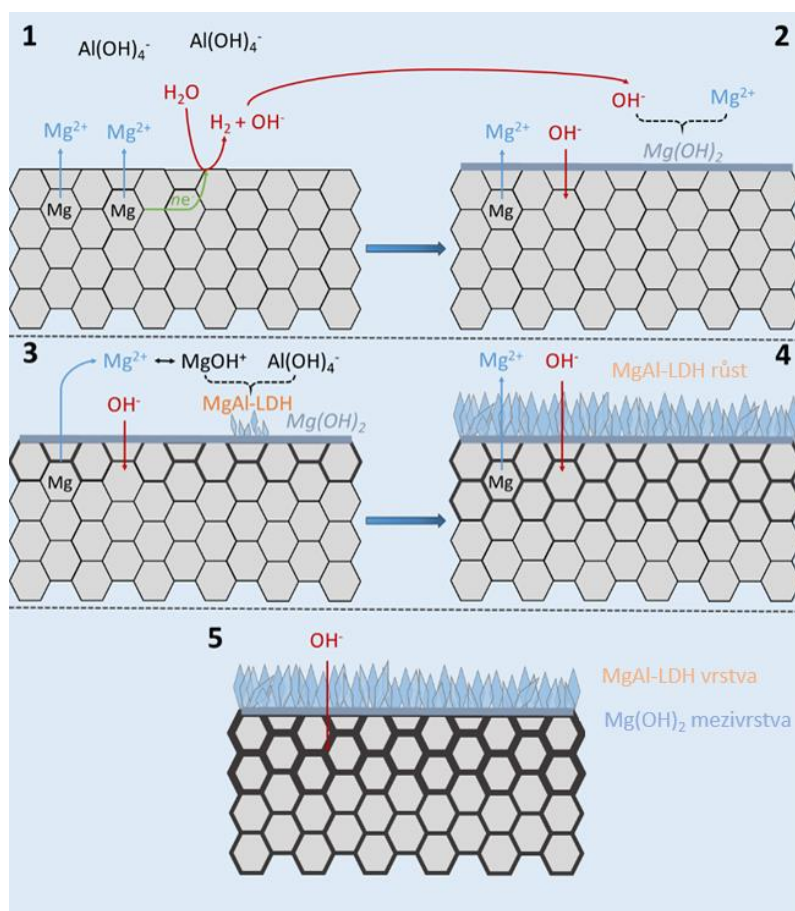
Po ponoření Mg kompaktní do roztoku $Al(NO_3)_3$ došlo k postupnému nárůstu Mg^{2+} iontů u povrchu Mg v důsledku anodické reakce (rovnice (9)), viz obrázek 41-1. Elektrony vzniklé anodickou reakcí byly spotřebovány depolarizační reakcí podle rovnice (10) nebo rovnice (11). Nejvyšší koncentrace Mg^{2+} a nejvyšší hodnota pH byly nepochybně u povrchu Mg kompaktní.



Při překročení rozpustnosti Mg u povrchu vzniká $Mg(OH)_2$ a hodnota pH na povrchu Mg může být silně alkalická (~ pH 10 a více), viz. kap. 2.1.1. Volné ionty Mg^{2+} mohou podléhat částečné hydrolyze za vzniku nestabilního meziprojektu $MgOH^+$ v difúzní vrstvě [7]. $MgOH^+$ by mohl dále interagovat s $Al(OH)_4^-$ z roztoku za vzniku vrstvy MgAl-LDH při alkalickém pH (rovnice (12)).



S rostoucí dobou depozice se Mg kompakť pokryl vrstvou MgAl-LDH (obrázek 41-4). Ve vodném prostředí může mezi jednotlivými lamelami LDH povlaku docházet k pronikání OH^- iontů na povrch Mg kompakťu, kde mohou způsobovat částečnou oxidaci Mg prášku (obrázek 41-5), jak bylo pozorováno na obrázku 37 a také je popisováno v literatuře [7].



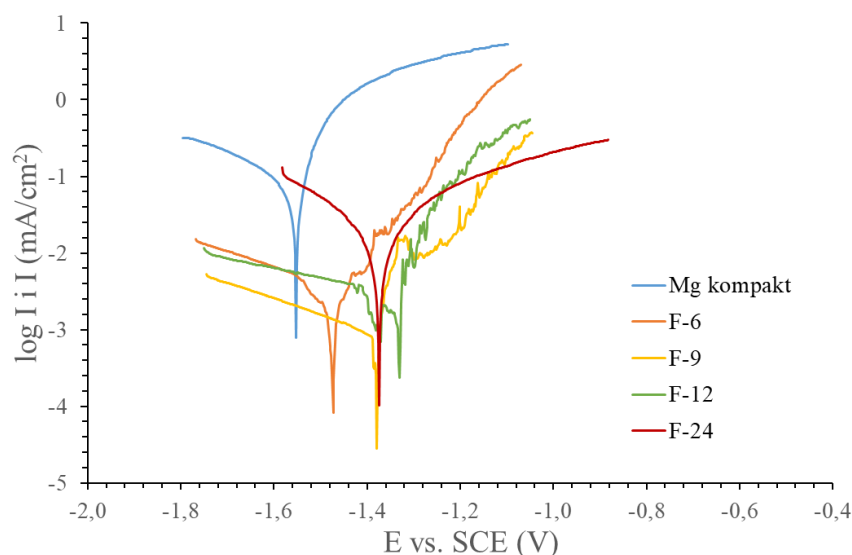
Obrázek 41: Mechanismus vzniku MgAl-LDH na Mg

5.4.4 Potenciodynamické zkoušky v Hankově roztoku

Potenciodynamické polarizační křivky vzorků bez vrstvy LDH a s vrstvou LDH probíhajících po dobu 6 až 24 h jsou uvedeny na obrázku 42. Nejhorší korozní chování v HBSS vykazoval vzorek Mg kompakťu bez LDH vrstvy, jelikož měl nejzápornější hodnotu korozního potenciálu (E_{corr}) $-1,55 \pm 0,05$ V a nejvyšší hodnotu korozní proudové hustoty (i_{corr}) $58,8 \pm 2,5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nanesení vrstev MgAl-LDH na Mg kompakť vedlo k posunu korozního potenciálu E_{corr} do kladnějších hodnot a ke snížení proudové korozní hustoty i_{corr} , jak je patrné v tabulce 6. S rostoucí dobou depozice docházelo k poklesu korozní proudové hustoty až do doby depozice 9 h. U vzorku LDH pokrytého po dobu 12 h byl pozorován mírný nárůst i_{corr} ve srovnání se vzorkem LDH pokrytým s nižší dobou depozice. Výraznější nárůst i_{corr} byl pozorován

u vrstvy LDH připravené po dobu 24 h; také E_{corr} se mírně posunul do zápornějších hodnot. To lze vysvětlit přítomností strukturních defektů ve vrstvě LDH, které byly patrné na snímku ze SEM (obrázek 32c). Na základě měření potenciodynamické polarizace se jako optimální jevila vrstva LDH deponovaná po dobu 9 h (vzorek F-9), ačkoli její korozní odolnost byla velmi podobná u vrstev LDH připravených s dobou depozice 6 a 12 h (F-6 a F-12).

V porovnání s jiným připraveným povlakem MgAl-LDH popsáním v literatuře [46] vykazuje vzorek F-9 horší korozní chování. Vzorek, který popisuje ve své studii Wu a kol. [46] měl E_{corr} -1,41 V a i_{corr} měl hodnotu 0,145 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tento povlak měl však větší tloušťku, a to zejména z důvodu odlišné metody přípravy a zejména reakční teploty 120 °C a času přípravy 36 h.



Obrázek 42: Potenciodynamické polarizační křivky měřené v HBSS

Tabulka 6: Elektrochemické parametry měření potenciodynamické polarizace

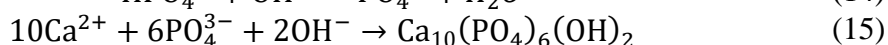
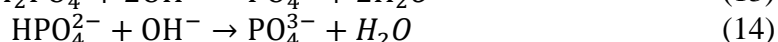
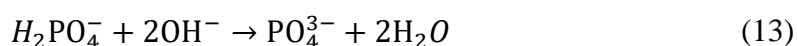
Vzorek	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Mg kompakt	$-1,55 \pm 0,05$	$58,8 \pm 2,5$
F-6	$-1,47 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,5$
F-9	$-1,39 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,4$
F-12	$-1,32 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,1$
F-24	$-1,37 \pm 0,05$	$11,3 \pm 0,6$

5.4.5 Ponorové testy

Ponorové testy v HBSS byly prováděny na Mg kompaktu bez LDH vrstvy a také na vzorku F-9 (tj. s LDH vrstvou deponovanou 9 h). Analýza vzorků byla provedena v časech 1, 24 a 168 hodin. Složení HBSS (H1387) je uvedeno v kapitole 2.1.1.

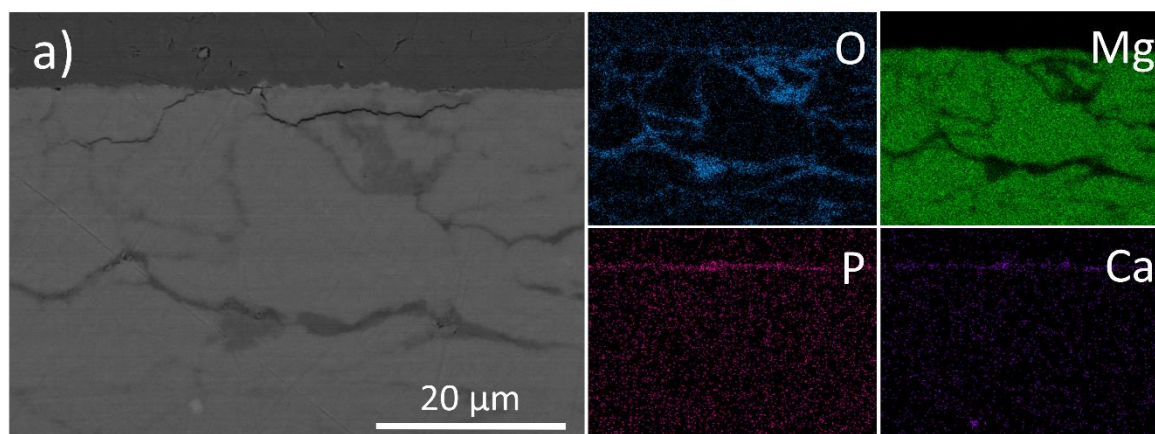
5.4.5.1 Ponorové testy Mg kompaktu

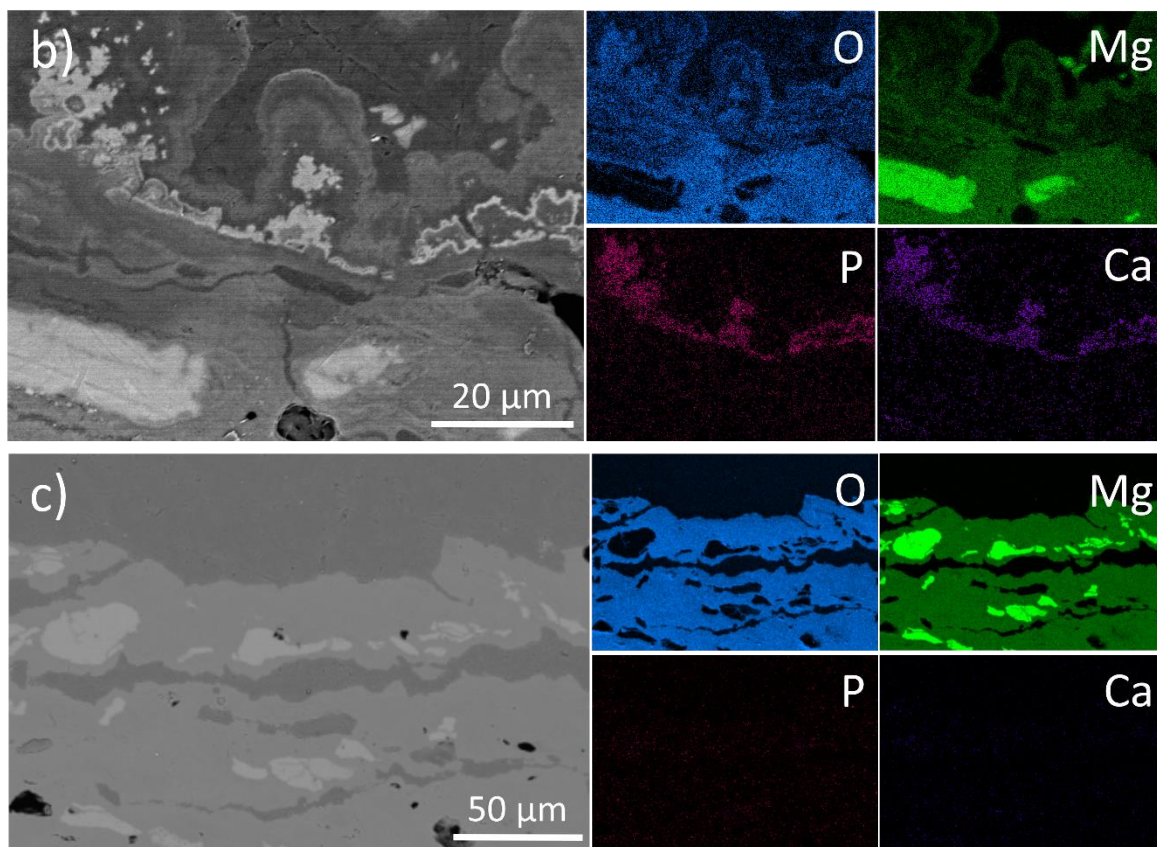
Snímky struktury Mg kompaktu po 1 hodině v HBSS jsou na obrázku 43a. Jak je patrné na povrchu (obrázek 43a) docházelo pouze k mírnému koroznímu napadení. Lokálně byly pozorovány mikrotrhliny, které se šířily v povrchové vrstvě. Prvková analýza prokázala, že téměř celý povrch je pokryt rovnoměrnou tenkou vrstvou HAp. Tvorby HAp se účastnily hydrogenfosforečnanové, dihydrogenfosforečnanové a vápenaté ionty, které jsou obsaženy v HBSS roztoku. K tvorbě HAp na povrchu může docházet srážením při vyšším pH. V důsledku korozního napadení Mg dochází k alkalizaci okolního prostředí a přeměně hydrogenfosforečnanů a dihydrogenfosforečnanů na fosforečnany (rovnice 13 a 14)). Tyto fosforečnanové anionty následně reagují v alkalickém prostředí s ionty Ca^{2+} za vzniku HAp (rovnice (15)) [94, 95].



Po 24 h v HBSS došlo k výraznějšímu koroznímu napadení Mg, kdy byl již povrch Mg kompaktu pokryt vrstvou tvořenou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a HAp (obrázek 43b). Část vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a HAp neměla dostatečnou soudržnost a docházelo k jejímu odpadávání.

Na vzorku Mg po 168 hodinách expozice v HBSS se na povrchu Mg byla vrstva korozních produktů byla velmi narušená a defektní (trhliny, póry). Docházelo k delaminaci jednotlivých částí vzorku. Vrstva HAp již nebyla přítomna vůbec, jelikož s největší pravděpodobností došlo k odpadnutí této vrstvy do roztoku HBSS. Také vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$ má výrazně větší tloušťku, což je znakem silné koroze (obrázek 43c).





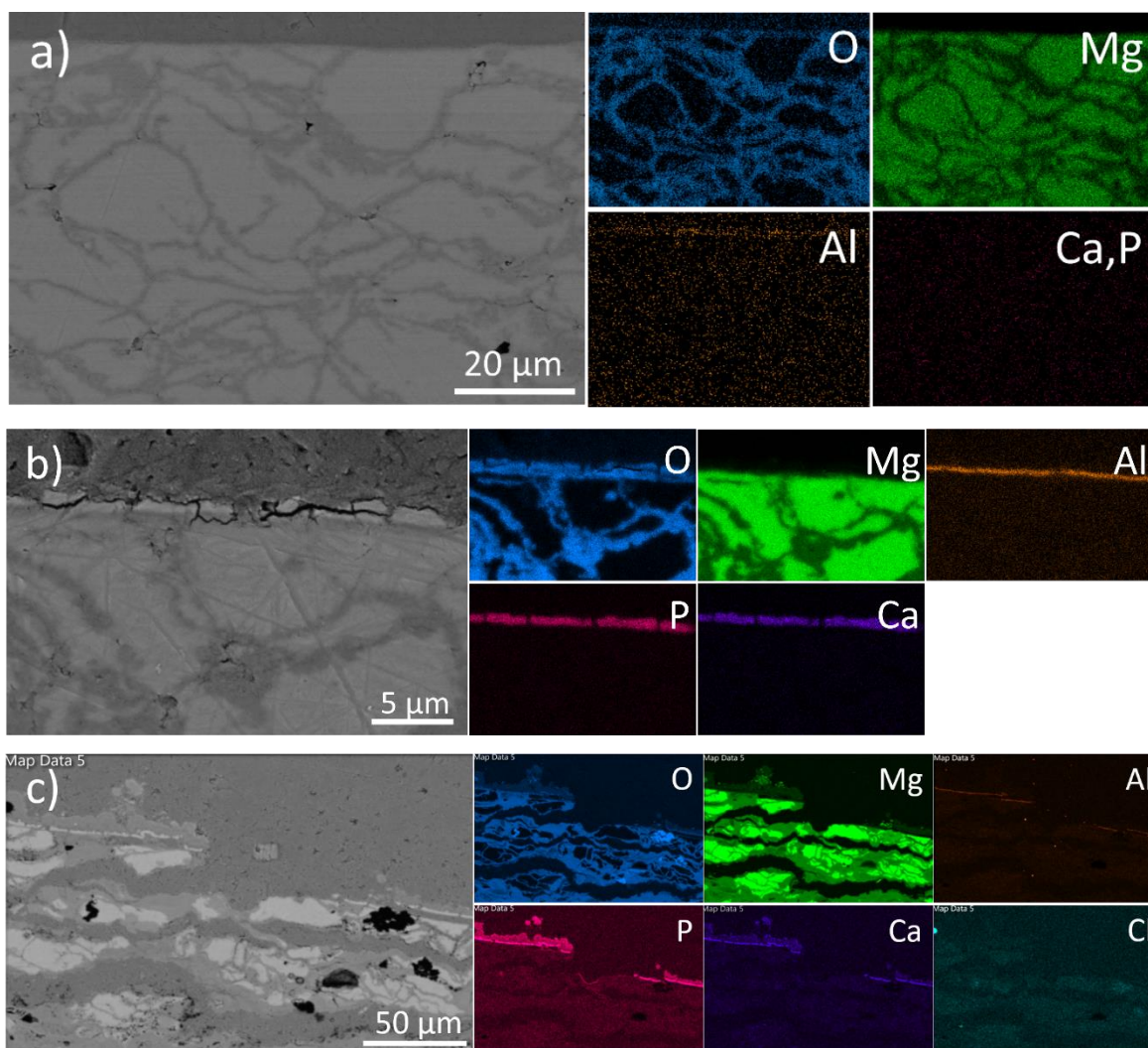
Obrázek 43: Ponorové zkoušky Mg kompakty; a) expozice 1 h, b) expozice 24 h, c) expozice 168 h

5.4.5.2 Ponorové testy vzorku F-9

U vzorku F-9 (s LDH vrstvou) ponořených do HBSS po dobu 1 h nebyly na povrchu pozorovány žádné změny, což může naznačovat, že vrstva LDH krátkodobě úspěšně zabránila koroznímu napadení (obrázek 44a). Na povrchu vzorku je stále patrná přítomnost MgAl-LDH vrstvy. Na rozdíl od nepovlakovaného Mg kompakty EDS analýza neprokázala žádnou HAp vrstvu (obrázek 44a). To lze vysvětlit absencí výrazné alkalizace povrchu, spojenou s rozpouštěním Mg, která je pro tvorbu HAp nezbytná.

Po 24 hodinách ponoru byla na povrchu již patrná rovnoměrná vrstva HAp, která pokrývala téměř celý povrch MgAl-LDH povlaku (obrázek 44b). Tvorba vrstvy HAp pravděpodobně začala v důsledku lokálního narušení vrstvy MgAl-LDH, tudíž došlo k alkalizaci.

Po 168 hodinách expozice v HBSS byl pozorován nárůst korozního napadení Mg kompakty (obrázek 44c). Také v blízkosti počátečního korozního napadení došlo k nárůstu tloušťky vytvořeného HAp na vrstvě LDH. V porovnání s nepovlakovaným Mg kompaktem však byla pro jednotlivé časy 1, 24 a nebo 168 h pozorována výrazně nižší míra korozního napadení.



Obrázek 44: Ponorové zkoušky vzorku F-9; a) expozice 1 h, b) expozice 24 h, c) expozice 168 h
 Výsledky koroze nepotažených kompaků Mg ukázaly, že zpočátku docházelo k anodickému rozpouštění částic Mg po jejich vystavení HBSS za vzniku vrstvy $Mg(OH)_2$. To bylo doprovázeno alkalizací roztoku u povrchu, kdy došlo ke vzniku HAp na povrchu $Mg(OH)_2$ spotřebováním fosforečnanových a vápenatých iontů. Vrstva HAp však nebyla schopna účinně zabránit korozi, protože rychlost a rozsah degradace přesahují tvorbu vrstvy HAp.

V případě Mg kompaktu s LDH povlakem vrstva LDH zpočátku bránila korozi, ale přesto korozní prostředí migrovalo skrz krystaly LDH a lokálně ji narušovalo. Pronikání korozního prostředí bylo usnadněno malou tloušťkou vrstvy LDH. V důsledku toho se HAp tvořil a vysrážel na povrchu vrstvy LDH, což mohlo zmírnit pronikání korozního prostředí do Mg kompaktu. Korozní napadení však probíhalo dále v důsledku vzniku korozních produktů pod LDH, potažmo LDH/HAp vrstvou.

6 ZÁVĚR

V rámci této DP byly připraveny povlaky na bázi MgAl-LDH na substrátu tvořeném lisovaným hořčíkem připraveným práškovou metalurgií. V rámci procesu optimalizace byly syntetizovány LDH povlaky jedнокrokovou hydrotermální syntézou v autoklávu za podmínek pH 10 a 12 a teploty 90-100 °C, kdy doba přípravy byla od 3 do 12 hodin. Jako nejvíce vhodnými parametry byly zvoleny podmínky pH 10 a teplota 95 °C. Na základě dalších provedených experimentů a analýz bylo zjištěno, že pro přípravu MgAl-LDH povlaků na Mg substrátech připravených práškovou metalurgií je optimální doba přípravy 9 hodin na vyleštěných površích. Vyšší doba depozice již vedla ke zvýšení obsahu Mg(OH)₂ a strukturních defektů.

Mikroskopická analýza v kombinaci s EDS a XRD analýzou prokázaly přítomnost LDH vrstev na povrchu Mg. Z metalografického pozorování bylo zjištěno, že s rostoucí dobou depozice dochází k nárůstu tloušťky LDH povlaků a dochází také k nárůstu míry oxidace/obsahu oxidů v Mg kompaktech. Při optimálních podmínkách (tj. po 9 h) je tloušťka LDH vrstvy 2 μm. Z výsledků potenciodynamických měření nejhorší korozní chování vykazoval Mg kompaktní bez LDH vrstvy, jehož hodnota E_{corr} byla $-1,55 \pm 0,05$ mV a hodnota i_{corr} měla hodnotu $58,8 \pm 2,5$ μA/cm². Na druhou stranu optimalizovaný vzorek připravený po dobu 9 h měl nejlepší potenciodynamické charakteristiky, a to $E_{\text{corr}} -1,39 \pm 0,04$ mV a $i_{\text{corr}} 1,1 \pm 0,4$ μA/cm². Potenciodynamická měření tedy ukázala, že vrstvy MgAl-LDH poskytují krátkodobou ochranu proti korozi Mg kompaktní.

Během ponorových testů docházelo na povrchu vzorků k růstu HAp vrstvy. Vrstva HAp byla pozorována jak u Mg kompaktní bez vrstvy LDH, tak i v případě povlakovaného vzorku, ale koroze probíhala rychleji u nepovlakovaného vzorku a vrstva HAp vytvořená na povrchu Mg(OH)₂ nebyla stabilní a docházelo k rychlému podkorodování a odpadávání vrstev korozních produktů. V případě povlakovaných vzorků nedošlo po 1 h ke koroznímu napadení. To bylo pozorováno až po 24 h expozice, kdy došlo k prostoupení koroze přes LDH povlak. Z dlouhodobých ponorových testů vyplývá, že míra korozního napadení byla výrazně nižší u LDH povlakovaných vzorků než u Mg kompaktní bez povlaku.

Další výzkum v této oblasti by se mohl zabývat například:

- Tvorbou MgAl-LDH vrstev na substrátu tvořeném Mg připraveným práškovou metalurgií s anodizovanou vrstvou metodou PEO či lisovaném za horka – pro lepší kompaktnost Mg.
- Přídavkem EDTA do reakční směsi pro zlepšení homogenity povlaku.

- Použitím substrátu na bázi kompozitu HAp/Mg pro vhodnější použití v biomedicíně.
- Příprava LDH vrstev bez přítomnosti Al, např. MgFe.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] STAIGER, Mark P.; PIETAK, Alexis M.; HUADMAI, Jerawala a DIAS, George. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. online. *Biomaterials*. 2006, roč. 27, č. 9, s. 1728-1734. ISSN 0142-9612. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>. [cit. 2024-01-26].
- [2] WU, Liang; DING, Xingxing; ZHENG, Zhicheng; MA, Yanlong; ATRENS, Andrej et al. Fabrication and characterization of an actively protective Mg-Al LDHs/Al₂O₃ composite coating on magnesium alloy AZ31. online. *Applied surface science*. 2019, roč. 487, s. 558-568. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.115>. [cit. 2023-01-26].
- [3] JAYASATHYAKAWIN, S.; RAVICHANDRAN, M.; BASKAR, N.; ANAND CHAIRMAN, C. a BALASUNDARAM, R. Mechanical properties and applications of Magnesium alloy – Review. online. *Materials Today: Proceedings*. 2020, roč. 27, s. 909-913. ISSN 22147853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.255>. [cit. 2021-10-05].
- [4] FRIEDRICH, Horst E. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Editor Barry L. MORDIKE. Berlin: Springer, 2010. ISBN isbn978-3-642-05825-7.
- [5] MORDIKE, B.L a EBERT, T. Magnesium: Properties — applications — potential. online. *Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing*. 2001, roč. 302, č. 1, s. 37-45. ISSN 0921-5093. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4). [cit. 2023-04-03].
- [6] HADZIMA, Branislav a LIPTÁKOVÁ, Tatiana. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. 1. vyd. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 2008. ISBN 8080708762.
- [7] VAISS, Viviane; BERG, Rafael; FERREIRA, Ary; BORGES, Itamar a LEITÃO, Alexandre. Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of Mg(OH)₂. online. *The journal of physical chemistry. A, Molecules, spectroscopy, kinetics, environment, & general theory*. 2009, roč. 113, č. 23, s. 6494-6499. ISSN 1089-5639. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jp810047d>. [cit. 2023-09-03].
- [8] CHAHARMAHALI, Raziéh; FATTAH-ALHOSSEINI, Arash a BABAEI, Kazem. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2021, roč. 9, č. 1, s. 21-40. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.07.004>. [cit. 2023-06-16].
- [9] JOHNSTON, Michael. *Exploring Magnesium Corrosion in a Medical Environment*. dizertační práce. Brisbane: The University of Queensland, 2018.
- [10] DRÁBIKOVÁ, Juliána. *Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčkových slitinách*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2018.

- [11] ATRENS, Andrej; SONG, Guang-ling; CAO, Fuyong; SHI, Zhiming a BOWEN, Patrick. Advances in Mg corrosion and research suggestions. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2013, roč. 1, č. 3, s. 177-200. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.09.003>. [cit. 2023-04-02].
- [12] XING, Fei; LI, Shang; YIN, Dongdi; XIE, Jichang; ROMMENS, Pol et al. Recent progress in Mg-based alloys as a novel bioabsorbable biomaterials for orthopedic applications. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2022, roč. 10, č. 6, s. 1428-1456. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.02.013>. [cit. 2023-04-03].
- [13] RAPETTO, Claudio a LEONCINI, Massimo. Magmaris: A new generation metallic sirolimus-eluting fully bioresorbable scaffold. online. *Journal of thoracic disease*. 2017, roč. 9, č. 9, s. 903-913. ISSN 2072-1439. Dostupné z: <https://doi.org/10.21037/jtd.2017.06.34>. [cit. 2023-08-30].
- [14] Magmaris. online. In: *BIOTRONIC*. 2023. [cit. 2023-09-19].
- [15] SKOTNICOVÁ, Kateřina a KURSA, Miroslav. *Prášková metalurgie: studijní opory*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [16] GOPIENKO, Victor G. Production of Magnesium and Magnesium Alloy Powders. In: *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier, 2009, s. 1-1. ISBN 9781856174220. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-422-0.00015-X>.
- [17] ÜNAL, A. Rapid solidification of magnesium by gas atomization. online. *Materials and Manufacturing Processes*. 2007, s. 441-461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10426919208947431>. [cit. 2023-11-04].
- [18] LUO, Hongjie; ZHAO, Jiahao; DU, Hao; YIN, Wei a QU, Yang. Effect of Mg Powder's Particle Size on Structure and Mechanical Properties of Ti Foam Synthesized by Space Holder Technique. online. *Materials*. 2022, roč. 15, č. 24, s. 8863. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15248863>. [cit. 2024-01-22].
- [19] BŘEZINA, Matěj; MINDA, Jozef; DOLEŽAL, Pavel; KRYSTÝNOVÁ, Michaela; FINTOVÁ, Stanislava et al. Characterization of powder metallurgy processed pure magnesium materials for biomedical applications. online. *Metals (Basel)*. 2017, roč. 7, č. 11, s. 461. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/met7110461>. [cit. 2023-04-02].
- [20] HORÁLEK, Matyáš. *Nekonvenční technologie přípravy objemového materiálu z práškového Mg*. 2017.
- [21] JAYASATHYAKAWIN, S.; RAVICHANDRAN, M.; BASKAR, N.; ANAND CHAIRMAN, C. a BALASUNDARAM, R. Magnesium matrix composite for biomedical applications through powder metallurgy – Review. online. In: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, 2020, s. 736-741. ISSN 2214-7853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.003>. [cit. 2023-08-28].
- [22] KHALAJABADI, Shahrouz; ABDUL KADIR, Mohammed; IZMAN, Sudin a EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, Reza. Fabrication, bio-corrosion behavior and mechanical properties of a Mg/HA/MgO nanocomposite for biomedical applications. online. *Materials & design*. 2015, roč. 88, s. 1223-1233. ISSN 0264-1275. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.065>. [cit. 2023-11-02].

- [23] XIONG, Guangyao; NIE, Yanjiao; JI, Dehui; LI, Jing; LI, Chunzhi et al. Characterization of biomedical hydroxyapatite/magnesium composites prepared by powder metallurgy assisted with microwave sintering. online. *Current applied physics*. 2016, roč. 16, č. 8, s. 830-836. ISSN 1567-1739. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.05.004>. [cit. 2023-09-21].
- [24] SAJU, Daniel a SABU, Thomas. 1 - Layered double hydroxides: fundamentals to applications. online. In: *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing, 2019, s. 1-76. ISBN 978-0-08-102261-0. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081019030000015>. [cit. 2023-04-01].
- [25] QU, Jun; ZHANG, Qiwu; LI, Xuewei; HE, Xiaoman a SONG, Shaoxian. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. online. *Applied clay science*. 2016, roč. 119, s. 185-192. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.018>. [cit. 2023-06-19].
- [26] TAN, Jesslyn; BALAN, P. a BIRBILIS, N. Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective. online. *Applied clay science*. 2021, roč. 202, s. 105948. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105948>. [cit. 2023-01-25].
- [27] CHEN, Chunping; GUNAWAN, Poernomo; LOU, Xiong a XU, Rong. Silver Nanoparticles Deposited Layered Double Hydroxide Nanoporous Coatings with Excellent Antimicrobial Activities. online. *Advanced functional materials*. 2012, roč. 22, č. 4, s. 780-787. ISSN 1616-301X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102333>. [cit. 2023-01-27].
- [28] PENG, Feng; LI, Hua; WANG, Donghui; TIAN, Peng; TIAN, Yaxin et al. Enhanced Corrosion Resistance and Biocompatibility of Magnesium Alloy by Mg–Al-Layered Double Hydroxide. online. *ACS applied materials & interfaces*. 2016, roč. 8, č. 51, s. 35033-35044. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12974>. [cit. 2023-01-29].
- [29] ZHANG, Gen; WU, Liang; TANG, Aitao; CHEN, Xiao-bo; MA, Yanlong et al. Growth behavior of MgAl-layered double hydroxide films by conversion of anodic films on magnesium alloy AZ31 and their corrosion protection. online. *Applied surface science*. 2018, roč. 456, s. 419-429. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.085>. [cit. 2023-03-21].
- [30] XU, Zhi a LU, Guo. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. online. *Chemistry of materials*. 2005, roč. 17, č. 5, s. 1055-1062. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm048085g>. [cit. 2023-06-19].
- [31] GUO, Lian; WU, Wei; ZHOU, Yongfeng; ZHANG, Fen; ZENG, Rongchang et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. online. *Journal of materials science & technology*. 2018, roč. 34, č. 9, s. 1455-1466. ISSN 1005-0302. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>. [cit. 2023-01-27].
- [32] HIBINO, Toshiyuki a OHYA, Hitoshi. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. online. *Applied clay science*. 2009, roč. 45, č. 3, s. 123-132. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.013>. [cit. 2023-06-19].

- [33] THEISS, Frederick; AYOKO, Godwin a FROST, Ray. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review. online. *Applied surface science*. 2016, roč. 383, s. 200-213. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>. [cit. 2023-11-05].
- [34] TAN, Jesslyn; BALAN, P.; BIRBILIS, N. a MANIVASAGAM, G. Corrosion-resistant Mg(OH)₂/Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) composite films on magnesium alloy WE43. online. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2022, roč. 131, s. 104169. ISSN 1876-1070. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.104169>. [cit. 2023-06-20].
- [35] VALENTE, Jaime; SÁNCHEZ-CANTÚ, Manuel; LIMA, Enrique a FIGUERAS, François. Method for Large-Scale Production of Multimetallic Layered Double Hydroxides: Formation Mechanism Discernment. online. *Chemistry of materials*. 2009, roč. 21, č. 24, s. 5809-5818. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm902377p>. [cit. 2023-06-19].
- [36] SERON, A. a DELORME, F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. online. *The Journal of physics and chemistry of solids*. 2008, roč. 69, č. 5, s. 1088-1090. ISSN 0022-3697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.10.054>. [cit. 2023-06-21].
- [37] WU, Liang; PAN, Fusheng; LIU, Yuanhuan; ZHANG, Gen; TANG, Aitao et al. Influence of pH on the growth behaviour of Mg-Al LDH films. online. *Surface engineering*. 2018, roč. 34, č. 9, s. 674-681. ISSN 0267-0844. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1382062>. [cit. 2023-06-21].
- [38] WU, Liang; ZHANG, Gen; TANG, Aitao; LIU, Yanglu; ATRENS, Andrej et al. Communication—Fabrication of Protective Layered Double Hydroxide Films by Conversion of Anodic Films on Magnesium Alloy. online. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017, roč. 164, č. 7, s. 339-341. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/2.0921707jes>. [cit. 2023-03-21].
- [39] LIN, Jun-kai; UAN, Jun-yen; WU, Chia-ping a HUANG, Her-hsiung. Direct growth of oriented Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) on pure Mg substrates and in vitro corrosion and cell adhesion testing of LDH-coated Mg samples. online. *Journal of materials chemistry*. 2011, roč. 21, č. 13, s. 5011-5020. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c0jm03764h>. [cit. 2023-02-10].
- [40] ZHANG, Xinfang; LI, Ruihong; FENG, Xiaoyan; PANG, Xue; HE, Xu et al. Influence of Li⁺/Al³⁺ on the corrosion behavior of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) film on LA51 magnesium alloys. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2023, roč. 11, č. 3, s. 1083-1093. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.03.019>. [cit. 2023-06-20].
- [41] BANO, Meriem; NIU, Yubiao; AMMARI, Fatima; DUNLOP, Tom; PALMER, Richard et al. Fabrication of graphene nanoplatelets/MgAl-layered double hydroxide nanocomposites as efficient support for gold nanoparticles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction. online. *Process safety and environmental protection*. 2023, roč. 174, s. 891-900. ISSN 0957-5820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.051>. [cit. 2023-06-13].
- [42] SHULHA, T.N.; SERDECHNOVA, M.; LAMAKA, S.V.; WIELAND, D.C.F.; LAPKO, K.N. et al. Chelating agent-assisted in situ LDH growth on the surface of magnesium alloy. online. *Scientific reports*. 2018, roč. 8, č. 1, s. 16409-10. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34751-7>. [cit. 2023-06-14].

- [43] CHENG, Shi; LAN, Lvqin; LI, Mei; CHU, Xiao; ZHONG, Hua et al. Pure Mg–Al Layered Double Hydroxide Film on Magnesium Alloys for Orthopedic Applications. online. *ACS omega*. 2021, roč. 6, č. 38, s. 24575-24584. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03169>. [cit. 2023-06-13].
- [44] BARATI DARBAND, Gh; ALIOFKHAZRAEI, M.; HAMGHALAM, P. a VALIZADE, N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2017, roč. 5, č. 1, s. 74-132. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>. [cit. 2023-09-22].
- [45] MIKHAILAU, Aliksandr; MALTANAVA, Hanna; POZNYAK, Sergey; SALAK, Andrei; ZHELUDKEVICH, Mikhail et al. One-step synthesis and growth mechanism of nitrate intercalated ZnAl LDH conversion coatings on zinc. online. *Chemical communications (Cambridge, England)*. 2019, roč. 55, č. 48, s. 6878-6881. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c9cc02571e>. [cit. 2023-09-23].
- [46] WU, Wei; SUN, Xiang; ZHU, Chun-liu; ZHANG, Fen; ZENG, Rong-chang et al. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg–Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31. online. *Progress in organic coatings*. 2020, roč. 147, s. 105746. ISSN 0300-9440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105746>. [cit. 2023-05-28].
- [47] RICHETTA, M.; DIGIAMBERARDINO, L.; MATTOCCIA, A.; MEDAGLIA, P.; MONTANARI, R. et al. Surface spectroscopy and structural analysis of nanostructured multifunctional (Zn, Al) layered double hydroxides. online. *Surface and interface analysis*. 2016, roč. 48, č. 7, s. 514-518. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sia.5973>. [cit. 2023-11-05].
- [48] ZHAO, Yun; CHEN, Yangping; WANG, Wei; ZHOU, Zhiyu; SHI, Shuxin et al. One-step in situ synthesis of nano silver-hydroxalite coating for enhanced antibacterial and degradation property of magnesium alloys. online. *Materials letters*. 2020, roč. 265, s. 127349. ISSN 0167-577X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127349>. [cit. 2023-01-26].
- [49] KASNERYK, Valeryia; SERDECHNOVA, Maria; BLAWERT, Carsten a ZHELUDKEVICH, Mikhail. LDH has been grown: What is next? Overview on methods of post-treatment of LDH conversion coatings. online. *Applied clay science*. 2023, roč. 232, s. 106774. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106774>. [cit. 2023-01-27].
- [50] CHEN, Jun; SONG, Yingwei; SHAN, Dayong a HAN, En-hou. In Situ Growth Process of Mg–Al Hydroxalite Conversion Film on AZ31 Mg Alloy. online. *Journal of materials science & technology*. 2015, roč. 31, č. 4, s. 384-390. ISSN 1005-0302. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.016>. [cit. 2023-01-29].
- [51] CHEN, Jun; SONG, Yingwei; SHAN, Dayong a HAN, En-hou. In situ growth of Mg–Al hydroxalite conversion film on AZ31 magnesium alloy. online. *Corrosion science*. 2011, roč. 53, č. 10, s. 3281-3288. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.003>. [cit. 2023-01-29].
- [52] CHEN, Jun; SONG, Yingwei; SHAN, Dayong a HAN, En-hou. Study of the in situ growth mechanism of Mg–Al hydroxalite conversion film on AZ31 magnesium alloy. online. *Corrosion science*. 2012, roč. 63, s. 148-158. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.022>. [cit. 2023-01-29].

- [53] PANDA, H.; SRIVASTAVA, R. a BAHADUR, D. Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides. online. *Bulletin of materials science*. 2011, roč. 34, č. 7, s. 1599-1604. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0364-1>. [cit. 2023-02-09].
- [54] KAMEDA, Tomohito; TAKEUCHI, Hidenori a YOSHIOKA, Toshiaki. Hybrid inorganic/organic composites of Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation. online. *Materials research bulletin*. 2009, roč. 44, č. 4, s. 840-845. ISSN 0025-5408. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.003>. [cit. 2023-02-09].
- [55] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [56] JOSHI, Vineet; JORDON, J.; ORLOV, Dmytro a NEELAMEGGHAM, Neale (ed.). *Magnesium Technology 2019*. online. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN 978-3-030-05788-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05789-3>. [cit. 2021-10-05].
- [57] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN isbn:80-214-2790-6.
- [58] HE, Meifeng; CHEN, Lvxin; YIN, Meng; XU, Shengxiao a LIANG, Zhenyu. Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilization. online. *Journal of materials research and technology*. 2023, roč. 23, s. 4396-4419. ISSN 2238-7854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.037>. [cit. 2023-04-03].
- [59] HERBER, Valentin; OKUTAN, Begüm; ANTONOGLU, Georgios; G SOMMER, Nicole a PAYER, Michael. Bioresorbable Magnesium-Based Alloys as Novel Biomaterials in Oral Bone Regeneration: General Review and Clinical Perspectives. online. *Journal of clinical medicine*. 2021, roč. 10, č. 9, s. 1842. ISSN 2077-0383. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jcm10091842>. [cit. 2023-04-03].
- [60] LUO, Alan A. Magnesium: Current and potential automotive applications. online. *JOM (1989)*. 2002, roč. 54, č. 2, s. 42-48. ISSN 1047-4838. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02701073>. [cit. 2023-04-03].
- [61] BŘEZINA, Matěj. *Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2018.
- [62] ALLAVIKUTTY, Raja; GUPTA, Pallavi; SANTRA, Tuhin a RENGASWAMY, Jayaganthan. Additive manufacturing of Mg alloys for biomedical applications: Current status and challenges. online. *Current opinion in biomedical engineering*. 2021, roč. 18, s. 100276. ISSN 2468-4511. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2021.100276>. [cit. 2023-06-13].
- [63] SHULHA, Tatsiana; SERDECHNOVA, Maria; LAMAKA, Sviatlana; LU, Xiaopeng; FEILER, Christian et al. Corrosion Inhibitors Intercalated into Layered Double Hydroxides Prepared In Situ on AZ91 Magnesium Alloys: Structure and Protection Ability. online. *ACS applied materials & interfaces*. 2023, roč. 15, č. 4, s. 6098-6112. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c18675>. [cit. 2023-06-14].

- [64] DOU, Zheng; ZHANG, You; SHULHA, Tatsiana; CUI, Ruige; SERDECHNOVA, Maria et al. Insight into chelating agent stimulated in-situ growth of MgAl-LDH films on magnesium alloy AZ31: The effect of initial cationic concentrations. online. *Surface & coatings technology*. 2022, roč. 439, s. 128414. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128414>. [cit. 2023-06-14].
- [65] LIN, J.; HSIA, C. a UAN, J. Characterization of Mg,Al-hydroxalcite conversion film on Mg alloy and Cl⁻ and CO₃²⁻ anion-exchangeability of the film in a corrosive environment. online. *Scripta materialia*. 2007, roč. 56, č. 11, s. 927-930. ISSN 1359-6462. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.02.020>. [cit. 2023-06-14].
- [66] ZHANG, Fen; LIU, Zhen-guo; ZENG, Rong-chang; LI, Shuo-qi; CUI, Hong-zhi et al. Corrosion resistance of Mg–Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31. online. *Surface & coatings technology*. 2014, roč. 258, s. 1152-1158. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.017>. [cit. 2023-06-14].
- [67] YAO, Qing-song; LI, Zhong-chao; QIU, Zai-meng; ZHANG, Fen; CHEN, Xiao-bo et al. Corrosion resistance of Mg(OH)(2)/Mg-Al-layered double hydroxide coatings on magnesium alloy AZ31: influence of hydrolysis degree of silane. online. *Rare metals*. 2019, roč. 38, č. 7, s. 629-641. ISSN 1001-0521. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01234-1>. [cit. 2023-05-28].
- [68] SONG, Zhengwei; XIE, Zhihui; DING, Lifeng; ZHANG, Yujing a HU, Xiyan. Preparation of corrosion-resistant MgAl-LDH/Ni composite coating on Mg alloy AZ31B. online. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*. 2022, roč. 632, s. 127699. ISSN 0927-7757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127699>. [cit. 2023-06-14].
- [69] LEE, Jong; RHEE, Seog a JUNG, Duk-young. Selective Layer Reaction of Layer-by-Layer Assembled Layered Double-Hydroxide Nanocrystals. online. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, roč. 129, č. 12, s. 3522-3523. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja070512e>. [cit. 2023-06-14].
- [70] PESTERFIELD, Lester; MADDOX, Jeremy; CROCKER, Michael a SCHWEITZER, George. Pourbaix (E–pH–M) Diagrams in Three Dimensions. online. *Journal of chemical education*. 2012, roč. 89, č. 7, s. 891-899. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ed200423n>. [cit. 2023-06-16].
- [71] MINDA, Jozef. *Elektrochemické charakteristiky pokrokových slitin hořčíku připravených metodou práškové metalurgie*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2023.
- [72] KUMAR, Ajit a PANDEY, Pulak. Development of Mg based biomaterial with improved mechanical and degradation properties using powder metallurgy. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2020, roč. 8, č. 3, s. 883-898. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.011>. [cit. 2023-06-16].
- [73] SALAHSHOOR, Meisam a GUO, Yuebin. Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance. online. *Materials*. 2012, roč. 5, č. 1, s. 135-155. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma5010135>. [cit. 2023-06-18].

- [74] ESMAILY, M.; SVENSSON, J.E.; FAJARDO, S.; BIRBILIS, N.; FRANKEL, G.S. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. online. *Progress in materials science*. 2017, roč. 89, s. 92-193. ISSN 0079-6425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>. [cit. 2023-06-19].
- [75] XIN, Yunchang; HUO, Kaifu; TAO, Hu; TANG, Guoyi a CHU, Paul. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. online. *Acta biomaterialia*. 2008, roč. 4, č. 6, s. 2008-2015. ISSN 1742-7061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.05.014>. [cit. 2023-06-19].
- [76] RAMALINGAM, Vaira; RAMASAMY, Padmanaban; KOVUKKAL, Mohan a MYILSAMY, Govindaraju. Research and Development in Magnesium Alloys for Industrial and Biomedical Applications: A Review. online. *Metals and materials international*. 2020, roč. 26, č. 4, s. 409-430. ISSN 1598-9623. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00346-8>. [cit. 2023-06-19].
- [77] BOUALI, A.; IUZVIUK, M.; SERDECHNOVA, M; YASAKAU, K.; DROZDENKO, D et al. Mechanism of LDH Direct Growth on Aluminum Alloy Surface: A Kinetic and Morphological Approach. online. *Journal of physical chemistry. C*. 2021, roč. 125, č. 21, s. 11687-11701. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02281>. [cit. 2023-06-19].
- [78] HU, Ting; OUYANG, Yuejun; XIE, Zhi-hui a WU, Liang. One-pot scalable in situ growth of highly corrosion-resistant MgAl-LDH/MBT composite coating on magnesium alloy under mild conditions. online. *Journal of materials science & technology*. 2021, roč. 92, s. 225-235. ISSN 1005-0302. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.021>. [cit. 2023-06-19].
- [79] LEE, Ji-yeong; GWAK, Gyeong-hyeon; KIM, Hyoung-mi; KIM, Tae-il; LEE, Gyeong et al. Synthesis of hydrotalcite type layered double hydroxide with various Mg/Al ratio and surface charge under controlled reaction condition. online. *Applied clay science*. 2016, roč. 134, s. 44-49. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.029>. [cit. 2023-06-19].
- [80] OLFS, H.-W.; TORRES-DORANTE, L.O.; ECKELT, R. a KOSSLICK, H. Comparison of different synthesis routes for Mg–Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties. online. *Applied clay science*. 2009, roč. 43, č. 3, s. 459-464. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009>. [cit. 2023-06-19].
- [81] KRYSŤYNOVÁ, Michaela a HASONOVÁ, Michaela. *Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi hořčíku a zinku*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2020.
- [82] CARBONERAS, M.; HERNÁNDEZ, L.S.; DEL VALLE, J.A.; GARCÍA-ALONSO, M.C. a ESCUDERO, M.L. Corrosion protection of different environmentally friendly coatings on powder metallurgy magnesium. online. *Journal of alloys and compounds*. 2010, roč. 496, č. 1, s. 442-448. ISSN 0925-8388. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.043>. [cit. 2023-06-27].
- [83] STANĚK, Jan. *Fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových materiálech*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2021.

- [84] TSAKIRIS, Violeta; TARDEI, Christu a CLICINSCHI, Florentina. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. online. *Journal of magnesium and alloys*. 2021, roč. 9, č. 6, s. 1884-1905. ISSN 2213-9567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.024>. [cit. 2023-09-01].
- [85] ISTRATE, Bogdan; MUNTEANU, Corneliu; ANTONIAC, Iulian-vasile a LUPESCU, Ștefan-constantin. Current Research Studies of Mg–Ca–Zn Biodegradable Alloys Used as Orthopedic Implants—Review. online. *Crystals (Basel)*. 2022, roč. 12, č. 10, s. 1468. ISSN 2073-4352. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/cryst12101468>. [cit. 2023-09-01].
- [86] GAO, Julia; SU, Yingchao a QIN, Yi-xian. Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies. online. *Bioactive materials*. 2021, roč. 6, č. 5, s. 1223-1229. ISSN 2452-199X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.10.024>. [cit. 2023-09-01].
- [87] TELANG, Vicky; PEMMADA, Rakesh; THOMAS, Vinoy; RAMAKRISHNA, Seeram; TANDON, Puneet et al. Harnessing additive manufacturing for magnesium-based metallic bioimplants: Recent advances and future perspectives. online. *Current opinion in biomedical engineering*. 2021, roč. 17, s. 100264. ISSN 2468-4511. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2021.100264>. [cit. 2023-09-01].
- [88] BRAR, Harpreet; PLATT, Manu; SARNTINORANONT, Malisa; MARTIN, Peter a MANUEL, Michele. Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants. online. *JOM (1989)*. 2009, roč. 61, č. 9, s. 31-34. ISSN 1047-4838. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0129-0>. [cit. 2023-09-03].
- [89] HADZIMA, Branislav; KAJÁNEK, Daniel; JAMBOR, Michal; DRÁBIKOVÁ, Juliána; BŘEZINA, Matěj et al. Peo of az31 mg alloy: Effect of electrolyte phosphate content and current density. online. *Metals (Basel)*. 2020, roč. 10, č. 11, s. 1-23. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/met10111521>. [cit. 2023-09-18].
- [90] LI, Ning; LING, Ning; FAN, Haoyuan; LIANG, Kang; ZHANG, Jinglai et al. Smart functionalization of PEO coating on AZ31B magnesium alloy by a novel facile one-step sealing method. online. *Surface & coatings technology*. 2023, roč. 467, s. 129674. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129674>. [cit. 2023-09-18].
- [91] KAJÁNEK, Daniel; PASTOREK, Filip; HADZIMA, Branislav; BAGHERIFARD, Sara; JAMBOR, Michal et al. Impact of shot peening on corrosion performance of AZ31 magnesium alloy coated by PEO: Comparison with conventional surface pre-treatments. online. *Surface & coatings technology*. 2022, roč. 446, s. 128773. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128773>. [cit. 2023-09-18].
- [92] STÜPP, Cesar; SZAKÁCS, Gábor; MENDIS, Chamini; GENSCH, Felix; MÜLLER, Sören et al. Powder Metallurgical Synthesis of Biodegradable Mg-Hydroxyapatite Composites for Biomedical Applications. online. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*. 2015, s. 425-429. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48185-2_79. [cit. 2023-09-19].
- [93] PHAM MINH, Doan; LYCZKO, Nathalie; SEBEL, Haroun; NZIHOU, Ange a SHARROCK, Patrick. Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources: A comparative study. online. *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*. 2012, roč. 177, č. 13, s. 1080-1089. ISSN 0921-5107. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.007>. [cit. 2023-09-25].

- [94] YOU, Mingyu; ECHEVERRY-RENDÓN, Mónica; ZHANG, Lei; NIU, Jialin; ZHANG, Jian et al. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of Mg alloys. online. *Materials Science & Engineering C*. 2021, roč. 120, s. 111734-111734. ISSN 0928-4931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111734>. [cit. 2023-09-25].
- [95] CAPEK, Jaroslav a VOJTECH, Dalibor. Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy. online. *MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-MATERIALS FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS*. 2013, roč. 33, č. 1, s. 564-569. ISSN 0928-4931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.10.002>. [cit. 2024-01-26].

7 ZKRATKY

CaP	-	Z anglického Calcium polyphosphate. Kalcium fosfát.
EBSS	-	Z anglického Earle's Balanced Salt solution. Earleho roztok.
EDS	-	Z anglického Energy Dispersive Spectroscopy. Elektronová difrakční spektroskopie
FESEM	-	Z anglického Field Emission Scanning Electron Microscopy.
FIB	-	Z anglického Focused ion beam. Fokusovaný iontový svazek.
FTIR	-	Z anglického Fourier transform infrared (spectroscopy). Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.
HAp	-	Z anglického Hydroxyapatite. Hydroxyapatit
HBSS	-	Z anglického Hanks' Balanced Salt solution. Hankův roztok.
HCP	-	Z anglického Hexagonal closed packed. Nejtěsnější hexagonální uspořádání.
LDH	-	Z anglického Layered double hydroxide. Vrstevnatý dvojný hydroxid
MEM	-	Z anglického Minimum Essential Medium. Minimální nezbytné médium.
MgP	-	Z anglického Magnesium phosphate. Magnesium fosfát.
MMT	-	Montmorillonit
PEO	-	Z anglického Plasma electrolytic oxidation. Plazmová elektrolytická oxidace
SEM	-	Z anglického Scanning electron microscopy. Rastrovací elektronový mikroskop
TEM	-	Z anglického Transmission electron microscopy, Transmisní elektronový mikroskop.
XRD	-	Z anglického X-ray diffraction. Rentgenová difrakce

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Krystalová mřížka Mg [21]	9
Obrázek 2: Pourbaix diagram Mg [27].....	10
Obrázek 3: Nákres koroze Mg materiálu [26].....	11
Obrázek 4: Chování Mg v organizmu [5]	13
Obrázek 5: Hořčíkový stent Magmaris (BIOTRONIC) [43]	14
Obrázek 6: Schéma plynová atomizace [44].....	16
Obrázek 7: Tvar částic Mg prášku, A- plynová atomizace, B – mechanické drcení [49].....	16
Obrázek 8: EBSD za studena lisovaných a za tepla lisovaných vzorků: (a) SEM snímek a (b) EBSD mapa vzorku zhutněného za studena připraveného při tlaku 400 MPa; (c) SEM snímek a (d) EBSD mapa vzorku lisovaného za tepla připraveného při 400 MPa při 400 °C. Barvená zrna hořčíku: hranice tmavých zrn (linie), póry nebo oxidy (široké mezery) [6].	17
Obrázek 9: Porovnání chování materiálu při přetavování při 8 mA; a) zjemněná povrchová vrstva litého Mg, b) Mg lisovaný při 500 MPa za studena	18
Obrázek 10: Mikrostruktura vzorků (LM): (a, d)HAp-5/Mg, (b,e) HAp-10/Mg, (c, f) HAp-15/Mg [52].....	19
Obrázek 11: Srovnání struktury LDH a montmorillonitu (MMT) [54].	20
Obrázek 12: Schéma funkce inhibitorů koroze [14]	21
Obrázek 13 Schéma hydrotermální syntézy [19]	21
Obrázek 14 Schéma dvou krokové syntézy in-situ [56] – upraveno.....	22
Obrázek 15: Schéma přípravy LDH [82].	23
Obrázek 16: XRD analýza precipitátů [83]......	24
Obrázek 17: a) XRD analýza připravených povlaku; b) Bodeho impedanční křivky připravených povlaků [70]	25
Obrázek 18: Snímky povlaků po jednotlivých krocích syntézy, a) Vzorek po prvním kroku; b) Vzorek po druhém kroku [86].....	26
Obrázek 19: Potenciodynamické polarizační křivky slitiny LA51 a povlaků Al-Li LDH připravených s různými molárními poměry $\text{Li}^+ : \text{Al}^{3+}$ [87].....	26
Obrázek 20: a) Snímek prášku Mg, b) Analýza distribuce velikosti částic	29
Obrázek 21: Výskyt termodynamicky stabilních sloučenin v závislosti na $\log c = f(\text{pH})$	31
Obrázek 22: Schéma připravovaných sérií LDH	32
Obrázek 23: Optimalizované podmínky.....	32

Obrázek 24: SEM + EDS Mg substrátu, a) snímek mikrostruktury lisovaného Mg (SEM), b) EDS analýza	35
Obrázek 25: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 90 °C, pH 12; vrstvy byly připravovány a) A-3, b) A-6, c) A-9, d) A-12.....	36
Obrázek 26: Obsah Mg, O, Al vzorků série A, EDS analýza z povrchu	36
Obrázek 27: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 100 °C, pH 12; vrstvy byly připravovány a) B-3, b) B-6, c) B-9, d) B-12.	37
Obrázek 28: Obsah Mg, O, Al vzorků série B, EDS analýza z povrchu.....	38
Obrázek 29: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 90 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) C-3, b) C-6, c) C-9, d) C-12.	39
Obrázek 30: Obsah Mg, O, Al vzorků série C, EDS analýza z povrchu.....	39
Obrázek 31: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 100 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) D-3, b) D-6, c) D-9, d) D-12.....	40
Obrázek 32: Obsah Mg, O, Al vzorků série D, EDS analýza z povrchu	40
Obrázek 33: Mikrostrukturní analýza povrchu Mg kompaktu s LDH vrstvou a kolmý výbrus, a) Autokláv-broušené, b) EDS mapování Autokláv-broušené, c) Autokláv-leštěné, d) EDS mapování Autokláv-leštěné, e) Kádinka -broušené, f) EDS mapování Kádinka -broušené, g) Kádinka-leštěné, h) EDS mapování Kádinka-leštěné.	42
Obrázek 34: Morfologie povrchu LDH vrstev na Mg substrátech při podmínkách 95 °C, pH 10; vrstvy byly připravovány a) F-6, b) F-9, c) F-12, d) F-24.	43
Obrázek 35: Obsah Mg, O, Al vzorků série F, EDS analýza z povrchu	44
Obrázek 36: a) Ukázka měření tloušťky, b) Snímek kolmého řezu z TEM.....	44
Obrázek 37 Mikrostrukturní analýza povrchové vrstvy Mg substrátu pod nanesenými vrstvami LDH, a) F-6, b) EDS mapování F-6, c) F-9, d) EDS mapování F-9, e) F-12, f) EDS mapování F-12, g) F-24, h) EDS mapování F-24.	46
Obrázek 38: XRD difraktogramy povlaků MgAl-LDH na Mg substrátu	47
Obrázek 39 XRD difraktogramy povlaků MgAl-LDH oddělených z Mg substrátu.....	48
Obrázek 40 FTIR analýza povlaku LDH	49
Obrázek 41: Mechanismus vzniku MgAl-LDH na Mg.....	50
Obrázek 42: Potenciodynamické polarizační křivky měřené v HBSS.....	51
Obrázek 43: Ponorové zkoušky Mg kompaktu; a) expozice 1 h, b) expozice 24 h, c) expozice 168 h.....	53
Obrázek 44: Ponorové zkoušky vzorku F-9; a) expozice 1 h, b) expozice 24 h, c) expozice 168 h.....	54