

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2021

Roman Zbírál



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM ORGANICKÝCH KONVERZNÍCH POVLAKŮ NA BÁZI KYSELINY FYTOVÉ NA HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH

STUDY OF PHYTIC ACID-BASED ORGANIC CONVERSION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Roman Zbíral

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1618/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Roman Zbírál**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Studium organických konverzních povlaků na bázi kyseliny fytové na hořčíkových slitinách

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je studium a získání znalostí zaměřených na přípravu a charakterizaci organických konverzních povlaků na hořčíkových slitinách. Bakalářská práce bude zahrnovat základní poznatky týkající se kyseliny fytové a mechanismu interakce kyseliny fytové s hořčíkovými substráty. Cílem bakalářské práce bude hodnocení konverzních povlaků z hlediska mikrostruktury a jejich vlivu na korozní chování hořčíkových substrátů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Roman Zbírál
student(ka)

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá studiem organických povlaků na hořčíkových slitinách a to především povlaků na bázi kyseliny fytové. V teoretické části se pojednává o hořčíku a hořčíkových slitinách, jejich korozních vlastnostech a o jejich využití pro biomedicínské aplikace. Dále jsou v teoretické části shrnuty základní poznatky o kyselině fytové a mechanismu interakce s hořčíkem a hořčíkovými slitinami. Teoretickou část zakončuje rešerše zabývající se depozicí povlaků na bázi kyseliny fytové na povrch hořčíkových slitin. Studovány jsou zejména optimální technologické a procesní podmínky pro nanášení povrchové vrstvy (pH, koncentrace, doba depozice, aj.). Na základě poznatků z teoretické části byla na povrch Mg slitiny AZ31 deponována vrstva na bázi kyseliny fytové. Povlak byl v rámci experimentální části hodnocen z hlediska jeho morfologie a struktury, chemického a korozního chování. Snímky pořízené na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) prokázaly přítomnost mikrotrhlin ve vysušeném povlaku. Chemická podstata konverzního povlaku na bázi kyseliny fytové byla zkoumána technikami energiově disperzní spektroskopie (EDS) v kombinaci s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR). Elektrochemické korozní chování Mg slitiny AZ31 a povlakované Mg slitiny byla zkoumána pomocí potenciodynamické polarizace v Hankových roztocích. Na základě získaných hodnot korozního potenciálu a korozní proudové hustoty lze konstatovat, že nanesená vrstva konverzního povlaku vede ke zlepšení korozních vlastností. Z výsledků SEM analýzy vzorků po expozici v korozním prostředí bylo zjištěno, že během potenciodynamických měření nebyl u povlakovaných vzorků pozorován výrazný projev korozního napadení, jako tomu bylo u samotné Mg slitiny AZ31.

Klíčová slova:

Hořčíkové slitiny, AZ31, kyselina fytová, organické konverzní povlaky, koroze, hořčík, biomateriály

Abstract:

This thesis deals with organic conversion coatings based on phytic acid, on the magnesium alloys. In theoretical part it deals with corrosion properties of magnesium and magnesium alloys, usage of magnesium alloys for biomedicine applications. There are also summarized information's about usage of phytic acid, it's reactions with magnesium and magnesium alloys. At the end of theoretical part is search about phytic acid conversion coatings deposited on magnesium alloys. There are studied optimal conditions for application of phytic acid coatings such as pH, concentration, time of deposition, etc. Based on the knowledge from the theoretical part, a layer based on phytic acid was deposited on the surface of Mg alloy AZ31. The coating was evaluated in the experimental part in terms of its morphology and structure, chemical and corrosion behaviour. Scanning electron microscope (SEM) images showed the presence of microcracks in the dried coating. The chemical nature of the phytic acid-based conversion coating was investigated by energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques in combination with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrochemical corrosion behaviour of Mg alloy AZ31 and coated Mg alloy was investigated by potentiodynamic polarization in Hank's solutions. Based on the obtained values of the corrosion potential and the corrosion current density, it can be stated that the applied layer of the conversion coating leads to an improvement of the corrosion properties. From the results of SEM analysis of samples after exposure in a corrosive environment, it was found that during potentiodynamic measurements no significant manifestation of corrosion attack was observed in coated samples, as was the case with Mg alloy AZ31.

Keywords:

Magnesium alloys, AZ31, phytic acid, organic conversion coatings, corrosion, magnesium, biomaterials

Bibliografická citace

ZBÍRAL, Roman. *Studium organických konverzních povlaků na bázi kyseliny fytové na hořčíkových slitinách*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131423>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Martin Buchtík Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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.

.....
Roman Zbiral 30.7.2021

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval především mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Buchtíkovi Ph.D. za cenné připomínky, rady, vedení a veškerý věnovaný čas při vypracování této práce a také rodině za podporu.

Obsah:

1. ÚVOD	5
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1. HOŘČÍK	6
2.2. HOŘČÍKOVÉ SLITINY	6
2.3. KOROZIVNÍ VLASTNOSTI HOŘČÍKU A JEHO SLITIN	8
2.4. KOROZE HOŘČÍKU	9
2.4.1. <i>Koroze hořčíkových slitin ovlivněná vlastním složením</i>	10
2.4.2. <i>Vliv aniontů na korozi hořčíku a hořčíkových slitin</i>	10
2.4.3. <i>Biodegradabilní chování hořčíku a jeho slitin</i>	13
2.5. POVLAKY NA BÁZI KYSELINY FYTOVÉ	15
2.5.1. <i>Kyselina fytová</i>	15
2.5.2. <i>Proces vazby kyseliny fytové na hořčíkovou slitinu</i>	17
2.6. VÝZKUM V OBLASTI DEPOZICE POVLAKŮ NA BÁZI KYSELINY FYTOVÉ NA MG SLITINÁCH.....	19
2.7. HODNOCENÍ KOROZE.....	24
3. CÍLE PRÁCE	27
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1. POUŽITÝ MATERIÁL A CHEMIKÁLIE	28
4.2. POSTUP PŘÍPRAVY POVLAKŮ	28
4.3. METODIKA HODNOCENÍ POVLAKŮ	29
5. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	30
5.1. MORFOLOGIE POVRCHU PA POVLAKŮ	30
5.2. PRVKOVÁ ANALÝZA	32
5.2.1. <i>FT-IR</i>	33
5.3. POTENCIODYNAMICKÁ MĚŘENÍ	34
5.4. MORFOLOGIE POVRCHU SLITINY AZ31 PO EXPOZICI V KOROZNÍM PROSTŘEDÍ .	36
5.5. MORFOLOGIE POVRCHU POVLAKOVANÉ MG SLITINY PO EXPOZICI V KOROZNÍM PROSTŘEDÍ	38
6. ZÁVĚR	40
7. ZDROJE:.....	41

1. Úvod

Hořčikové slitiny mají velmi dobré mechanické vlastnosti jako je pevnost v tlaku, nebo modul pružnosti a především mají velmi nízkou hustotu ($1,8-2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Tyto vlastnosti mohou nacházet uplatnění v automobilovém, leteckém elektrotechnickém či textilním průmyslu. Toto použití je však do značné míry omezeno vysokou chemickou reaktivitou hořčiku a nižší korozní odolností ve vodných prostředích (standardní redukční potenciál $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+} E^0 = -2,37$). Z tohoto důvodu se korozní odolností zabývá již mnoho studií [14],[13],[16], ve snaze najít nejvýhodnější ochranný materiál. Jedněmi z nejvíce využívaných slitin jsou ty s obsahem Al a Zn, s označením AZ, kde jsou nejčastěji používány slitiny AZ31, AZ61 a AZ91.

V posledních letech se uvažuje o využití hořčikových slitin také v medicíně a bioinženýrství. Bylo by možné využít hořčiku a jeho slitin jakožto biodegradabilních implantátů například při nutnosti zpevnění kostí při hojení (šrouby, podpurné konstrukce) nebo při tělesných zákrocích. Nyní se využívají ocelové, titanové či kobalt-chromové materiály. Využití hořčikových slitin a jejich přirozenosti pro tělo se tedy jeví jako skvělá možnost při špatně srůstajících kostech či jako pomůcka při ortopedických problémech. V současnosti bývá aplikována ocelová podpěra, nebo šroub, s nutností ji po určité době odstranit, tedy opět podstoupit operaci, což přináší jistá rizika. Hořčikové slitiny jsou dále perspektivní pro opravy kardiovaskulárního systému, protože jsou schopné vytvořit částečnou oporu bez nutnosti následného odstraňování.

Jak již bylo zmíněno, tyto slitiny mají velmi nízkou hustotu, téměř srovnatelnou s hustotou kostí. Hořčikové slitiny jsou tedy dobrou volbou pro implantáty, které by svými vlastnostmi (pevnost v tlaku, hustota, modul pružnosti) lépe odpovídali vlastnostem kostí. V porovnání s Ti, ocelovými a Co-Cr slitinami mají tedy hořčikové slitiny vlastnosti nejbližší samotným kostem, avšak díky svojí vysoké pevnosti by mohly, podobně jako všechny jiné implantáty, způsobovat horší srůstání kostí v důsledku menšího prostoru.

Hořčikové slitiny se tedy jeví jako skvělá možnost pro vytváření materiálů pro ortopedické náhrady, mají však jednu podstatnou nevýhodu a to je nestálost v tělním prostředí. Tento problém je proto třeba vyřešit vytvořením povrchové vrstvy na slitině, která by zabránila korozi materiálu. Jako řešení by se mohlo jevit pokovení tak, jako se tomu dělá u jiných slitin, avšak kovy k tomu používané, jako je třeba chrom, jsou pro tělo toxické a těžko aplikovatelné na hořčikovou slitinu.

Z tohoto hlediska se jeví povlaky na bázi kyseliny fytové, jako velmi perspektivní, Tato kyselina je pro tělo zcela přirozená, protože se nachází v semenech rostlin, které konzumujeme a není pro tělo žádným způsobem toxická. Kromě toho by povlak kyseliny fytové mohl přidat dostatečnou odolnost vůči rychlé korozi a tím zajistit dostatečně kvalitní zhojení kostí. Povlak na bázi této kyseliny by značně snížil reaktivnost a tedy i korozi hořčikové slitiny, nezabránil by však postupné biodegradaci, což by mělo za následek postupné odstraňování implantátu bez nutnosti operace a snížení zátěže pro organismus.

Cílem bakalářské práce je tedy hodnocení korozních elektrochemických vlastností Mg slitin s nanosenou konverzní vrstvou na bázi kyseliny fytové v prostředí simulovaných tělesných tekutin (Hankův roztok) a jejich následné porovnání s nepovlakovanými vzorky samotné hořčikové slitiny.

2. Teoretická část

2.1. Hořčík

Hořčík je stříbrolesklý kov s nízkou hustotou 1738 kg/m^3 což z něj činí jeden z nejlehčích konstrukčních kovů. Jeho potenciál oproti vodíkové elektrodě je $E^0 = -2,34 \text{ V}$. Hořčík se získává především z magnezitu MgCO_3 a dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, který je vypalován na MgO a následně probíhá redukce, za vzniku hořčíku.

Hořčík je využíván pro mnoho účelů ať už například v organické syntéze, kde velmi usnadňuje reakci karbonylových sloučenin. Díky jeho vlastnostem se také využívá při redukční výrobě jiných kovů (např. uranu) z roztoků jejich solí. Využití existuje i pro jeho nízký potenciál, kde jsou použity velké hořčíkové pláty připojené k ocelovému potrubí v zemi, zajišťující delší korozní odolnost danému potrubí za spotřeby hořčíku. Využití hořčíku se dá předpokládat především pro automobilový, letecký, či strojní průmysl a elektrotechniku.

2.2. Hořčíkové slitiny

Využitelnost samotného hořčíku je velmi omezená kvůli jeho vyšší chemické reaktivitě a horším korozním a mechanickým vlastnostem a bývá proto legován různými prvky jako jsou Al, Zn, Mn, Si, Ca, Zr, prvky vzácných zemin, atd. Každý z prvků má vliv na výsledné vlastnosti a chování slitiny.

Pro automobilový průmysl se využívá především prvků zlepšujících pevnost či korozní odolnost. Hliník zvyšuje pevnost slitiny, mangan spíše korozní odolnost, lithium snižuje hustotu a zvyšuje houževnatost, vápník v malém množství dodává zvýšení pevnosti a vzácné zeminy zvyšují korozní odolnost. Příměsi, které spíše zhoršují korozní vlastnosti, jako je třeba železo, měď nebo nikl je třeba eliminovat již při výrobě hořčíku. [11], [20]

Jak již bylo zmíněno, existuje veliké množství hořčíkových slitin avšak v dnešní době jsou velmi využívané slitiny hořčíku, zinku a hliníku nazývané AZ. Tyto slitiny se dělí podle množství rozpuštěných kovů v hořčíku. Jednou ze základních je AZ31, která obsahuje 3 hm% Al a 1 hm% Zn a další množství prvků v minoritním zastoupení.

Využití hořčíkových slitin je možné v automobilovém, leteckém nebo kosmickém průmyslu a celkově tam, kde je možno využít jejich nízkou měrnou hmotnost a kde nejsou extrémní nároky na pevnost, či chemickou odolnost. Z důvodu nízké korozní odolnosti mohou být hořčíkové slitiny využívány jen při aplikacích, kde nepůsobí příliš kyselé prostředí, velké množství iontů nebo i samotná vlhkost. [11]

Velký potenciál má však hořčík a jeho slitiny v rámci medicíny a bioinženýrství, tam, kde se nyní používají hmotnostně těžší materiály. Využití by tedy mohli mít v ortopedii pro výrobu zpevňujících součástí při hojení kostí, či při opravách špatně průchodných cév při pomoci s poškozenou tkání, vzhledem k jeho snadnému odbourávání tělem a dobrým mechanickým vlastnostem. Hořčíkové slitiny však představují i jisté riziko, neboť se jedná o cizí předmět v organismu a tedy materiál, který celý organismus zatěžuje. Svým složením se nejedná přímo o toxické látky avšak jejich součásti mohou být ve větší dávce nebezpečné.

Například vysoká dávka hořčíku vede k malátnosti ale šance, že do těla dostaneme tak vysoké množství hořčíku pouze z implantátu je velmi malá, protože se velmi efektivně odbourává a vylučuje. Hliník má schopnost usazovat se v kostech a zvyšuje šanci na Alzheimerovu chorobu a je jedním z prvků nepřírodných pro tělo. Obecně je považován za jeden z prvků toxických pro lidský organismus. Jeho obsah v hořčíkové slitině je však vcelku malý a tedy se nejedná o příliš vysoký zásah do fungování organismu. Při použití hořčíkové slitiny se tedy nejedná o hrozbu otravy nějakým z prvků ale stále jsou zde rizika při použití velkého množství těchto slitin v těle. [3],[9],[19],[21]

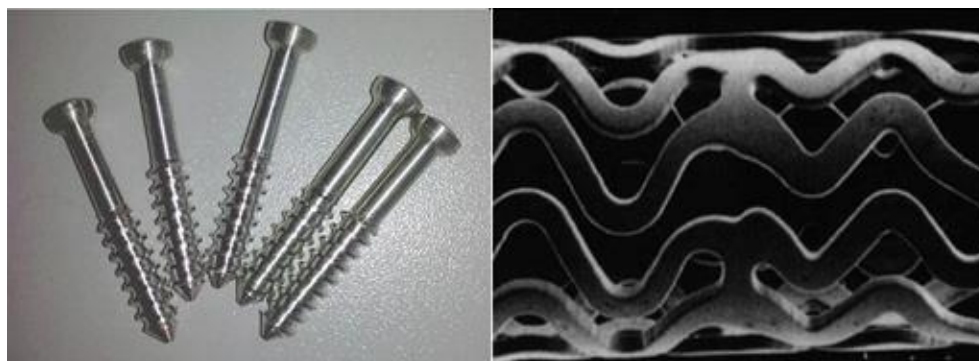
Největší využití z hlediska biomedicíny mají ternární slitiny s obsahem hliníku a zinku či slitiny obsahující směs kovů vzácných zemin. [3],[19]

Jak je vidět v tabulce (**Tabulka 2.1**) hustota čistého hořčíku je srovnatelná s hustotou kostí a nebyla by pro kosterní svaly o mnoho větší zátěží.

Hořčíkové slitiny mají hustotu mírně vyšší než je tomu u samotného hořčíku ale při porovnání s jinými kovy, používanými v ortopedii (titan, ocel), se stále jedná o velmi nízkou hodnotu. Nízká hustota zajistí menší zátěž pro svalstvo a klouby. Další výhodou je schopnost těla odstranit implantát z hořčíkové slitiny svépomocí, tedy postupné odkorodování vlivem tělního prostředí. Tím předejdeme další operaci při odstraňování implantátu a tím pádem i snížíme rizika. Při porovnání modulů pružnosti mezi jednotlivými materiály, používanými v podobě ortopedických náhrad je viditelný velký rozdíl mezi hodnotami běžných náhrad a kostí, způsobující vysoký tlak na okolní tkáň. Porovnání vlastností většiny dnes používaných materiálů je viditelné v tabulce (**Tabulka 2.1**). [3],[20]

Tabulka 2.1: Tabulka vlastností materiálů použitelných v ortopedii [3]

Vlastnosti	Přírodní kost	Hořčík	Ti slitina	Co-Cr slitina	Ocel	Syntetický hydroxyapatit
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,8-2,1	1,74-2,0	4,4-4,5	8,3-9,2	7,9-8,1	3,10
Modul pružnosti (GPa)	3,0-20	41-45	110-117	230,00	189-205	73-117
Pevnost v tlaku (MPa)	130-180	65-100	758-1117	450-1000	170-310	600,00
Lomová houževnatost ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3,0-6,0	15-40	55-115	N/A	50-200	0,70



Obrázek 2.1: Šrouby a stent z hořčíkové slitiny použitelné pro zpevnění kostí

2.3. Korozivní vlastnosti hořčíku a jeho slitin

Koroze je obecně definována jako přirozený chemický proces, kdy se čistý kov přetváří na svoji oxidovanou formu, především vlivem okolního prostředí (vzdušná vlhkost, tělní prostředí, atd.). Jedná se o termodynamickou nestálost kovu v daném prostředí, kdy se kov snaží dostat do stabilnějšího stavu oxidované formy přirozenější pro vzdušné prostředí. Koroze je závislá na spoustě faktorů okolí, ať už se jedná o pH, teplotu nebo například další kovy v okolí. [4],[9],[18]

Obecně lze korozi dle vnějšího projevu dělit následovně:

Nerovnoměrná koroze

Povrch je napaden z jednoho bodu ze kterého však koroze neprochází dále do materiálu ale zůstává na povrchu, kde se vytváří skvrny korozního materiálu, které je možné odstranit ale je vysoká šance, že budou opět vznikat avšak na jiných místech. [4]

Rovnoměrná koroze

Podobně jako u nerovnoměrné je napadán především povrch materiálu, jedná se však o napadání kdy je korozní prostředí přítomno po celém povrchu a nejen v určitých skvrnách, jak je tomu u nerovnoměrné koroze. [4]

Důlkové a bodové napadání

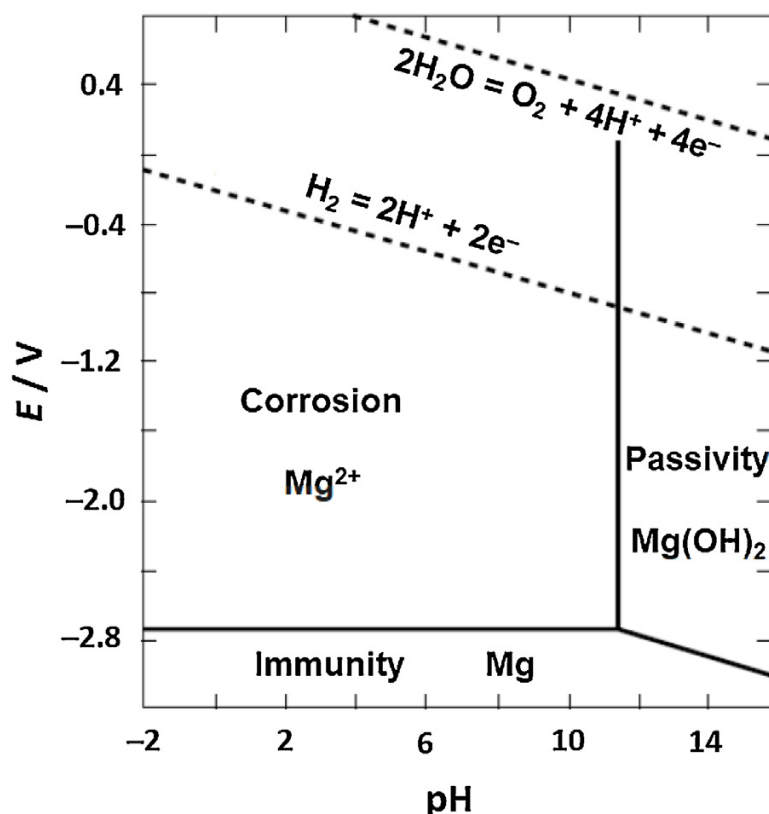
Koroze není pouze povrchová ale prostupuje hlouběji do materiálu, kde narušuje povrch a způsobuje lokální změnu vlastností. Koroze nemusí být na pohled viditelná ale pevnostní charakteristika materiálu se prudce mění. [4]

Mezikrystalové napadení

Koroze probíhající na hranicích zrn, kdy se oddělují jednotlivé materiály slitiny od sebe v tomto důsledku dochází k vnitřnímu rozrušování materiálu ovšem bez viditelných stop. Příkladem může být koroze hořčíkových slitin v discích kol. [4]

2.4. Koroze hořčíku

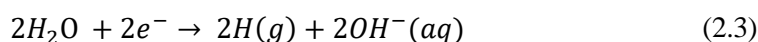
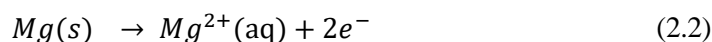
Základní přehled o chování hořčíku ve vodném prostředí nám dává Pourbaixův diagram, ze kterého jsme schopni určit zda se bude hořčík pasivovat či korodovat vlivem elektrochemického potenciálu a pH a rozlišit tedy jednotlivé oblasti těchto jevů. Jak jde vidět na diagramu (Obrázek 2.2), v kyselém prostředí dochází ke korozi (rozpuštění) hořčíku. Z termodynamického hlediska se při pH nad 10,5 hořčík pasivuje a na povrchu dochází k vyloučení stabilní tenké vrstvy Mg(OH)_2 . [5],[10]



Obrázek 2.2 Pourbaixův diagram pro hořčík [5]

Ve vodném prostředí dochází k oxidaci Mg na Mg^{2+} a případnému vzniku Mg(OH)_2 vrstvy na povrchu Mg. V kyselém prostředí dochází pouze k anodickému rozpouštění Mg a nedochází vůbec ke vzniku pasivační vrstvy Mg(OH)_2 na povrchu. Jak popisuje reakce (2.2) v prvním kroku dochází k polarizaci Mg kdy vznikají Mg^{2+} a volné elektrony. Tyto elektrony se dále spotřebovávají během depolarizační reakce s H^+ kationtem za vzniku plynného vodíku viz rovnice (2.1).

Pokud je prostředí, kterému je hořčík vystaven neutrální nebo zásadité dochází k interakci hořčíku s vodou za vzniku Mg(OH)_2 a plynného vodíku, tyto reakce lze rozepsat do vícero kroků. První krok popisuje reakce (2.2), kdy dochází k rozpouštění Mg. Uvolněné elektrony během anodického rozpouštění interagují s molekulami vody a dochází k její redukci (katodická reakce) za vzniku plynného vodíku a hydroxylových iontů (2.3). Tyto OH^- ionty okamžitě reagují s Mg^{2+} ionty vzniklými během anodické reakce za vzniku výše zmíněného Mg(OH)_2 reakce (2.4).

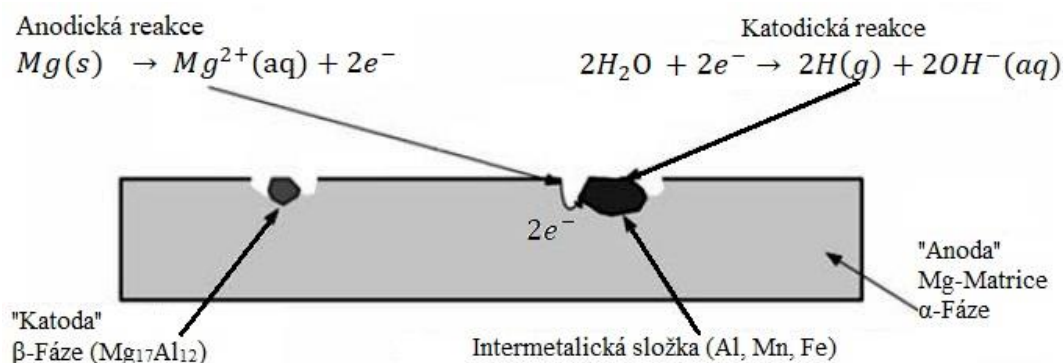


Z těchto dvou procesů následně vzniká souhrnná reakce vzniku $Mg(OH)_2$, kde se setkávají produkty z anodické a katodické části reakce (2.4), která však probíhá pouze v neutrálním nebo zásaditém prostředí.



2.4.1. Koroze hořčíkových slitin ovlivněná vlastním složením

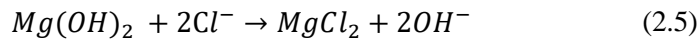
V případě Mg slitin typu AZ je struktura tvořena tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku a případně dalšími (intermetalickými) fázemi. Zejména se může jednat v případě typu slitin AZ o fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a díky přítomnosti dalších prvků mohou být přítomny fáze typu AlMn nebo Mg_2Si aj. Mezi jednotlivými fázemi ve slitině může vznikat rozdíl elektrochemických potenciálů a vlivem okolního prostředí může docházet ke vzniku galvanického článku. Při tomto jevu dochází k přenosu elektronů, mezi jednotlivými fázemi slitiny. Vzniklý galvanický článek s majoritním podílem kovu s nižším potenciálem se chová jako anoda (hořčík, resp. tuhý roztok legujících prvků v Mg) a fáze s vyšším potenciálem se chová jako katoda (fáze $Mg_{17}Al_{12}$, AlMn nebo Mg_2Si). Celý tento proces je znázorněn i na obrázku (Obrázek 2.3). [5],[10],[23]



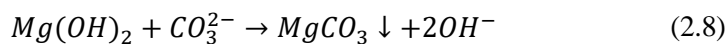
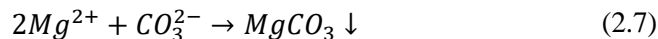
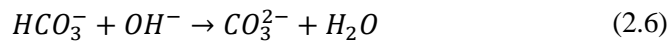
Obrázek 2.3: Vznik galvanické koroze v hořčíkových slitinách typu AZ [5]

2.4.2. Vliv aniontů na korozi hořčíku a hořčíkových slitin

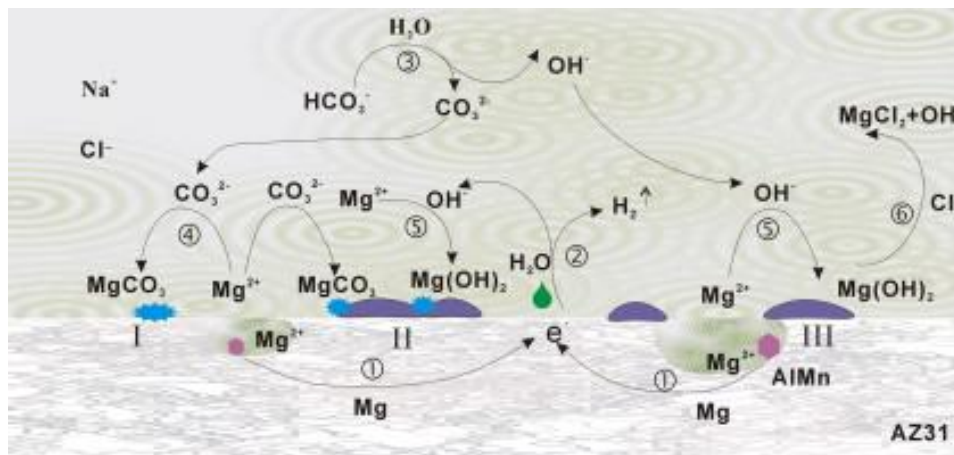
Při expozici hořčíkových slitin v tělním prostředí není přítomna pouze voda ale také další iony přirozené pro tělo. Při testech v simulovaném tělním prostředí (SBF) převládá množství chloridových iontů reagujících s vrstvou $Mg(OH)_2$ na povrchu hořčíkové slitiny za vzniku dobře rozpustné soli $MgCl_2$ a OH^- aniontu, znázorněnou rovnicí (2.5). Průběh reakce je znázorněn také na obrázku (Obrázek 2.4). Chloridové ionty výrazně přispívají k degradaci ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$ a tedy i k degradaci hořčíkového substrátu. Uvolněný hydroxidový aniont způsobuje lokální zvyšování pH, které podporuje vznik $Mg(OH)_2$. Vlivem chloridů v okolním prostředí dochází nejčastěji k bodové korozi. ([4],[10],[22])



V prostředí tělních tekutin mohou být přítomny také uhličitanové, resp. hydrogenuhličitanové ionty, které přispívají k tvorbě uhličitanu hořečnatého na povrchu Mg substrátu. Vznik uhličitanu hořečnatého je viditelný na obrázku (Obrázek 2.4). Nejdříve vlivem hydrogenuhličitanových iontů a OH^- aniontů vzniká uhličitan a voda podle rovnice (2.6). Vlivem uhličitanových aniontů však dochází i k reakci s hydroxidem hořečnatým, za vzniku uhličitanu hořečnatého a hydroxidového aniontu dle rovnice (2.8). To je ovlivněno především reakcí mezi hořčíkem a uhličitanovým aniontem, při které vzniká uhličitan hořečnatý a hydroxid hořečnatý. Uhličitan hořečnatý je ve vodě téměř nerozpustný (rozpustnost ve vodě $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) a je tedy schopen vytvořit stabilní ochrannou vrstvu. Vrstva uhličitanů však funguje i jako pufr, tedy roztok, který je schopen udržet hodnotu pH a v našem případě zabránit příliš rychlé korozi vlivem kyselého prostředí. [22],[26]

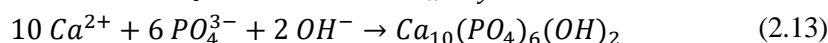
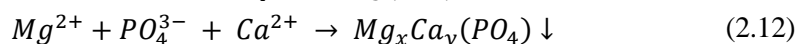
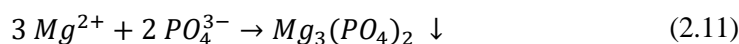
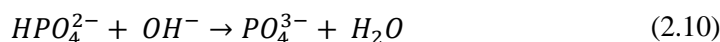
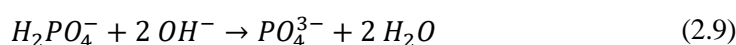


Römer ve své studii také připouští kromě uhličitanu $MgCO_3$ také vznik hydromagnezitu $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ a dypingitu $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$

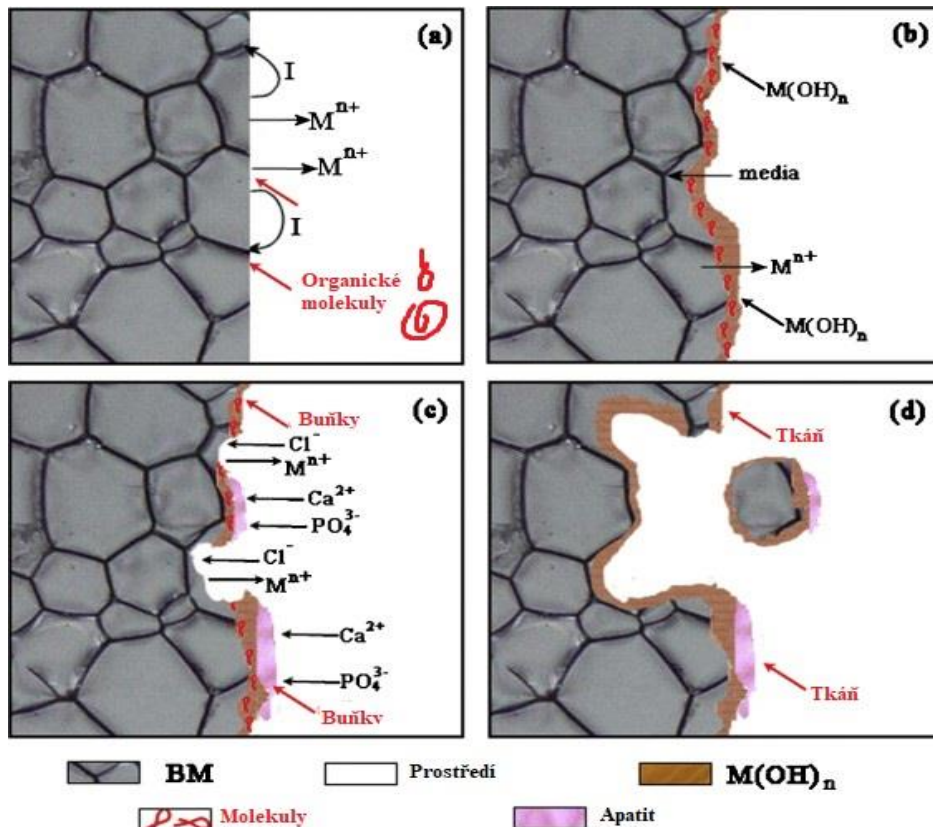


Obrázek 2.4: Koroze hořčíkové slitiny vlivem uhličitanových a chloridových iontů [22]

Vlivem fosforečnanových a hydrogenfosforečnanových aniontů obsažených v těle (příp. simulovaných tekutinách) se na povrchu slitiny může vytvářet vrstva špatně rozpustného fosforečnanu hořečnatého (rozpustnost $5,4 \cdot 10^{-7}$ mol·dm⁻³), který zpomaluje povrchovou korozi slitiny. Vznik povrchové fosforečnanové vrstvy popisují rovnice (2.9), (2.10) a (2.11) níže. Podle obrázku (*Obrázek 2.5*) je viditelné napadání hořčíkové slitiny tělním prostředím s následnou důlkovou korozi. Tato koroze je způsobena především působením iontů přirozeně se vyskytujících v těle (Cl⁻, HCO₃²⁻, HPO₄²⁻, atd). Díky přítomnosti Ca²⁺ iontů v tělních tekutinách a simulovaných tělesných tekutinách jsou fosforečnanové a hydrogenfosforečnanové ionty, však schopny reagovat i s Ca²⁺ ionty u povrchu Mg za vzniku nerozpustných fosfátů a hydroxyapatitu podle rovnice (2.12) a (2.13). [23],[24],[25]



V první fázi napadání hořčíkové slitiny dochází k vytváření povrchové vrstvy Mg(OH)₂ dle rovnice (2.4). Simultánně může docházet k ovlivnění degradace a koroze pomocí proteinů, aminokyselin a lipidů nasorbovaných na povrchu biomateriálu. Vliv chloridových iontů v prostředí má fatální následky pro ochrannou vrstvu Mg(OH)₂, ihned se rozrušující za vzniku MgCl₂ dle rovnice (2.5). S větší dobou od implantování materiálu se tkáň okolo obnovuje a připojuje k pomalu degradujícímu materiálu. Nastává viditelné riziko v podobě rozpadu slitiny za vzniku menších částic, odlamujících se vlivem nerovnoměrné důlkové koroze. Biodegradace materiálu probíhá až do úplného rozkladu slitiny. Stabilita hořčíkové slitiny je značně ovlivněna důlkovou korozi, která může znamenat předčasnou ztrátu pevnosti. Rozrušování povrchu hořčíkové slitiny, vlivem tělního prostředí (iontů, tkáně) je znázorněno na obrázku (*Obrázek 2.5*). [19], [23], [24]



Obrázek 2.5: Napadání biodegradabilního materiálu tělním prostředím a okolní tkání [16]

2.4.3. Biodegradabilní chování hořčíku a jeho slitin

Hořčík se přirozeně nachází v lidském těle a je 4. nejzastoupenějším minerálním kationtem a jeho denní příjem by měl být mezi 250-500 mg, kdy jeho mírný nadbytek není pro tělo nijak škodlivý. Hořčík a také jeho slitiny tedy v těle podléhají velmi rychlé degradaci, způsobující postupné rozpadání vloženého materiálu, tomuto procesu není možné plně zabránit ale jsme schopni jej zpomalit vlivem ochranných povlaků aplikovaných na danou hořčíkovou slitinu. Při použití správné slitiny hořčíku jsme schopni docílit mnohonásobného prodloužení doby koroze v tělním prostředí. Nabízí se použití základních slitin s obsahem hliníku, zinku a manganu, dále jsou využívány slitiny s obsahem hliníku, lithia a vzácných zemin. [16]

Jak již bylo ukázáno v rovnici (2.3) při reakci hořčíku s vodou vzniká i plynný vodík, který je ovšem pro tělo nebezpečný, podobně jako samotný vliv reakce na okolní tkáň. Při reakci vodíku s krví totiž může docházet k hemolýze, tedy rozpadu krevních buněk. Dále může velké množství vodíku, který vzniká vytvářet u daného implantátu plynovou kapsu znemožňující správné hojení. Rozpad hořčíku v těle je měřitelný v závislosti na hmotnostním úbytku vzhledem k původní hmotnosti vloženého materiálu. S použitím povlakované hořčíkové slitiny je poměr rozpadu a úbytku materiálu hořčíkové slitiny pouze 2%. Při využití čistého hořčíku je úbytek v rámci 60%. Pro povlakovanou slitinu je tedy úbytek velmi nízký (akceptovatelná hodnota pro klinické využití je do 5% hmotnostního úbytku). [17],[27]



Obrázek 2.6: Fotografie rentgenového snímku kosti, zobrazující vodíkovou bublinu vzniklou na šroubu z hořčíkové slitiny použitém ke zpevnění kosti [34]

Biodegradabilní materiály jsou tedy schopny poskytnout dostatečnou oporu při hojení tkání avšak mohou představovat riziko, ať už z hlediska chemického či fyzického. Při jejich odbourávání se do těla uvolňuje vysoké množství kovů, které je třeba zpracovat. Pokud bychom neuvažovali kovy přímo toxické pro tělo jako je třeba olovo, kadmium, stále jsou tu kovy jako je hliník, který tělu nepomáhá a pro tělo není snadné jej odbourat. Pokud bychom řešili fyziologickou stránku, při větších implantátech by se mohlo stát, že by se působením tělního prostředí mohli odlamovat větší kousky. Tyto kousky by se mohli uvolnit do krevního řečiště, kde by byli schopni bránit proudění krve v tenkých cévách. [3]

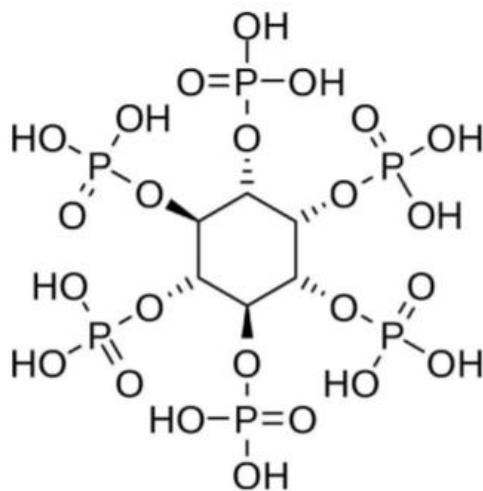
2.5. Povlaky na bázi kyseliny fytové

2.5.1. Kyselina fytová

Kyselina fytová neboli myo-inositol hexakisfosfát (InsP6), je organická kyselina která se skládá z 6 fosfátových skupin a 12 hydroxylových skupin, strukturní vzorec je zobrazen na obrázku (Obrázek 2.7). Její molekulová hmotnost je 660 g/mol. Jedná se o kyselinu přirozeně zastoupenou v potravě a to především v semenech rostlin a představuje 60-90 % zásobu energie klíčících semen. Díky 6 fosfátovým skupinám se na ni velmi dobře vážou kovy jako je zinek, hořčík, železo a vápník. Jednotlivé soli této kyseliny jsou rozpustné při různých hodnotách pH. Pro Cu, Zn a Ca jsou tyto hodnoty v rozmezí 4-5, pro Mg je však tato hodnota až do pH 7,5. Přes tento fakt, však při vyšším pH nemá vyloučená vrstva dostatečnou kvalitu, způsobenou horší schopností kyseliny vázat se na substrát. [5],[12],[33].

Kyselinu fytovou je možné získávat přírodní cestou ze semen rostlin pomocí extrakce. Tento proces je však velmi energeticky i technologicky náročný, proto se kyselina spíše syntetizuje. Jelikož se jedná o organickou kyselinu, není možné ji vystavovat vysokým teplotám, protože již při 150 °C dochází k jejímu postupnému rozkladu na fosfátové fragmenty. V první fázi rozpadu dochází nejdříve k odstraňování vody, kdy se spojují jednotlivé hydroxylové skupiny za vzniku esterů fosfátů a vzniku vody. Následně dochází k odštěpení jednotlivých fosfátových skupin a dochází k rozpadu cyklohexanového kruhu. [8],[33]

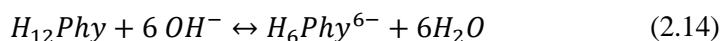
Potenciál využití této kyseliny je především jako ochrana biodegradabilních materiálů, tedy materiálů, využitelných při rozšiřování cév nebo ortopedických problémech. [3]



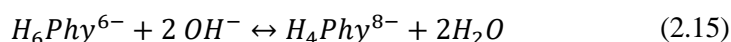
Obrázek 2.7: Strukturní vzorec kyseliny fytové [5]

Jakožto kyselina s 12 hydroxylovými skupinami je schopná se při hodnotě pH 10,6 absolutně deprotonovat až na stav Phy^{12-} , kdy jsou všechny vodíky odštěpené. Titrační křivka kyseliny fytové má 3 hlavní body ekvivalence zobrazené na obrázku (Obrázek 2.8). [28]

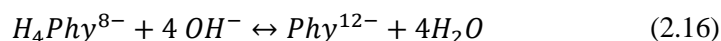
Prvním z nich je bod při pH 4,4 kdy je deprotonovaná půlka hydroxylových skupin podle rovnice (2.14).



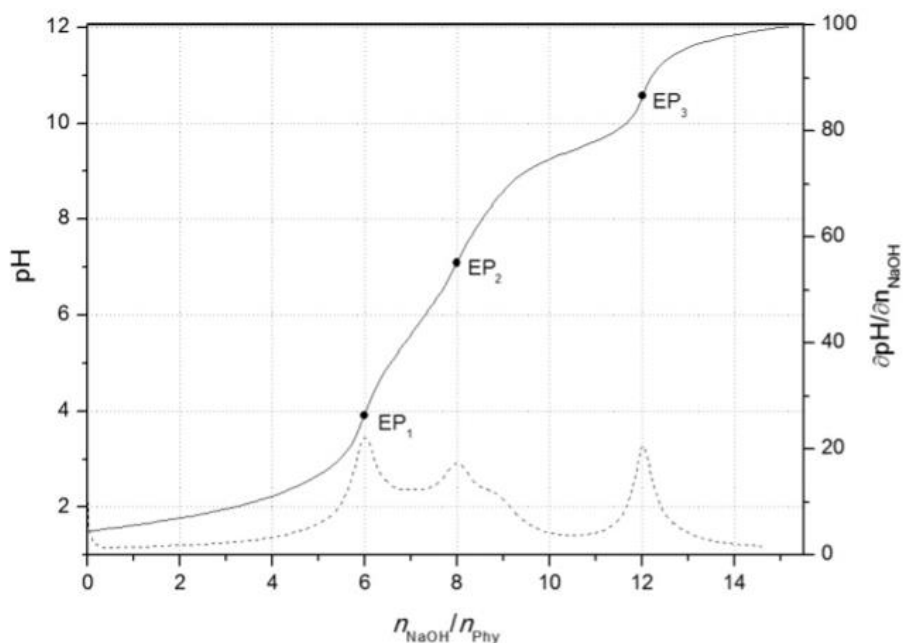
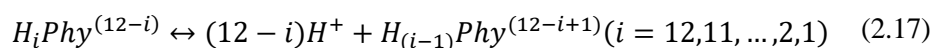
Druhým bodem ekvivalence je deprotonovaný stav se 4 zbylými vodíky při pH 7,2 dle rovnice (2.15).



Posledním bodem ekvivalence je stav při pH 10,6, kdy jsou deprotonovány již všechny vodíky za vzniku fytátu Phy^{12-} dle rovnice (2.16).



Obecné deprotonizační rovnováhy kyseliny fytové jsou popsány rovnicí (2.17).

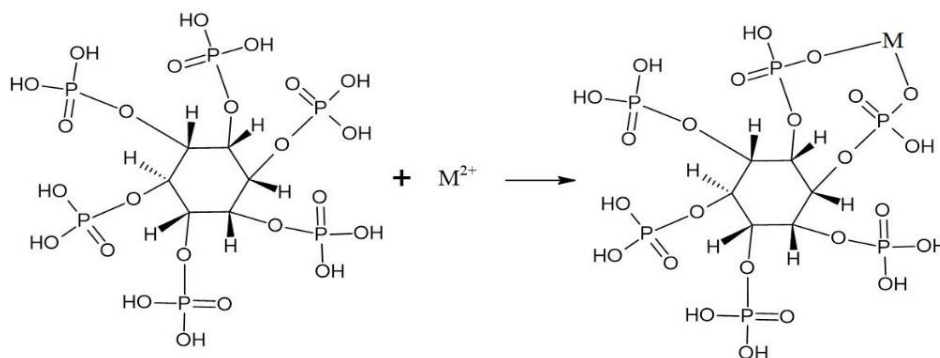


Obrázek 2.8: Titrační křivka 0,3081 mmol PA titrovaná 0,096 M NaOH v roztoku 1M NaCl [28]

Z obrázku (Obrázek 2.8), je zřejmé, že kyselina fytová odštěpuje nejvíce vodíků v rozmezí pH od 0 do 3, kdy na kyselině zůstává už jen 6 vodíků. Další odstraňování už probíhá pomaleji a to až do neutrálního pH, kdy se odstraní další 3 vodíky. Poslední vodík se odštěpuje až nad hodnotou pH 10, kdy je kyselina plně deprotonovaná.

Díky velkému množství záporně nabitých fosfátových skupin je tato kyselina schopna vytvářet cheláty s vícevalentními kovy jako jsou Mg, Ca, Al, Zn, atd. pomocí koordinačně kovalentních vazeb, tento proces je zobrazen na obrázku (Obrázek 2.9).

Při reakci s hořčikovou slitinou vytvoří dvojjvalné kovy (Mg, Zn, Mn) koordinačně kovalentní vazbu za vzniku chelátové povrchové vrstvy podle obrázku (Obrázek 2.9), kdežto trojvalné kovy (Al) zreagují za vzniku sraženiny, která ovšem při vytváření povrchové vrstvy není žádoucí. [14]



Obrázek 2.9: Vazba dvojjvalného kovu (Mg, Zn, Mn) na kyselinu fytovou

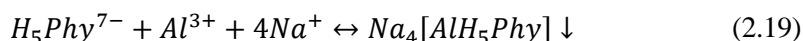
2.5.2. Proces vazby kyseliny fytové na hořčikovou slitinu

Vzhledem k uspořádání kyseliny fytové, kdy se jedná o kyselinu s 12 kyselými vodíky a s možností navázat na sebe až 6 dvouvalných kovů. Podobně jako je tomu u chelátů, je třeba mít vhodné podmínky (pH, teplota). Pro navázání kyseliny fytové na hydroxid hořečnatý je nutná hodnota pH v kyselé oblasti a to do pH 7,5. Nejvhodnější hodnoty pH jsou od 4,5 do 5,5, kdy je schopno se navázat největší množství kyseliny fytové a zároveň nevznikají příliš velké trhliny v povrchové vrstvě zhoršující ochrannou bariéru. Při vyšším pH vzniká rovnoměrnější povrchová vrstva, obsahující méně trhlín ve struktuře, avšak kyselina fytová se vlivem konformačních změn není schopná tak dobře navázat na hořčikový substrát. [31]

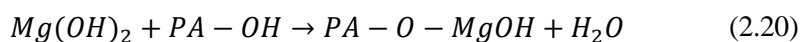
Kyselina fytová by na sebe měla být schopná navázat až 6 atomů hořčíku ale již po navázání dvou je plně nasycena a není schopna navázat další kov, vlivem sférického bránění. Reakce vzniku komplexu kyseliny fytové s dvouvalným kovem v prostředí sodné soli působící jako pufr je popsána níže rovnicí (2.18) a naznačena schématickou reakcí výše (Obrázek 2.9). [13], [14]



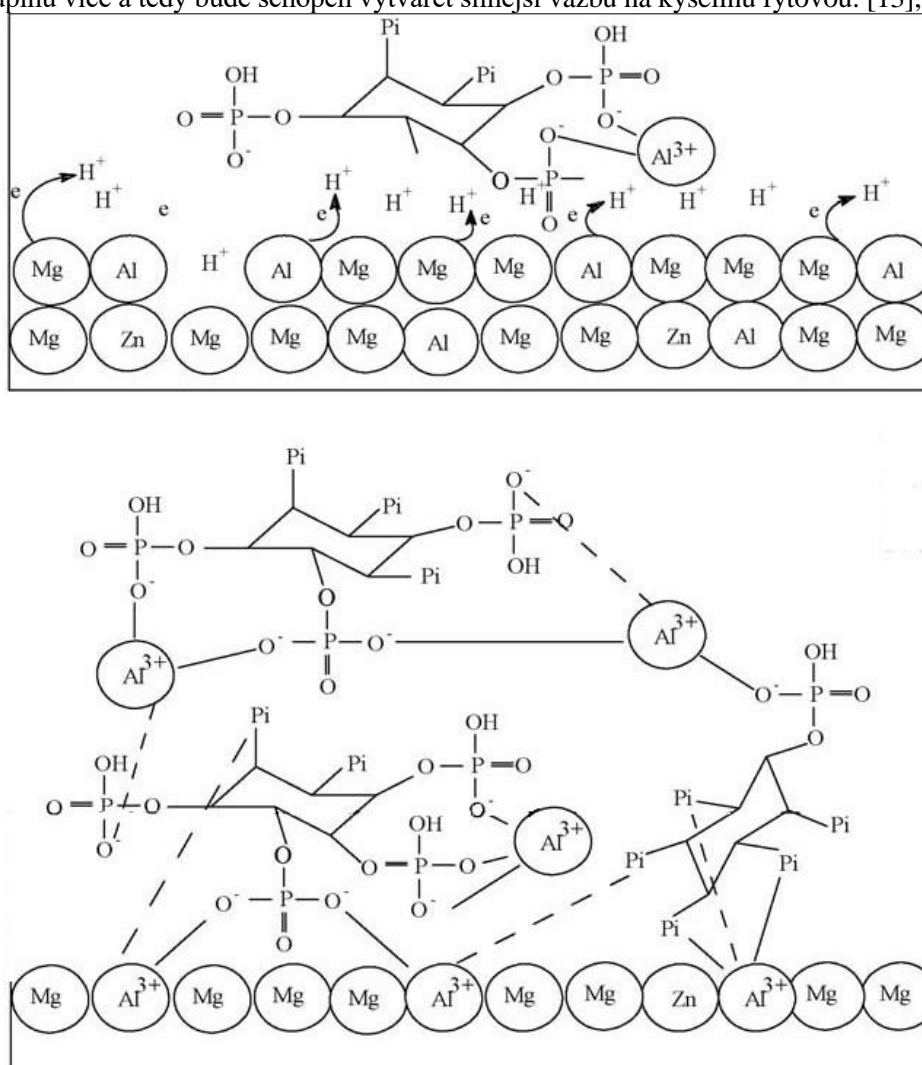
Obdobným způsobem jako dvojjvalné kovy, je schopen vázat se i hliník který je trojvalný, ten však vytváří s kyselinou fytovou v prostředí se sodíkem nerozpustný komplex (sraženinu) podle rovnice (2.19). [13], [14]



Tento proces je vcelku jednoduchý, protože si hořčík vrstvu hydroxidů vytváří jako ochranou bariéru proti korozi. Následně je třeba snížené pH, které zajistí odtržení jedné z hydroxylových skupin a následné spojení mezi hořčíkem a fosfátovou skupinou. Vystavením hořčíkové slitiny s vrstvou $Mg(OH)_2$ na povrchu kyseliny fytové může docházet k reakcím podle rovnice (2.20). Hořčík odštěpený působením prostředí je dále schopen se vázat na vzdálenější konce kyseliny fytové a vytvářet tak spojovací můstky při vazbách dalších kyselin, jak je zobrazeno na obrázku (Obrázek 2.9). [13], [14]



V případě hořčíkových slitin se však mohou vyskytovat i další legující prvky jako je zinek či hliník, které mohou podléhat reakci a tedy i reakci s kyselinou fytovou. Zinek, se dvěma valenčními elektrony bude podléhat podobné reakci jako hořčík, avšak hliník se třemi vazebnými elektrony na sebe bude vázat ještě o jednu fosfátovou skupinu více a tedy bude schopen vytvářet silnější vazbu na kyselinu fytovou. [13], [14]



Obrázek 2.10: Proces vazby kyseliny fytové na hořčíkovou slitinu, vazba na hliník a vznik ochranné vrstvy [14]

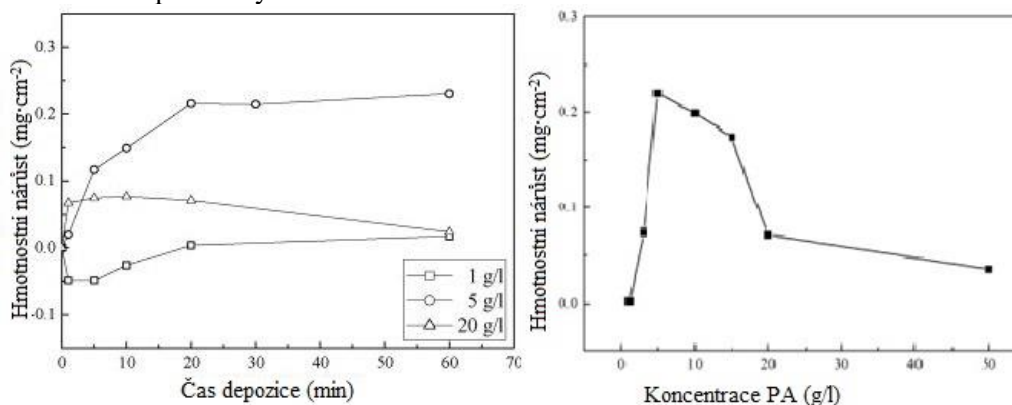
Na obrázku (Obrázek 2.10) je v první fázi viditelné navázání hliníku, jakožto trojvazného prvku na kyselinu fytovou, kde je schopný využít až 2 různé molekuly kyseliny a zároveň interagovat s hořčíkovým substrátem. Ve spodní části obrázku je znatelný dopad na vznik větší povlakovací vrstvy, kterou je schopen hliník vytvářet, díky 3 vazbám s kyselinou fytovou. Díky uvolňování hliníku ze substrátu může tedy dojít k navázání až 3 různých kyselin, které budou vytvářet ochrannou vrstvu.

Hořčík naproti tomu nemá možnost navázat takové množství kyselin ale i tak je schopen se uvolnit ze struktury hořčíkové slitiny a vytvořit spojovací bod pro dvě kyseliny fytové. Obdobným způsobem jako hořčík mohou fungovat i další dvojjazné kovy obsažené ve slitině. [14]

2.6. Výzkum v oblasti depozice povlaků na bázi kyseliny fytové na Mg slitinách

Vliv koncentrace kyseliny fytové v povlakovacím roztoku

Dle studie publikované CUI a kol. [15] hraje významnou roli ve kvalitě povlakovací vrstvy koncentrace použitého roztoku kyseliny fytové. Autoři pro svůj experiment využili Mg slitinu AZ91 o rozměrech $15 \times 10 \times 3$ mm. V rámci předúpravy byly vzorky broušeny SiC papírem (# 2000) a odmaštěny v acetonu. Depozice u všech vzorků probíhala při laboratorní teplotě v lázních o $\text{pH}=8$. Autoři uvádí, že nejvyšší nárůst tloušťky povlaku nastal při koncentraci kyseliny v lázni $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, a to po době depozice 20 minut. S delší dobou depozice byla tloušťka téměř konstantní (Obrázek 2.11; a). U koncentrace $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo při krátkých dobách depozice k poklesu hmotnosti (záporná tloušťka), což si autoři vysvětlují tím, že docházelo k mírnému rozpouštění Mg substrátu. Jak uvádí (Obrázek 2.11; b), při době depozice 20 minut byl největší nárůst tloušťky povlaku při koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (resp. v rozsahu $5\text{-}15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), kdy na základě hloubkového profilu byla stanovena tloušťka 340 nm .



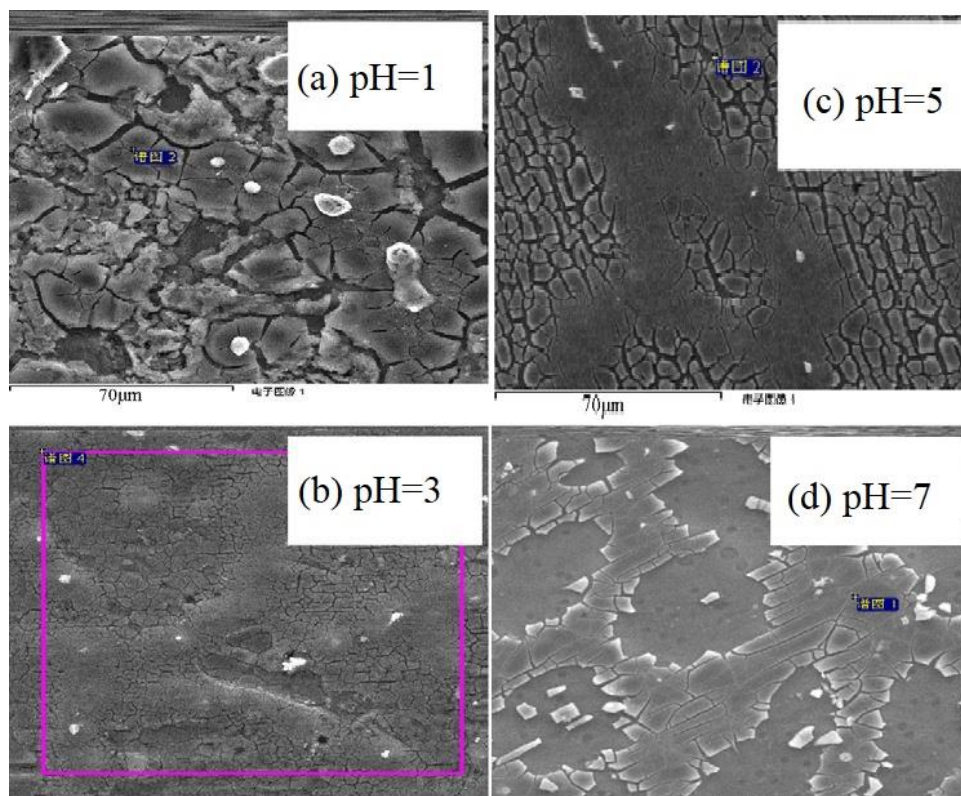
Obrázek 2.11: Závislost nárůstu hmotnosti vzorku a) na době depozice pro jednotlivé koncentrace, b) na koncentraci kyseliny fytové v povlakovací lázni [15]

Koncentrace kyseliny fytové měla zásadní vliv na morfologii a mikrostrukturu povlaku. U koncentrace 1 a $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ je struktura jednotná a v povlaku se nevyskytují trhliny. U koncentrace $20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ se v povlaku v oblastech odpovídající α -Mg fázi vyskytují trhliny a při koncentraci $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ byly trhliny přítomny po celém povlaku, bez ohledu na fáze v Mg slitině.

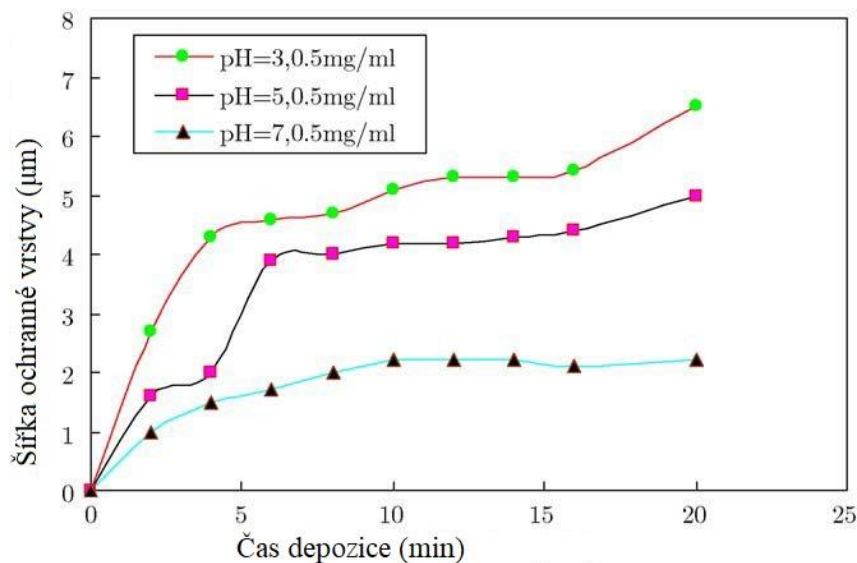
Na základě potenciodynamických měření bylo zjištěno, že ve všech případech došlo k depozici povlaků ke zlepšení korozní odolnosti vzorků v porovnání s nepovlakovanou Mg slitinou. Na základě naměřených výsledků bylo zjištěno, že nejlepší korozní vlastnosti bylo dosaženo v případě Mg slitiny povlakované v lázni obsahující $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ kys. fytové, kdy došlo k poklesu korozní proudové hustoty až o 6 řádů v porovnání s nepovlakovanou Mg slitinou. [15]

Vliv okolního pH na výslednou ochrannou vrstvu

Dle studie publikované PAN a kol. [14] je kvalita ochranné vrstvy velmi závislá na pH použitého roztoku kyseliny fytové. Autoři využili hořčíkovou slitinu AZ61 o rozměrech $(30 \times 10 \times 10)$ mm, obroušeny SiC papírem (# 1400) a následně odmaštěny acetonem. Vzorky byly nejdříve vloženy do roztoků kyseliny fytové o různém pH po různé dlouhé doby. Následně byli měřeny v prostředí 5% roztoku NaCl, nejdříve pomocí OCP dokud nebyl potenciál téměř neměnný a poté měřeny za pomoci potenciodynamické zkoušky ve standardním trojelektrovém zapojení. Dle snímků z elektronového mikroskopu (Obrázek 2.12), je viditelné, že povlak vytvořený při $\text{pH}=1$ obsahuje značné množství trhlin, způsobených nedostatečným množstvím navázané kyseliny. Oproti tomu při $\text{pH}=3$ je povrch celistvý také podle obrázku (Obrázek 2.13) je šířka vrstvy při depozici 20 minut okolo $7 \mu\text{m}$. Při $\text{pH}=5$ je povrch téměř celistvý ale jsou znatelné rozdíly mezi jednotlivými fázemi. Šířka vrstvy již dosahuje hodnoty pouze $5 \mu\text{m}$. Hodnota $\text{pH}=7$ dle snímku mikroskopu obsahuje viditelné trhliny a šířka vrstvy je pouze okolo $2 \mu\text{m}$.



Obrázek 2.12: Snímky z elektronového mikroskopu pro porovnání povrchů při různých hodnotách pH. [14]

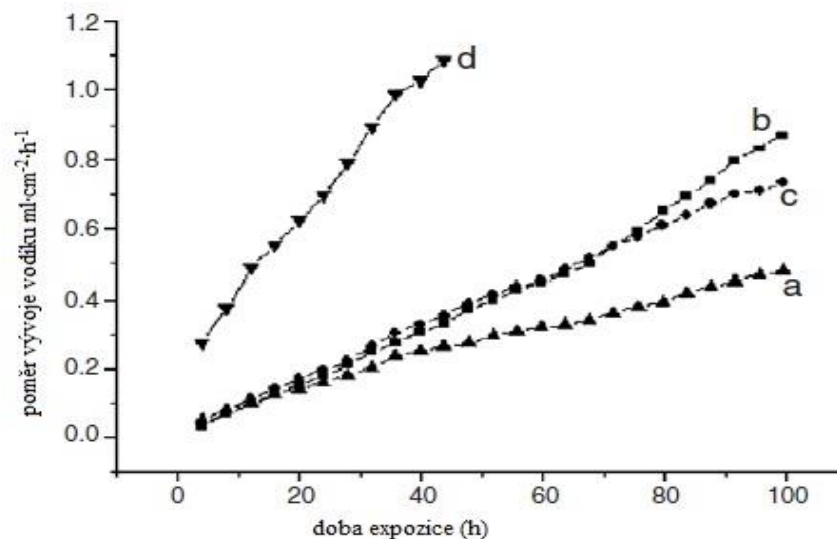


Obrázek 2.13: Graf závislosti šířky ochranné vrstvy na čase a pH prostředí [14]

Vliv pH roztoku kyseliny fytové je zásadní, ať už z hlediska morfologie či mikrostruktury povlaku. Obdobně jako u koncentrace závisí kromě pH také na době depozice roztokem kyseliny fytové.

Vliv teploty a doby expozice na kvalitu ochranné vrstvy

Dle studie publikované JIANRUI a kol. [7] je kvalita ochranné vrstvy závislá také na teplotě povlakovacího roztoku, použitého na vzorek hořčíkové slitiny. Studie byla prováděna na hořčíkové slitině AZ91D. Materiál o rozměrech 25×25×10 mm byl obroušen SiC papíru (# 1000), odmaštěn acetonem a destilovanou vodou a nakonec vysušeny horkým vzduchem. Povlakovací vrstva byla vytvářena v prostředí 1 % roztoku kyseliny fytové, při pH=4. Studie se zabývala jak vlivem teploty, tak i vlivem času působení povlakovacího roztoku. Testy byly prováděny v roztoku 3,5% NaCl a byl měřen vývoj vodíku. Výsledky studie ukazují, že při teplotě 25 °C docházelo k podobnému vývoji vodíku jako při teplotě 40 °C. Při teplotě 60 °C docházelo při testech k nejmenšímu vývoji vodíku a při 80 °C docházelo naopak k největšímu vývoji. Graf těchto výsledků je viditelný na obrázku (Obrázek 2.14). V korozním prostředí byly vzorky umístěny po dobu 100 h. Vzorky, různou dobu umístěny v povlakovacím roztoku naznačují, že záleží na čase v první hodině působení roztoku. Dále už nedochází k dalšímu navazování kyseliny fytové na substrát a tedy již delší časová depozice není zapotřebí. [7]



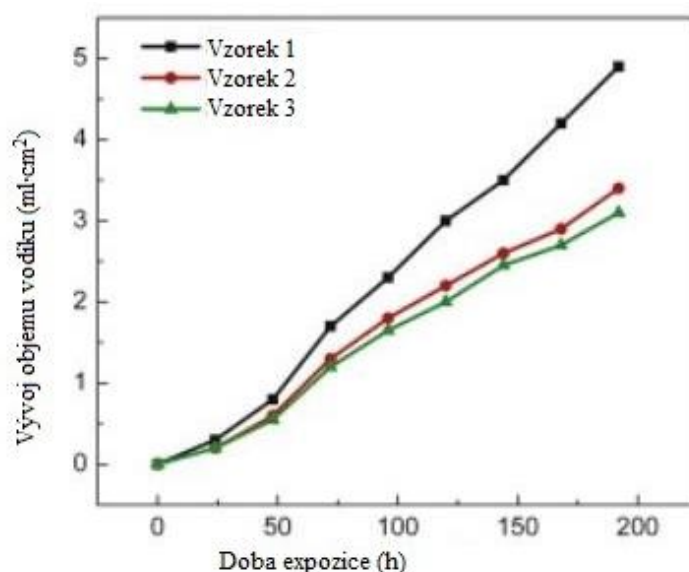
Obrázek 2.14: Graf závislosti vývoje vodíku na době expozice (a) 60 °C (b) 40 °C (c) 25 °C (d) v 3,5% NaCl povlakované v 1% roztoku kyseliny fytové při pH=4 a povlakovací době 20 minut

Vliv předúprav a následných úprav

Vliv následné úpravy pomocí kyseliny stearové je popsán ve studii publikované autory GUPTA a kol. [29]. Autoři se zabývají řešením problému mikrotrhlin vzniklých na povrch kyseliny fytové navázané na hořčíkovém substrátu. Na hořčík byla nanesena vrstva kyseliny fytové (50% H₂O) po dobu 3 h při pokojové teplotě. Následně byl vzorek vyjmut a očištěn deionizovanou vodou a sušen při teplotě 60°C po dobu 3 h. Vzorek byl ponořen do roztoku kyseliny stearové (1 g·l⁻¹) také po dobu 3 h a 80°C. Následné snímkování pomocí SEM technologie a to před nanesením a po nanesení vrstvy kyseliny stearové. Snímky jasně ukazují celkové zarovnání povrchu, při použití kyseliny stearové oproti popraskanému povrchu pouze po nanesení kyseliny fytové. Měření pomocí potenciodynamické metody a následný přepočet na korozní úbytek ukázal hodnoty 0,717 mm/a pro samotný hořčík, 0,027 mm/a pro hořčík pokrytý pouze kyselinou fytovou a 0,024 mm/a pro hořčík pokrytý kyselinou fytovou a kyselinou stearovou. [29]

Následná úprava teplem

Další následnou úpravou může být úprava teplem, kterou se zabývá studie publikovaná GUPTA a kol. [32]. V první části nejprve připravili hořčičový substrát zabroušením SiC papírem (# 1200) a odmastili acetonem. Následně byl vzorek vložen do roztoku kyseliny fytové (50% H₂O) po dobu 3 h aby vznikla stabilní ochranná vrstva s nízkým korozním proudem. Vzorek byl následně vysušen při pokojové teplotě. Tepelná úprava probíhala při teplotě 95°C 1h v prostředí vakua. Následně byl přístroj měřen pomocí FTIR, a také potenciodynamické polarizace s trojelektrodovým zapojením, Ag/AgCl elektroda, Pt drátek a vzorek jakožto pracovní elektroda. Dále byl měřen vývoj vodíku zobrazený na obrázku (Obrázek 2.15). Lze zde vidět nejvyšší vývoj při použití samotného vodíku (vzorek 1) a mírně rozdílný při využití vrstvy PA (vzorek 2) a vrstvy PA s tepelnou úpravou (vzorek 3), avšak je zde stále viditelné zlepšení.



Obrázek 2.15: Graf zobrazující vývoj vodíku v závislosti na době expozice v roztoku PBS vzorek 1-samostatný hořčík, vzorek 2-hořčík pokrytý vrstvou PA, vzorek 3-hořčík pokrytý vrstvou PA s tepelnou úpravou [32]

Tabulka 2.2: Tabulka jednotlivých výzkumů [6]

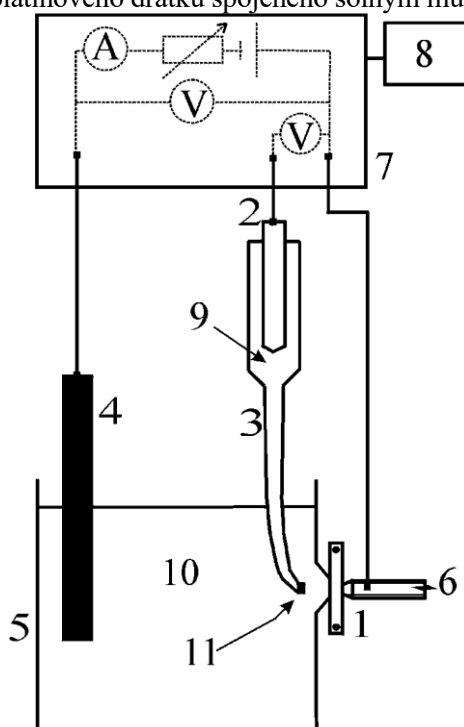
Slitina	Podmínky	Předúpravy/Následné úpravy	Studie
AZ91D	0,3-2,5 hm% PA, t:25-80°C pH=1-9, čas: 10-180 min	-	[7]
AZ91D	5 g·l ⁻¹ PA, t:20°C	-	[36]
AZ91D	1-50 g·l ⁻¹ PA, pH=8, t: lab.	-	[15]
AZ61	0,5 g·l ⁻¹ PA, pH=3, 5, 7	-	[14]
AZ31	20 g·l ⁻¹ PA, t:25°C pH=8-10, čas: 10-15 min	Předúpravy: zásadité prostředí Následné úpravy: Vysoušení horkým vzduchem	

V tabulce výše je seznam studií, zabývajících se povlakováním kyselinou fytovou na povrchu hořčičové slitiny. Jednotlivé úpravy veličin (pH, teplota, koncentrace, ...). Pomocí těchto studií lze dále vyvozovat nejlepší podmínky pro další experimenty.

2.7. Hodnocení koroze

Hodnocení koroze je jedním ze základních procesů určování korozní odolnosti materiálu. Tyto metody využívají děje související s korozí materiálu ať už chemické, elektrochemické či fyzikální, a měří hodnoty těchto dějů. Metody elektrochemické, které jsou nejčastěji používané pro měření koroze hořčíkových slitin lze dále dělit na potenciodynamické, potenciostatické, galvanostatické, metody elektrochemického šumu a proces elektrochemické impedanční spektroskopie.

Nejčastějším způsobem měření, je potenciodynamické při klasickém trojelektrodovém zapojení, kdy je měřený vzorek zapojen do obvodu. Hlavní části jsou pracovní elektroda, kterou je měřený vzorek, referenční elektroda o známém potenciálu, nejčastěji kalomelová elektroda, oproti které měříme vzorek a poslední elektrodou je pomocná, nejčastěji z platinového drátku spojeného solným můstkem s roztokem. [35]



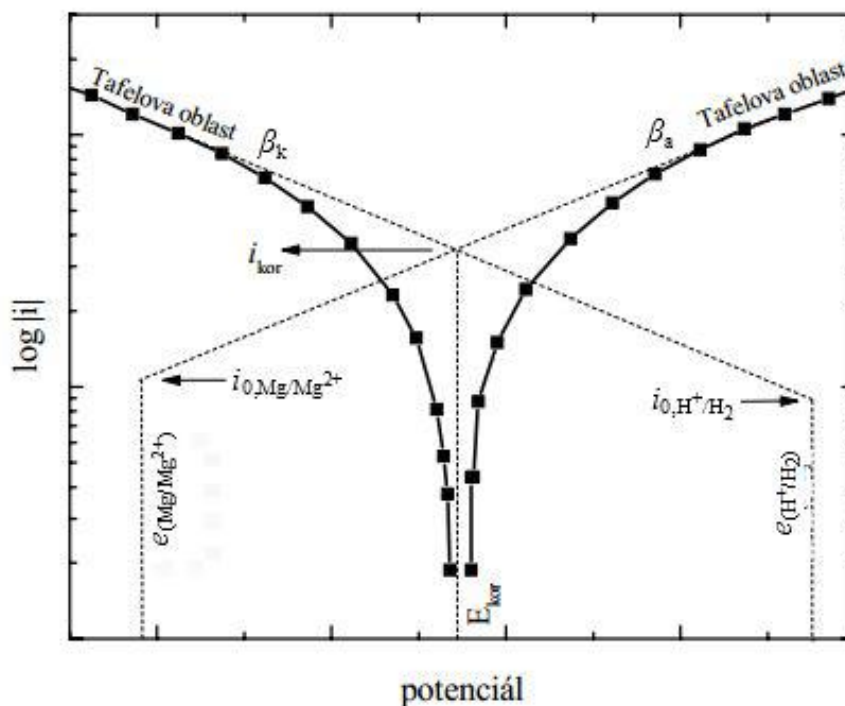
Obrázek 2.16: Trojelektrodové uspořádání elektrochemické cely: 1-vzorek, 2-referenční elektroda, 3-solný můstek, 4-pomocná elektroda, 5-zásobník s elektrolytem, 7-měřící jednotka, 8-PC, 9-nasycený roztok (často bývá KCl), 10-elektrolyt, 11-semipermeabilní membrána [35]

Potenciodynamické testy

Jedná se o měření, které nám poskytuje informace o korozních či dalších elektrochemických procesech na základě získané proudové hustoty I na vloženém potenciálu E . Výhodou této metody je možnost kvantitativního vyhodnocování s využitím Nernstovy rovnice a Faradaových zákonů elektrolýzy. Při tomto druhu měření je vzorek vystaven koroznímu prostředí (elektrolytu), kde se na rozhraní vzorek/elektrolyt ustaví rovnováha a korozní potenciál E_{kor} . Při potenciodynamickém testování je na systém dodáváno externí napětí, které narušuje rovnováhu a dostává systém do anodické oblasti (dochází k rychlejší oxidaci a tedy i korozi) nebo do katodické oblasti. Při tomto procesu je neustále zaznamenáván proud (resp. proudová hustota) a zanášen do polarizačního diagramu podle předpisu $\log(i)=f(E)$. Na obrázku (Obrázek 2.17) je příklad polarizačního diagramu pro systém Mg/Mg^{2+} . Lineární části diagramu jsou nazývány Tafelovy oblasti. Extrapolací těchto oblastí je možné stanovit korozní proudovou hustotu i_{kor} pomocí, které jsme schopni zjistit korozní rychlost v_{kor} podle rovnice (2.21). [35]

$$v_{kor} = \frac{i_{kor} \cdot M}{n \cdot F} \quad (2.21)$$

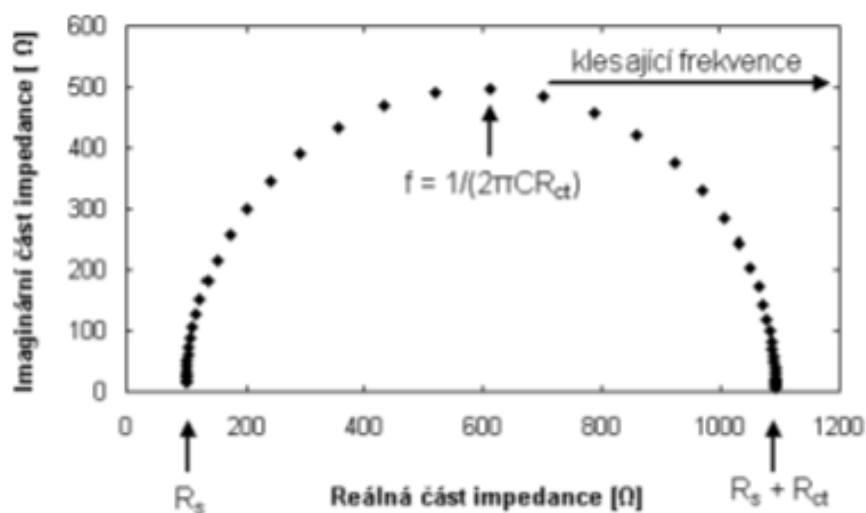
Kdy M je molární hmotnost, n je počet vyměněných elektronů a F je Faradayova konstanta



Obrázek 2.17: Polarizační diagram systému Mg/Mg^{2+} [35]

Elektrochemická impedanční spektroskopie

Základní veličinou pro tento druh testů je impedance, která má jednotku ohmy podobně jako odpor ve stejnosměrném obvodu. Impedance je definována pro střídavé elektrické potenciály a proudy, protože je tato veličina závislá na frekvenčním posunu. Proces měření závisí na vložení střídavého napětí na vzorek o různé frekvenci, rozsah 10^6 - 10^{-6} Hz, je tedy možné měřit velmi rychlé výměny náboje i pomalou difuzi a následného změření impedance (odporu) měřeného vzorku. Pro měření se využívá trojelektrodové zapojení. Princip metody spočívá v aplikaci periodického signálu sinusového charakteru na zkoumaný elektrochemický systém a následném měření odezvy systému na daný signál. Měření je opakováno v iteracích za postupné změny frekvence tak, aby bylo sérií měření pokryto celé dané spektrum. Měření je možné provádět v širokém rozsahu frekvencí (10^6 - 10^{-6} Hz), čímž je možné vyhodnocovat celou řadu elektrochemických dějů. V závislosti na charakteru děje, který je předmětem studia může být výhodné měřit jen vybranou část spektra. Z každé odezvy systému na přivedený signál je možné určit komplexní impedanci Z v závislosti na dané frekvenci. Tyto dílčí výsledky souhrnně tvoří impedanční spektrum, které je výstupem měření. Impedanční spektrum je možné pro účely interpretace vyjádřit graficky. Závislost impedance a fáze na frekvenci se obvykle vynášejí do semilogaritmického Bodeho diagramu jako dvě samostatné veličiny. [37],[38]



Obrázek 2.18: Příklad naměřených hodnot reálné a imaginární části impedance pro Randlesovu celu [37]

3. Cíle práce

Cílem bakalářské práce je studium a získání znalostí zaměřených na přípravu a charakterizaci organických konverzních povlaků na hořčíkových slitinách. Bakalářská práce bude zahrnovat základní poznatky týkající se kyseliny fytové a mechanismu interakce kyseliny fytové s hořčíkovými substráty. Dalším cílem bakalářské práce bude hodnocení konverzních povlaků z hlediska mikrostruktury a jejich vlivu na korozní chování hořčíkových substrátů.

Hlavním cílem této bakalářské práce bude studium dostupných literárních pramenů zaměřených na přípravu organických konverzních povlaků na hořčíkových substrátech. V rámci práce bude popsána interakce kyseliny fytové s hořčíkovými slitinami a mechanismus vzniku povlaků. Bude provedena podrobná literární rešerše zaměřená na vliv jednotlivých parametrů přípravy na výsledné vlastnosti povlaků (tj. struktura, tloušťka povlaku, korozní odolnost apod.).

4. Experimentální část

Tato práce se zabývá studiem organických konverzních povlaků na bázi kyseliny fytové, deponované na povrchu hořčikové slitiny AZ31. Zkoumání vlastností povlakovaného materiálu probíhá při laboratorních podmínkách na daném počtu vzorků hořčikové slitiny.

4.1. Použitý materiál a chemikálie

Pro experiment byla použita tvářená hořčiková slitina AZ31. Její složení je uvedeno v tabulce (*Tabulka 4.1*). Její složení bylo stanoveno pomocí optického spektrometru s doutnavým výbojem (Spectrumat GDS 750).

Tabulka 4.1: Složení hořčikové slitiny AZ3, obsah prvků uveden v hm. %

	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	Sn	Pb	Zr	Ca
AZ31	3,6	1,34	0,00	0,28	0,03	0,002	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

Tabulka 4.2: Seznam použitých chemikálií

Název	Vzorec	Výrobce
Hydroxid sodný	NaOH	VWR Chemicals
Kyselina fytová	$C_6H_{18}O_{24}P_6$	Acros organic
Aceton	Propan-2-on	VWR Chemicals
Akaresin-pryskyřice	---	Akasel
Akacure-tvrdidlo	---	Akasel
Isopropanol	Izopropylalkohol	Nanobala
Destilovaná voda	H ₂ O	FCH VUT

4.2. Postup přípravy povlaků

Jako substrát pro depozici povlaků na bázi kyseliny fytové byla zvolena hořčiková slitina, kdy z původního vzorku o rozměrech 100×100 mm byly připraveny výřezy o rozměrech 20×20 mm. Tyto vzorky byly v rámci předúpravy broušeny pomocí SiC papíru (# 1200) na brusce (Kompakt 1031, MTH Hrazdil). Vzorky byly dále očištěny destilovanou vodou, odmaštěny pomocí acetonu a osušeny horkým vzduchem

Na základě výsledků studie [15] byla nastavena počáteční koncentrace kyseliny fytové (50% H₂O, Acros organic) v povlakovací lázni na 5 g·l⁻¹, kdy doba depozice byla současně nastavena na 20 minut. Podle již uvedené literatury se na vzorek nanese největší množství kyseliny fytové.

Použitý pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 5 pomocí 10% roztoku NaOH (VWR Chemicals). Tato hodnota pH byla zvolena v závislosti na studii [14] výše. Teplota povlakovací lázně byla nastavena na 40 °C, která je velmi vhodná pro povlakovací vrstvu v závislosti na studii. [7] Kádinky s povlakovacím roztokem (roztok kyseliny fytové) byly vloženy na vodní lázeň (MLL 147).

Vzorky hořčikové slitiny byly zavěšeny v povlakovacích lázních (předehřátých kádinek s roztokem kyseliny fytové) tak, aby nedošlo k ovlivnění nižší teplotou od povrchu a byla zajištěna dostatečná difúze látek k povrchu – tj. vzorky byly uprostřed povlakovací lázně a navzájem se nedotýkali. Po 20 minutách byly vzorky očištěny destilovanou vodou a vysušeny.

4.3. Metodika hodnocení povlaků

Veškeré testy byly vždy provedeny na vzorcích nepovlakované (pouze broušené a očištěné) Mg slitiny AZ31 a na vzorcích s vrstvou na bázi kyseliny fytové.

Vzorky byly charakterizovány z hlediska morfologie povrchu, chemického a prvkového složení a elektrochemického korozního chování.

Pro charakterizaci povrchu bylo využito stereomikroskopu Zeiss Stemi 2000C (Zeiss) a rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss EVO LS-10 (Zeiss).

Korozní testy byly provedeny pomocí potenciodynamických měření s využitím potenciostatu/galvanostatu VSP-300 Biologic. Měření vzorků, upravených povlakováním, i neupravených probíhalo v korozní cele, kde byl vzorek zapojen jako pracovní elektroda o ploše 1 cm². Korozní měření probíhalo v rozsahu potenciálů -200 mV do +200 mV od korozního potenciálu. Před každým měřením byla studována hodnota korozního potenciálu nezátíženého obvodu. Korozním médiem byl Hankův roztok (PAA Laboratories), složení je uvedeno v tabulce (**Tabulka 4.3**). Měření probíhalo po dobu 15 minut, vzorek byl poté vyjmut, opláchnut vodou, izopropanolem a vysušen.

Na exponovaných vzorcích byly rovněž provedeny charakterizace povrchu výše zmíněnými metodami- tj. hodnocení povrchu pomocí světelné mikroskopie.

Případná prvková (EDS) analýza byly provedena z povrchu vzorků (detektor Oxford Instruments Xmax 80mm²). Analýza byla provedena vždy v místě výrazného korozního napadení, v oblasti, kde došlo ke kontaktu povrchu vzorku s elektrolytem a v neovlivněné oblasti. Přítomnost fytové kyseliny na povrchu vzorku byla kromě EDS analýzy doplněna o analýzu pomocí FTIR spektroskopie (Nicolet iS 50-FT-IR, ATR metoda)

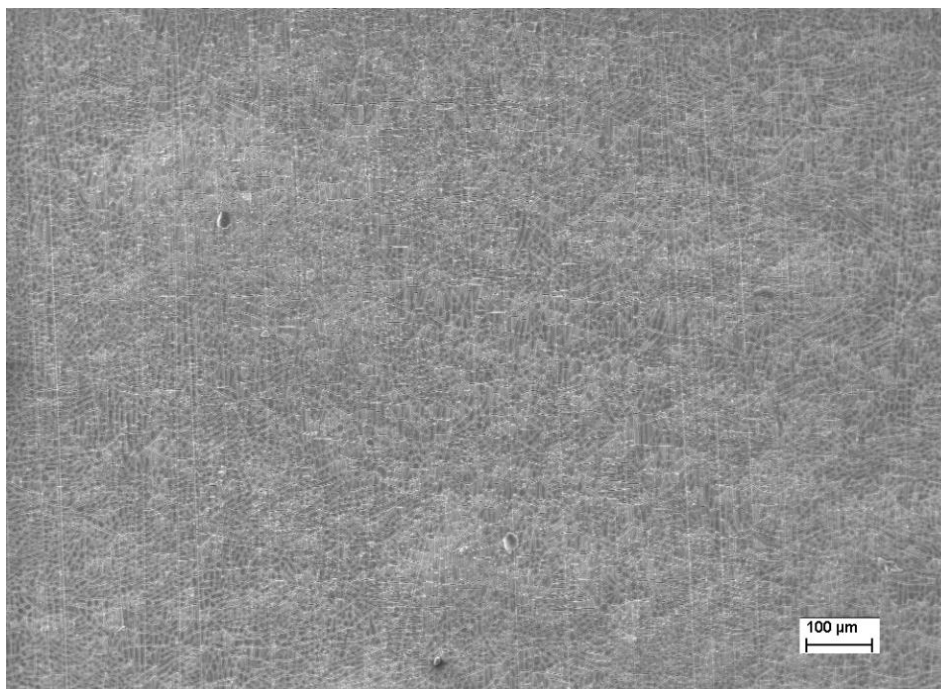
Tabulka 4.3: Tabulka složení Hankova roztoku

Složka	Množství (mg)	Koncentrace (M)
NaCl (mw: 58.44 g/mol)	8 000	0.14
KCl (mw: 74.55 g/mol)	400	0.005
CaCl ₂ (mw: 110.98 g/mol)	140	0.001
MgSO ₄ ·7H ₂ O (mw: 246.47 g/mol)	100	0.0004
MgCl ₂ ·6H ₂ O (mw: 203.303 g/mol)	100	0.0005
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O (mw: 177.99 g/mol)	60	0.0003
KH ₂ PO ₄ (mw: 136.086 g/mol)	60	0.0004
D-Glukosa (Dextrosa) (mw: 180.156 g/mol)	1 000	0.006
NaHCO ₃ (mw: 84.01 g/mol)	350	0.004

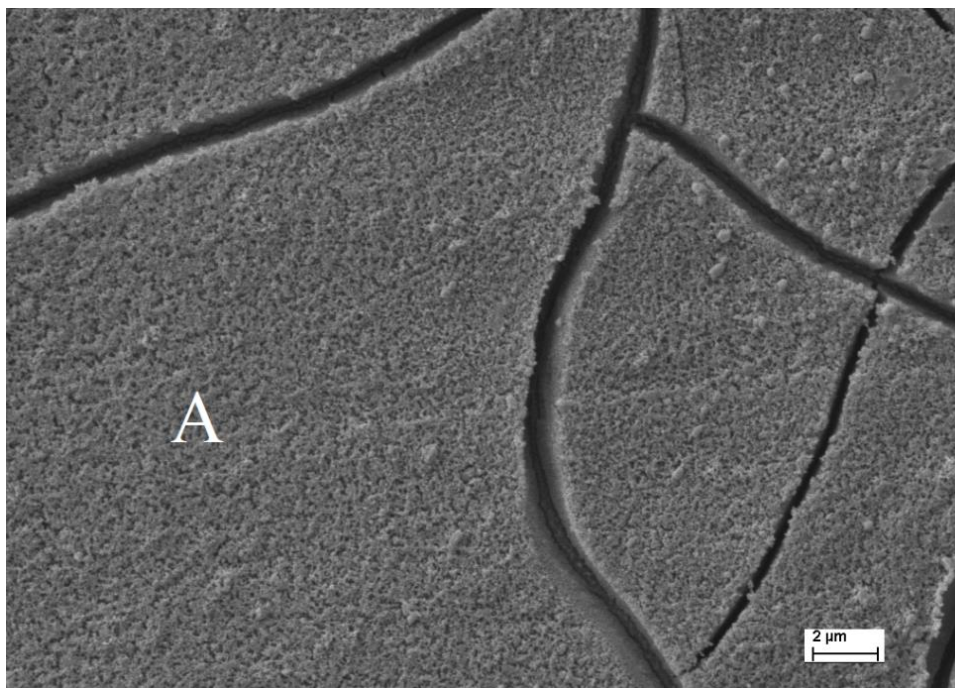
5. Výsledky a diskuse

5.1. Morfologie povrchu PA povlaků

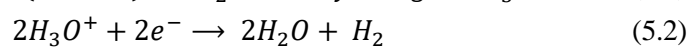
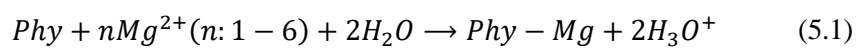
Na obrázku (*Obrázek 5.1*) je zobrazen povrch povlakované hořčíkové slitiny AZ31 s vyloučenou vrstvou na bázi kyseliny fytové. Jak je patrné na povrchu (v povlaku) je viditelná síť mikrotrhlin vzniklá pravděpodobně v důsledku vzniku vnitřních pnutí během sušení vzorku po vyjmutí z lázně. Současně je možné pozorovat přítomné rýhy vzniklé broušením v rámci předúpravy materiálu. Na obrázku (*Obrázek 5.2*) je viditelná struktura povlaku detailněji pozorovatelná morfologie povrchu. Z detailu je možné pozorovat že přítomné trhliny v povlaku mají tloušťku přibližně 500-1000 nm. Dále je možné pozorovat přítomnost mikrotrhlin a nanopórů v ochranné vrstvě (*Obrázek 5.2-oblast A*). Zhang si ve své studii [41] přítomnost těchto defektů vysvětluje tím, že v průběhu depozice dochází k uvolňování vody a plynného vodíku, při reakci mezi hořčíkem a kyselinou fytovou, za vzniku fytátu. Stejný jev popsal také Zhang ve své další studii [42], kde vysvětluje reakci uvolňování vodíku „kypřící“ povrchovou ochrannou vrstvou popsanou rovnicí ((5.1) a (5.2))



Obrázek 5.1: Obrázek povrchu povlakované hořčíkové slitiny při koncentraci 5g/l, pH=5 a 40 °C, přibližně 200×



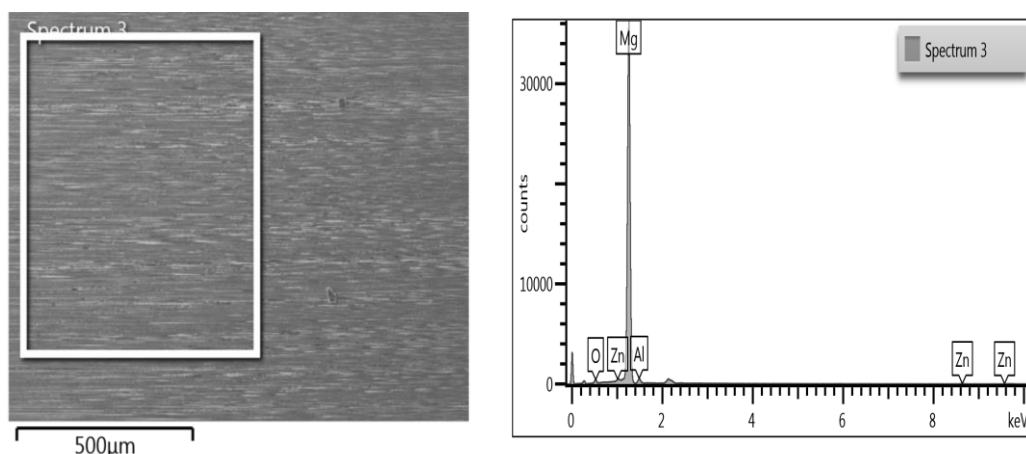
Obrázek 5.2: Obrázek povrchu povlakované hořčíkové slitiny při koncentraci $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{pH}=5$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, přibližení $10000\times$



5.2. Prvková analýza

Analýzou povrchu hořčikové slitiny AZ31 byla detekována přítomnost prvků Mg, Al, Zn v tabulce (*Tabulka 5.1*). Kromě těchto prvků bylo analyzováno také malé množství kyslíku, které můžeme přisoudit vrstvě $Mg(OH)_2$ na povrchu. [14]

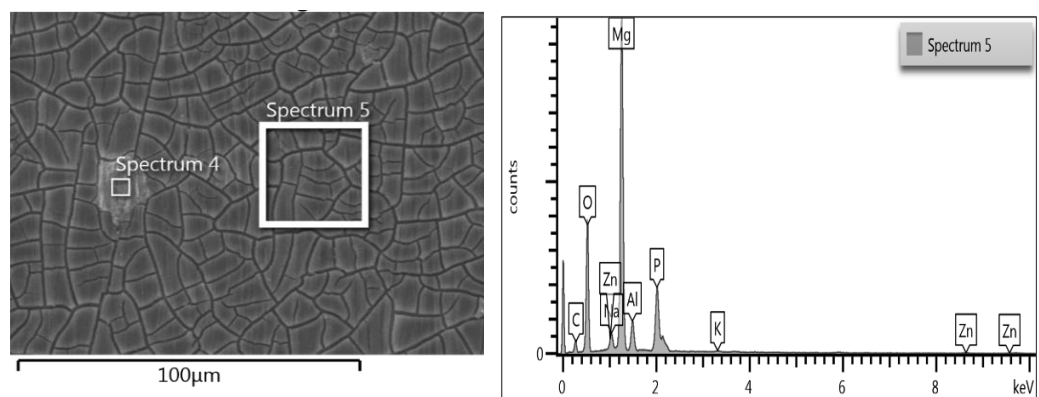
Provedením EDS analýzy z povrchu povlakované hořčikové slitiny AZ31 bylo detekováno kromě prvků Mg, Al, Zn, odpovídajících hořčikové slitině AZ31, detekováno také malé množství kyslíku, uhlíku a fosforu (*Tabulka 5.2*). Tyto prvky odpovídají navázané kyselině fytové na povrchu hořčikového substrátu.



Obrázek 5.3: Znárodnění oblasti a EDS prvkové analýzy pro nekorodovanou hořčikovou slitinu

Tabulka 5.1: Prvkové složení povrchu Mg slitiny (EDS)

Prvek	Obsah (hm. %)	Odchylka (hm. %)	Obsah (at. %)
O	3.16	0.17	4.76
Mg	92.99	0.23	92.32
Al	2.86	0.11	2.55
Zn	1.00	0.12	0.37
Celkem	100.00		100.00



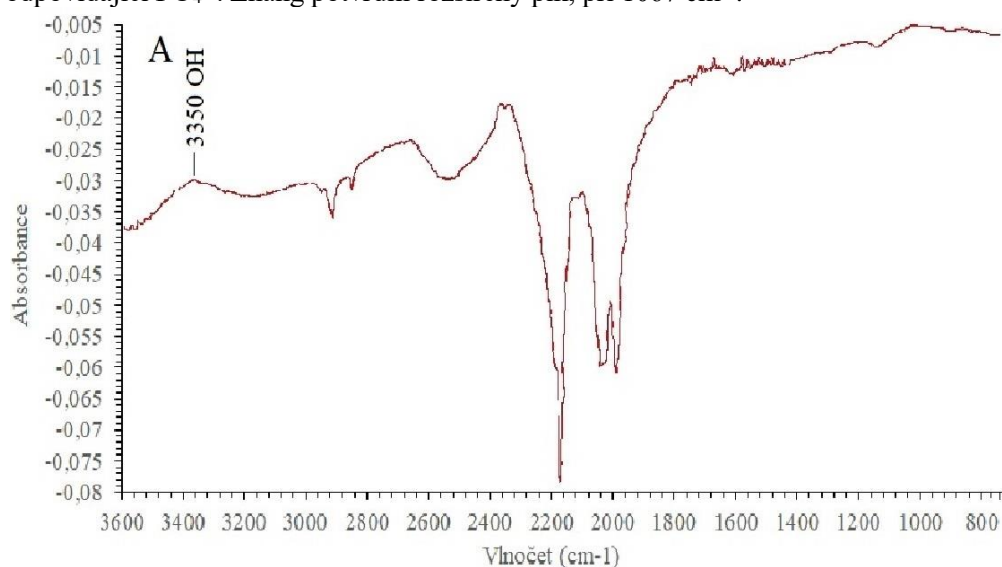
Obrázek 5.4: Snímek z prvkové analýzy a EDS spektrum nekorodované oblasti povlaku kyseliny fytové na hořčikové slitině

Tabulka 5.2: Prvkové složení povrchu povlakované Mg slitiny (EDS)

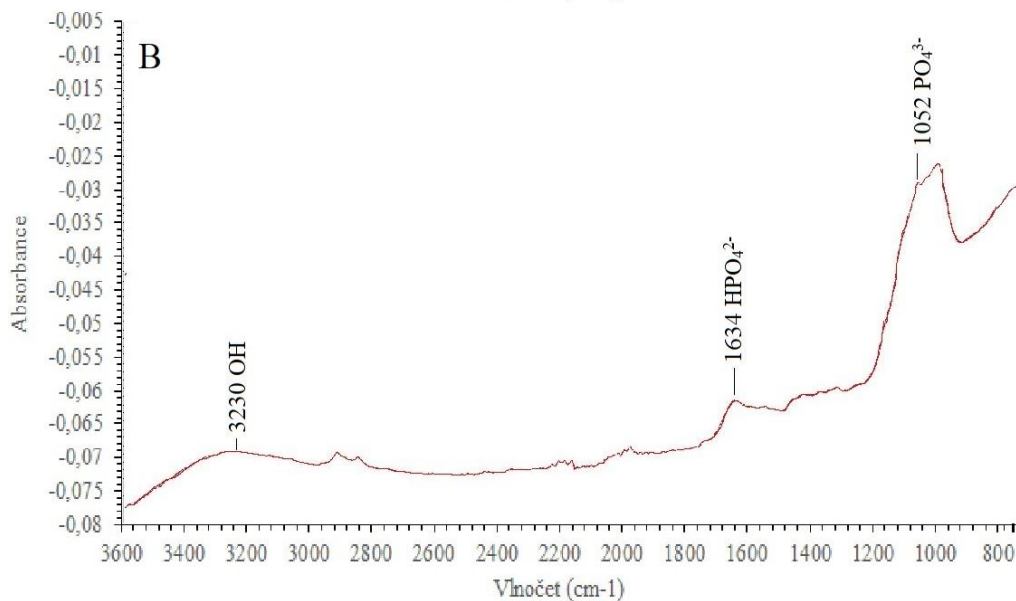
Prvek	Obsah (hm. %)	Odchylka (hm. %)	Obsah (at. %)
C	18.62	0.89	27.90
O	36.53	0.49	41.09
Na	0.57	0.08	0.44
Mg	30.68	0.39	22.71
Al	3.51	0.09	2.34
P	8.87	0.17	5.15
Zn	1.09	0.16	0.30
Celkem:	100.00		100.00

5.2.1. FT-IR

Pro potvrzení přítomnosti povlaku na bázi kyseliny fytové, na povrchu hořčíkové slitiny AZ31 byla jako doplňková metoda k EDS analýze, zvolena FTIR spektroskopie. Jak je uvedeno na obrázku (Obrázek 5.5) odpovídající hořčíkové slitině AZ31 při 3350-3400 cm^{-1} byl detekován pík odpovídající OH skupině. Tato skupina může být přisouzena hydroxidové vrstvě na povrchu hořčíkové slitiny. Stejný pík v rozsahu 3400-3200 cm^{-1} byl pozorován také u povlakované hořčíkové slitiny AZ31 (Obrázek 5.6), kdy přítomnost této skupiny může být přisouzena jak samotné $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvě tak i OH skupinám připadající povlaku na bázi kyseliny fytové. ([41]). Přítomnost HPO_4^{2-} , byla pozorována při 1634 cm^{-1} . Zhang ve své studii ([41]) detekoval přítomnost píku odpovídající HPO_4^{2-} , při 1656 cm^{-1} . Případný posun, lze vysvětlit odlišným postupem přípravy anebo zpracováním při různých teplotách, kdy jak samotný autor uvádí, s rostoucí teplotou zpracování PA povlaků dochází k posunu tohoto píku k nižším vlnočtům. Jak dále uvádí obrázek (Obrázek 5.6), při 1052 cm^{-1} byla pozorován pík odpovídající PO_4^{3-} . Zhang potvrdili rozšířený pík, při 1067 cm^{-1} .



Obrázek 5.5: Snímek FTIR spektra pro hořčíkovou slitinu

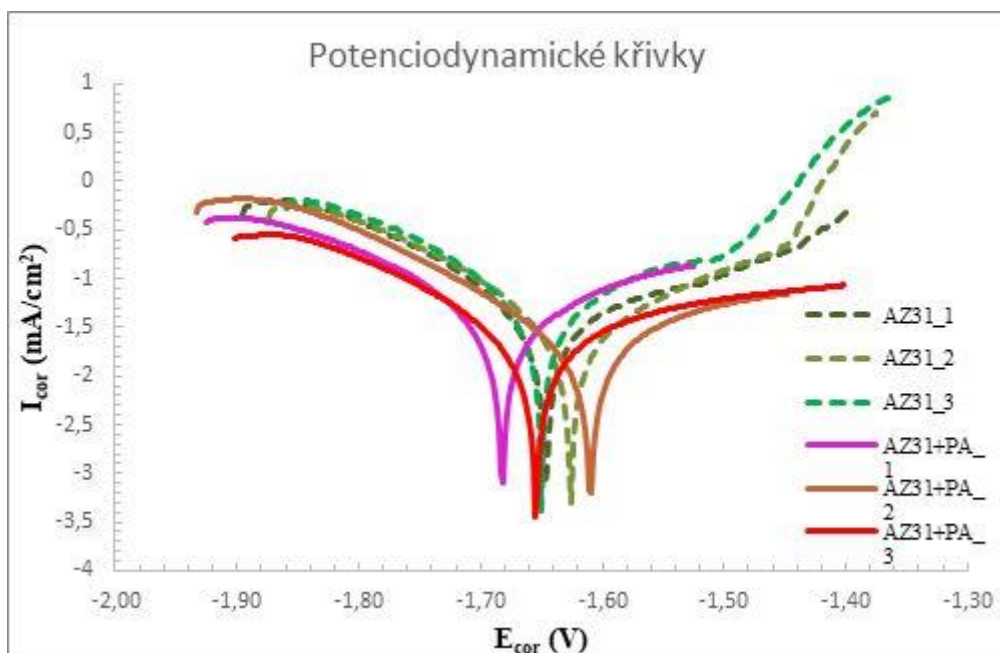


Obrázek 5.6: Snímek FTIR spektra pro povlakovanou hořčikovou slitinu hořčikovou slitinu

5.3. Potenciodynamická měření

Z naměřených potenciodynamických křivek byly stanoveny hodnoty korozní proudové hustoty a korozního potenciálu pomocí Tafelovy analýzy (křivky). V případě samotné hořčikové slitiny byla stanovena průměrná hodnota korozního potenciálu na -1643 ± 15 mV a hodnota korozní proudové hustoty na $30,96 \pm 3,68$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (

Tabulka 5.3). V případě povlakované hořčikové slitiny AZ31 byla stanovena průměrná hodnota korozního potenciálu na -1650 ± 35 mV a hodnota korozní proudové hustoty na $11,68 \pm 2,07$ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. S ohledem na odchylku měření byla hodnota korozních potenciálů v obou případech srovnatelná. Na druhou stranu hodnota korozního potenciálu byla výrazně nižší v případě hořčikové slitiny AZ31 s vyloučenou vrstvou na bázi kyseliny fytové. Na obrázku (Obrázek 5.7) je možné pozorovat že v případě nepovlakované slitiny AZ31 docházelo v rozsahu potenciálů $-1,55$ až $-1,45$ V k výraznému nárůstu korozní proudové hustoty. Na základě toho lze usuzovat že docházelo k projevům bodové koroze [40]. V případě povlakované slitiny již k těmto jevům nedocházelo a výrazný nárůst korozní proudové hustoty v anodické oblasti křivky nebyl zaznamenán.



Obrázek 5.7: Potenciodynamická křivka nepovlakované a povlakované hořčíkové slitiny AZ31

Tabulka 5.3: Výsledky potenciodynamického měření pro čistou hořčíkovou slitinu a pro povlakované vzorky

	AZ31		AZ31+PA	
	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	-1656	34,07	-1682	14
2	-1627	26,9	-1612	10,02
3	-1647	31,91	-1657	11,02
Průměr	-1643	30,96	-1650	11,68
Odchylka	15	3,68	35	2,07

Na základě získané hodnoty korozní proudové hustoty lze na základě Faradayova zákona vypočítat rychlost koroze. Tu lze získat ze vztahu (5.3) :

$$v_{corr} = 3,15 \cdot 10^8 \frac{M}{z \cdot F \cdot \rho \cdot S} \cdot I_{corr} \quad (5.3)$$

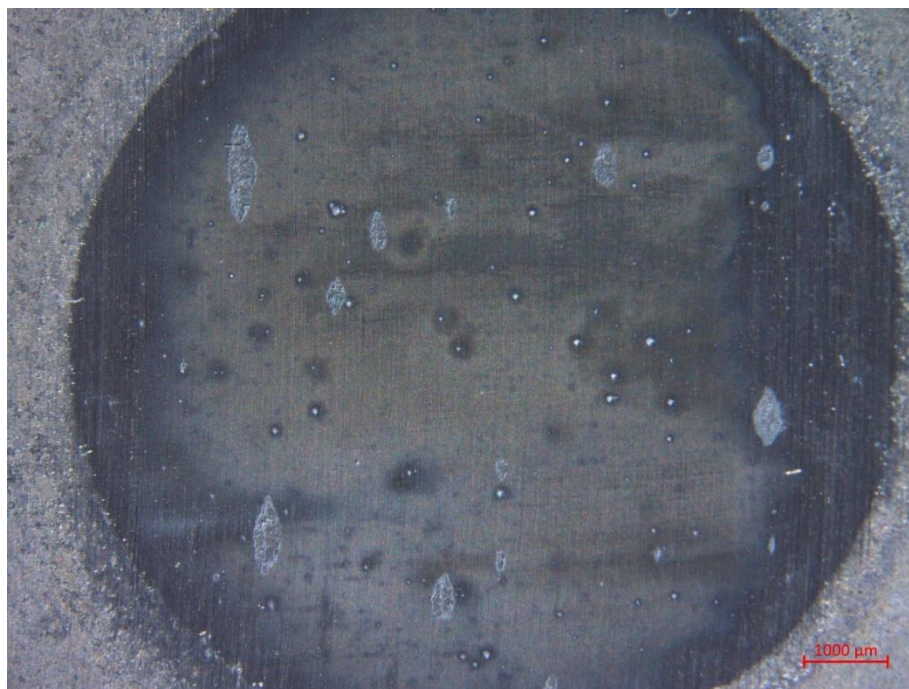
Kde M je molární hmotnost hořčíkové slitiny AZ31, F je Faradayova konstanta ($96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), z je počet vyměněných elektronů, ρ je hustota slitiny, S je plocha (1 cm^2) a I_{corr} je korozní proudová hustota získaná z měření. [39]

Na základě Faradayova zákona a výsledku získaných pomocí potenciodynamických měření (**Tabulka 5.3**) byla vypočtena rychlost koroze v případě samotné hořčíkové slitiny AZ31 na $0,715 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$, v případě povlakované slitiny $0,274 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$. Výsledky jsou však zatíženy velkou chybou měření čili je tento výsledek spíše orientační.

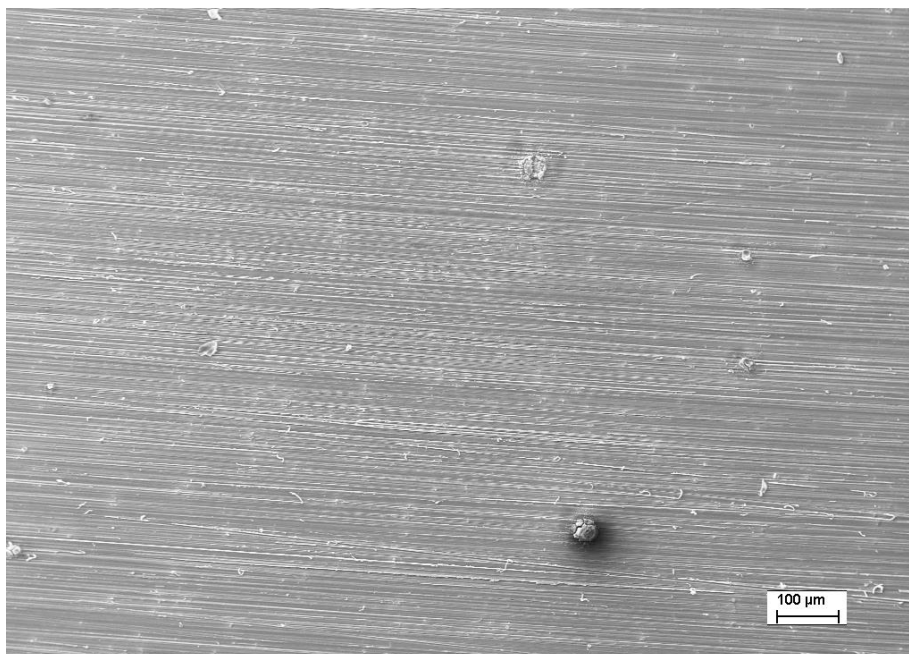
5.4. Morfologie povrchu slitiny AZ31 po expozici v korozním prostředí

Projev korozního bodového napadení byl zaznamenán také pomocí světelného a elektronového mikroskopu (*Obrázek 5.8*) a (*Obrázek 5.9*). Jak bylo pozorováno na obrázku jsou zde viditelné oblasti pittingu a oblasti výraznějšího korozního napadení. Obrázek zobrazuje detailnější pohled na místo kde docházelo k bodové korozi. (*Obrázek 5.10*).

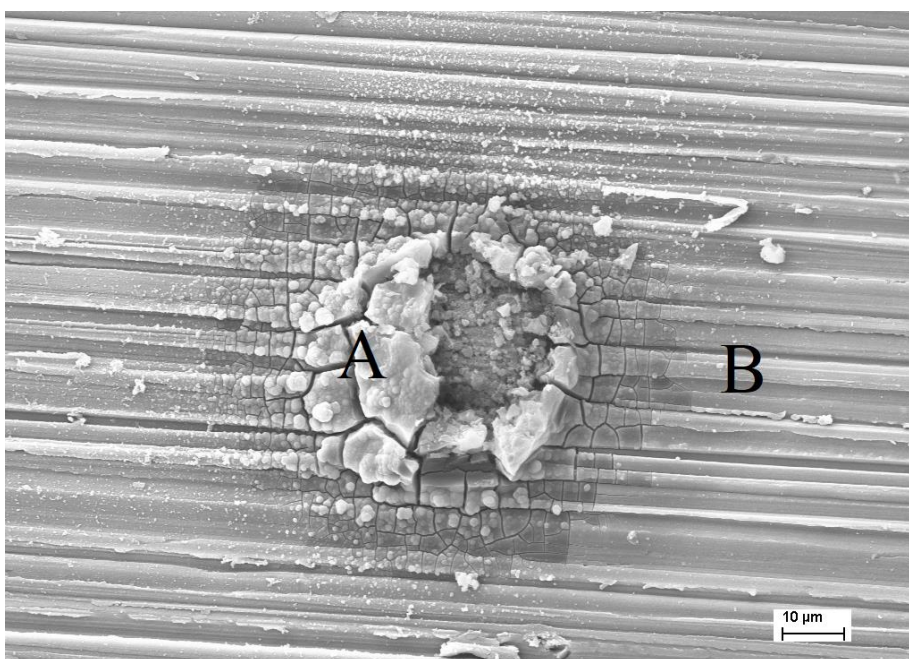
Na základě provedené prvkové (EDS) analýzy byla zjištěno prvkové složení v oblasti odpovídající výrazného korozního napadení (bodové napadení: *Obrázek 5.10*-oblast A) a v oblasti kde probíhala rovnoměrná povrchová koroze (mimo oblast bodového napadení: *Obrázek 5.10*-oblast B). Prvkové složení těchto jednotlivých oblastí je uvedeno v tabulce (*Tabulka 5.4*). Jak je z tabulky patrné v oblasti A byla pozorován vysoký obsah uhlíku, kyslíku a fosforu. Přítomnost těchto prvků lze přisoudit korozním produktům. Pravděpodobně se jedná o korozní produkty ve formě uhličitanů, hydroxidů a fosforečnanů, které vznikly interakcí mezi Mg substrátem a složkami obsaženými v Hankově roztoku. [40]. V souladu s výsledky, které uvádí Heimann [40] lze případné oblasti uhličitanů pozorovat na obrázku (*Obrázek 5.10*) jako drobné kulovité útvary v okolí oblasti bodového korozního napadení. V oblasti B byla pozorována přítomnost oxidů a fosforečnanů nicméně byla pozorována v nižší míře.



Obrázek 5.8: Napadená oblast s výraznými místy bodové koroze



Obrázek 5.9: Povrch napadené hořčíkové slitiny AZ31 s místy bodové koroze



Obrázek 5.10: Snímek z elektronového mikroskopu zobrazující bodovou korozi na hořčíkové slitině AZ31

Tabulka 5.4: Prvková analýza ze snímku z elektronového mikroskopu

Obsah (hm. %)	C	O	Mn	Mg	Al	P
Oblast A	38,36	40,57	0,43	14,32	0,22	5,18
Oblast B	---	12,04	---	84,36	2,56	1,04

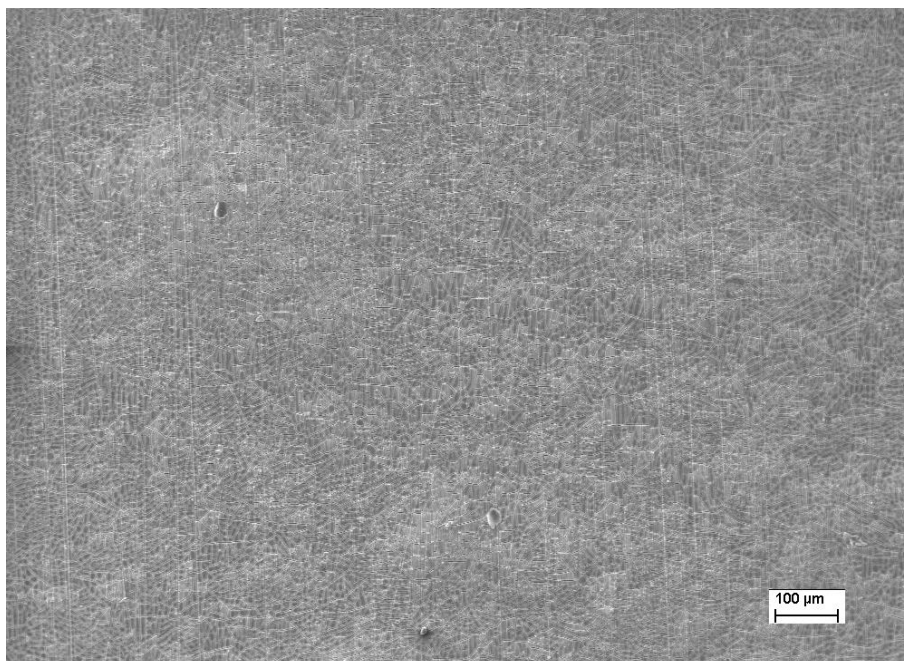
5.5. Morfologie povrchu povlakované Mg slitiny po expozici v korozním prostředí

Povrch povlakované hořčikové slitiny AZ31 po expozici v korozním prostředí je zobrazen na obrázku (Obrázek 5.11) a (Obrázek 5.12). Oproti nepovlakované hořčikové slitině zde nebyl pozorován projev bodového korozního napadení. Na povrchu byla pozorována síť mikrotrhlin, která mohla vzniknout již při vyjmutí z lázně a osušení (Obrázek 5.13). EDS analýzou bylo stanoveno prvkové složení exponované oblasti. Jak je z tabulky (Tabulka 5.5-oblast C) a tabulky (Tabulka 5.4) vidět prvkové složení (zejména obsah Mg a O) před a po expozici je srovnatelné, tudíž lze předpokládat, že během krátkodobého měření nedošlo k výraznému koroznímu napadení Mg substrátu. Prvkové složení oblasti D je uvedeno v tabulce (Tabulka 5.5).

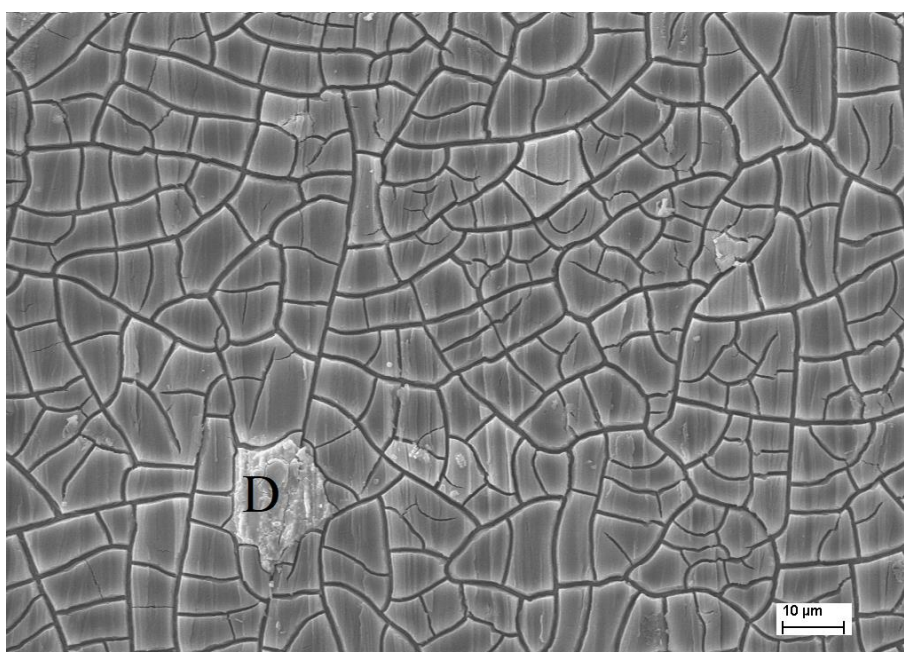
Na základě prvkového složení lze usoudit, že se jedná o vrstvu kyseliny fytové (fytátu) na povrchu fáze AlMn přítomné v hořčikové slitině AZ31. Morfologie v této oblasti je zároveň odlišná od okolní (povlak na tuhém roztoku). Lze tedy předpokládat, že mechanismus vylučování povlaku na této fázi, byl odlišný, než je tomu v případě tuhého roztoku hořčíku. [43]. Zde se může jednat o oblast, kde povlak nemusí být zcela homogenní, jako v okolí a může zde docházet k primárnímu koroznímu napadení, kdy korozní medium může projít přes případné defekty v PA povlaku a projít až na rozhraní PA povlak/Mg matrice/intermetalická fáze AlMn a může zde dále docházet k projevům galvanické koroze.



Obrázek 5.11: Napadená oblast povlakované slitiny bez známek koroze



Obrázek 5.12: Snímek z elektronového mikroskopu povlakované hořčíkové slitiny AZ31



Obrázek 5.13: Snímky povlakované hořčíkové slitiny AZ31 s výraznou intermetalickou fází AlMn (oblast D)

Tabulka 5.5: Tabulka hmotnostního složení pro povlakovanou hořčíkovou slitinu

Obsah (hm. %)	C	O	Na	Mg	Al	P	Mn	Zn
Oblast C	15,69	37,17	1,39	32,16	3,74	8,36	---	1,27
Oblast D	9,99	21,45	3,26	5,47	15,59	2,74	38,56	0,94

6. Závěr

Cílem práce bylo získání teoretických poznatků pro následnou realizaci a úspěšnou přípravu povlaků na bázi kyseliny fytové na Mg slitině AZ31. Na základě získaných poznatků z teoretické části práce a dostupných zdrojů byly zjištěny nejvhodnější podmínky přípravy povlakovacího roztoku kyseliny fytové a také byly shrnuty možné vlivy korozního prostředí na hořčík a hořčíkovou slitinu.

Přípravou roztoku kyseliny fytové o koncentraci $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ a pH 5 a následné depozici vzorků při teplotě $40 \text{ }^\circ\text{C}$, byly vytvořeny vhodné podmínky, pro nanesení konverzní vrstvy na hořčíkovou slitinu AZ31. Jednotlivé povlaky na bázi kyseliny fytové byly studovány z pohledu jejich morfologie a prvkového složení. Mikroskopickou analýzou bylo pozorováno, že konverzní povlak se vyskytuje po celém vzorku. Ukázalo se, že na povrchu povlaků je viditelná síť mikrotrhin vzniklá pravděpodobně v důsledku vzniku vnitřních pnutí během sušení vzorku po vyjmutí z lázně. Následnou EDS analýzou povrchu bylo zjištěno, že se v povlaku vyskytují prvky uhlík, kyslík a fosfor. FTIR analýza prokázala, že kyslík a fosfor se vyskytují ve formě fosforečnanů a hydrogenufosforečnanů, což spolu s uhlíkem indikuje vrstvu fytátu na povrchu.

Z výsledků potenciodynamické polarizace bylo zjištěno, že v případě nepovlakované Mg slitiny AZ31 je hodnota korozního potenciálu $-1643 \pm 15 \text{ mV}$ a hodnota korozní proudové hustoty $30,96 \pm 3,68 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a v případě slitiny AZ31 s vyloučeným povlakem je hodnota korozního potenciálu $-1650 \pm 35 \text{ mV}$ a hodnota korozní proudové hustoty $11,68 \pm 2,07 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na základě těchto výsledků je tedy vidět, že konverzní povlaky na bázi kyseliny fytové vedou ke zlepšení korozních vlastností Mg slitiny AZ31. Tyto výsledky potvrdila také elektronová mikroskopie, kdy pozorování exponovaného povrchu docházelo u nepovlakované slitiny AZ31 k projevům korozního napadení, kdežto u povlakovaných vzorků byl povrch před a po expozici srovnatelný a bez projevu viditelného korozního napadení.

Srovnáním vytyčených cílů bakalářské práce, získaných teoretických poznatků a následnou jejich aplikací a interpretací v experimentální části práce lze uvést, že vytyčené cíle byly splněny v plném rozsahu.

7. Zdroje:

- [1] MOLEKOVÁ, Kristína. Zpracování práškových materiálů na bázi Mg metodou SPS. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2019, 66 listů
- [2] GU, Xuenan;zhou. Microstructure, mechanical property, bio-corrosion and cytotoxicity evaluations of Mg/HA composites. *Materials Science & Engineering C* [online]. Elsevier B.V, 2010, 30(6), 827-832 [cit. 2020-11-26]. DOI: 10.1016/j.msec.2010.03.016. ISSN 0928-4931.
- [3] ZHENG, Y.F., X.N. GU a F. WITTE. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2014, 77, 1-34 [cit. 2018-02-23]. DOI: 10.1016/j.mser.2014.01.001. ISSN 0927796x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X14000023>
- [4] POŘICKÝ, V. Hodnocení koroze u vybraných typů hořčkových slitin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojíního inženýrství, 2009. 64 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Bohumil Pacal, CSc.
- [5] JIANG, Song, Shu CAI, Feiyang ZHANG, Peng XU, Rui LING, Yue LI, Yangyang JIANG a Guohua XU. Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2018, 91, 218-227 [cit. 2020-11-26]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2018.05.041F
- [6] SAJI, Viswanathan S. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2019, 75, 20-37 [cit. 2020-12-27]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2019.03.018
- [7] JIANRUI, Liu, Guo YINA a Huang WEIDONG. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, 201(3-4), 1536-1541 [cit. 2020-12-29]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2006.02.020
- [8] OATWAY, Lori, Thava VASANTHAN a James H. HELM. PHYTIC ACID. *Food Reviews International* [online]. 2007, 17(4), 419-431 [cit. 2020-12-29]. ISSN 8755-9129. Dostupné z: doi:10.1081/FRI-100108531
- [9] DRÁPALA, Jaromír. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [10] SONG, G.-L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys. *Corrosion of Magnesium Alloys* [online]. Elsevier, 2011, 2011, s. 3-65 [cit. 2021-01-30]. ISBN 9781845697082. Dostupné z: doi:10.1533/9780857091413.1.3
- [11] AVEDESIAN, M. M. a Hugh BAKER. *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN 0871706571.
- [12] BOHN, Lisbeth, Anne S. MEYER a Søren. K. RASMUSSEN. Phytate: impact on environment and human nutrition. A challenge for molecular breeding. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* [online]. 2008, 9(3), 165-191 [cit. 2021-01-30]. ISSN 1673-1581. Dostupné z: doi:10.1631/jzus.B0710640
- [13] MAROLT, Gregor, Ema GRIČAR, Boris PIHLAR a Mitja KOLAR. Complex Formation of Phytic Acid With Selected Monovalent and Divalent Metals. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, 8 [cit. 2021-02-05]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.582746

- [14] PAN, Fusheng, Xu YANG a Dingfei ZHANG. Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2009, 255(20), 8363-8371 [cit. 2021-02-05]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2009.05.089
- [15] CUI, Xiufang, Ying LI, Qingfen LI, Guo JIN, Minghui DING a Fuhui WANG. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2008, 111(2-3), 503-507 [cit. 2021-02-05]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2008.05.009
- [16] EL-TAIB HEAKAL, F., O.S. SHEHATA a N.S. TANTAWY. Degradation behaviour of AZ80E magnesium alloy exposed to phosphate buffer saline medium. *Corrosion Science* [online]. 2014, 86, 285-294 [cit. 2021-02-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2014.06.008
- [17] CHEN, Yingqi, Guojiang WAN, Juan WANG, Sheng ZHAO, Yuancong ZHAO a Nan HUANG. Covalent immobilization of phytic acid on Mg by alkaline pre-treatment: Corrosion and degradation behavior in phosphate buffered saline. *Corrosion Science* [online]. 2013, 75, 280-286 [cit. 2021-02-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2013.06.011
- [18] BUCHTÍK, Martin. Příprava a charakterizace pokročilých žárově stříkaných povlaků na hořčíkových slitinách. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2020.
- [19] VOJTĚCH, Dalibor, Vítězslav KNOTEK, Jaroslav ČAPEK a Jiří KUBÁSEK. Hořčík-kov pro medicínu i pro skladování vodíku. *Chemické listy* [online]. 2011, 20.7.2011, 2011(105) [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_09_678-683.pdf
- [20] STAIGER, Mark P., Alexis M. PIETAK, Jerawala HUADMAI a George DIAS. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* [online]. 2006, 27(9), 1728-1734 [cit. 2021-03-06]. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003
- [21] CRISPONI, Guido, Daniela FANNI, Clara GEROSA, Sonia NEMOLATO, Valeria M. NURCHI, Miriam CRESPO-ALONSO, Joanna I. LACHOWICZ a Gavino FAA. The meaning of aluminium exposure on human health and aluminium-related diseases. *BioMolecular Concepts* [online]. 2013, 4(1), 77-87 [cit. 2021-03-18]. ISSN 1868-503X. Dostupné z: doi:10.1515/bmc-2012-0045
- [22] ZENG, Rong-Chang, Yan HU, Shao-Kang GUAN, Hong-Zhi CUI a En-Hou HAN. Corrosion of magnesium alloy AZ31: The influence of bicarbonate, sulphate, hydrogen phosphate and dihydrogen phosphate ions in saline solution. *Corrosion Science* [online]. 2014, 86, 171-182 [cit. 2021-03-27]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2014.05.006
- [23] ZENG, Rong-Chang, Zheng-Zheng YIN, Xiao-Bo CHEN a Dao-Kui XU. Corrosion Types of Magnesium Alloys. TAŃSKI, Tomasz, Wojciech BOREK a Mariusz KRÓL, ed. *Magnesium Alloys - Selected Issue* [online]. IntechOpen, 2018, 2018-12-19 [cit. 2021-03-27]. ISBN 978-1-78984-375-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.80083
- [24] WANG, Lei, Tadashi SHINOHARA a Bo-Ping ZHANG. Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, 496(1-2), 500-507 [cit. 2021-03-28]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2010.02.088

- [25] XIN, Yunchang, Kaifu HUO, Hu TAO, Guoyi TANG a Paul K. CHU. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. *Acta Biomaterialia* [online]. 2008, 4(6), 2008-2015 [cit. 2021-03-28]. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2008.05.014
- [26] MIKULČÁK, Jiří, Martin MACHÁČEK a František ZEMÁNEK. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední odborná učiliště*. Praha: Prometheus, 2007. ISBN 978-80-7196-338-7.
- [27] BRAR, Harpreet S., Manu O. PLATT, Malisa SARNTINORANONT, Peter I. MARTIN a Michele V. MANUEL. Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants. *JOM* [online]. 2009, 61(9), 31-34 [cit. 2021-4-24]. ISSN 1047-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-009-0129-0
- [28] MAROLT, Gregor a Boris PIHLAR. Potentiometric Determination of Phytic Acid and Investigations of Phytate Interactions with Some Metal Ions. *Acta Chimica Slovenica* [online]. 2015, 62(2), 319-327 [cit. 2021-4-24]. ISSN 15803155. Dostupné z: doi:10.17344/acsi.2014.1127
- [29] GUPTA, R.K., K. MENSAH-DARKWA, J. SANKAR a D. KUMAR. Enhanced corrosion resistance of phytic acid coated magnesium by stearic acid treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2013, 23(5), 1237-1244 [cit. 2021-5-2]. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(13)62588-1
- [30] CHEN, Yingqi, Guojiang WAN, Juan WANG, Sheng ZHAO, Yuancong ZHAO a Nan HUANG. Covalent immobilization of phytic acid on Mg by alkaline pre-treatment: Corrosion and degradation behavior in phosphate buffered saline. *Corrosion Science* [online]. 2013, 75, 280-286 [cit. 2021-5-2]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2013.06.011
- [31] YE, C.H., Y.F. ZHENG, S.Q. WANG, T.F. XI a Y.D. LI. In vitro corrosion and biocompatibility study of phytic acid modified WE43 magnesium alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2012, 258(8), 3420-3427 [cit. 2021-5-2]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.11.087
- [32] GUPTA, R.K., K. MENSAH-DARKWA a D. KUMAR. Effect of Post Heat Treatment on Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coated Magnesium. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2013, 29(2), 180-186 [cit. 2021-5-2]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2012.12.014
- [33] DANELUTI, André Luis Máximo a Jivaldo do Rosário MATOS. Study of thermal behavior of phytic acid. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2013, 49(2), 275-283 [cit. 2021-5-7]. ISSN 1984-8250. Dostupné z: doi:10.1590/S1984-82502013000200009
- [34] KUMAR, K., R. S. GILL a U. BATRA. Challenges and opportunities for biodegradable magnesium alloy implants. *Materials Technology* [online]. 2017, 33(2), 153-172 [cit. 2021-5-10]. ISSN 1066-7857. Dostupné z: doi:10.1080/10667857.2017.1377973
- [35] MINDA, J. *Elektrochemické charakteristiky hořčkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
- [36] CUI, Xiufang, Qingfen LI, Ying LI, Fuhui WANG, Guo JIN a Minghui DING. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2008, 255(5), 2098-2103 [cit. 2021-5-18]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.199

- [37] TATARKOVIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy* [online]. 15.11.2012, 2012(106), 1-8 [cit. 2021-5-19]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [38] PODHRÁZSKÝ, Adam. Elektrochemická impedanční spektroskopie elektrochemických zdrojů. Praha, 2019. Diplomová práce. České Vysoké Učení Technické. Vedoucí práce Ing. Pavel Hrzina Ph.D.
- [39] LELEU, Samuel, Bertrand RIVES, Nicolas CAUSSE a Nadine PÉBÈRE. Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na₂SO₄ solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2019, 7(1), 47-57 [cit. 2021-6-28]. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2018.12.002
- [40] HEIMANN, Robert B. Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2021, 405 [cit. 2021-6-28]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126521
- [41] ZHANG, Ruiyue, Shu CAI, Guohua XU, et al. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance. *Applied Surface Science* [online]. 2014, 313, 896-904 [cit. 2021-6-28]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.104
- [42] ZHANG, Min, Shu CAI, Sibó SHEN, Guohua XU, Yan LI, Rui LING a Xiaodong WU. In-situ defect repairing in hydroxyapatite/phytic acid hybrid coatings on AZ31 magnesium alloy by hydrothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, 658, 649-656 [cit. 2021-6-28]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.282
- [43] LI, Chang-Yang, Xiao-Li FAN, Rong-Chang ZENG, et al. Corrosion resistance of in-situ growth of nano-sized Mg(OH)₂ on micro-arc oxidized magnesium alloy AZ31—Influence of EDTA. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2019, 35(6), 1088-1098 [cit. 2021-7-1]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2019.01.006