



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# STUDIUM VLIVU EDTA NA VLASTNOSTI PODVOJNĚ VÁZANÝCH HYDROXIDŮ PŘIPRAVENÝCH NA MG SUBSTRÁTECH

EFFECT OF EDTA ON PROPERTIES OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES DEPOSITED ON MG  
SUBSTRATES

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Tkadlec

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2024

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1994/2023 Akademický rok: 2023/24  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Tomáš Tkadlec**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Studium vlivu EDTA na vlastnosti podvojně vázaných hydroxidů připravených na Mg substrátech

### Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše týkající se vrstev na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH), materiálů připravených práškovou metalurgií se zaměřením na hořčík. Studium vlivu chelatačních činidel, zejména EDTA, na vlastnosti deponovaných LDH vrstev.
- Depozice MgAl-LDH vrstev na povrch Mg substrátů připravených práškovou metalurgií. Depozice bude probíhat v reakčních směsích s odlišnou koncentrací EDTA.
- Hodnocení struktury a morfologie MgAl-LDH vrstev s využitím elektronové mikroskopie (SEM), hodnocení elektrochemických korozních vlastností pomocí potenciodynamických zkoušek v prostředí simulovaných tělesných tekutin.
- Vyhodnocení naměřených dat

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

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

-----  
Tomáš Tkadlec  
student

-----  
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

TKADLEC, Tomáš. *Studium vlivu EDTA na vlastnosti podvojně vázaných hydroxidů připravených na Mg substrátech*. Brno, 2024. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/153818>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

## PRODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Buchtíkovi, PhD za profesionální přístup, trpělivost, odborné vedení práce a za představení a rozšíření dané problematiky.

## ABSTRAKT

Předmětem bakalářské práce byla příprava a charakterizace MgAl LDH povlaků na Mg substrátech připravených práškovou metalurgií za účelem zlepšení korozní odolnosti. Povlaky byly připraveny v reakční směsi s různými koncentracemi EDTA. Korozní odolnost povlakovaných vzorků byla analyzována pomocí potenciodynamických měření a srovnána s nepovlakovaným Mg. Nejlepší korozní odolnost vykazoval vzorek připravený s 5mM koncentrací EDTA v reakční směsi. Vyšší koncentrace EDTA vedla ke zhoršení korozních vlastností. Popis morfologie a struktury povlaků a prvkového složení byl proveden pomocí elektronové mikroskopie a využitím EDS analýzy. Fázová analýza byla provedena pomocí rentgenové difrakce (XRD). Bylo prokázáno, že EDTA ovlivňuje strukturu LDH povlaků. Při koncentraci EDTA nad 25mM v reakční směsi dochází ke vzniku povlaků typu  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

## ABSTRACT

The subject of the bachelor's thesis was the preparation and characterization of MgAl LDH coatings on Mg substrates prepared by powder metallurgy with the aim of improving corrosion resistance. The coatings were prepared in a reaction mixture with various concentrations of EDTA. The corrosion resistance of the coated samples was analyzed using potentiodynamic measurements and compared with uncoated Mg. The sample prepared with a 5mM concentration of EDTA in the reaction mixture showed the best corrosion resistance. Higher concentrations of EDTA led to a deterioration of corrosion properties. The morphology and structure of the coatings and the elemental composition were described using electron microscopy and EDS analysis. Phase analysis was performed using X-ray diffraction (XRD). It was demonstrated that EDTA affects the structure of LDH coatings. The concentration of EDTA above 25mM in the reaction mixture results in the formation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  coatings.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, koroze, LDH povlak, EDTA, prášková metalurgie

## KEYWORDS

Magnesium, corrosion, LDH coating, EDTA, powder metallurgy

## OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Hořčík.....	8
2.1.1. Koroze hořčíku.....	8
2.2. Prášková metalurgie.....	10
2.2.1. Technologie výroby hořčíkového prášku.....	10
2.2.2. Zhutňování práškového hořčíku.....	11
2.3. LDH povlaky.....	12
2.3.1. Metody přípravy LDH povlaků.....	13
2.3.2. Limitace LDH povlaků.....	15
2.4. Mg Al-LDH povlaky na hořčíku.....	16
2.4.1. Příprava Mg Al-LDH.....	16
2.5. Vliv chelatačních činidel na LDH povlaky.....	17
3. Cíle práce.....	20
4. Experimentální část.....	21
4.1. Použité chemikálie a přístroje.....	21
4.2. Použitý materiál.....	21
4.2.1. Příprava povlaku LDH.....	21
4.3. Metody charakterizace povlaků.....	22
4.3.1. SEM-EDS analýza.....	22
4.3.2. Rentgenová difrakční analýza XRD.....	22
4.3.3. Potencionodynamická měření.....	22
5. Výsledky a diskuse.....	23
5.1. Strukturní analýza.....	23
5.2. Potenciodynamické polarizační měření.....	29
6. Závěr.....	30
7. Literatura.....	31

## 1. ÚVOD

Hořík a jeho slitiny jsou v současnosti považovány za velmi perspektivní kovové materiály využívané v různých průmyslových odvětvích. Disponuje vlastnostmi jako je nízká hustota, vysoký útlum vibrací, vynikající specifická pevnost, snadná recyklovatelnost a relativně dobré možnosti zpracování. V lékařském oboru jsou hoříkové materiály ceněny především pro svou biokompatibilitu, biodegradabilitu a mechanické vlastnosti, které jsou podobné lidské kosti. Avšak problémem je nedostatečná korozní odolnost nízká tvrdost a špatná tvárnost za studena. Jedno z řešení špatné korozní odolnosti je syntéza povlaků na povrchu hoříku na bázi vrstvených podvojných hydroxidů (LDH). LDH povlaky jsou tvořeny vrstvami hydroxidu hořečnatého, ve kterých jsou částečně nahrazeny hořečnaté kationty trojmocnými kationty, a mezi těmito vrstvami jsou vázány anionty. Tyto povlaky fungují jako zachytávače agresivních iontů, které způsobují korozi slitin, jako je například  $\text{Cl}^-$ .

Předmětem studií je příprava LDH povlaků s chelatačními činidly, zejména EDTA, které usnadňují přípravu povlaků metodou in situ bez zvýšeného tlaku a zlepšují korozní vlastnosti připravených povlaků.

Práce se zabývá studiem vlivu koncentrace EDTA na vlastnosti MgAl-LDH povlaku na hoříkové tabletě připravené práškovou metalurgií. Korozní vlastnosti hoříku s připravenými povlaky byly stanoveny potenciodynamickými měřeními. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla zkoumána morfologická a prvková povaha povlaků, doplněná o analýzu XRD pro bližší určení chemické povahy povlaků.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Hořčík

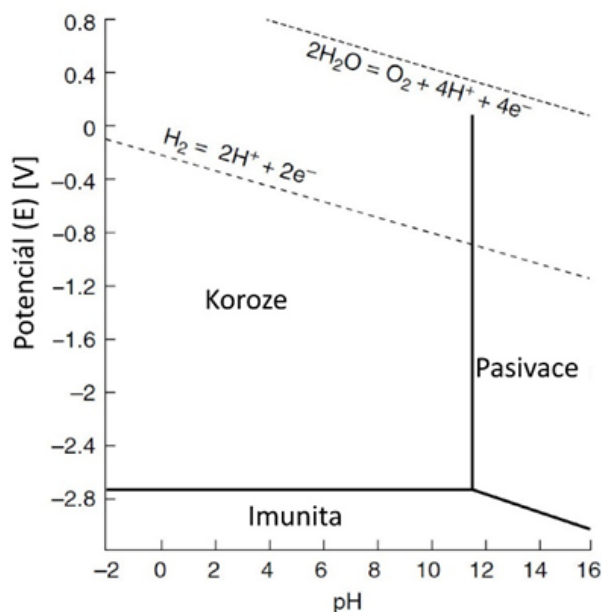
Mg je nejlehčí technický kov s hustotou  $1,738 \text{ g/cm}^3$ , což je výrazně nižší než hliník ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), titan ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) a železo ( $7,874 \text{ g/cm}^3$ ). Teplota tání Mg je  $650^\circ\text{C}$ . Krystalografická soustava Mg je hexagonální nejtěsnější uspořádání (HCP), což znamená, že dosahuje nejtěsnější uspořádání atomů, které vyplňuje při této struktuře až 74,05% část objemu. Mezi hlavní přednosti Mg a jeho slitin kromě nízké hustoty patří vynikající tlumení vibrací, elektromagnetické stínění a nízká toxicita. Mezi jejich negativa se řadí velmi špatnou tvárnost za nízkých teplot, odolnosti proti korozi a použití při vysokých teplotách. Schopnost Mg hořet na vzduchu a rychlá oxidace roztaveného Mg na vzduchu spolu se samozápalností Mg prášků jsou další problémy, které poněkud omezují použití a komplikují výrobu Mg slitin [1–4].

Mg je 8. nejrozšířenější prvek v litosféře a 5. nejrozšířenější prvek v hydrosféře. Je také hojně se vyskytující minerál v těle, je přirozeně přítomen v mnoha potravinách, přidává se do jiných potravinových produktů, je dostupný jako doplněk stravy a je přítomen v některých lécích (jako jsou antacida a laxativa). Mg je kofaktor ve více než 300 enzymových systémech, které regulují různé biochemické reakce v těle, včetně syntézy proteinů, svalové a nervové funkce, kontroly glukózy v krvi a regulace krevního tlaku. Tělo dospělého obsahuje přibližně 25 g Mg, z něhož se 50 až 60 % nachází v kostech, 26 % ve svalech a zbytek v ostatních měkkých tkáních a tělesných tekutinách. Tím, že je Mg v běžný v organismech a díky svým mechanickým vlastnostem, které se blíží mechanickým vlastnostem kostí, jsou Mg a jeho slitiny předmětem studií využití jakožto biodegradabilních materiálů [5–7].

#### 2.1.1. Koroze hořčíku

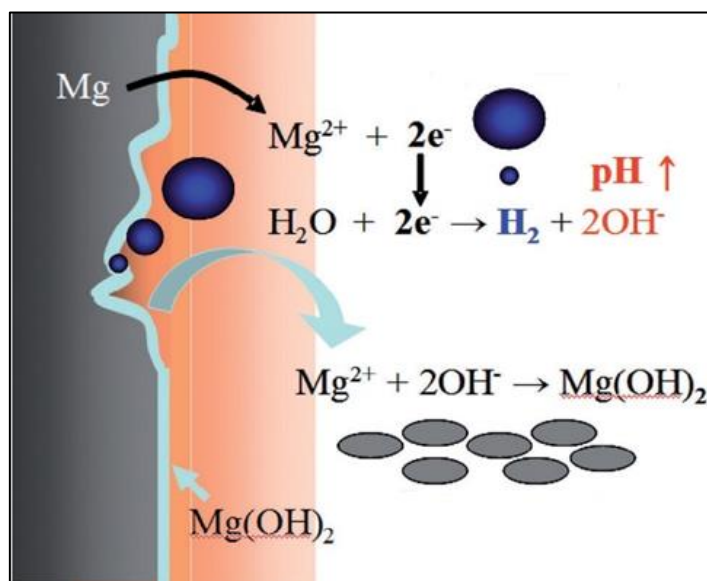
Standardní elektrodový potenciál Mg je  $-2,37 \text{ V}$  proti standardní vodíkové elektrodě, která disponuje potenciálem  $0 \text{ V}$ . Tento standardní potenciál je tak negativní, že Mg je široce používán pro obětované anody pro katodovou ochranu kovů. Koroze Mg ve vodném elektrolytu závisí na pH a potenciálu elektrody, jak ukazuje Pourbaixův diagram (Obrázek 1). Hlavní anodickou reakcí hořčíku v kyselých a neutrálních roztocích je produkce  $\text{Mg}^{2+}$  iontů z čistého Mg rovnice (1), zatímco v alkalických roztocích dochází k tvorbě ochranného hydroxidu hořečnatého  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  rovnice (2). V důsledku toho hořčík snadno koroduje nebo se anodicky rozpouští v kyselých a neutrálních roztocích, v kombinaci s vývojem vodíku, ale je schopen být pokryt a chráněn pasivačním povlakem během koroze nebo anodické polarizace v alkalických roztocích [8,9].





**Obrázek 1:** Pourbaixův diagram rovnováhy systému Mg-H<sub>2</sub>O [8, upraveno]

V zásaditém prostředí dochází k vývoji vodíku spolu s uvolňováním OH<sup>-</sup> iontů. Rozpuštěné dvojmocné ionty Mg<sup>2+</sup> reagují s hydroxylovými skupinami a vysrážejí se jako Mg(OH)<sub>2</sub>. Na degradačním povrchu se vytvoří pasivní mezivrstva hydroxidu hořečnatého nebo oxidu hořečnatého (Obrázek 2) [9].



**Obrázek 2:** Znárodnění průběhu koroze Mg [9, upraveno]

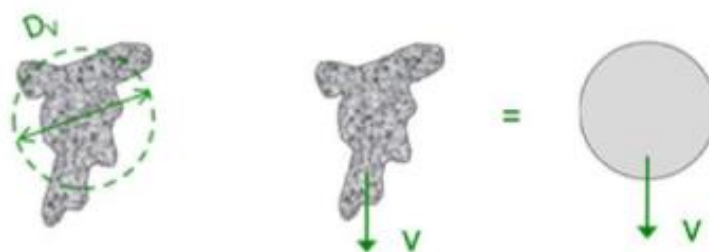
Nativní povrchové vrstvy MgO a Mg(OH)<sub>2</sub> jsou volné povahy a nemohou poskytnout dostatečnou ochranu, aby odolávaly korozi, ke které dochází v prostředí, které obsahuje velké množství chloridových iontů. Chloridové ionty mohou přeměnit povrchový Mg(OH)<sub>2</sub> na rozpustnější MgCl<sub>2</sub> a rozpouštění Mg(OH)<sub>2</sub> činí povrch aktivnějším, zmenšuje chráněnou oblast a podporuje další rozpouštění hořčíku [10,11].



## 2.2. Prášková metalurgie

Práškovou metalurgií se vyrábí kovy, polokovy a slitiny bez jejich roztavení. Klíčové vlastnosti práškových materiálů jsou velikost, tvar a distribuce částic, které jsou ovlivněny výrobním procesem. Při hodnocení se zkoumají jednotlivé vlastnosti částic (velikost, tvar, chemické složení, mikrostruktura, hustota, mikrotvrdość) i jejich kolektivní, objemové a povrchové vlastnosti. Základní vlastnosti zahrnují velikost zrna, tvar zrna, distribuci velikosti částic, mikrostrukturu a měrný povrch částic. Technologické vlastnosti zahrnují lisovatelnost, sypanou hustotu, objem a hmotnost po zatřepání [12].

Velikost zrna se nejčastěji vyjadřuje na základě geometrických charakteristik. Kvůli nepravidelnosti částic nelze použít geometrický průměr, místo toho se používá ekvivalentní průměr, což je průměr kulovité částice s podobnými fyzikálními vlastnostmi jako měřená částice. Tuto skutečnost zobrazuje Obrázek 3, kde  $D_v$  je průměr ekvivalentní koule. Prášky použité pro práškovou metalurgii se pohybují v rozmezí velikostí od 0,02 do 50  $\mu\text{m}$  [12].



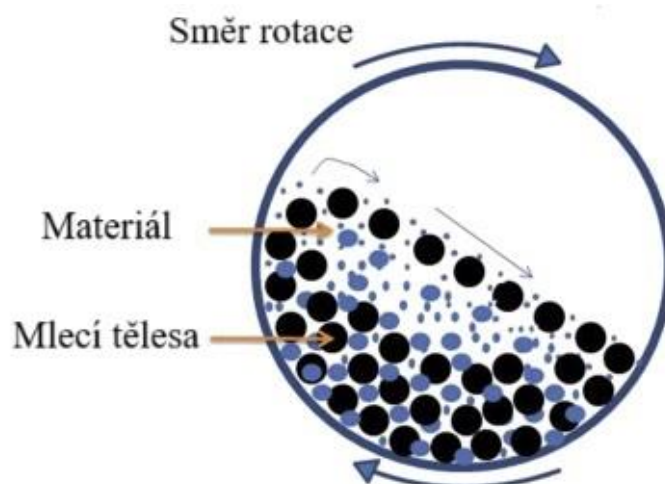
**Obrázek 3:** Ekvivalentní průměr koule částice nepravidelného tvaru  $D_v$  [12]

### 2.2.1. Technologie výroby hořčíkového prášku

Výběr technologie výroby prášku závisí na specifických vlastnostech materiálu. Metody výroby prášků se dělí na mechanické (drcení, mletí, mechanické legování), fyzikálně-mechanické (atomizace vodou, plynem, odstředivou silou), chemické (redukce kovových sloučenin, výroba prášků z plynné fáze) a fyzikálně-chemické (získávání prášků z vodních roztoků, elektrolýza taveniny). Užívanými metodami pro přípravu práškového hořčíku je mletí a atomizace [12].

#### *Mletí*

Při mletí materiálu se využívá nárazu a otěru jako mechanismu rozměňování. Pro tyto účely se často používá kulový mlýn, který se skládá z otáčejícího se bubnu a mlecích koulí (Obrázek 4). Klíčové faktory pro efektivní mletí jsou velikost mlecích koulí a rychlost otáčení bubnu. Správná rychlost je ta, která umožňuje mlecím koulím částečně vystoupit po obvodu bubnu a poté zase klesnout dolů, čímž se materiál rozměňuje i nárazem, což výrazně zvyšuje účinnost mletí. Tímto postupem lze dosáhnout velikosti částic v práscích až pod 10  $\mu\text{m}$  [13].



**Obrázek 4:** Schéma mletí v kulovém mlýně [14, upraveno]

### ***Atomizace***

Atomizace je často využívaná metoda pro výrobu práškových materiálů. Její jednoduchost spočívá v přímém získání prášku z taveniny, nezávislosti na fyzikálních nebo mechanických vlastnostech materiálu a vysoké čistotě výsledného prášku. Princip spočívá v rozdělení taveniny pomocí vody, plynu nebo odstředivé síly. Volba média závisí na reaktivitě kovu; například kvůli vysoké reaktivitě hořčíku s vodou se pro přípravu práškového hořčíku nepoužívá atomizace vodou. Atomizace plynem umožňuje vytvoření poměrně pravidelných částic, jejichž velikost lze řídit pomocí parametrů, jako je geometrie a tlak v trysce, rychlost přiváděného plynu a teplota taveniny. Avšak interakce atomů plynu s částicemi kovu může zvyšovat jejich porozitu a snižovat mechanické vlastnosti [13].

#### **2.2.2. Zhutňování práškového hořčíku**

Zhutněním prášku lze dosáhnout konečného požadovaného tvaru výrobku, ale můžeme také vytvořit předlisovaný produkt, který se následně slinuje. Tento proces vyžaduje zohlednění objemových změn, které doprovází slinování. Při zhutňování dochází k redukci porozity a zvýšení pevnosti na úroveň vhodnou pro manipulaci.

### ***Lisování za studena***

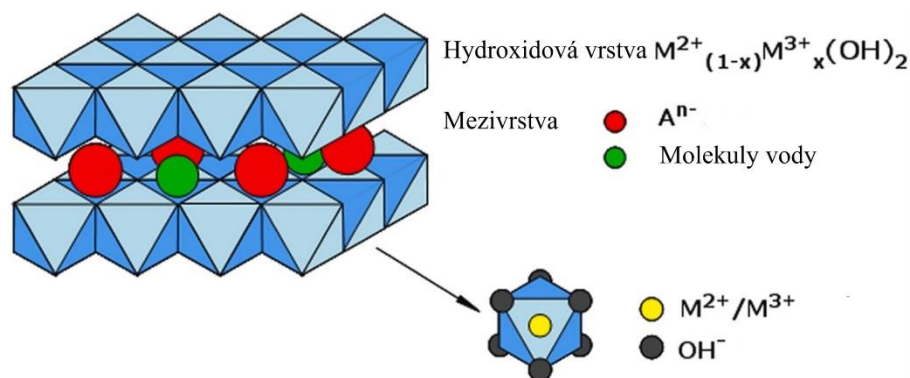
Lisování za studena je běžná technika, která využívá lisovnici se dvěma písty. Tímto postupem můžeme dosáhnout až 90% hustoty kompaktního materiálu. Při lisování dochází k tření mezi práškem a stěnou lisovnice, i mezi jednotlivými částicemi prášku, což brání přenosu tlaku. Abychom zajistili uniformní slisování, je nutné vybrat vhodnou techniku, typ nástrojů a případně použít lubrikant pro daný materiál. Lisovnice obvykle sestává z horního a dolního pístu a formy, často vyrobených z oceli nebo slinutého karbidu. Lisovací techniky se liší podle pohybu částí lisovnice. Jednostranné lisování zahrnuje pohyb pouze horního pístu, zatímco dolní píst je fixován spolu s formou. Tímto se zabraňuje rovnoměrnému rozložení tlaku, a výlisek má vyšší hustotu nahoře než dole. U oboustranného lisování se pohybují oba písty současně, přičemž forma zůstává stacionární. To vytváří výlisek s vyšší hustotou na okrajích a "neutrální zónou" uprostřed [12,13].

### Lisování za tepla

Lisování za tepla spojuje prvky lisování za studena a slinování. Při tomto procesu je možné dosáhnout vyšší hustoty než při lisování za studena s následným slinováním při stejném tlaku. Klíčové parametry, které ovlivňují vlastnosti výlisku, zahrnují lisovací teplotu, tlak a okolní atmosféru. Metody lisování za tepla jsou podobné jako u lisování za studena, včetně jednostranného, oboustranného a izostatického lisování. Lepší vlastnosti výlisků lze dosáhnout použitím předlisovaných vzorků místo prášků. Předlisování je nutné provádět při relativně nízkých (pokojových) teplotách, aby nedošlo k růstu zrn materiálu. Při lisování za tepla se postupuje následovně: nejprve se do formy umístí prášek nebo již předlisovaný materiál. Poté se na materiál začne působit tlakem, který se s rostoucí teplotou postupně zvyšuje. Jakmile je dosaženo lisovací teploty, teplota zůstává konstantní, ale tlak stále narůstá. Po určité době udržování na lisovací teplotě a tlaku je forma ochlazená, ale na materiál se stále působí lisovacím tlakem. Po ochlazení se výlisek vyjme z formy. Tímto způsobem lze dosáhnout hustoty materiálu 90–100 % bez pórů, přičemž se využívají konvenční metody [12,13].

### 2.3. LDH povlaky

Vrstvené podvojně hydroxidy (LDH) jsou třídou anorganických sloučenin, známých také jako sloučeniny podobné hydrotalcitu nebo aniontové jíly. Jsou reprezentovány obecným vzorcem  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ , kde  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  jsou dvojmocné a trojmocné kovové kationty,  $A^{n-}$  je vyměnitelný aniont umístěný v mezivrstvě, který kompenzuje kladný náboj spolu s molekulami vody (Obrázek 5), kde  $x$  se běžně pohybuje v rozmezí od 0,2 do 0,33 v závislosti na molárním poměru kovů [15]. Tyto vrstvy jsou tvořeny oktaedrálními strukturami, kde jsou kovy obklopeny hydroxidovými anionty.



**Obrázek 5:** Obecná struktura LDH povlaku [17, upraveno]

Hlavní charakteristikou LDH materiálů je jejich všestranné chemické složení, protože je lze vytvářet s obrovskou škálou dvojmocných ( $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , atd.) a trojmocných kationtů ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ , atd.). Povaha mezivrstevních aniontů je velmi rozmanitá. Běžné anionty jsou anorganické (halogenidy,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , atd.) a organické, ale mohou být použity i biomolekuly, polymery a koordinační sloučeniny [16].

LDH je charakteristické výměnou interkalovaných aniontů v mezivrstevovém prostoru s jiným aniontem. Když jsou kationty  $M^{2+}$  částečně nahrazeny kationty  $M^{3+}$ , tak jsou vrstvy LDH

kladně nabitě a následně elektricky neutralizovány  $A^{n-}$  v oblastech mezivrstvy. Schopnost výměny aniontů umožňuje povlaku LDH zachycovat korozivní ionty, které se do povlaku dostávají z okolního prostředí, což posiluje stupeň ochrany povlaků LDH proti korozivnímu napadení, zejména pro řešení problémů s korozí slitin Mg [17]. Jako inhibitory koroze pro LDH povlaky byly studovány různé typy reaktivních nekovů. Iontový poloměr aniontů hraje klíčovou roli ve strukturní stabilitě LDH povlaku. Z mezivrstvy může být vyměněno méně aniontů, když je iontový poloměr aniontů menší. Strukturální stabilita LDH povlaků se zvyšuje následovně:  $NO_3^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^- \rightarrow OH^- \rightarrow SO_4^- \rightarrow CO_3^-$ . Díky tomu je interkalace dusičnanových iontů ( $NO_3^-$ ) v syntéze LDH vrstev považována za základ pro absorpci korozivních aniontů [18].

### 2.3.1. Metody přípravy LDH povlaků

#### *In situ*

Metoda in-situ růstu je nejčastěji používaná a považuje se za jednu z nejvýhodnějších při syntéze LDH povlaků na povrchu kovových slitin. Tato metoda zahrnuje reakci roztoku trojmocného kationtu kovu  $M^{3+}$  s dvojmocným kationtem  $M^{2+}$  ze samotného slitinového substrátu. Snadná regulace parametrů povlaku prostřednictvím syntetických podmínek je zajištěna. U hořčíkových slitin dochází k pasivaci povrchu, přičemž vzniká povlak  $Mg(OH)_2$ , který se následně rozpouští v roztoku reaktantu, vytvářející  $Mg^{2+}$  a  $OH^-$ , čímž dochází k reakci dvou kationtů. Díky přímému růstu krystalů LDH z povrchu slitinového substrátu je zajištěna silná vazba mezi LDH povlakem a slitinou. Součástí reakčního roztoku je aniont, který funguje jako inhibitor koroze a preferuje se alkalický charakter prostředí. Optimální pH reakčního roztoku je mezi 10 a 12; vyšší pH vede k vytvoření kompaktnější struktury s vyšší krystalinitou, což přispívá k lepším protikorozním vlastnostem LDH povlaku. Příliš vysoké pH může negativně ovlivnit tvorbu a strukturní vlastnosti LDH povlaku [19].

#### *Koprecipitační metoda*

Koprecipitace je široce použitelná metoda pro přípravu LDH, která může přesně řídit chemické složení LDH a má také vysokou reakční aktivitu. Metoda je jednoduchá na obsluhu a zařízení. Stručně řečeno, roztok rozpustných solí kovů reaguje s alkalickým roztokem, vytváří amorfni LDH a poté amorfni LDH při určité teplotě krystalizuje. Soli kovových iontů obsahují hlavně  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  dusičnany, sírany, chloridy a další rozpustné soli. Alkalické roztoky zahrnují hydroxid draselný, hydroxid sodný, amoniak, uhličitán sodný, uhličitán draselný, močovinu a další. Reakční proces musí být prováděn v přesyceném stavu. Pomocí koprecipitace v kombinaci s hydrotermálním procesem lze syntetizovat řadu různých systémů povlaků LDH, bez ohledu na substráty, chemické složení hlavních vrstev a druhy aniontů v mezivrstvě. Příprava povlaků LDH pomocí koprecipitace je relativně snadná, ale tvorba velkých agregátů listovitých nanokrystalitů LDH vede k heterogenním povlakům LDH [20].

#### *Spinning coating*

Spinning coating je spolehlivá metoda pro přípravu reprodukovatelných a hladkých tenkých povlaků, která je založena na odstraňování kapalných fází ze suspenze materiálu pomocí vysokorychlostního zvlákňování. Výhodou techniky zvlákňovacího povlakování je, že tato metoda je široce používána pro výrobu velmi tenkých povlaků (pod 10  $\mu m$ ) [20]. Zhang a kol.

[21] popsali antikoroziční ochranné vlastnosti orientovaných LDH povlaků připravených metodou spinning coating na Mg slitině AZ31. Povlaky byly přímo odlévány z vodné suspenze prekurzorových krystalů bez jakékoli předběžné úpravy. Polarizační křivky a výsledky EIS ukazují, že rotačně potažený AZ31 poskytl výrazné zvýšení odolnosti proti korozi. Technologie spinning coating však nemohla být použita k přípravě stejnoměrných povlaků na substrátech složitých tvarů a tenké povlaky omezovaly životnost ochranného účinku.

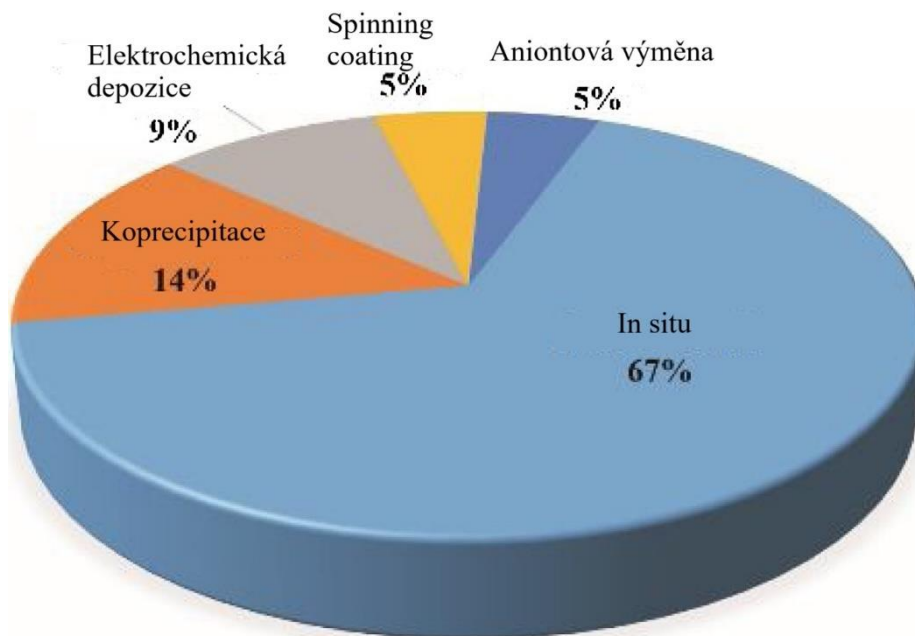
### *Elektrodepozice*

Elektrochemická depozice je účinnou technikou pro přípravu povlaků LDH díky čistotě fází, vysokým rychlostem depozice a jednoduchému vybavení [20]. Syu a kol. [22] vytvořili na povrchu AZ31 opticky transparentní povlak Li-Al-CO<sub>3</sub> LDH. Bylo uvedeno, že použité napětí musí být menší než určitá hodnota, při které na katodě nedochází k bublání H<sub>2</sub>. Vodní kontaktní úhel výsledného povlaku Li-Al-CO<sub>3</sub> LDH byl až 130°. Silnější povlak a hydrofobnost povrchu povlaku účinně chránily Mg slitiny AZ31 proti korozi v roztoku NaCl. Příprava roztoku obsahujícího Li<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup> z intermetalické sloučeniny AlLi však byla do určité míry komplikovaná, což vyžaduje několik kroků úpravy včetně hydrolyzy intermetalických sloučenin AlLi za kontinuálního probublávání N<sub>2</sub>, filtraci hydrolyzačního roztoku a rozpuštění CO<sub>2</sub> v roztoku za vzniku HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Wu a kol. [23] prezentovali jednoduchý a rychlý přístup k elektrochemické depozici povlaku Zn-Al-NO<sub>3</sub> LDH na Mg slitinu AZ91D. Jako zdroj Zn<sup>2+</sup> sloužil 12,5 mM Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a zdroj Al<sup>3+</sup> poskytoval 7,5 mM Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Výsledný povlak byl jednotný a hustý s tloušťkou přibližně 3 μm, což bylo mnohem silnější než u Li-Al LDH. Kromě toho výsledky elektrochemických testů také naznačují, že elektrolyticky nanesený povlak Zn-Al LDH může účinně chránit slitinu Mg v 3,5 hm.% roztoku NaCl. Náklady na elektrochemické nanášení jsou však mnohem vyšší než u jiných metod a výroba je složitější.

### *Aniontová výměna*

Aniontová výměna je běžná metoda pro syntézu speciálních sloučenin LDH, která vychází z toho, že LDH má vlastnosti anionové výměny. Nejprve se syntetizují prekurzory LDH s menšími mezivrstevními anionty a poté se anionty cílových produktů vyměňují za mezivrstevní anionty připravených prekurzorů LDH za určitých podmínek. Aniontová výměna je důležitou metodou pro syntézu LDH s velkými mezivrstevními anionty a je jedním z důležitých prostředků pro finální syntézu LDH bez uhličitánů [20]. Tang a kol. [24] připravili práškové LDH ZnAl-MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a LDH ZnAl-V<sub>10</sub>O<sub>28</sub> metodou anionové výměny a poté smíchali prášky LDH s epoxidovou pryskyřicí k pokrytí povrchu slitiny Mg AZ31. Výsledky ukazují, že LDH může nejen adsorbovat korozivní prostředí, ale zároveň pomalu uvolňovat anionty, takže kovový substrát získává dvojitou ochranu proti korozi. Na základě syntetického povlaku ZnAl-NO<sub>3</sub> LDH na slitině Mg AZ91D. Následně vytvořili povlaky ZnAl-Cl LDH a ZnAl-VO<sub>x</sub> LDH metodou anionové výměny. Elektrochemické testy naznačují, že odolnost proti korozi byla řazena následovně: ZnAl-VO<sub>x</sub> LDH > ZnAl-Cl LDH > ZnAl-NO<sub>3</sub> LDH, což bylo připisováno koncentračnímu gradientu chloridových aniontů v ZnAl-Cl LDH a inhibitoru koroze vanadičnanu v ZnAl-VO<sub>x</sub> LDH. Tato metoda je však časově náročná, a navíc krystalinita je nižší než u přímých metod s prekurzory LDH.

Doposud je technologie růstu in situ nejrozšířenější metodou mezi syntetickými metodami, které byly přezkoumány výše, jak je znázorněno na Obrázku 6. Každá syntetická metoda má určité výhody a také určité nevýhody. Při výběru správné metody je třeba zvážit čas, teplotu a náklady [20].



**Obrázek 6:** Poměr metod výroby LDH povlaků na Mg slitinách [20, upraveno]

### 2.3.2. Limitace LDH povlaků

#### *Návrh molekul LDH*

Struktura LDH je tvořena mnoha různými druhy a poměry kovových kationtů a mezivrstevových aniontů. Obecně platí, že ionty se silnou schopností inhibice koroze jsou přednostně navrhovány v molekule LDH pro získání samoléčivých vlastností. V současnosti jsou inhibitory koroze záporně nabitého typu často interkalovány v molekulách LDH úpravou složení hydrotermálního roztoku nebo úpravou aniontovou výměnou, zatímco pozitivně nabitě inhibitory koroze, jako jsou kationty vzácných zemin, mohou být zřídka interkalovány v molekulách LDH [17].

#### *Studium schopnosti výměny aniontů*

Aniontová výměna je pozoruhodná schopnost pro LDH a LDH s inhibitory koroze může působit jako slibný povlak se schopností samoléčení. Je třeba objasnit spouštěcí mechanismus, rychlost zatížení a kinetiku uvolňování LDH povlaku na Mg slitinách [17].

#### *Vývoj inhibitorů a kompozitních metod*

Přestože povlak LDH vykazuje dobrou odolnost proti korozi, pro ochranu slitin hořčíku v drsném prostředí jediný povlak LDH je nedostačující. Je nutné vyvinout účinné inhibitory a kompozitní metody s nákladově efektivní a zároveň ekologicky nezávadnou povahou. U kompozitních povlaků na bázi LDH je třeba vzít v úvahu adhezi mezi povlakem a substrátem a mezi různými povlaky. Je efektivní získat silnou adhezní sílu zvýšením drsnosti povrchu

mezivrstvy pro zvýšení efektu mechanického vzájemného spojení a použitím metody růstu in-situ k vytvoření chemických vazeb. Vrstva generovaná mikroobloukovou oxidací (MAO) a povlaky LDH tedy běžně fungují jako mezivrstva a vrstva po uzavření. Navíc je to jednoduchý přístup k přípravě kompozitního povlaku na bázi LDH přímým přidáním přísad do hydrotermálního roztoku, který stojí za rozsáhlé a systematické prozkoumání [17].

#### 2.4. Mg Al-LDH povlaky na hořčíku

Klinická aplikace biologicky rozložitelných slitin Mg pro aplikaci implantátů ještě nebyla úspěšně aplikována, částečně kvůli jejich rychlé korozi po počáteční implantaci ve fyziologickém prostředí. Modifikace povrchu slitin Mg zůstávají nejvhodnější strategií pro překonání rychlosti koroze a zlepšení biomedicínských vlastností slitin Mg. I když byly úpravy povrchu důkladně prozkoumány, jsou stále přítomna omezení současných přístupů k úpravě povrchu. Vrstvené podvojně hydroxidy (LDH) si tak získaly velkou pozornost jako potenciální řešení, protože jsou schopny oddálit korozi Mg slitin díky své laditelné krystalové struktuře, schopnosti zachytávat korozní anionty a interkalaci s různými aniontovými inhibitory koroze. Tím pádem biologická rozložitelnost a biokompatibilita LDH povlaků z nich činí potenciální novou generaci povlaků pro implantát [18].

##### 2.4.1. Příprava Mg Al-LDH

Povlaky Mg Al-LDH již byly připraveny všemi výše uvedenými způsoby. Nejběžnější metodou je hydrotermální úprava, při které se kovový substrát umístí do uzavřené nádoby z nerezové oceli (autoklávu) vyložené teflonem a vystaví se vysoké teplotě (nad 100 °C) a tlakovým podmínkám. Mezi jinými metodami je hydrotermální úprava jednoduchá a může připravit adhezivní LDH povlak kombinací s in-situ metodou díky existenci chemické vazby. Kromě toho lze chemii nátěrového roztoku a hydrotermální podmínky dobře regulovat pro řízení chemie a struktury získaných nátěrů [17].

##### *Vliv pH na přípravu Mg Al-LDH*

Wu a kol. [19] zjistili, že zvýšení pH roztoku je výhodné pro výrobu povlaků LDH. Při moc vysokém pH však přebytek  $\text{OH}^-$  brání reakčnímu procesu z  $\text{Mg}^+$  na  $\text{Mg}^{2+}$ , což vede k výraznému poklesu koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ . Pro pH 12,04 odhalily nižší krystalinitu LDH jádra a nižší produkci Mg–Al LDH povlaků. Proto povlaky nemohly účinně utěsnit porézní povrch, což vedlo ke špatné odolnosti proti korozi. Nejlepší výsledky vykazovali povlaky připravené při pH 10,72 a při pH 11,72.

##### *Vliv reakční teploty na přípravu Mg Al-LDH*

Wu a kol. [25] připravovali povlaky při 105–145 °C a objevili, že vhodně zvolená vysoká teplota přispívá ke krystalizaci LDH zrn a potvrzuje, že krystalová orientace povlaku LDH může být ovlivněna teplotou krystalizace. Velikost a hustotu zrn povlaku LDH lze efektivně ovládat změnou reakční teploty. S nárůstem reakční teploty postupně roste odolnost povlaku a odolnost proti korozi je zlepšena.

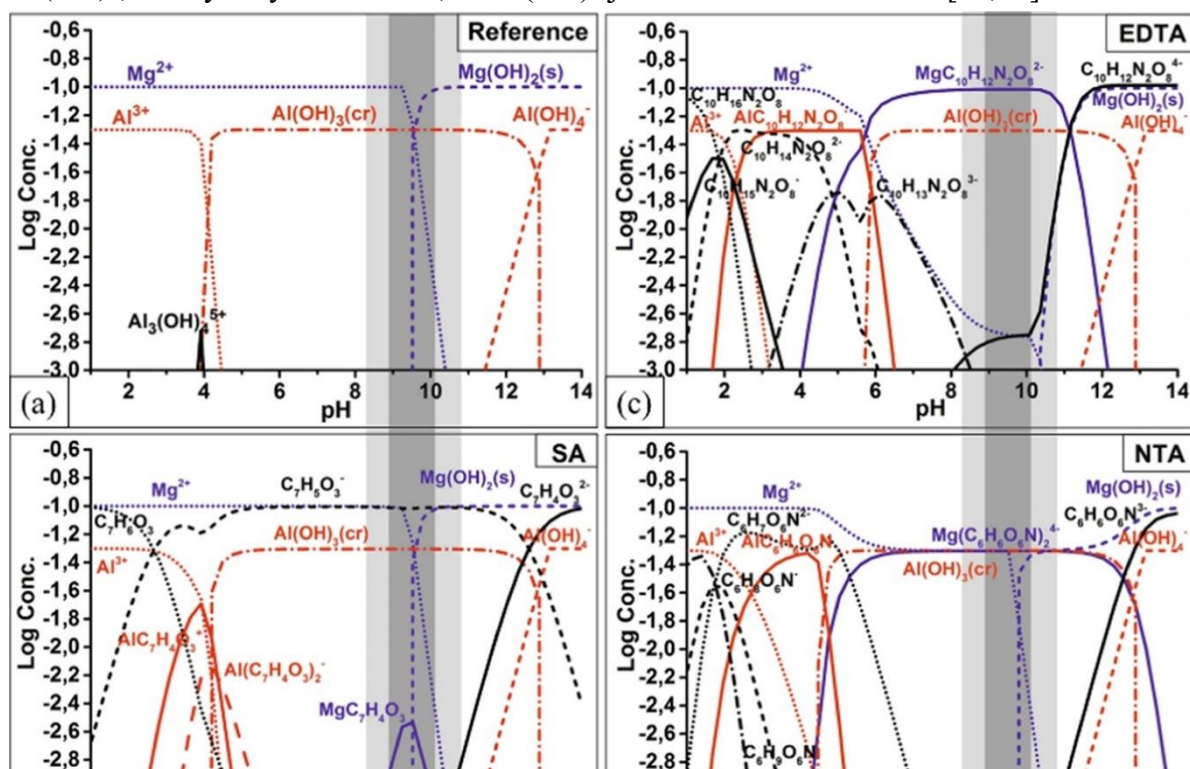
##### *Vliv reakční doby na přípravu Mg Al-LDH*

Chen a kol. [26] připravovaly povlaky při reakční době 4–12 hodin. Když byla doba reakce 4

hodiny, byla viditelná plocha ve tvaru vloček, což naznačovalo, že hlavní složkou povlaku stále byl  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  podle výsledků EDS. Zvýšením doby na 8 hodin se zvýšil obsah hliníku v povlaku. Jakmile byla doba prodloužena na 10 hodin, byla povrchová struktura vzorku téměř zcela obsazena charakteristickou vločkovitou strukturou LDH, zatímco LDH s reakční dobou 12h měla větší velikost vloček než vzorek v 10h. Současně v případě 12 hodin, byla významný nárůst obsahu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a obsah hliníku také mírně stoupl. Vzorek povlaku v 10 hodin prokázal lepší odolnost proti korozi, což bylo pravděpodobně způsobeno variací obsahu a integrity LDH v povlaku.

## 2.5. Vliv chelatačních činidel na LDH povlaky

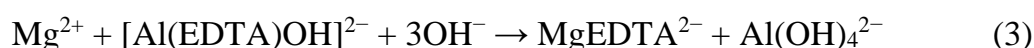
Výroba LDH povlaku na slitině hořčíku většinou probíhá v autoklávu za vysokých teplot a tlaků, což výrazně omezuje využití této metody. To je částečně způsobeno tím, že v rozmezí pH (9–10), které je vhodné pro růst LDH, je rozpustnost kovových sloučenin nízká. Z tohoto důvodu se používají chelatační činidla k rozšíření rozsahu pH pro rozpustnost kovových sloučenin tím, že tvoří rozpustné chelatační komplexy bez použití vysokých teplot a tlaků. Obrázek 7 popisuje termodynamickou stabilitu LDH vrstev a dalších látek ve směsi v přítomnosti různých chelatačních činidel (kyselina salicylová (SA), kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) a kyselina nitrilotrioctová (NTA)) bez autoklávu. Shulha a kol. [27] tento výsledek ověřily experimentálně a rentgenový difrakční vzorec (XRD) naznačil, že LDH povlaky byly získány pouze v roztoku obsahujícím EDTA a NTA. To je v souladu s výsledkem termodynamického výpočtu, že koncentrace rozpustných Mg-ligandových komplexů je nízká při pH 9,6–10,3 s přidáním SA. Tvorbě LDH nelze zabránit srážením  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , což bylo vysvětleno tak, že  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je méně stabilní než LDH [17,27].



**Obrázek 7:** Termodynamický výpočet rovnovážného složení v referenčních roztocích obsahujících různá chelatační činidla: (a) bez, (b) SA, (c) EDTA a (d) NTA (Oblast pH zvýrazněná šedě je nejvhodnější pro tvorbu LDH) [27]



Mezi chelatační činidla mimo výše uvedené se ještě řadí oxalát, citrát, acetylaceton, diethylentriamin nebo například bipyridin. V rozmezí pH, které je pro tvorbu LDH nejprůzračnější, mohou sloučeniny obsahující Al koexistovat ve dvou různých rozpustných formách:  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  a Al-EDTA komplex. Přítomnost rozpustných sloučenin Al je rozhodující pro tvorbu LDH. Z hlediska vhodných látek na bázi Al je tedy potenciálně možné vytvářet LDH bez ohledu na koncentraci hliníku v reakční směsi. Jediný rozdíl při tvorbě LDH může být spojen s kinetickými problémy, které nejsou v prezentovaných termodynamických výpočtech: jakmile bude  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  spotřebován pro syntézu LDH, jeho koncentrace by měla být znovu vyvážena. Ve stávajících postupech existují dva možné způsoby jak udržet koncentraci  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  konstantní: buď z rozpustného Al-EDTA komplexu dle rovnice (3) nebo z krystalického  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na povrchu dle rovnice (4). Lze očekávat, že reakce bez změny skupenství proběhne rychleji a  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  bude snadněji dostupný pro LDH, zejména v přítomnosti přebytečného množství hliníku přidávaného do roztoku. Přímá tvorba LDH z Al-EDTA komplexu je méně pravděpodobná ve srovnání s vícekrokovým procesem, zahrnujícím tvorbu  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  jako mezikrok. Přítomnost  $\text{Mg}^{2+}$  současně s  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  je nutný pro tvorbu LDH, zatímco kombinace  $\text{Al}^{3+}$  (který lze získat přímo rozpouštěním komplexu Al-EDTA) a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nevede ke vzniku LDH [28].



Termodynamické výpočty nemohou předpovědět rychlost procesu. V případě tvorby LDH v přítomnosti EDTA jako chelatačního činidla je rychlost krystalizace LDH (kinetický faktor) zásadním parametrem určujícím další vlastnosti získaných povlaků. Získá se vyšší rychlost krystalizace při vyšší koncentraci EDTA, ale jeho vlastnosti jsou méně ochranné než u vzorku s nižší koncentrací EDTA. Menší vločky, které byly vytvořeny v důsledku vyšší rychlosti krystalizace a rychlejšího dosažení limitu rozpustnosti zúčastněných sloučenin, poskytují menší ochranné vlastnosti než ty, které se tvoří pomaleji s mírně větší morfologií. Navíc termodynamické výpočty mohou předvídat, ale nemohou zaručit tvorbu dalších fází ve značném množství z kinetických důvodů [28]. Dou a kol. [28] zjistili, že při vyšší koncentraci EDTA byla detekována tvorba boehmitu. V důsledku toho byly korozní vlastnosti konečného povlaku horší ve srovnání se vzorkem s nižší koncentrací EDTA.

Během přípravy LDH hraje EDTA klíčovou roli v nukleaci a depozici povlaku LDH díky významné komplexační schopnosti kationtů  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$ . EDTA existuje především ve formě čtyřmocného aniontu ( $\text{Y}^{4-}$ ), s nejsilnější komplexační schopností při pH 10,0.  $\text{Y}^{4-}$  může tvořit stabilní komplex s volnými ionty  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  v roztoku a zpomalovat jejich přeměnu na  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  v daném pořadí. Po přidání dusičnanu hlinitého do roztoku je rozdíl ve struktuře a morfologii LDH povlaků významný. Tento rozdíl lze vysvětlit pomocí počátečních koncentrací kationtů a výsledné rychlosti krystalizace LDH. S nízkou koncentrací Al a s vyšším podílem  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  se rychle tvoří silné struktury hydroxidu hořečnatého. Poté do ní difundují ionty  $\text{Al}^{3+}$  z roztoku za vzniku vnějších méně početných vloček větších rozměrů. V případě přidání  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  nedochází k nedostatku iontů  $\text{Al}^{3+}$ , tedy nezůstává vnitřní vrstva

Mg(OH)<sub>2</sub>, která je plně přeměněna na MgAl LDH. Přebytek iontů Al<sup>3+</sup> tvoří sraženinu Al(OH)<sub>3</sub> [28].

### **3. CÍLE PRÁCE**

Cílem práce bylo připravit povlak na bázi hořčíku a hliníku, který by vedl ke zlepšení korozní odolnosti hořčíku. Korozní zkoušky byly provedeny potenciodynamickou polarizací v Hankovém roztoku. Připravené povlaky byly charakterizované rastrovacím elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem (SEM-EDS) a rentgenovým difrakčním spektrometrem (XRD).

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Použité chemikálie a přístroje

Použité chemikálie jsou uvedeny v Tabulce 1.

**Tabulka 1:** Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce
Hořčíkový prášek	Goodfellow
Chelaton 3	Lachema
Hydroxid sodný	Lach-Ner
Dusičnan hlinitý	Lach-Ner
Destilovaná voda	FCH VUT
Etanol	FCH VUT
Hankův roztok	GE Healthcare

Použité přístroje jsou uvedeny v Tabulce 2.

**Tabulka 2:** Použité přístroje

Přístroj	Výrobce
XRD spektrometr s Cu K $\alpha$ radiací	Panalytical
Sušárna Memmert UF55m	Memmert
Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS 10	Zeiss
EDS detektor Xmax 80 mm <sup>2</sup>	Oxford Instruments
Potenciostat BioLogic VSP-300	BioLogic
Testovací zařízení Instron 5985	Instron
Bruska Tegamin-25	Struers

### 4.2. Použitý materiál

Prášek Mg (99,8 % Mg) s maximální velikostí částic 50  $\mu\text{m}$  byl použit pro přípravu tablet. Přibližně 2,5 g Mg prášku bylo naváženo do ocelových forem v atmosféře dusíku v glove boxu. Následně byl prášek za studena oboustranně lisován do tvaru tablety při maximálním napětí 400 MPa.

#### 4.2.1. Příprava povlaku LDH

Nejprve byl připraven základ reakčního roztoku. V kádince objemu 150 ml byl připraven 0,1M roztok  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a 0/1/2/5/10/25/50/100 mM roztok chelatonu 3. Následně byla pomocí 2M roztoku NaOH upravena hodnota pH na  $10 \pm 0,1$ . Poté bylo 75 ml roztoku přelito do dvou kádinek o objemu 100 ml. Do kádinek byla umístěna vybroušená a vyleštěná tableta hořčíku a kádinka byla přikryta hodinovým sklíčkem a hliníkovou folií. Nakonec byly kádinky se vzorky vloženy do sušárny Memmert a ponechány po dobu 9 h při teplotě 95 °C. Vzorky byly vytaženy, obezřetně očištěny demineralizovanou vodou a ethanolem a vysušeny proudem vzduchu. Tento postup přípravy byl totožný pro všechny vzorky.

### 4.3. Metody charakterizace povlaků

#### 4.3.1. SEM-EDS analýza

Mikrostruktura a prvkové složení substrátů pokrytých LDH byla analyzována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss EVO LS-10 s detektorem EDS Oxford Instruments Xmax 80 mm<sup>2</sup> a softwarem Aztec.

#### 4.3.2. Rentgenová difrakční analýza XRD

Fázové složení bylo analyzováno pomocí rentgenového difraktometru (XRD) Empyrean s Cu K $\alpha$  zářením. Analýza byla provedena z povrchu pokrytých vzorků. Rentgenové difrakční vzorky byly zaznamenány s krokem skenování 0,013 ° s 39 s na krok. Napětí generátoru bylo 40 kV s proudem trubice 30 mA.

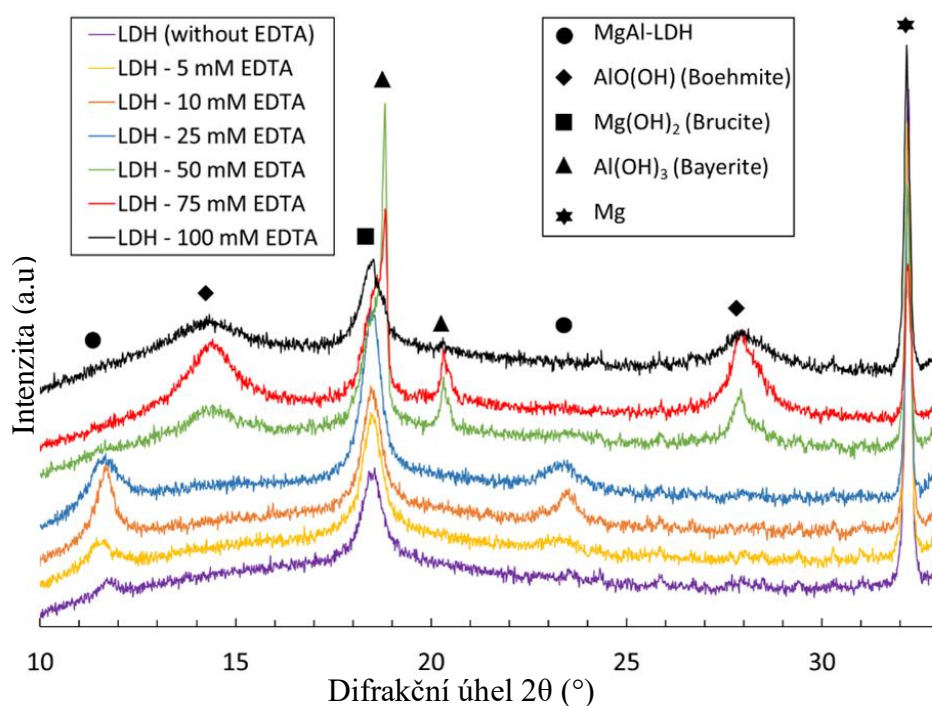
#### 4.3.3. Potenciodynamická měření

Potentiodynamická polarizační měření byla provedena ve standardní tříelektrodevé cele pomocí potenciostatu Bio-Logic VSP-300 a jako korozní prostředí byl použit Hankův roztok (HS) při pokojové teplotě. Měřený vzorek, upevněný pomocí měděné součástky, s plochou přibližně 1 cm<sup>2</sup> sloužil jako pracovní elektroda. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda (SCE) a pomocnou elektrodu představovala platinová síťka. Potenciál otevřeného obvodu (OCP) byl stabilizován po dobu 60 minut. Potentiodynamická měření byla provedena v rozsahu potenciálů od -200 mV do +500 mV vůči OCP s rychlostí skenování 1 mV·s<sup>-1</sup>. Výstupem potenciodynamické zkoušky byla závislost  $\log|i| = f(E)$ , ze které byly následně prostřednictvím Tafelovy metody určeny hodnoty hustoty korozního proudu  $i_{kor}$  a korozního potenciálu  $E_{kor}$ .

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

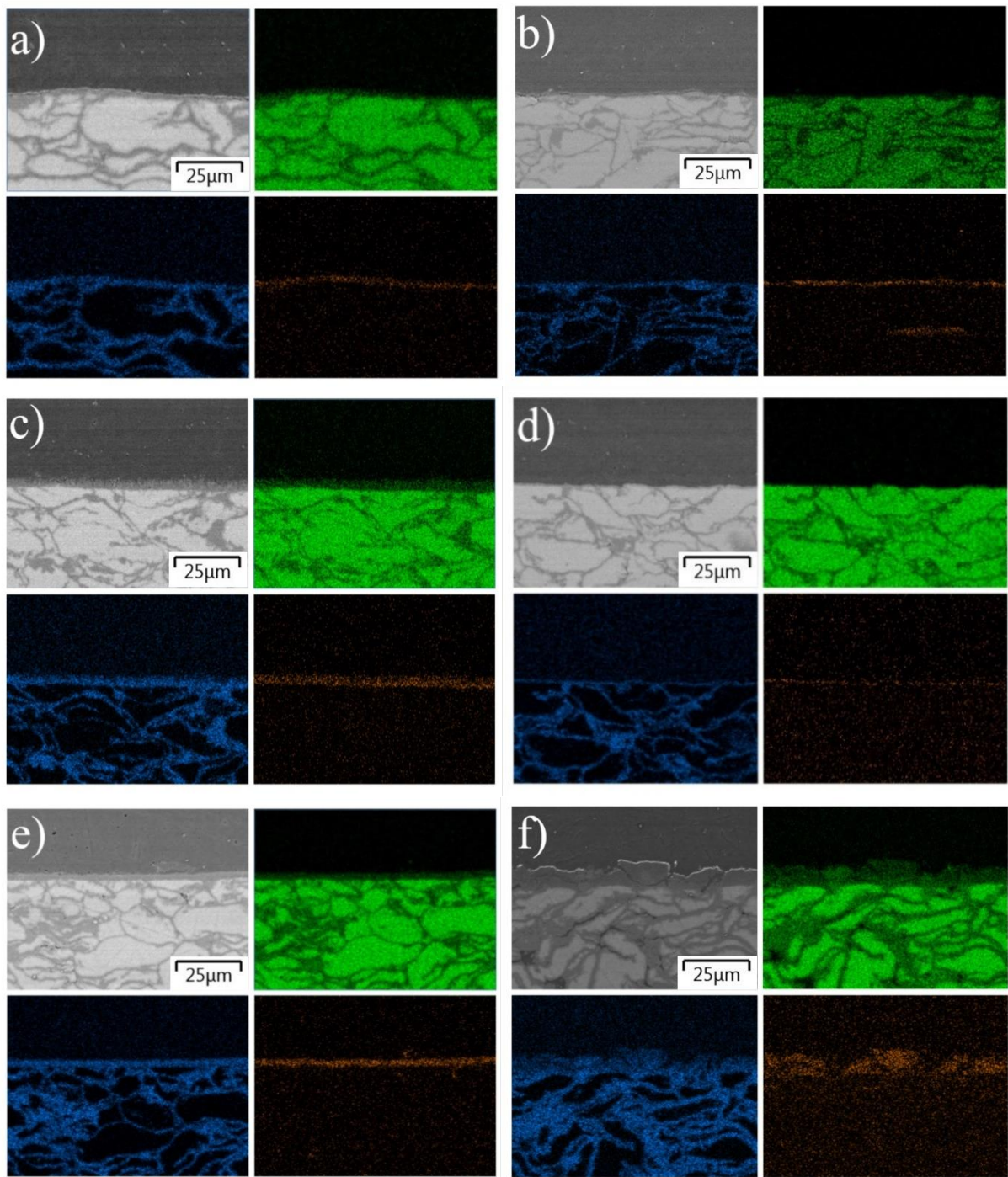
### 5.1. Strukturní analýza

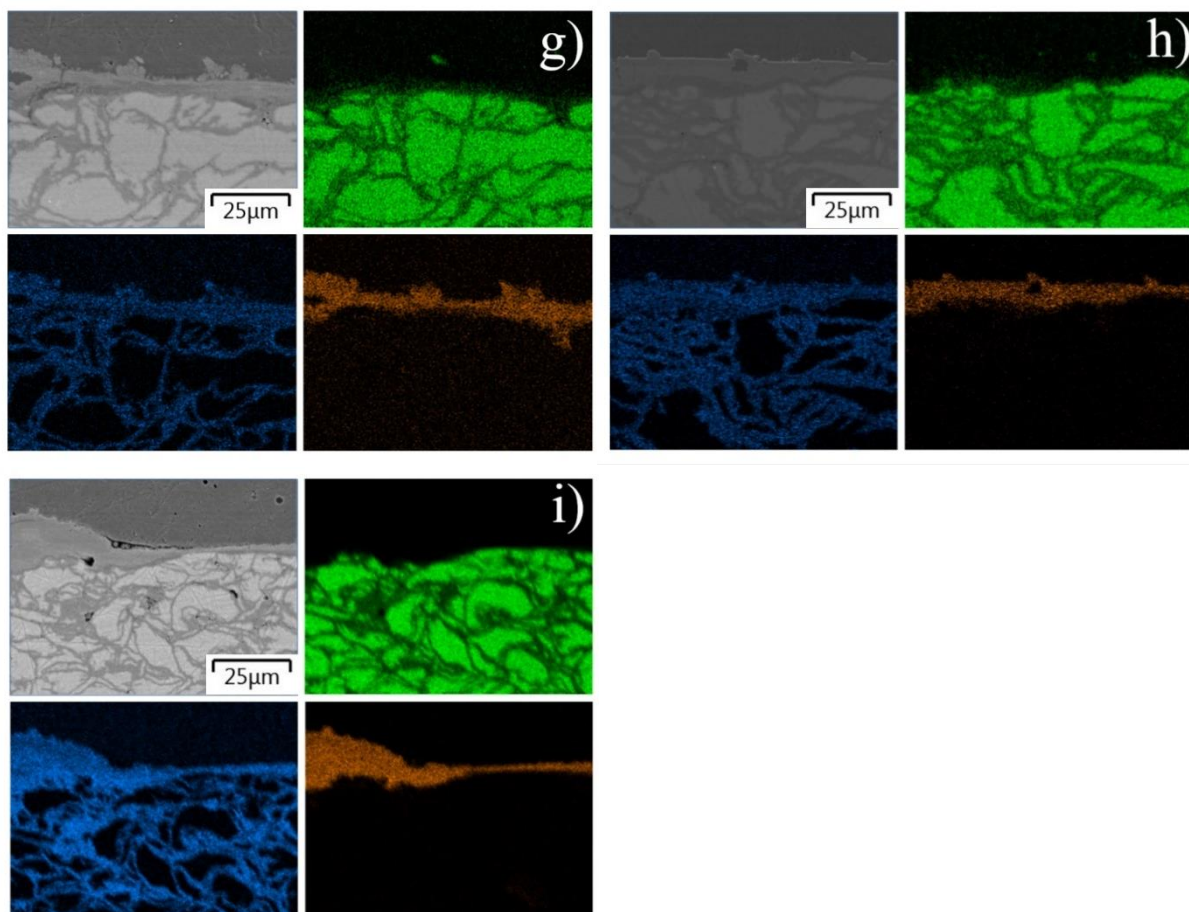
Výsledky rentgenové difrakční analýzy (XRD) jsou zobrazeny na Obrázku 9. Výsledky LDH povlaků odhalily, že v nepřítomnosti EDTA v reakční směsi dochází k depozici LDH povlaku na povrchu Mg vzorku. Kromě vrstvy LDH byly také detekovány Mg a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (brucit). Přidání EDTA do reakční směsi vedlo ke zvýšení intenzity difrakčních vrcholů LDH až do koncentrace EDTA 25 mM. Při koncentraci EDTA vyšší než 25 mM nebyl pozorován LDH povlak, ale byly vytvořeny pouze povlaky na bázi oxidu hlinitého. Při koncentracích EDTA 50 a 75 mM byl povlak převážně tvořen bayeritem s boehmitem přítomným v menšině. Při koncentraci EDTA 100 mM byl povlak tvořen jen boehmitem.



Obrázek 8: XRD LDH povlaků

Jak můžeme vidět na obrázku 9, se zvyšující koncentrací roste tloušťka souvislého povlaku LDH až do koncentrace 25 mM, ale při koncentraci 25 mM je popraskaný. Při koncentracích 50, 75 a 100 je povlak tvořen z Al a O, což můžeme vidět v Tabulce 3, a jeho tloušťka není souvislá. Optimální poměr Al:Mg by se měl pohybovat v rozmezí 0,2–0,33, což splňují jen 2 povlaky z 6-ti. Může to být způsobeno tím, že připravené povlaky jsou tenké a měření zachytilo i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pod povlakem.





**Obrázek 9:** Mikrostruktura LDH povlaků (modrá-O, zelená-Mg, oranžová Al). Koncentrace EDTA: a) 0mM b) 1mM c) 2mM d) 5mM e) 10mM f) 25mM g) 50mM h) 75mM i) 100mM

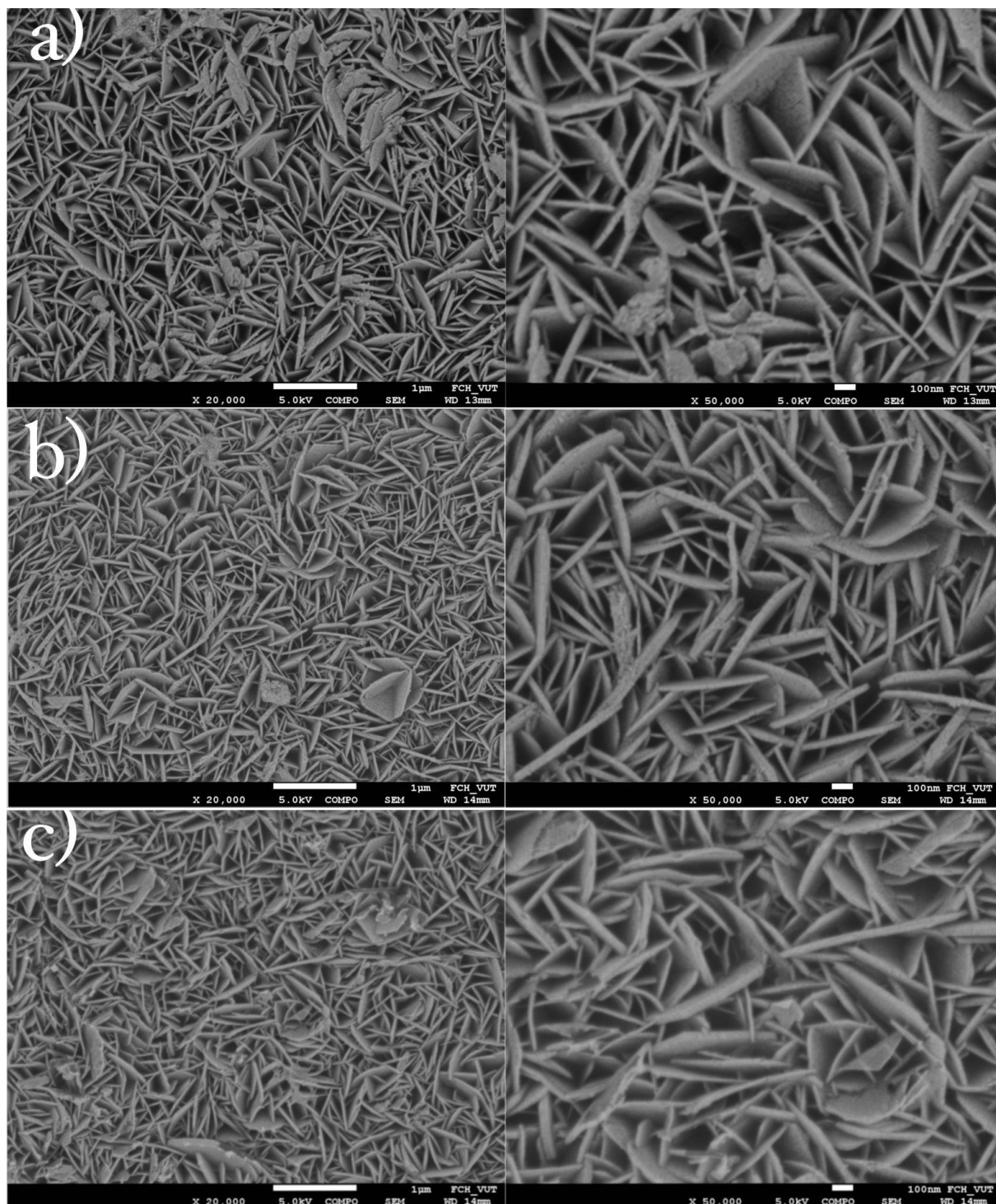
**Tabulka 3:** Atomové a zastoupení prvků povlaků a jejich poměry pro různé koncentrace EDTA

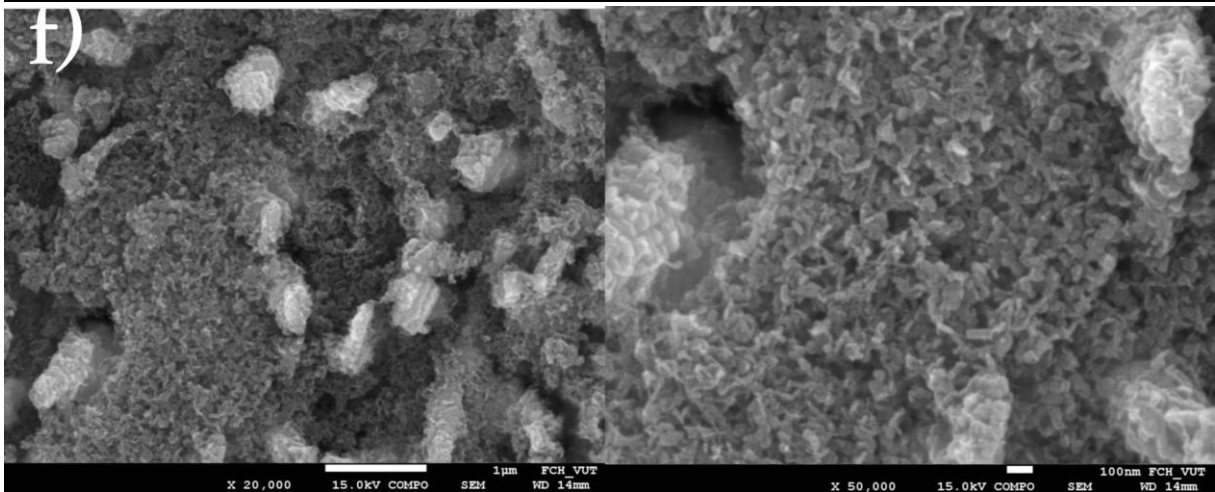
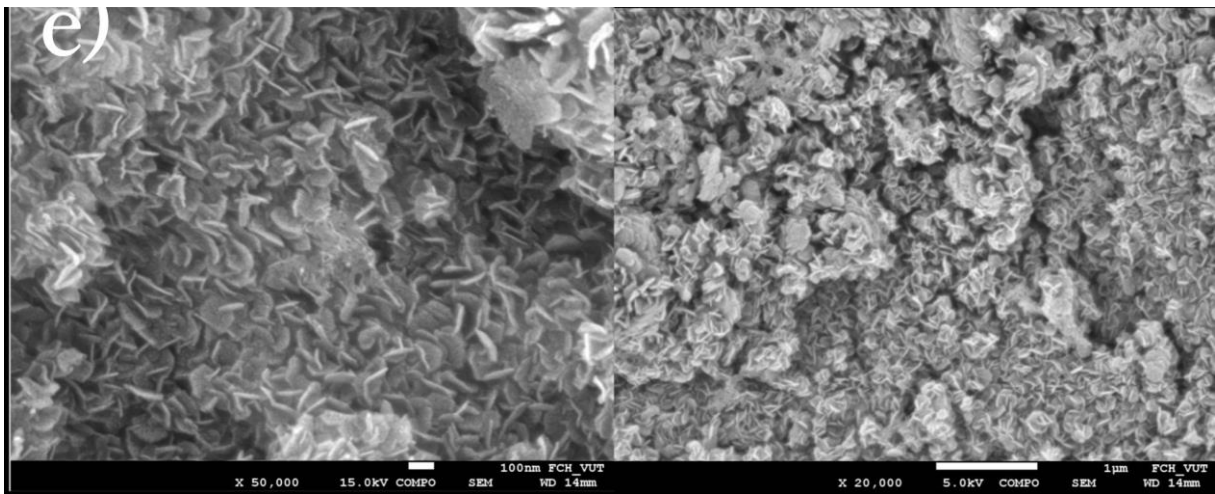
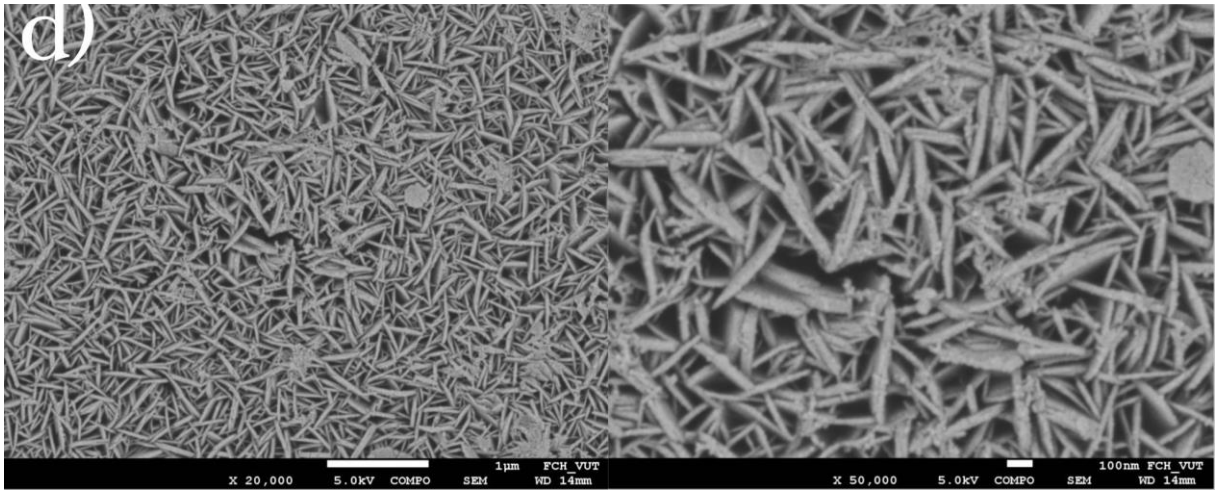
Koncentrace EDTA (mM)	Elementární kompozice povlaků (at. %)				Al:Mg poměr
	O	Mg	Al	Na	
0	73,37	18,50	8,13	-	0,44
1	69,31	25,02	5,67	-	0,23
2	68,01	26,26	5,72	-	0,22
5	66,47	20,87	12,66	-	0,61
10	68,59	20,64	10,77	-	0,52
25	66,66	23,95	9,39	-	0,39
50	59,95	-	39,33	0,72	-
75	61,19	-	36,60	2,21	-
100	64,34	-	34,21	1,45	-

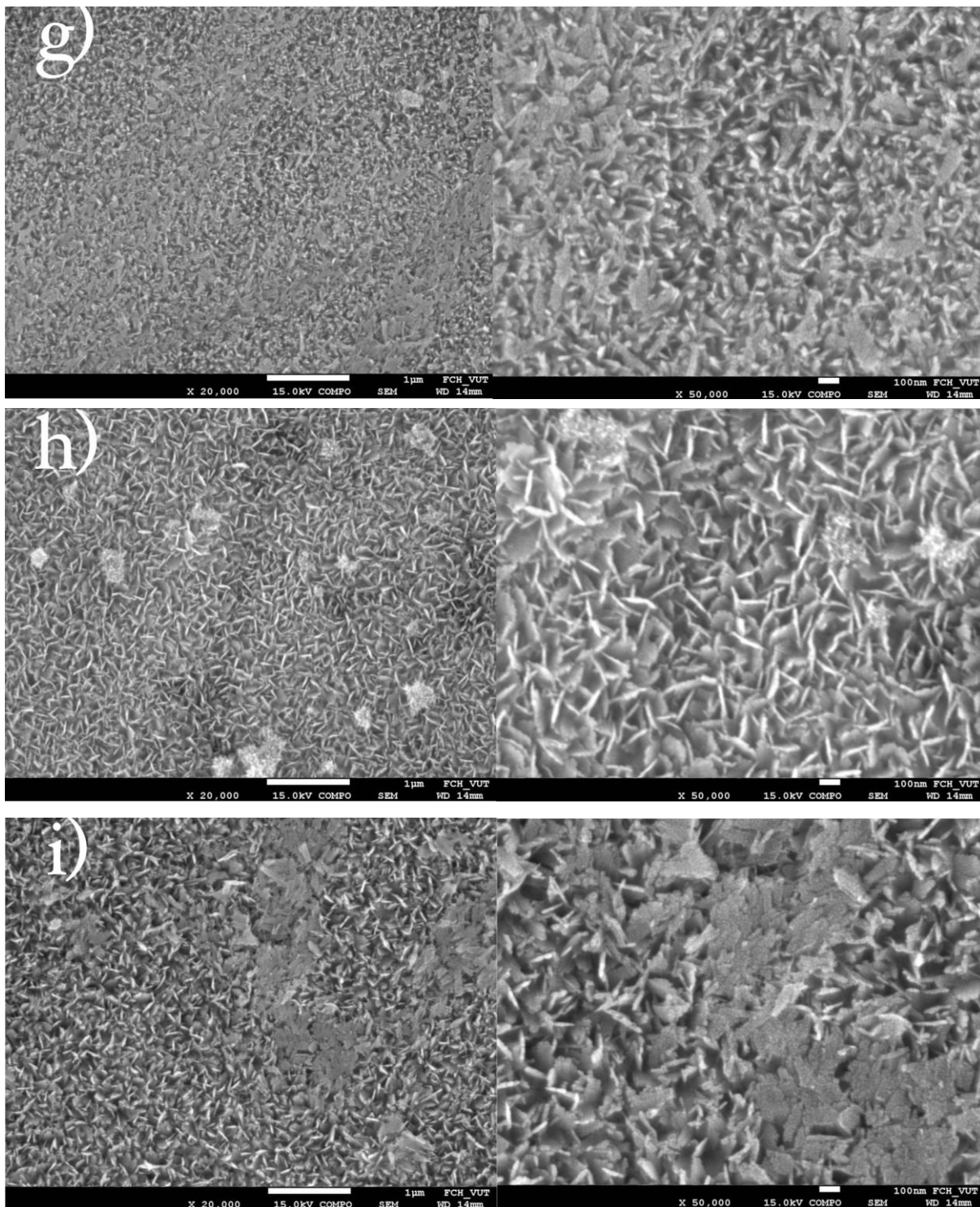
Povrchová morfologie pokrytých Mg substrátů je znázorněna na (obrázek 10). V případě LDH povlaků dochází ke zmenšení velikosti krystalů LDH s rostoucím obsahem EDTA v reakční směsi (obrázek 10 a–f). To lze přičíst vyššímu podílu dostupného  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ve směsi, což znamená více nukleačních míst a tím pádem menší velikost krystalů LDH. Na druhou stranu, v případě povlaků na bázi hydroxidu hlinitého (obrázek 10 g-i) dochází ke zvětšení velikosti



krystalů boehmitu a bayeritu s rostoucím obsahem EDTA. Jakmile koncentrace EDTA překročila hranici 50 mM, všechny  $Mg^{2+}$  ionty z difuzní vrstvy byly vázány s EDTA a část hliníku byla stále vázána jako Al-EDTA komplex. V důsledku toho, v případě povlaků na bázi hydroxidu hlinitého, docházelo ke snížení rychlosti nukleace a krystalizace s rostoucím obsahem EDTA, a tím pádem i k snížení možných nukleačních míst.







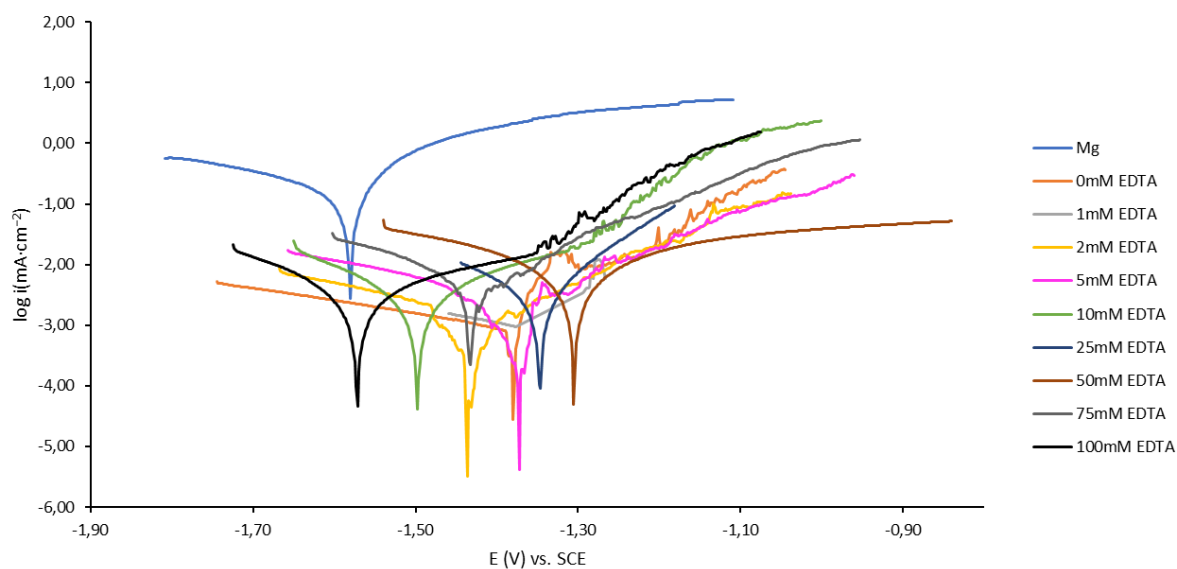
**Obrázek 10:** Vzorky povlaků. Koncentrace EDTA: a) 0mM b) 1mM c) 2mM d) 5mM e) 10mM f) 25mM g) 50mM h) 75mM i) 100mM

## 5.2. Potenciodynamické polarizační měření

Závislosti proudových hustot na korozním potenciálu ve srovnání s čistým Mg jsou uvedeny na Obrázku 11. Jak můžeme vidět v Tabulce 4, tak všechny připravené povlaky vykazovaly větší korozní odolnost než čistý Mg. Hodnota  $i_{kor}$  s rostoucím obsahem EDTA v reakční směsi klesala až do koncentrace 5mM, poté docházelo k výraznějšímu nárůstu. U koncentrace EDTA 10 mM a vyšší došlo zhruba k čtyř až dvacetinásobnému navýšení  $i_{kor}$  oproti nejlepšímu vzorku 5 mM za což můžou strukturní defekty a absence LDH povlaku.

**Tabulka 4:** Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro povlaky připravené s různou koncentrací EDTA

Vzorek	čistý Mg	0mM	1mM	2mM	5mM	10mM	25mM	50mM	75mM	100mM
$E_{kor}$ (V)	1,580	1,381	1,335	1,436	1,371	1,498	1,347	1,303	1,425	1,574
$i_{kor}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	87,3	0,8	0,8	0,5	0,4	1,3	1,6	6,1	2,9	1,5



**Obrázek 11:** Závislost  $\log i=f(E)$  vzorků připravených s různou koncentrací EDTA a referenčního vzorku Mg

## 6. ZÁVĚR

Práce se zabývala syntézou povlaků MgAl-LDH, které by vedly ke zvýšení korozní odolnosti hořčíku. Teoretická část práce se soustředila na hořčík a korozní vlastnosti hořčíku. Následoval obecný popis LDH povlaků, popis MgAl-LDH povlaků na hořčíku a vliv chelatačních činidel na MgAl-LDH povlaky. Experimentální část byla zaměřena na přípravu MgAl-LDH povlaků na hořčíku s různou koncentrací EDTA a jejich popis z hlediska korozních vlastností, morfologie a chemické povahy.

Charakterizace korozních vlastností povlaků byla provedena skrze potenciodynamická měření a výsledky byly porovnány s čistým hořčíkem. Z hlediska hodnot korozních vlastností:

$i_{kor}=0,4 \mu A \cdot s^{-2}$  a  $E_{kor}=1,371 V$ , se jako nejlepší povlak jevil povlak připravený s 5mM EDTA ve srovnání s Mg bez povlaku:  $i_{kor}=87,3 \mu A \cdot s^{-2}$  a  $E_{kor}=1,580 V$ , a ve srovnání s povlakem připraveným bez EDTA:  $i_{kor}=0,8 \mu A \cdot s^{-2}$  a  $E_{kor}=1,381 V$ .

Analýzou SEM-EDS byla studována morfologie povlaků a charakterizace povlaků z hlediska prvkového složení. Z výsledků vyplynulo, že se zvyšující se koncentrací EDTA se krystaly LDH zmenšovaly, tím pádem se zlepšovaly korozní vlastnosti. Když koncentrace EDTA přesáhla 25 mM, vzniklé povlaky nebyly tvořeny LDH, ale sloučeninami Al.

Práce ukázala, že použitím EDTA v reakční směsi při koncentraci 5mM má pozitivní vliv na korozní vlastnosti LDH vrstev. Vyšší koncentrace vedla ke zhoršení korozní odolnosti vlivem odlišného fázového složení a přítomnosti strukturních defektů. Předmětem dalších výzkumů by mohla být detailnější charakteristika LDH vrstvy s použitím 5mM EDTA.

## 7. LITERATURA

- [1] 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. 2024-03-24].
- [2] SOLANKI, Kiran N; ORLOV, Dmytro; SINGH, Alok a NEELAMEGGHAM, Neale R. *Magnesium Technology 2017*. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISBN 9783319523910. ISSN 2367-1181. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52392-7>.
- [3] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-7204-130-4
- [4] *Magnesium Alloys: Selected Issue*. IntechOpen, 2018. ISBN 1838817816. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74194>
- [5] Magnesium: *Fact Sheet for Health Professionals*. National Institute of Health: Office of Dietary Supplements [online]. USA, 2016 [cit. 2024-03-24]. Dostupné z: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>
- [6] BOHL, Caroline H. a VOLPE, Stella L. Magnesium and Exercise. Online. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2002, roč. 42, č. 6, s. 533-563. ISSN 1040-8398. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/20024091054247>. [cit. 2024-04-11].
- [7] AGARWAL, Sankalp; CURTIN, James; DUFFY, Brendan a JAISWAL, Swarna. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. Online. *Materials Science & Engineering C*. 2016, roč. 68, s. 948-963. ISSN 0928-4931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.020>. [cit. 2024-04-10].
- [8] PREDKO, Pavel; RAJNOVIC, Dragan; GRILLI, Maria Luisa; POSTOLNYI, Bogdan O.; ZEMCENKOV, Vjaceslavs et al. Promising Methods for Corrosion Protection of Magnesium Alloys in the Case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A Recent Progress Review. Online. *Metals (Basel)*. 2021, roč. 11, č. 7, s. 1133. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/met11071133>. [cit. 2024-04-11].
- [9] YUN, Yeoheung; DONG, Zhongyun; LEE, Namheon; LIU, Yijun; XUE, Dingchuan et al. Revolutionizing biodegradable metals. Online. *Materials today (Kidlington, England)*. 2009, roč. 12, č. 10, s. 22-32. ISSN 1369-7021. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70273-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70273-1). [cit. 2024-05-14].

- [10] XIN, Y.; HU, T. a CHU, P.K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. Online. *Acta biomaterialia*. 2011, roč. 7, č. 4, s. 1452-1459. ISSN 1742-7061. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.004>. [cit. 2024-04-15].
- [11] ABBASI, Somayyeh; ALIOFKHAZRAEI, Mahmoud; MOJIRI, Hedayat; AMINI, Mina; AHMADZADEH, Mohammad et al. Corrosion behavior of pure Mg and AZ31 magnesium alloy. Online. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2017, roč. 53, č. 3, s. 573-578. ISSN 2070-2051. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/S2070205117030029>. [cit. 2024-04-15].
- [12] SKOTNICOVÁ, Kateřina a KURSA, Miroslav. Prášková metalurgie: studijní opory: učební text, scénáře, testy. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [13] UPADHYAYA, G. S. Powder metallurgy technology. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 18-983-2640-1.
- [14] KHADKA, Prakash; RO, Jieun; KIM, Hyeongmin; KIM, Iksoo; KIM, Jeong Tae et al. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. Online. *Asian journal of pharmaceutical sciences*. 2014, roč. 9, č. 6, s. 304-316. ISSN 1818-0876. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.05.005>. [cit. 2024-04-16].
- [15] BUKHTIYAROVA, M.V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. Online. *Journal of solid state chemistry*. 2019, roč. 269, s. 494-506. ISSN 0022-4596. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>. [cit. 2024-04-20].
- [16] TICHIT, Didier; LAYRAC, Géraldine a GÉRARDIN, Corine. Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2019, roč. 369, s. 302-332. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.057>. [cit. 2024-04-20].
- [17] LIU, Lei; DENG, Qiushi; WHITE, Paul; DONG, Shuai; COLE, Ivan S. et al. Hydrothermally prepared layered double hydroxide coatings for corrosion protection of Mg alloys – a critical review. Online. *Corrosion communications*. 2022, roč. 8, s. 40-48. ISSN 2667-2669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.07.001>. [cit. 2024-04-20].
- [18] TAN, Jesslyn K.E.; 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. 2024-04-22].

- [19] 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. 2024-04-25].
- [20] 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. 2024-04-25].
- [21] ZHANG, Fazhi; SUN, Meng; XU, Sailong; ZHAO, Lili a ZHANG, Bowen. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection. Online. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*. 2008, roč. 141, č. 1, s. 362-367. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.03.016>. [cit. 2024-04-25].
- [22] SYU, Jia-han; UAN, Jun-yen; LIN, Meng-chang a LIN, Zhi-yu. Optically transparent Li-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide thin films on an AZ31 Mg alloy formed by electrochemical deposition and their corrosion resistance in a dilute chloride environment. Online. *Corrosion science*. 2013, roč. 68, s. 238-248. ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.023>. [cit. 2024-05-10].
- [23] WU, Fengxia; LIANG, Jun; PENG, Zhenjun a LIU, Baixing. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) films on magnesium alloy. Online. *Applied surface science*. 2014, roč. 313, s. 834-840. ISSN 0169-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.083>. [cit. 2024-05-10].
- [24] TANG, Yan; WU, Fang; FANG, Liang; GUAN, Ting; HU, Jia et al. A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys. Online. *Surface & coatings technology*. 2019, roč. 358, s. 594-603. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.070>. [cit. 2024-05-10].
- [25] WU, Liang; ZHENG, Zhicheng; PAN, Fusheng; TANG, Aitao; ZHANG, Gen et al. Influence of Reaction Temperature on the Controlled Growth of Mg-Al LDH Film. Online. *International journal of electrochemical science*. 2017, roč. 12, č. 7, s. 6352-6364. ISSN 1452-3981. Dostupné z: <https://doi.org/10.20964/2017.07.74>. [cit. 2024-05-10].



- [26] CHEN, Yangping; LI, Wei; WANG, Wei; ZHAO, Yun a CHEN, Minfang. Microstructure, corrosion resistance, and antibacterial properties of an Ag/Mg-Al layered double hydroxide coating synthesized in situ on biomedical Mg-Zn-Ca alloy. Online. *Ceramics international*. 2022, roč. 48, č. 3, s. 4172-4187. ISSN 0272-8842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.315>. [cit. 2024-05-10].
- [27] 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. 2024-05-15].
- [28] 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. 2024-05-16].

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AZ31	Hořčíková slitina s obsahem 3 % Al a 1 % Zn
AZ91	Hořčíková slitina s obsahem 9 % Al a 1 % Zn
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
EDTA	Kyselina ethylendiamtetroctová
$E_{kor}$	Korozní potenciál
$i_{kor}$	Korozní proudová hustota
LDH	Vrstvený podvojný hydroxid
NTA	Kyselina nitrilotrioctová
OCP	Potenciál elektrody bez přítomnosti polarizace z vnějšího zdroje
SA	Kyselina salicylová
SCE	Standardní kalomelová elektroda
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce