



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA PODVOJNÝCH VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ NA KOMPOZITNÍCH Mg-HYDROXYAPATIT SUBSTRÁTECH

PREPARATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES ON Mg-HYDROXYAPATITE-BASED SUBSTRATES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Milan Knoflíček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1933/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Milan Knoflíček**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava podvojných vrstevnatých hydroxidů na kompozitních Mg–hydroxyapatit substrátech

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše týkající se vrstev na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH).
- Literární rešerše týkající se objemových Mg materiálů připravených práškovou metalurgií a materiálů na bázi vápenatých fosfátů.
- Příprava směsí Mg-hydroxyapatit a výroba kompozitních kompakťů.
- Depozice MgAl-LDH vrstev ve vodném prostředí na povrch Mg–hydroxyapatit kompozitních kompakťů.
- U povlakovaných vzorků bude hodnocena struktura a morfologie MgAl-LDH vrstev s využitím elektronové mikroskopie (SEM) a bude provedeno hodnocení elektrochemických korozních vlastností LDH vrstev 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.

Milan Knoflíček
student

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1. 2. 2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce byla příprava a charakterizace povlaků na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH) na Mg kompozitních substrátech připravených práškovou metalurgií. Jako plnivo byl použit hydroxyapatit (HAp). Depozice MgAl-LDH povlaků na povrch kompozitů proběhla v reakční směsi obsahující $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ při pH 10 a teplotě 95 °C. Morfologie a struktura vzorků byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Prvkové složení jak samotných kompozitů, tak i připravených povlaků, bylo charakterizováno energiově disperzní spektroskopií (EDS). Analýzou struktury Mg-HAp kompozitů bylo zjištěno, že se vzrůstající koncentrací výztuže docházelo k nárůstu četnosti aglomerátů HAp. Nejvyšší četnost aglomerátů byla detekována ve vzorcích obsahujících 20 a 50 hm. % HAp plniva, u kterých bylo zároveň zaznamenáno na rozdíl od ostatních vzorků výrazné zhoršení korozních vlastností. Naopak nejlepší korozní odolnost vykazoval vzorek s 1 hm. % plniva. Ostatní vzorky s obsahem plniva od 0 do 10 hm. % byly z hlediska korozní odolnosti relativně podobné.

Potenciodynamické testy prokázaly, že povlakované vzorky vykazují řádově vyšší korozní odolnost ve srovnání se vzorky nepovlakovanými. U povlakovaných vzorků s obsahem HAp do 10 hm. % včetně byla pozorována uniformní vrstva LDH. Na vzorcích s vyšším obsahem výztuže, tj. s 20 a 50 hm. % HAp, byla detekována přítomnost trhlin související s přítomností objemných HAp aglomerátů. V těchto místech byla pozorována i nižší adheze povlaku.

Bylo zjištěno, že pro dosažení vysokých kvalit LDH povlaků je optimální množství HAp výztuže míchaných a následně lisovaných Mg-HAp kompozitů do 5 hm. % HAp. Vyšší obsah HAp ve vzorcích vedl zpravidla ke vzniku defektů nebo zhoršení korozních vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

Podvojně vrstevnaté hydroxidy, LDH, Mg, hydroxyapatit, prášková metalurgie, koroze.

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was the preparation and characterization of coatings based on layered double hydroxides (LDH) on Mg composite substrates prepared by powder metallurgy. Hydroxyapatite (HAp) was used as a filler. The deposition of MgAl-LDH coatings on the surface of composites was carried out in a reaction mixture containing $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ at pH 10 and a temperature of 95 °C. The morphology and structure of the samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The elemental composition of both composites themselves and the prepared coatings were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS). Analysis of the structure of Mg-HAp composites revealed that the frequency of HAp agglomerates increased with increasing reinforcement concentration. The highest frequency of agglomerates was detected in samples containing 20 and 50 wt. % HAp filler, where unlike the other samples, a significant deterioration of corrosion properties was also observed. In contrast, the best corrosion resistance was shown by the sample with 1 wt. % of filler. Other samples with filler contents from 0 to 10 wt. % were relatively similar in terms of corrosion resistance.

Potentiodynamic tests demonstrated that coated samples exhibited significantly higher corrosion resistance compared to the uncoated samples. A uniform layer of LDH was observed in the coated samples with HAp content up to and including 10 wt. %. The presence of cracks related to the presence of bulky HAp agglomerates was detected on samples with higher reinforcement content, i.e. 20 and 50 wt. % HAp. Lower coating adhesion was also observed at these locations.

It was found that to achieve high quality of LDH coatings, the optimum amount of HAp reinforcement of mixed and subsequently pressed Mg-HAp composites is up to 5 wt. % HAp. Higher HAp content in the samples generally led to the formation of defects and deterioration of corrosion properties.

KEYWORDS

Layered double hydroxides, LDH, Mg, hydroxyapatite, powder metallurgy, corrosion.

KNOFLÍČEK, Milan. *Příprava podvojných vrstevnatých hydroxidů na kompozitních Mg-hydroxyapatit substrátech*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/153816>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: *Příprava podvojných vrstevnatých hydroxidů na kompozitních Mg-hydroxyapatit substrátech* vypracoval samostatně, a že veškeré literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Z hlediska obsahu je bakalářská práce majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Martinovi Buchtíkovi, Ph.D. za vstřícnost, cenné rady, pomoc při zpracovávání této práce a v neposlední řadě rozšíření znalostí v dané problematice.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Hořčík a hořčíkové slitiny	9
2.2	Koroze hořčíku	9
2.3	Prášková metalurgie kovových materiálů	10
2.3.1	Výroba práškových materiálů	11
2.3.2	Formování práškových materiálů	11
2.4	Hydroxyapatit	12
2.5	Kompozitní materiály s kovovou maticí	13
2.5.1	Hořčíkové kompozitní materiály	14
2.5.2	Hořčíkové kompozitní materiály s HAp výztuží	15
2.5.3	Koroze Mg-HAp kompaktu	17
2.6	Antikorozní ochrana Mg materiálů	17
2.6.1	Povrchové úpravy kovových materiálů	18
2.7	LDH povlaky	19
2.8	Příprava LDH povlaků	20
2.8.1	Koprecipitační metoda	20
2.8.2	Hydrotermální syntéza	20
2.8.3	Sol-gel metoda	21
2.8.4	Hydrolyza močoviny	21
2.9	Degradace LDH povlaků	21
3	CÍLE PRÁCE	23
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1	Použité chemikálie a přístroje	24
4.2	Příprava Mg-HAp kompozitů	25
4.3	Příprava LDH povlaků	25
4.4	Metody charakterizace	26
4.4.1	SEM-EDS analýza	26
4.4.2	Potenciodynamická měření	26

5	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
5.1	Charakterizace Mg-HAp kompakťů	27
5.2	Strukturní analýza LDH povlakovaných vzorků.....	30
5.3	Vyhodnocení potenciodynamických zkoušek	33
6	ZÁVĚR.....	36
7	LITERATURA.....	37
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	43
9	PŘÍLOHY.....	44

1 ÚVOD

Hořčík a hořčíkové slitiny mohou nacházet svá uplatnění takřka ve všech odvětvích průmyslu, a to od automobilového průmyslu, přes letectví a elektroniku, až po medicínské aplikace a oblast medicíny. Rozsáhlé uplatnění Mg slitin je podmíněno nejen téměř nevyčerpatelnými přírodními zdroji, ale také unikátními fyzikálně-chemickými vlastnostmi Mg. Všechny aplikace nicméně omezuje vysoká afinita Mg ke kyslíku a tím pádem i nízká korozní odolnost. Vystává tak otázka korozní ochrany, které je nutné věnovat patřičnou pozornost.

Inovativní metodou pro výrobu Mg materiálů se stala prášková metalurgie (PM), která umožňuje výrobu materiálů spojením prvků, jejichž kombinace by za standardních podmínek byla velmi problematická a zároveň umožňuje vyrobit i rozměrově komplexní produkty. S touto metodou přišly na svět i nové materiály, které vzhledem ke své vysoké porositě představují vhodné kandidáty pro výrobu kostních náhrad a dalších implantátů.

Perspektivní materiálem pro medicínské aplikace se jeví směs Mg a hydroxyapatitu. HAp, který plní v Mg matici roli výztuže, by dle předpokladů mohl kromě pevnosti zvýšit i korozní odolnost kompaktu. Zároveň by díky vysoké podobnosti s lidskou kostí mohl zajistit vysokou kompatibilitu mezi kompaktem a živou tkání. Speciálním typem kostních náhrad jsou tzv. inteligentní implantáty, které se po splnění požadované funkce, tj. podpory nebo náhrady poškozené tkáně, plně rozloží. Tím pádem lze u subjektů výrazně omezit četnost dalších chirurgických zákroků. Proto, aby nedošlo k předčasné degradaci implantátů v lidském těle, je zapotřebí zajistit u materiálu dostatečnou stabilitu. Tu lze zprostředkovat buď modifikací směsí pro jeho přípravu, nebo použitím ochranné vrstvy.

Jako vhodné povlaky se pro dané materiály nabízí využití podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDH), které některými svými vlastnostmi (např. hodnotami modulu pružnosti) výrazně připomínají vlastnosti skutečné kosti. Tato aplikace se již osvědčila u podskupiny LDH povlaků známé jako hydrotalcity, kde jsou atomy Mg částečně substituovány atomy Al. Použitím LDH povlaků by mělo dojít ke zvýšení korozní odolnosti především skrze iontovou výměnu aniontů v korozním prostředí. Je otázkou, zda LDH povlaky připravované na specifickém substrátu, tj. Mg-HAp kompaktu, budou tvořit spolehlivou ochrannou vrstvu a zda budou vykazovat požadované zlepšení korozních vlastností.

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací LDH povlaků na Mg kompaktech s různým obsahem HAp a vlivem obsahu HAp plniva na strukturu a korozní vlastnosti vzorků.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčík a hořčíkové slitiny

Hořčík je lehký a reaktivní prvek, který se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách jako dvojmocný kation. Krystalová mřížka hořčíku je hexagonální, přičemž jediná skluzná rovina výrazně determinuje tvářitelnost za pokojové teploty. Tvářitelnost hořčíku není charakterizována pouze krystalovou strukturou. Ovlivňují ji také další faktory, jako je teplota, mikrostruktura a mechanické zpracování. Optimální tvářitelnost Mg nastává obvykle až od 300 °C [1, 2].

Vlastnosti Mg lze výrazně ovlivnit legováním jinými prvky a to zejména Al, Zn nebo Mn. Vzniklé slitiny mají zpravidla nízkou hmotnost, vysokou pevnost, lepší korozní odolnost oproti čistému Mg a další atraktivní vlastnosti vhodné pro konstrukční účely. Obecně, nízká korozní odolnost Mg materiálů výrazně omezuje jejich rozsáhlejší využití v průmyslu. I přesto hraje Mg klíčovou roli například v oblasti medicínských aplikací, kde se využívá snadná odbouratelnost a biokompatibilita Mg při výrobě stentů nebo implantátů [3, 4].

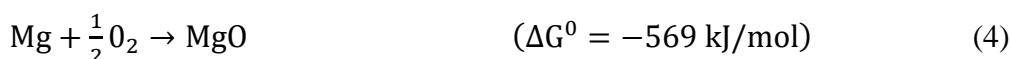
Mimo Mg slitiny existují také kompozity s Mg maticí, které umožňují optimalizaci vlastností Mg prostřednictvím inkorporace vláknenné nebo částicové výztuže. Na rozdíl od slitin jsou hořčíkové kompozity stále relativně málo probádanou oblastí a nabízí tak řadu nových potenciálně zajímavých možností při zpracování a úpravě Mg [5].

2.2 Koroze hořčíku

Koroze Mg a jeho slitin tvoří jedno z největších úskalí využití těchto materiálů. Standardní elektronový potenciál Mg je velmi nízký, což má za následek také jeho zvýšenou reaktivitu. Tato vlastnost výrazně omezuje aplikaci Mg ve strojírenství, automobilovém průmyslu nebo medicíně. Mg snadno tvoří galvanický korozní systém s jiným kovem. V některých případech dokonce vytváří i mikrogalvanický korozní systém s některými sekundárními fázemi popř. s různými nečistotami. Tento problém hraje důležitou roli zejména ve strojírenství, kde jsou slitiny Mg častěji využívány [6, 7].

Korozi Mg a Mg slitin lze obecně popsat pomocí probíhajících redoxních dějů. Tyto děje zahrnují oxidaci kovu (anodickou reakci) a redukci některé ze složek vyskytujících se v korozním prostředí (katodickou reakci). Anodickou reakcí, vyjádřenou rovnicí (1), dochází k uvolnění elektronů z valenční vrstvy kovu a k následné polarizaci anody. Katodická reakce, vyjádřená rovnicí (2), vychází ze spotřebovávání elektronů vzniklých při anodické reakci. Zároveň dochází k depolarizaci elektrody vlivem vzdušného kyslíku nebo vody, viz rovnice (3), (4) a (5); současně může docházet ke vzniku vodíku, jak je patrné v rovnici (5) [8].





Při porovnání standardních Gibbsových energií oxidových reakcí (3), (4) a (5) se ukazuje, že jsou záporné. Z toho vyplývá i fakt, že Mg v atmosférickém prostředí má vysoké tendence ke spontánní transformaci na své oxidové stavy. V porovnání se svým okolím se povrch Mg během korozních dějů stává více bazickým. Tento rozdíl vede k ukládání korozního produktu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na jeho povrchu. Vzniklý povlak může plnit nejen ochranou funkci, zároveň ale může přispívat k dalším korozním pochodům na povrchu materiálu. Kvůli téměř všudypřítomné vlhkosti vzduchu dochází během koroze přednostně k ukládání $\text{Mg}(\text{OH})_2$ než MgO na povrchu Mg. Atmosférické prostředí je směs plynů s širokým spektrem chemických složek. Kromě dusíku a kyslíku v něm lze najít také oxid uhličitý, který při kontaktu s povrchem Mg může být absorbován vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ za vzniku $\text{Mg}(\text{CO})_3$ [7, 8, 9].

2.3 Prášková metalurgie kovových materiálů

Prášková metalurgie (PM) představuje proces, v němž jsou kovy ve formě prášků spojovány s ostatními kovy nebo nekovy za vzniku polotovarů nebo hotových výrobků. Tato metoda probíhá za působení vysokých tlaků při teplotách nižších než je teplota tavení alespoň jedné z výchozích složek. Technika PM byla známá ještě před odléváním, nicméně až v posledních dekádách zaznamenala rapidní pokrok. Momentálně je tento způsob zpracování prášků uznáván jako konkurenceschopná alternativa k lití či konvenčnímu tváření kovů [10, 11].

Existuje mnoho důvodů, proč právě prášková metalurgie zažívá rychlý rozvoj. Jedním z nejvýznamnějších faktorů je schopnost vytvářet součástky s komplexními tvary, které nelze vyrobit jiným způsobem. Tyto součástky není nutné nijak speciálně upravovat, což vede ke zvýšení efektivity a snížení ekonomické stránky výroby. Výhodou je i možnost přípravy materiálů s požadovanými chemickými a mechanickými vlastnostmi, jakými jsou žárupevnost nebo otěruvzdornost a to použitím vhodného typu a množství prášku [10].

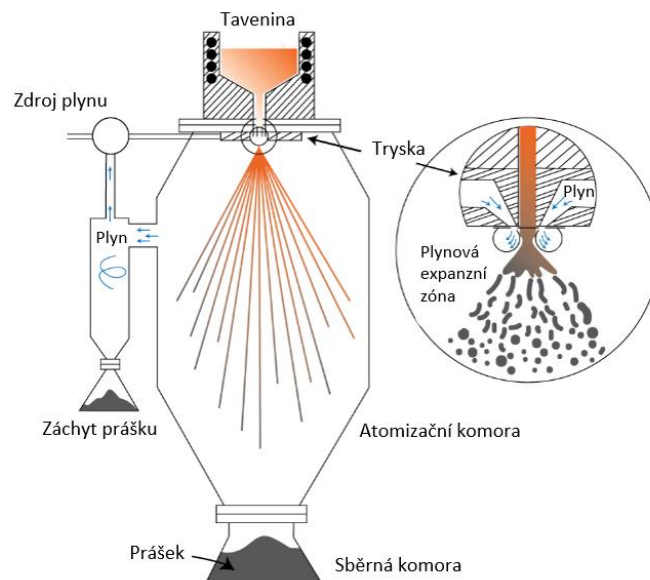
Dalším důvodem rozvoje PM je inovace v metodách výroby jak kovových, tak i nekovových prášků. Nové technologie momentálně umožňují přesné definování tvaru a velikosti zrn. Tyto parametry spolu se specifickými podmínkami, jako jsou kompresní tlak, doba slinování nebo teplota, mají výrazný vliv na výslednou pórovitost materiálu. Nicméně u prášků obsahující Mg lze pozorovat určité odchylky. Jak uvádí ve své studii Čapek a kol., celkové množství pórů v Mg kompaktu připraveného práškovou metalurgií nesouvisí s tvarem částic. Bylo zjištěno, že v tomto kontextu má geometrie částic největší vliv na pevnost v ohybu vyrobeného materiálu [12, 13].

Neocenitelnou vlastností PM je možnost kombinace materiálů, které nelze, nebo téměř nelze vyrobit klasickými metalurgickými procesy. Kombinaci těmto materiálům znemožňuje zejména extrémně vysoká teplota tání jedné z látek, vzájemná nerozpustnost nebo výrazné rozdílné hustoty [10].

2.3.1 Výroba práškových materiálů

Základním pilířem PM je výroba a následná úprava práškových materiálů. Tato část je důležitá, protože způsob výroby ovlivňuje vlastnosti připravených prášků, včetně velikosti, tvaru a struktury částic, specifického povrchu, stlačitelnosti, slinovatelnosti a mnoho dalších. Kovové prášky jsou tvořeny z malých částic o velikosti od 0,1 μm až po několik milimetrů. Částice kovových prášků zpravidla nebývají rozměrově konstantní, mohou být pórovité a také obsahovat řadu vnitřních defektů jako praskliny nebo nečistoty. Metody výroby kovových prášků lze rozdělit do tří kategorií – mechanické, chemické a fyzikální [14, 15].

Mechanické metody využívají k výrobě prášků mechanické síly jako například tlakovou sílu, smyk anebo náraz. Použitím těchto sil dojde k následnému zmenšení velikosti částic výchozí suroviny. U chemických metod dochází ke vzniku většinou kovového prášku vlivem chemické reakce v surovině, kterou zpravidla bývají příslušné kovové oxidy. Reakce probíhá při teplotách hluboko pod bodem tání příslušných kovů. Mechanismus chemických metod se různí, nicméně nejčastěji jsou reakce založeny na redukci oxidů, vysrážení z roztoku, popř. soli nebo tepelným rozkladem sloučenin (Ni, W, Co). Třetí a zároveň nejvyužívanější metodou je metoda fyzikální, přesněji atomizace. Při atomizaci je tavenina určitého kovu rozstříkována buď inertním plynem, proudem tekutiny, anebo odstředivou silou. Dochází tak ke vzniku mikroskopických kapiček, které vzhledem k ochlazení tuhnou a padají do atomizační komory. Schéma zařízení atomizéru je uvedeno na obr. 1. Během atomizace je nutné vzhledem k chemické reaktivitě některých kovů pracovat v ochranné atmosféře. Typickým příkladem může být výroba práškového Mg, kdy je nutné zajistit, aby se Mg nedostal do kontaktu s vodou nebo vzdušným kyslíkem [15, 16].



Obr. 1: Schéma zařízení atomizéru [17]

2.3.2 Formování práškových materiálů

Existuje celá řada metod formování práškových materiálů. Mezi nejrozšířenější nicméně patří následující tři metody – tlakové lisování v lisovnicích, protlačování a válcování. Vybrané

metody se liší především v matricích, ve kterých jsou práškové materiály umístěny. V klasickém tlakovém lisování je prášek uložen v lisovnici. Tu lze uzavřít buď jednostranně, nebo oboustranně. V případě oboustranného uzavření dochází při lisování k lepšímu rozložení tlaku na vzorek a také lze tímto způsobem vylisovat i větší množství prášku než u jednostranného uspořádání lisovnic. Vzhledem k rovnoměrnějšímu rozložení tlaku dochází k menšímu tření mezi kompaktem a stěnami lisovnice. Z tohoto důvodu je hustota výlisku při oboustranném uspořádání lisovnice relativně stejnorodější. Lisování může probíhat jak za studena, tak i za tepla. Lisováním za tepla je možné dosáhnout buď ohříváním prášku, předlisků anebo lisovacího nástroje. Důležitým procesním parametrem je zvolení správného lisovacího tlaku. Ten by měl být dostatečně vysoký pro rozrušení povrchových oxidových vrstev. Nevýhodou této metody je nutnost použití ochranné atmosféry. Při zahřívání kovových prášků, které mohou být již tak samy o sobě značně reaktivní, dochází za zvýšené teploty k oxidaci [12].

Zpravidla zvýšené teploty využívá extruze, ve které je prášek s příměsí plastifikátoru nebo již výlisek protlačen skrze malý otvor v extrudéru. Toto protlačení může být způsobeno aplikovaným tlakem, nebo v některých případech i samovolně, vlivem tepelné roztažnosti materiálu. Zmíněný plastifikátor, kterým je nejčastěji organická látka jako vosk, etylcelulóza nebo různé pryskyřice, je do vsázky přidáván kvůli zlepšení její mechanických vlastností před extruzí. Extruze se využívá hlavně pro přípravu vysoko hustotních materiálů, bohužel je vzhledem ke zvýšené teplotě opět nutné použít ochrannou atmosféru [18, 19].

Poslední zmíněnou metodou je válcování, kdy je kovový prášek dávkován mezi dva rotující válce. Dochází k lisování a vzniku plechu. Omezení využití této metody spočívá v monotónním tvaru výlisku, který musí být často dále zpracováván. Během vylisování dochází ve struktuře materiálu k plastické deformaci, částice se shlukují a povrch kompaktu se vyrovnává. Zároveň v materiálu dochází ke vzniku mřížkových a strukturních defektů jako např. dislokace [19].

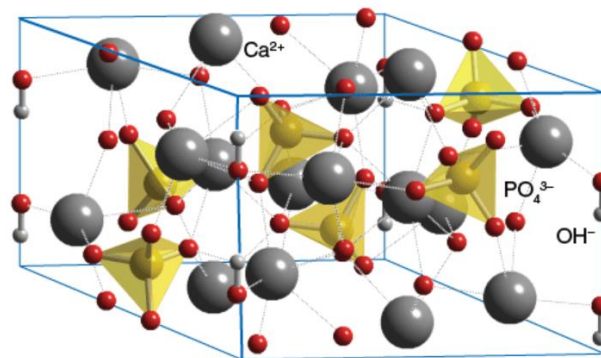
2.4 Hydroxyapatit

Jako hydroxyapatit (HAp) je označován minerál spadající do skupiny apatitů, resp. krystalických minerálů se shodnou hexagonální morfologickou strukturou. Apatity se dále rozlišují prostřednictvím odlišného složení a typu kovalentní vazby ve struktuře. Krystalovou jednotku HAp tvoří dvě molekuly $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, sumárně je tedy vzorec HAp zapisován jako $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Krystalová struktura HAp je vyobrazena na obr. 2. V porovnání s ostatními sloučeninami na bázi fosforečnanu vápenatého vykazuje HAp nejstabilnější krystalickou fázi, což má za následek i rezistenci ve vodném prostředí v rozmezí pH 4,2 až 8,0 [20, 21].

Samotný HAp lze diferenciovat v závislosti na atomovém poměru Ca/P, který determinuje jeho vlastnosti. Se zvyšujícím se poměrem Ca/P dochází simultánně ke zvýšení pevnosti HAp. V případě, kdy se poměr Ca/P blíží hodnotě 1,67, roste také stabilita HAp uvnitř biologického systému a takový HAp lze označit za stechiometrický. Různé atomové poměry dále ovlivňují uvolňování vápenatých a fosforečnanových iontů. Distribuce těchto iontů hraje

důležitou roli v mineralizaci kostí. Tato skutečnost spolu s vysokou komptabilitou s biologickým prostředím vede k tomu, že HAp spadá mezi tzv. biomateriály [22].

Vzhledem k fyzikálním a mechanickým vlastnostem, které jsou podobné vlastnostem lidské kosti, nalézá HAp uplatnění v medických aplikacích při náhradě kostí nebo zubních tkání. Progresivní metodou je využití HAp jako výztuže při výrobě tzv. inteligentních implantátů. Začlenění HAp do Mg matrice může zlepšit odolnost proti korozi a mechanické vlastnosti daného materiálu. Inteligentní implantáty se vzhledem k biokompatibilnímu a biodegradovatelnému charakteru HAp i Mg rozloží po dosažení požadované funkce, což eliminuje potřebu další operace pro jejich případné odstranění [22, 23].



Obr. 2: Krystalová struktura HAp [20]

2.5 Kompozitní materiály s kovovou maticí

Kompozit lze charakterizovat jako materiál složený ze dvou a více jednodušších látek, které mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti. Výsledkem spojení těchto látek je materiál s novými unikátními vlastnostmi, které nevykazuje ani jedna z výchozích látek. Tento jev se označuje jako tzv. synergický efekt. Kompozity sestávají ze dvou složek – matrice a výztuže. Výztuž zastává především výplňovou funkci, přičemž materiálu může zprostředkovat unikátní vlastnosti. Matrice slouží zejména jako pojivo pro výztuž [24].

Výběr výztuže se u kompozitů s kovovou maticí odvíjí od aplikace daného kompozitu. Zpravidla se jedná buď o kov, keramickou fázi nebo ve výjimečných situacích také fázi polymerní. Kompozity s kovovou maticí rozdělujeme dle struktury použité výztuže na kompozity [24]:

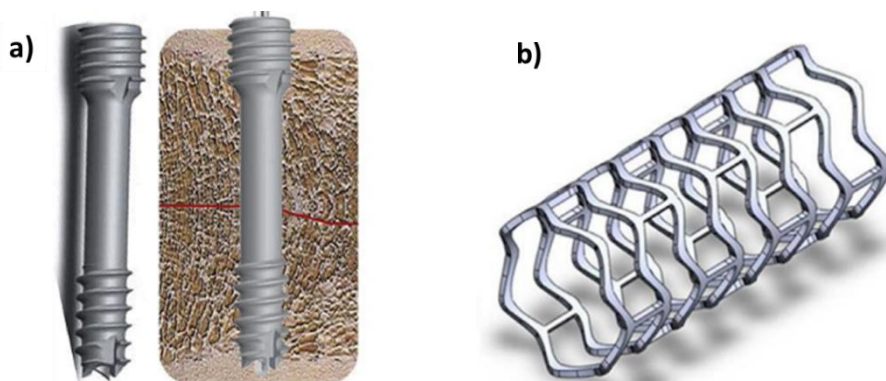
- vyztužené částicemi,
- vyztužené krátkými vlákny nebo whiskery,
- spojitě kompozity vyztužené vlákny nebo pláty,
- laminované nebo vrstevnaté.

Široká uplatnitelnost kovových kompozitů je podmíněna specifickými vlastnostmi, které tyto materiály nabízejí. Jedná se například o zvýšenou tuhost, odolnost nebo měrnou pevnost. Výhodou těchto kompozitů spočívá v relativně snadném modifikování jejich vlastností na základě konkrétních požadavků. Kompozity s kovovou maticí lze v dnešní době nalézt v nesčetných aplikacích a to od automobilového průmyslu, přes elektroniku až po sportovní vybavení. Využívají se zejména ve formě tvrdokovů – tj. na výrobu obráběcích nástrojů či dílů s vysokou odolností proti abrazi a opotřebení (WC-Co, WC-CoCr, Cr₃C₂-NiCr, Al₂O₃-Al, SiC-M atd.) [24].

2.5.1 Hořčíkové kompozitní materiály

Využití hořčíkových slitin je často omezeno řadou faktorů, mezi které patří nízká tepelná odolnost nebo pevnost. Možným řešením tohoto problému mohou být kompozitní materiály na bázi Mg. Tyto materiály bývají často vyztužovány polykrystalickými anorganickými silikáty (Al₂O₃, SiC, TiC₄, B₄C, atd.), které jim dodávají potřebnou pevnost a tvrdost pro konstrukční aplikace. Nicméně keramická fáze není jedinou používanou výztuží. Příkladem může být Mg kompozit vyztužený jednosměrně kontinuálními uhlíkovými vlákny [25]. Vláknata způsobují zlepšení mechanických vlastností v porovnání s konvenčními Mg slitinami a to i při zvýšených teplotách.

Mg kompozity nalézají využití v aplikacích, kdy je vyžadováno co největší snížení hmotnosti za současného zachování vhodných mechanických vlastností. Řeč je tak například o leteckém a automobilovém průmyslu. V leteckém odvětví mohou být Mg kompozity využívány k výrobě lehkých a odolných struktur, jako jsou například křídla letadel nebo jiné konstrukční části. V automobilovém odvětví mohou být tyto kompozity použity pro výrobu karoserií nebo motorových komponent, což má pozitivní vliv na snížení celkové hmotnosti vozidel. Další významné uplatnění Mg kompozitů se nachází v medicínských aplikacích. Mg-Ca kompozity jsou využívány jako biologicky odbouratelné ortopedické implantáty, zatímco Mg-Zn kompozity nalézají uplatnění zejména jako mikroklipey pro chirurgii hrtanu nebo jako kardiovaskulární stenty sloužící k obnovení funkce nemocných cévních tepen (viz obr. 3) [26, 27].

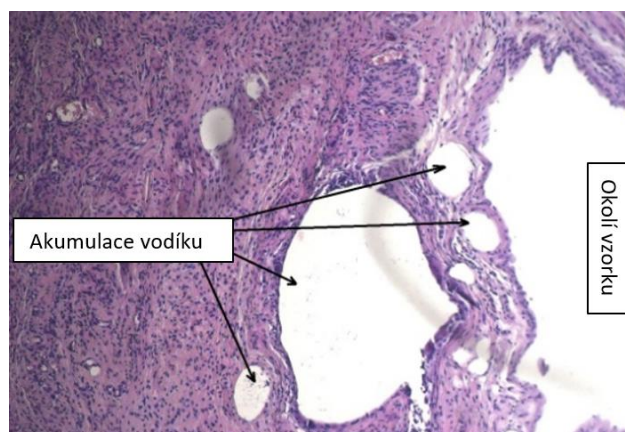


Obr. 3: a) Model kompresního šroubu z kompozitu na bázi Mg představujícího typ ortopedického implantátu [28]; b) model kardiovaskulárního stentu [29]

Příprava Mg kompozitů se omezuje především na dvě metody – práškovou metalurgii nebo odlévání. Typ použité metody se odvíjí od následné aplikace. Prášková metalurgie je vhodná zejména pro materiály, které nacházejí uplatnění v oblasti medicínských aplikací. Zvýšená pórovitost, která vzniká prostřednictvím této techniky, usnadňuje regeneraci kostí a transport tekutin a léčiv v biologickém systému. Na rozdíl od práškové metalurgie umožňuje odlévání dosažení vyšší homogenity materiálu a lepší mechanické pevnosti v důsledku snížené pórovitosti. Tato metoda je klíčová při výrobě velkých a tvarově komplexních dílů, kde je požadována především zvýšená hustota, odolnost nebo pevnost materiálu [30].

2.5.2 Hořčíkové kompozitní materiály s HAp výztuží

Velmi důležitou roli hraje kombinace HAp s některým z biomedicínských kovů. Kromě Ti a korozi-vzdorných ocelí patří mezi tyto kovy také Mg. Mg stejně jako HAp spadá do kategorie biomateriálů. Vzhledem k jeho biokompatibilitě a biodegradovatelnosti se o Mg uvažuje jako o slibném materiálu pro výrobu kostních náhrad a implantátů. Zavedené implantáty by díky biodegradabilitě Mg mohly zůstat uvnitř těla. Postupem času by byly degradovány za vzniku netoxických produktů, které by byly z lidského těla vyloučeny přirozenými cestami. S degradací, resp. korozí Mg je nicméně spojen také vývin vodíku, který může mít v biologickém systému fatální následky. Vodík může vytvářet vodíkové kapsle, které mohou v oblasti implantátu způsobit i poškození tkáně, viz obr. 4. Vlastnostmi Mg kompozitů na bázi HAp se zabývali Xiong G. a kol. Autoři použili vzorky připravené práškovou metalurgií za současného mikrovlnného slinování [31, 32, 33].

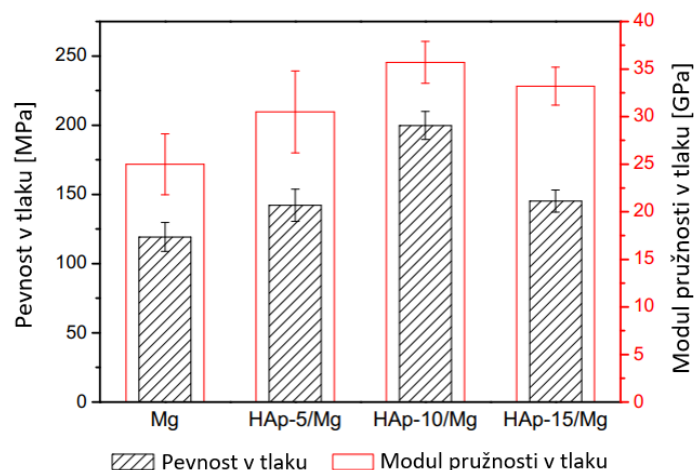


Obr. 4: Obarvené histologické snímky zobrazující nekrózu tkáně způsobenou uvolněním a akumulací vodíku v okolí implantátu [34]

Bylo zjištěno, že inkorporací HAp do Mg matrice dochází k výraznému zlepšení některých mechanických vlastností jako např. pevnosti v ohybu nebo modulu pružnosti v porovnání s čistým Mg (viz tabulka č. 1). Zároveň došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku a modulu pružnosti v tlaku jak je uvedeno na obr. č. 5 [31].

Tabulka č. 1: Srovnání vybraných mechanických vlastností Mg a Mg-HAp kompozitů [31]

Vzorky	Pevnost v ohybu [MPa]	Modul ohybu [GPa]
Mg	132,7 ± 14,0	22,9 ± 1,6
HAp-5/Mg	164,7 ± 8,5	26,7 ± 4,9
HAp-10/Mg	191,4 ± 10,3	35,8 ± 3,6
HAp-15/Mg	169,6 ± 8,19	31,3 ± 2,8

**Obr. 5:** Pevnost v tlaku a modul pružnosti v tlaku pro čistý Mg a různé kompozity Mg-HAp [31]

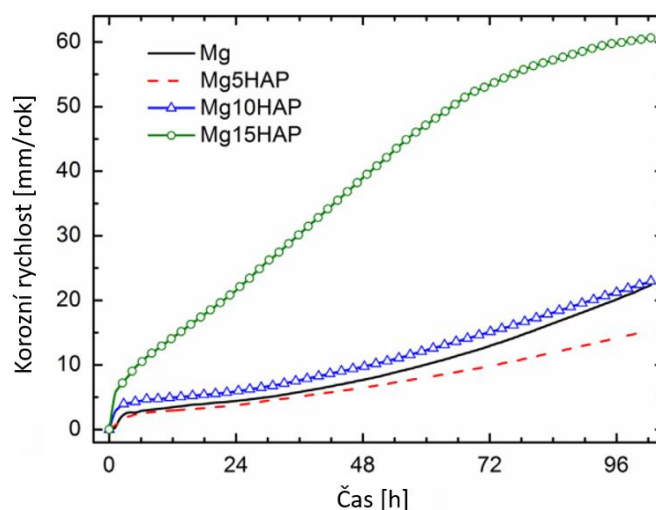
Přídavek HAp do čistého Mg má také řadu dalších pozitivních následků, mezi které patří snížení uvolňování H_2 anebo vznik materiálů s vynikajícími bioaktivními a biokompatibilními vlastnostmi. Při porovnání elektrochemických parametrů připravených kompozitů uvedených v tabulce č. 2 je patrné, že korozní potenciál (E_{corr}) je vyšší a hustota korozního proudu (i_{corr}) je nižší než v případě čistého Mg. Tato skutečnost naznačuje, že začleněním HAp lze výrazně zvýšit odolnost čistého Mg vůči korozi [31].

Tabulka č. 2: Srovnání elektrochemických parametrů Mg a Mg-HAp kompozitů [31]

Vzorky	i_{corr} [$A \cdot cm^{-2}$] $\cdot 10^{-4}$	E_{corr} [V]
Mg	2,51	-1,78
HAp-5/Mg	1,58	-1,64
HAp-10/Mg	1,00	-1,59
HAp-15/Mg	1,77	-1,53

2.5.3 Koroze Mg-HAp kompaktu

S ohledem na vysokou termodynamickou stabilitu struktury HAp lze předpokládat, že Mg-HAp kompaktní bude vykazovat v porovnání s čistým Mg vyšší odolnost vůči korozi. Jak ukazuje řada studií, obohacením Mg matrice částicemi HAp výrazně zlepšuje korozní vlastnosti daného materiálu. Příkladem je studie autorů del Campo a kol. [35], kteří zkoumali korozní odolnost Mg-HAp kompozitů připravených extruzí. Rychlost koroze byla zjišťována jímáním vodíku vzniklého reakcí Mg s roztokem PBS (fosfátem pufovaný fyziologický roztok) po dobu 100 hodin. Vzorek s 5 hm. % HAp vykazoval mírné snížení rychlosti koroze. Dle přepočtů vytvořeného vodíku na rychlost koroze bylo zjištěno, že z experimentální řady vzorků (0; 5; 10 a 15 hm. % HAp) vykazoval nejlepší korozní odolnost kompaktní s 5 hm. % HAp a nejhorší v porovnání s čistým Mg kompaktní s 15 hm. % HAp. Porovnání rychlosti koroze pro jednotlivé vzorky je uveden na obr. 6 [35, 36].



Obr. 6: Průběh rychlosti koroze jednotlivých vzorků ponořených na 100 hodin do roztoku PBS [35]

Rychlost koroze Mg-HAp kompozitů se odvíjí od řady faktorů, mezi které patří pórovitost materiálu, textura či velikost zrn. Nicméně jak uvedli del Campo a kol., malé rozdíly mezi velikostí zrn v Mg-HAp kompozitech nevysvětlují odlišné korozní chování těchto materiálů. Zřejmě největší vliv měla různá textura a pórovitost kompozitů. Zejména kompozit Mg-15HAp, který vykazoval největší pórovitost ve srovnání s ostatními vzorky, se vyznačoval také nejslabší texturou a v důsledku těchto faktorů i nejnižší korozní odolností [35].

2.6 Antikorozní ochrana Mg materiálů

Vzhledem k tomu, že kovy a zejména Mg za určitých podmínek podléhají korozi, je nesmírně důležité zaobírat se tím, jak tyto materiály chránit. Základním pilířem ochrany vůči korozi je znalost její podstaty, resp. porozumění způsobu, jakým ke korozi dochází. Ochrana kovů vůči korozi je motivována především ekonomickými faktory. Použitím jedné z mnoha metod ochrany lze zároveň předejít potřebě časných výměn nebo oprav již porušeného materiálu

vlivem nepříznivých přírodních podmínek, nebo nevhodného spojení s jiným materiálem. Existuje široké spektrum metod pro ochranu kovů, které lze zařadit do následujících kategorií [37]:

- správná volba materiálu,
- konstrukční úpravy,
- úprava korozního prostředí,
- elektrochemická ochrana,
- aplikace ochranných povlaků.

V závislosti na okolním prostředí, ve kterém se kovový materiál bude nacházet, je nutné zvolit adekvátní složení materiálu. Často opomíjenou metodou je úprava korozního prostředí. Snížení korozní rychlosti je možné docílit například změnou tlaku, teploty, složení nebo vlhkosti prostředí. Další způsob, jak snížit rychlost korozního procesu, spočívá v záměrné změně potenciálu kovu vůči elektrolytu. V závislosti na směru polarizace se elektrochemická ochrana dělí na ochranu katodickou a anodickou [38].

Anodická ochrana zprostředkovává buď pasivaci kovů anebo udržuje potenciál chráněného kovu v rozmezí odpovídající potenciálové oblasti pasivity kovů. Největší uplatnění nalézá tato metoda v chemických provozech, kde je zapotřebí chránit povrchy vůči agresivním substancím. Naopak na vnější aplikace, tzn. na ochranu venkovních povrchů nebo konstrukcí uložených v zemi, se výhradně používá ochrana katodová. Ta může využívat vnější zdroje proudu, tím pádem dojde na kovovém povrchu ke vzniku zápornějšího potenciálu, což zabraňuje převodu kationtů chráněného kovu do elektrolytu. Významnou katodickou ochranou je použití tzv. obětované anody. Anoda, která je zapojena na kladný pól se vlivem oxidačních procesů rozpustí a uchrání tak případně důležitější katodu. Nicméně, jako obětovaná anoda se zpravidla využívají kovy, které mají v porovnání s katodou zápornější elektrodový potenciál. Jedná se tak například o slitiny Mg, Zn nebo Al. V kontextu antikorozi ochrany je nejčastěji využívanou metodou aplikace ochranných povlaků [38, 37].

2.6.1 Povrchové úpravy kovových materiálů

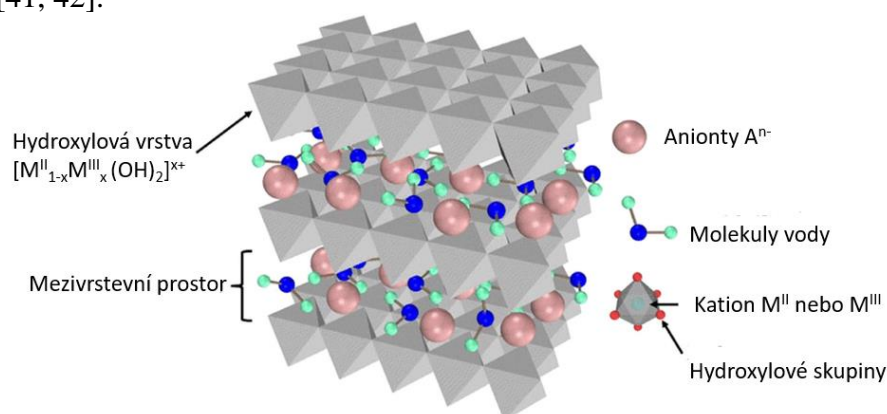
Aplikace povlaků umožňuje ochranu především pro technologicky náročné výrobky, jejichž tvar nebo funkce neumožňuje využití jiných metod antikorozi úpravy. Existuje mnoho možností, jak korozivzdorné povlaky kategorizovat. Nejzákladnější možností je rozdělení podle jejich charakteru. Rozlišují se tak povlaky kovové, anorganické a organické. Podle metody přípravy lze povrchy rovněž klasifikovat do dvou tříd a to na konverzní povlaky a nanosené povlaky. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že konverzní povlaky na rozdíl od povlaků nanosených vznikají reakcemi *in situ* mezi výchozím materiálem a jeho okolím [39, 40].

Pro povrchové úpravy kovových materiálů a především Mg slitin jsou důležité především chemické konverzní povlaky. Tyto povlaky zahrnují např. chromátové vrstvy vyznačující se vysokou antikorozi ochranou, na druhou stranu také karcinogenními vlastnostmi. Z tohoto důvodu je pro biomedicínské aplikace nutné zvolit jiné, ideálně biologicky odbouratelné

povlaky. Typickým příkladem je HAp povlak, který díky svým vlastnostem podobným lidské kosti poskytuje vhodnou ochrannou vrstvu pro kostní náhrady a ortopedické materiály. Dalším typem povlaků vhodných pro biomedicínské aplikace jsou porézní vrstvy vytvořené procesy jako je anodizace nad průrazným napětím (PEO) nebo mikro-oblouková oxidace (MAO). Především PEO se stala jednou z nejpoužívanějších metod pro vytvoření ochranných vrstev na Mg slitinách. V zařízení skládajícím se z elektrolytické lázně, pracovní elektrody a nerezové protielektrody, jsou na vzorek aplikována vysoká napětí, během kterých dochází ke vzniku výbojů a plazmy. V průběhu celého procesu dochází k tavení, tuhnutí, krystalizaci, částečnému slinování a zahušťování vznikající vrstvy oxidu. Porézní struktura této vrstvy vzniká působením elektrických výbojů, které lokálně prorážejí rostoucí vrstvu a vytvářejí charakteristické póry. Vyžadují-li aplikace povrchově upravených materiálů minimální pórovitost, je vhodné použít vrstvy složené z podvojných vrstevnatých hydroxidů jako sekundární povlak, což vede k vyplnění pórů [39].

2.7 LDH povlaky

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) jsou látky s unikátní lamelární strukturou, kdy jejich složení lze zapsat jako $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2O]^{x-}$. M^{II} a M^{III} vyjadřují dvojmočné a trojmočné kationty, které obsazují oktaedrické mezery v $Mg(OH)_2$ mezivrstvách. A^{n-} značí n -mocný anion nacházející se v hydratovaných mezivrstevných prostorách. V případě hodnoty x se jedná o podíl molárního zastoupení M^{III} v přítomných hydroxidových vrstvách ($M^{III}/(M^{II}+M^{III})$) a pohybuje se v rozmezí 0,2 až 0,33. Struktura LDH povlaků je znázorněna na obr. 7. Charakteristickým znakem podvojných hydroxidů je existence silných vazeb mezi atomy ve vrstvách a slabými vazbami mezi anionty/vrstvami a anionty navzájem. Tento fakt umožňuje připravit podvojně hydroxidy s širokým spektrem aniontů, které vyrovnávají kladný náboj vrstvy [41, 42].



Obr. 7: Schématická struktura LDH [42]

Jednou z mnoha variací LDH vrstev jsou tzv. hydrotalcity, kde jsou atomy Mg částečně nahrazeny atomy Al. Touto substitucí je možné docílit přípravy povlaků se specifickými vlastnostmi. Uplatnění zejména hydrotalcitových Mg-Al podvojných hydroxidů je široké. Ve farmacii jsou využívány buď jako stabilizátory při výrobě pevných nebo tekutých léčivých substancí nebo jako nosné matrice pro vložení léčiv. Jak uvedl Tan, J. a kol., LDH obsahující Mg se jeví jako vhodný materiál pro povrchovou ochranu implantátů a stentů. Hodnoty

modulu pružnosti jsou totiž relativně podobné jako skutečná kost a tím by bylo zajištěno rovnoměrné rozložení napětí napříč celým implantátem. Speciálním případem využití LDH je sekundární povlakování materiálů. Například při přípravě PEO povlaků dochází ve vrstvě ke vzniku velkého množství pórů, které je možné aplikací vrstev LDH zaplnit a tím pádem zvýšit i korozní ochranu [42, 43].

Při přípravě LDH vrstev se často využívá interkalace, resp. vmezeření atomů, molekul nebo iontů mezi jednotlivé vrstvy materiálu. V návaznosti na vrstevnaté hydroxidy lze říci, že se jedná o navázání aniontů mezi kladně nabitě hydroxidové vrstvy. Jednou z možností, jak připravit interkalované LDH povlaky je využití rehydratace. Při rehydrataci reagují směsné oxidy M^{II} a M^{III} , které vznikají tepelným rozkladem prekurzorů složených ze snadno dekomponovatelných aniontů, jako například CO_3^{2-} , NO_3^- apod. Interkalace je značně využívána u biologicky významných látek, mezi které patří aminokyseliny, enzymy, vitaminy nebo fragmenty DNA [44].

2.8 Příprava LDH povlaků

Povlaky LDH lze připravit různými metodami, přičemž výběr techniky se odvíjí od konkrétních požadavků na povlaky (úroveň krystalinity, úroveň fázové čistoty atd.). Mezi faktory, které mají nejvýraznější dopad na výslednou strukturu povlaku, patří typ použité báze, pH reakčních roztoků a doba, po kterou reakce probíhá. Nejzákladnějšími metodami přípravy LDH jsou – koprecipitace, hydrotermální syntéza, sol-gel metoda a hydrolyza močoviny [45].

2.8.1 Koprecipitační metoda

Jedná se o jednu z nejvyužívanějších metod přípravy LDH. Vyniká svojí jednoduchostí, širokým spektrem využití a také schopností regulace chemického složení vznikajícího povlaku. Během koprecipitace dochází k reakci solí M^{II} a M^{III} v definovaném poměru v silně zásaditém prostředí. V závislosti na zvoleném pH, teplotě, koncentraci a poměru prekurzorů lze regulovat kvalitu syntetizovaného povrchu. V průběhu reakce dochází ke vzniku amorfního LDH, který krystalizuje až po dosažení potřebné teploty. Předností této metody je také kromě mírných procesních podmínek i možnost kombinace s dalšími metodami [46].

2.8.2 Hydrotermální syntéza

Při hydrotermální analýze je substrát s ošetřeným povrchem ponořen do směsi oxidů, hydroxidů anebo solí daných kovů. Směs, zpravidla solí kovů, musí být alkalická, z toho důvodu se často provádí i úprava pH. Zahřívání směsi se vzorkem probíhá za mírných hydrotermálních podmínek v hermeticky uzavíratelné nádobě. Procesní teploty se pohybují od 30 °C až do 300 °C, přičemž dochází i ke zvýšení tlaku v systému. Celý proces může trvat v řádek hodin, nežádka i dnů. U Mg substrátů dochází na jejich povrchu k tvorbě vrstvy $Mg(OH)_2$. Vrstva se následně rozpadá na ionty Mg^{2+} a OH^- a umožňuje reakci vzniklého dvojmocného kationtu s trojmocným kationtem kovu pocházejícím ze směsi.

Obdobným způsobem jako u jiných metod, i zde je možné docílit úpravou poměru Mg a Al různých modifikací připravených povlaků. Proces hydrotermální syntézy je často používán jako dodatečná úprava a to pro zvýšení krystalinity LDH a zvětšení syntetizovaných krystalitů. Možné překážky omezující praktické uplatnění této metody mohou zahrnovat vysoké nároky na energie vzhledem k zahřívání směsi a také dlouhá doba syntézy [47].

2.8.3 Sol-gel metoda

Metoda sol-gel je oceňována pro svou ekonomičnost, resp. pro nízkou energetickou náročnost a časovou efektivitu. Zároveň umožňuje získání vysoké čistoty syntetizovaných povlaků spolu s možností optimalizace jejich složení. Při metodě sol-gel je prekurzor, nejčastěji ve formě alkoxidu kovu, rozpuštěn ve vodě nebo alkoholu. Následnou hydrolyzou a kondenzací dochází ke vzniku gelu. Rozpouštědlo z gelu je poté odstraněno mírným zahříváním. Během sušení dochází simultánně k tvorbě LDH. Celý proces probíhá za relativně nízkých teplot. Tímto způsobem je možné získat vrstvy s nižší krystalinitou v porovnání s ostatními metodami. Změny v procesních parametrech, mezi které patří složení vodního media, úprava pH nebo doba ponechání vzorku v roztoku, mohou vést k nárůstu plochy povlaku [48, 49].

2.8.4 Hydrolýza močoviny

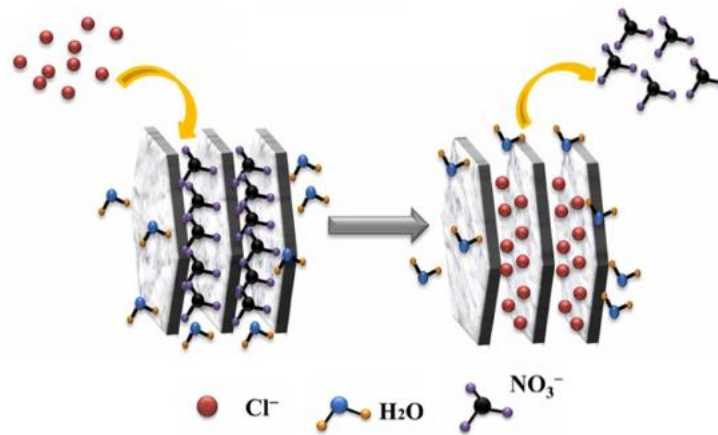
Močovinová metoda využívá koprecipitační reakce mezi solemi kovů M^{II} a M^{III} v prostředí pomalu hydrolizující močoviny. Močovina jako srážecí činidlo nahrazuje běžně používaný NaOH. Použití močoviny přináší několik výhod, od její snadné rozpustnosti až po nízký stupeň přesycení během srážení. Při zahřátí nad teplotu 60 °C dochází k postupné hydrolyze roztoku močoviny. Močovina se rozkládá za současného vzniku amonných a hydrogenuhličitanových iontů. Tyto ionty způsobují změnu pH roztoku a tím napomáhají precipitaci hydroxidů kovů. Oproti jiným metodám, jako je například koprecipitace, umožňuje tato metoda přípravu relativně úzké distribuce velikosti částic. Na druhou stranu poměry Mg/Al v produktech jsou mnohdy menší než ve výchozích roztocích [50, 51, 52].

2.9 Degradace LDH povlaků

Primárním cílem LDH povlaků je poskytnutí antikorozi ochrany. Existuje několik faktorů, které vedou k antikorozi chování LDH povlaků. Jedním z nejmarkantnějších je stínící faktor způsobený samotnou existencí bariéry mezi povrchem materiálu a okolním prostředím. Přítomností této bariéry je výrazně snížena četnost interakcí korozi aniontů s povrchem, což má za následek snížení rychlosti koroze [42, 53].

Dalším faktorem je vlastnost, kterou jsou LDH povlaky natolik významné. Jedná se o schopnost iontové výměny korozi aniontů (zpravidla aniontů Cl^-) s anionty v prostoru mezi vrstvami. Tato aniontová výměna, zobrazena na obr. 8, je řízena dynamickou rovnováhou, na kterou má vliv několik faktorů jako například koncentrace a náboj aniontů, pH nebo teplota. Vzhledem k výměně aniontů dochází v okolí povrchu materiálu zároveň ke snížení koncentrace korozi aniontů [42, 53].

Zajímavým aspektem v rámci použití LDH povlaků na Mg substrátech je využití uvolněných interkalovaných aniontů, které následně mohou působit jako inhibitory koroze. Uvolněné anionty mohou interagovat s Mg^{2+} vzniklým v důsledku oxidace Mg. Dochází tak ke vzniku reziduí, které jsou schopny vyplnit defekty zejména v podobě pórů a mezer v povlaku [54, 55].



Obr. 8: Iontová výměna korozních aniontů probíhající mezi LDH vrstvami [53]

3 CÍLE PRÁCE

Práce se bude zabývat přípravou směsí Mg-hydroxyapatit a výrobou kompozitních kompakťů. Následně budou ve vodném prostředí deponovány MgAl-LDH vrstvy na povrch kompakťů. U povlakovaných vzorků bude hodnocena struktura a morfologie MgAl-LDH vrstev s využitím elektronové mikroskopie (SEM). Zároveň bude provedeno hodnocení elektrochemických korozních vlastností LDH vrstev pomocí potenciodynamických zkoušek v prostředí simulovaných tělesných tekutin.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie a přístroje

Chemikálie použité během experimentální části jsou uvedené v tabulce č. 3. Přesné složení Hankova fyziologického roztoku je uvedeno v tabulce č. 4.

Tabulka č. 3: Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce
Demineralizovaná voda	Fch VUT
Isopropylalkohol	Nanobala, 99 %
Hydroxid sodný	Lach-Ner; p.a.
Dusičnan hlinitý nonahydrát	Lach-Ner; p.a.
Hankův sterilní fyziologický roztok, bez Ca a Mg	GE Healthcare

Tabulka č. 4: Složení Hankova fyziologického roztoku

Obsažené ionty	Koncentrace iontů [mmol·l ⁻¹]
NaCl	137,00
KCl	5,40
Na ₂ HPO ₄	0,25
MgSO ₄	1,00
KH ₂ PO ₄	0,44
CaCl ₂	1,30
NaHCO ₃	4,20
C ₆ H ₁₂ O ₆	5,50

Přehled přístrojů a zařízení, které byly při experimentu použity, jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5: Použité přístroje

Přístroje	Výrobce
Metalografická pila Discotom-6	Struers
Laboratorní bruska MTH Kompakt	MTH Hrazdil
Rukavicový box 850-NB	Fisher Scientific
Univerzální testovací zařízení Instron 5984	Instron
Sušárna Memmert UF55m	Memmert
Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS 10 s EDS detektorem Xmax 80 mm ²	Zeiss
Naprašovací zařízení Polaron SC7640	Quorum Technologies

4.2 Příprava Mg-HAp kompozitů

Mg kompozity s HAp výztuží byly připraveny v podobě tablet o průměru 20 mm a výšce cca 5 mm. Pro přípravu těchto tablet byly smíchány jednotlivé směsi, které se skládaly z práškového Mg a práškového HAp. Kompozity se lišily obsahem HAp plniva – 0; 1; 2; 5; 10; 20 a 50 hm. %. Připravené směsi Mg a HAp byly umístěny do míchačky po dobu 1 hodiny při rychlosti otáčení 100 ot/min, kde došlo k jejich homogenizaci. Následně bylo v rukavicovém boxu do ocelových lisovnic naváženo vždy po 2,5 g zhomogenizované směsi. Lisovnice s odváženou směsí Mg-HAp byly umístěny do univerzálního testovacího zařízení Instron, kde probíhalo oboustranné lisování této směsi do dosažení maximálního zatížení 400 MPa.

Pro následnou charakterizaci a depozici LDH vrstev byl povrch kompaktních vždy zbrúšen pomocí SiC brusných papírů #1200 a #2500 a následně vyleštěn pomocí diamantové pasty s velikostí částic 3 a 1 μm .

4.3 Příprava LDH povlaků

Povlaky byly připravovány umístěním vzorků do 1 mol \cdot l⁻¹ roztoku Al(NO₃)₃ · 9H₂O, jehož pH bylo upraveno pomocí 2 mol \cdot l⁻¹ roztoku NaOH na hodnotu 10. Celkový objem reakční směsi pro každý vzorek činil vždy 75 ml. Kádinky se vzorky byly vhodně zakryty hodinovým sklíčkem a Al fólií a poté byly umístěny po dobu 9 hodin do sušárny Memmert vyhřáté na 95 °C, kde probíhala depozice LDH vrstev. Po ukončení experimentu byly vzorky opláchnuty demineralizovanou vodou, isopropanolem a poté důkladně vysušeny.

4.4 Metody charakterizace

4.4.1 SEM-EDS analýza

Pro mikroskopickou a prvkovou analýzu jednotlivých kompakťů a vzorků s připravenými LDH povlaky byla použita SEM-EDS analýza. Analýza byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss EVO LS10 s detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm². Analýza vzorků byla provedena vždy jak z povrchu, tak i z kolmého výbrusu. Pro SEM analýzu byly testované vzorky zvodivěny nanesením vrstvy zlata pomocí zlatičky Polaron.

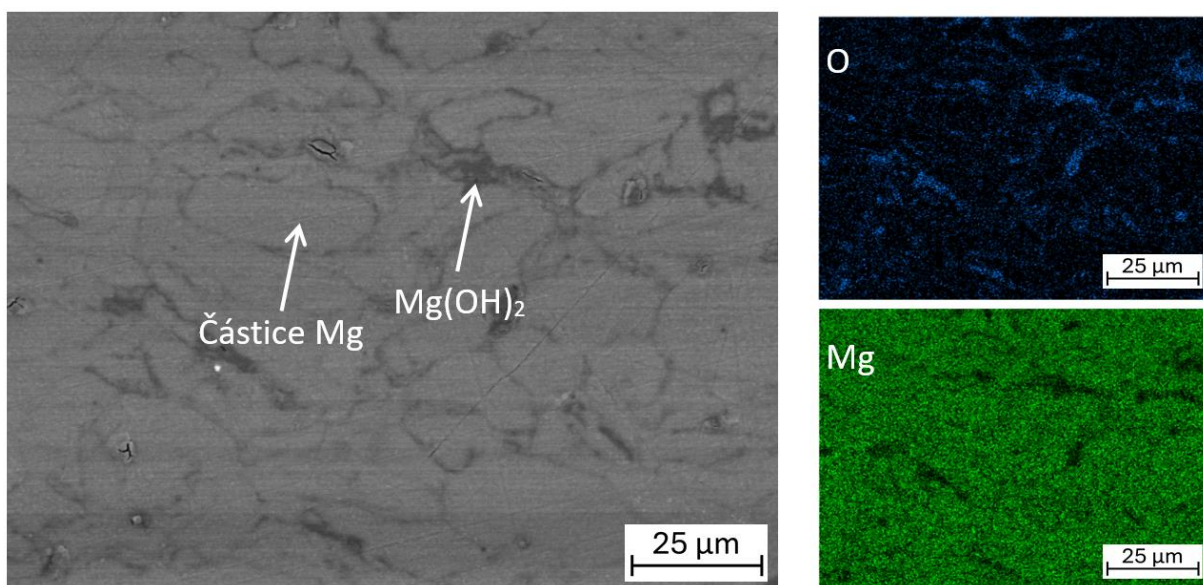
4.4.2 Potenciodynamická měření

Elektrochemické korozní vlastnosti vzorků s a bez LDH povlaků byly charakterizovány pomocí potenciodynamické polarizace. Zkoušky byly provedeny pomocí potenciostatu VSP-300. Měření bylo provedeno v tříelektrodovém uspořádání, kde pracovní elektrodu tvořil vzorek. Referentní elektroda byla nasycená kalomelová elektroda a jako pomocná elektroda sloužila Pt mřížka umístěná přímo v měřící cele obsahující Hankův roztok. Plocha vzorku, použitá pro měření, činila 1 cm². Samotné měření probíhalo v rozmezí -200 až 500 mV od E_{OCP} se skenovacím krokem 1 mV/s. Před samotným měřením probíhalo ustálení potenciálu po dobu 30 min. Výsledky ve formě závislosti $\log |i| = f(E)$ byly vyhodnoceny pomocí Tafelovy extrapolační metody.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

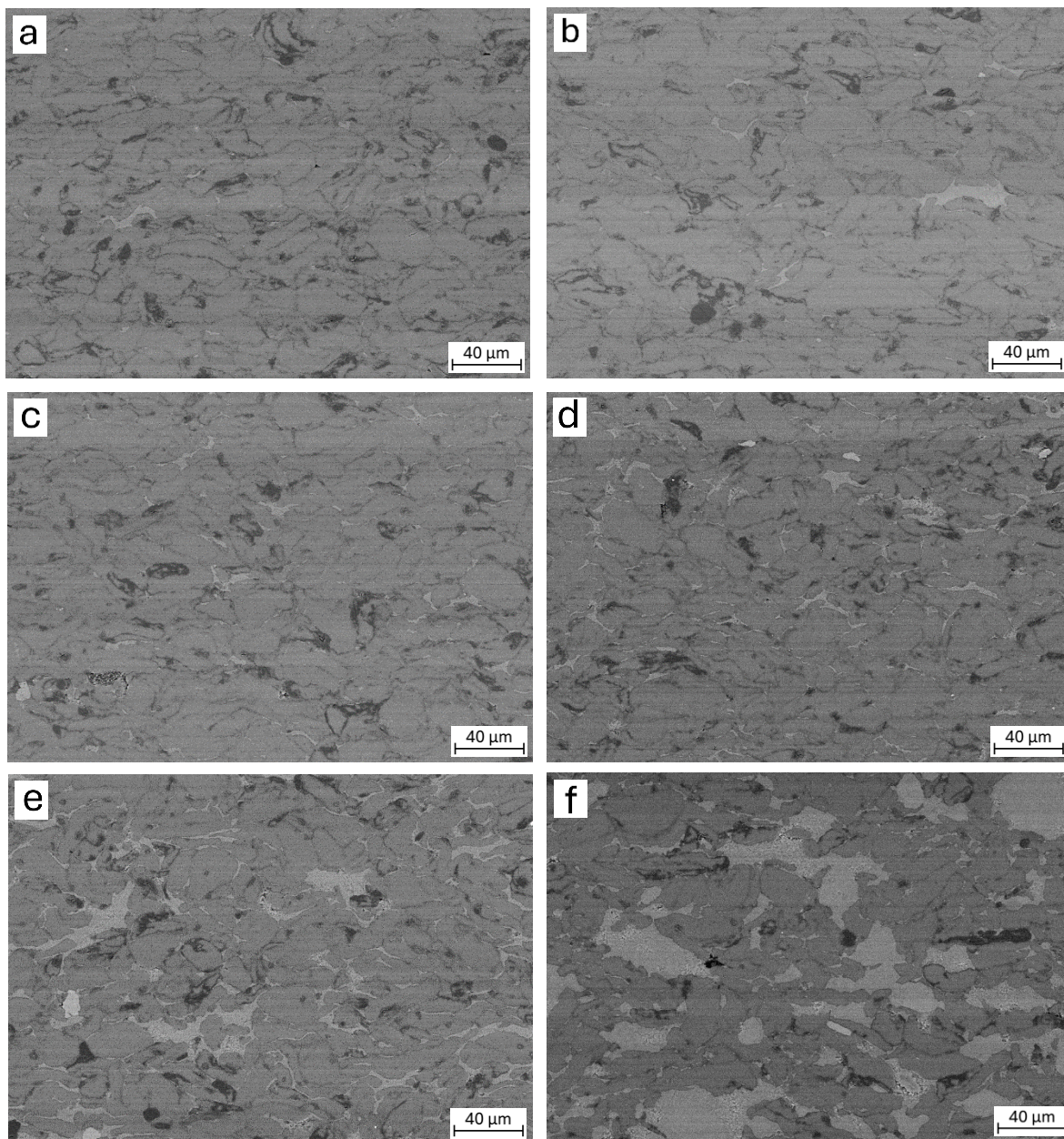
5.1 Charakterizace Mg-HAp kompaků

Struktura Mg kompaků byla charakterizována pomocí SEM analýzy. Na obr. č. 9 je uveden snímek struktury Mg kompaktu bez HAp výztuže. Jak je ze SEM snímku a z prvkové analýzy patrné, dochází na povrchu částic k jejich oxidaci. Analýzou pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) bylo zjištěno, že na fázových rozhraních lze detekovat přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (viz příloha, obr. č. 20). Korozní produkty, pravděpodobně tvořené $\text{Mg}(\text{OH})_2$, byly pozorovány ve struktuře každého vzorku kompaktu. Charakterizací struktury Mg-HAp kompaků připravených práškovou metalurgií se zabývali také B. Rathna Sunil a kol. [56]. Autoři prostřednictvím XRD analýzy prokázaly přítomnost MgO v mezičásticovém prostoru kompozitu. Detekce rozdílných korozních produktů ve srovnání s dostupnou literaturou pravděpodobně souvisí s modifikací přípravy vzorků pomocí metody jiskrového plasmového slinování (SPS).



Obr. č. 9: Snímek struktury Mg kompaktu bez HAp výztuže pořízený pomocí SEM; vpravo prvková analýza struktury kompaktu bez HAp výztuže

U vzorků s výztuží byla detekována přítomnost náhodně distribuovaných shluků HAp plniva mezi deformovanými částicemi Mg. Jak je ze snímků na obr. č. 10 patrné, zvyšující se obsah HAp měl u vyšších koncentrací plniva za následek vznik četných objemných aglomerátů. Nejzřetelnější homogenní seskupení HAp částic bylo pozorováno u vzorků s 20 a 50 hm. % výztuže. Disparitní rozložení HAp částic by mohlo mít za následek negativní ovlivnění mechanických vlastností a to navzdory jejich předpokládanému zlepšení, jak zdůrazňuje Xiong G. a kol. [28].



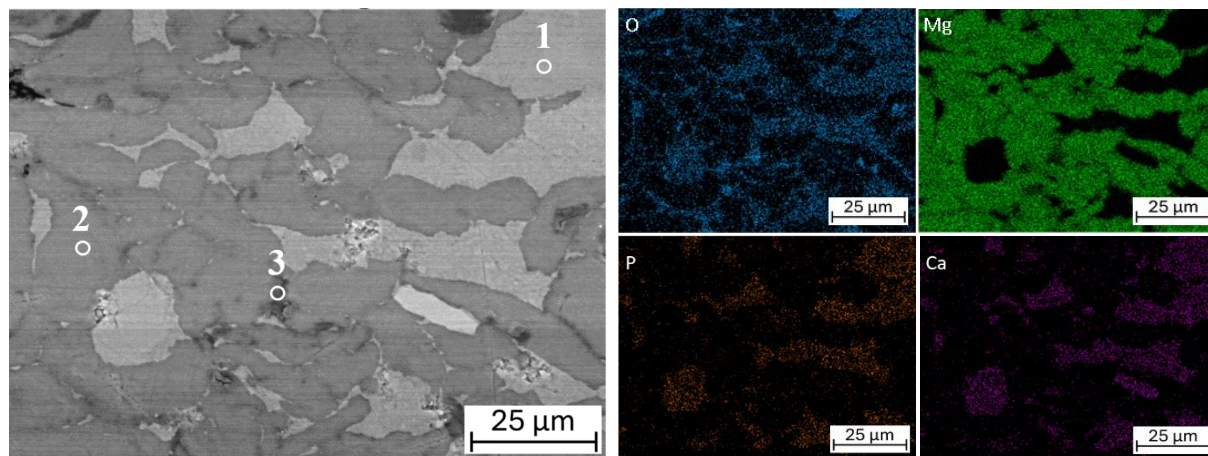
Obr. č. 10: Snímky struktury Mg-HAP kompaktu pořízené pomocí SEM s obsahem HAp:
 a) 1 hm. %; b) 2 hm. %; c) 5 hm. %; d) 10 hm. %; e) 20 hm. %; f) 50 hm. %

Procentuální hmotnostní zastoupení vybraných prvků vyskytujících se ve vzorcích kompaktů je uvedeno v tabulce č. 6. Jak je ze získaných dat patrné, se zvyšujícím se obsahem HAp bylo ve vzorcích detekováno vyšší zastoupení prvků Ca, P a O, což svědčí o přítomnosti HAp ve struktuře materiálu.

Tabulka č. 6: Plošná prvková EDS analýza Mg-HAp kompozitů; obsah prvků v hm. %

Vzorek	Mg	O	Ca	P
Mg-0HAp	88,32	11,68	–	–
Mg-1HAp	85,83	9,87	0,22	–
Mg-2HAp	85,27	9,66	0,55	0,32
Mg-5HAp	81,73	11,67	1,30	0,75
Mg-10HAp	84,70	11,64	2,39	1,28
Mg-20HAp	74,33	12,35	5,03	2,88
Mg-50HAp	68,40	13,45	8,17	4,23

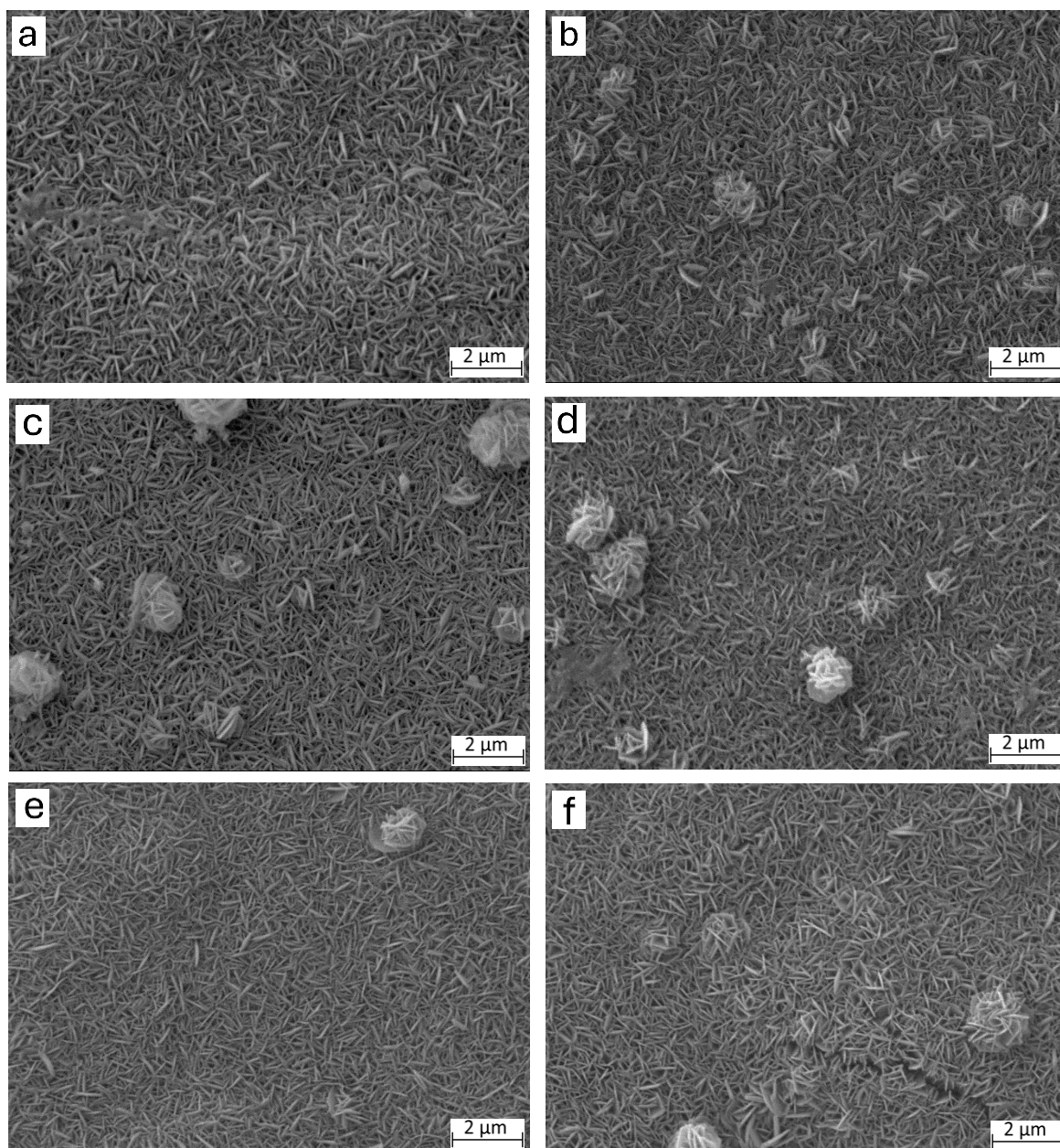
Na obr. č. 11 je zobrazena detailní prvková analýza 3 oblastí vzorku Mg-HAp kompaktu. Navazující přehled hm. % zastoupení prvků pro vybrané oblasti je uveden v tabulce č. 7. EDS analýza aglomerátu prokázala, že v oblasti 1 převládají zejména prvky Ca, O a P. Jedná se tedy patrně o oblast hydroxyapatitu. Oblast 2 odpovídala Mg prášku a analýzou oblasti 3 bylo zjištěno, že obsah prvků Mg a O se blížil atomárnímu poměru 1:2 (viz příloha, tabulka č. 9). Tato skutečnost je v souladu s výsledky z XRD analýzy Mg kompaktu bez výztuže.

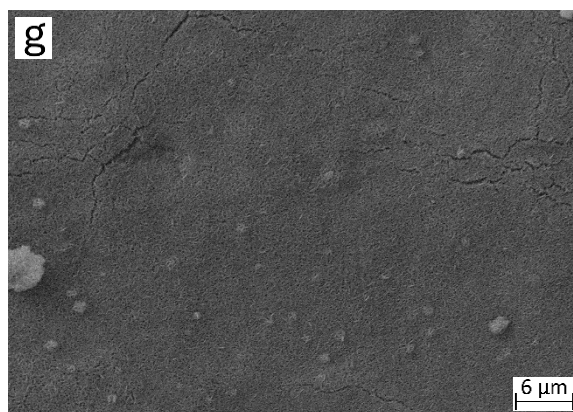
**Obr. č. 11:** SEM snímek povrchu Mg-50HAp s body pro EDS analýzu; prvkové mapy vzorku Mg-50HAp**Tabulka č. 7:** Detailní prvková EDS analýza vybraných fází v Mg-50HAp kompozitu; obsah prvků v hm. %

Bod	O	Mg	Ca	P
1	45,23	0,00	36,51	17,72
2	1,78	98,22	–	–
3	54,62	45,38	–	–

5.2 Strukturní analýza LDH povlakovaných vzorků

U povlakovaných vzorků byly na povrchu pozorovány jemné krystaly LDH (viz obr. č. 12). Povlaky, tvořené mikrolamelami, s délkou přibližně 1 μm a šířkou v rozmezí 10 až 100 nm, rovnoměrně pokrývaly povrch všech vzorků bez ohledu na obsah plniva v kompaktech. U vzorků obsahujících 0 až 10 hm. % plniva včetně byla struktura LDH povlaků bez nežádoucích defektů. U povlaků připravených na vzorcích s 20 a 50 hm. % HAp byly náhodně na povrchu detekovány defekty v podobě trhlin. Výskyt trhlin byl zřejmě zapříčiněn nedokonalou adhezí povlaku v místech výskytu objemných aglomerátů HAp. U vzorku Mg-20HAp byl výskyt trhlin spíše ojedinělý na rozdíl od vzorku Mg-50HAp, u kterého byly výrazné trhliny přítomné po celém povrchu povlaku. Vzhledem ke svým rozměrům a nízké četnosti mohly být trhliny detekované na povlaku vzorku Mg-20HAp pouze povrchové a tím pádem nemusely zasahovat přímo až k samotnému kompozitu.





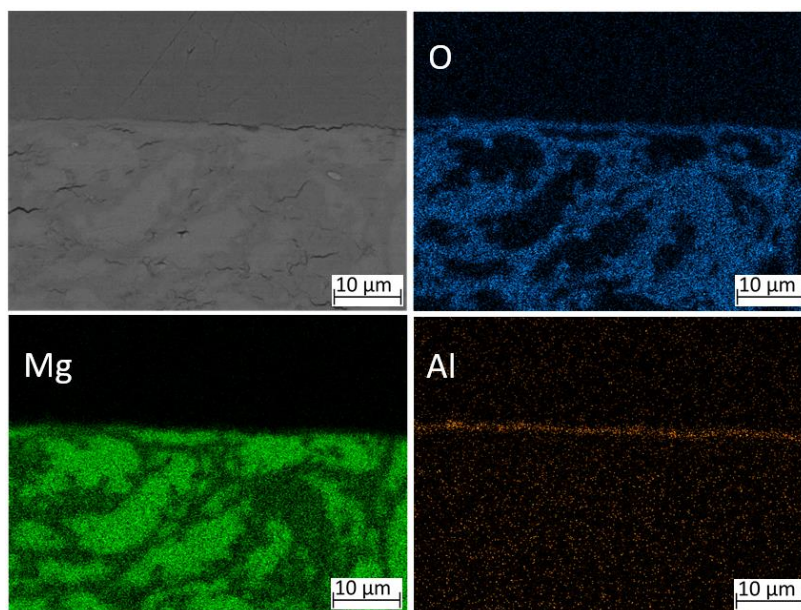
Obr. č. 12: SEM Snímky připravených LDH povlaků na vzorcích s různým obsahem HAp:
 a) 0 hm. %; b) 1 hm. %; c) 2 hm. %; d) 5 hm. %; e) 10 hm. %; f) 20 hm. %; g) 50 hm. %

Vyhodnocení prvkového složení LDH povlaků pro všechny vzorky je uvedeno v tabulce č. 7. Z naměřených dat je zřejmé, že u vzorků s obsahem vyšším jak 5 hm. % HAp docházelo k postupnému detekování kompozitu prostřednictvím zvyšujícího se zastoupení prvků Ca a P.

Tabulka č. 8: Prvková EDS analýza LDH povlaků; obsah prvků v hm. %; analýza povrchu

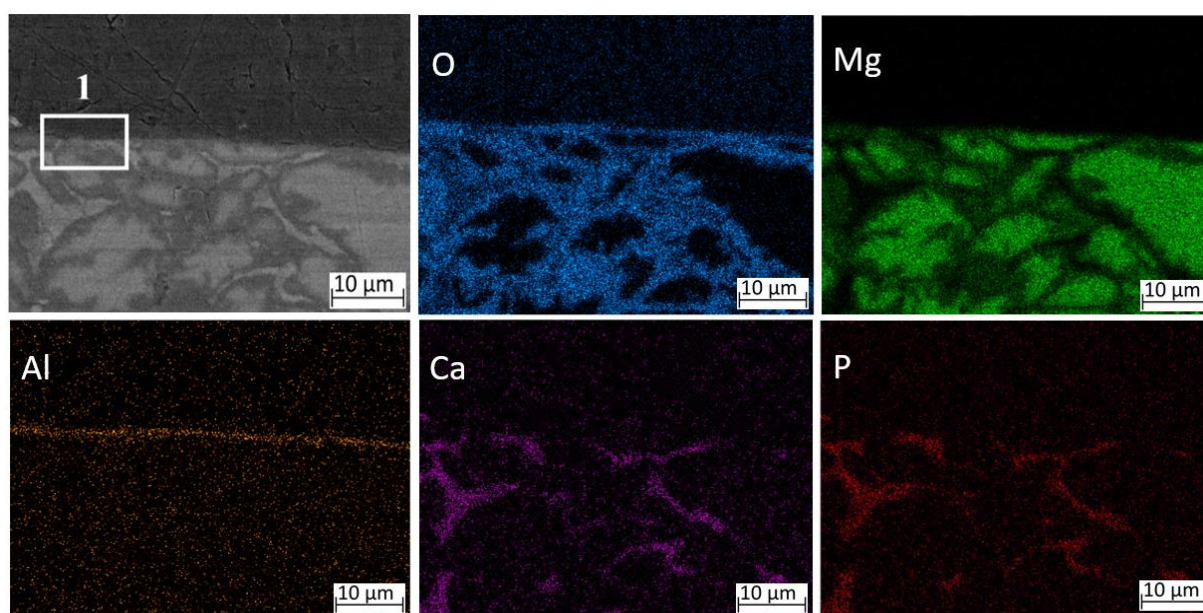
Vzorek	O	Mg	Al	Ca	P
Mg-0HAp	49,09	40,23	10,68	–	–
Mg-1HAp	49,44	41,35	9,21	–	–
Mg-2HAp	60,86	28,69	10,45	–	–
Mg-5HAp	47,40	43,77	7,66	0,74	0,13
Mg-10HAp	52,97	35,57	7,35	2,76	1,35
Mg-20HAp	55,60	31,90	7,59	2,84	1,52
Mg-50HAp	56,05	17,71	5,51	12,80	7,24

Pomocí metody EDS byly analyzovány také příčné výřezy povlakovaných vzorků. Na obr. č. 14 jsou uvedeny prvkové mapy povlakovaného Mg kompaktu bez HAp výztuže. Na snímku lze pozorovat oblast s vysokým obsahem Al a O, které svědčí o přítomnosti LDH povlaku na povrchu vzorku. Připravený povlak tvořil na celém povrchu kompaktu uniformní vrstvu o tloušťce přibližně 1 μm.

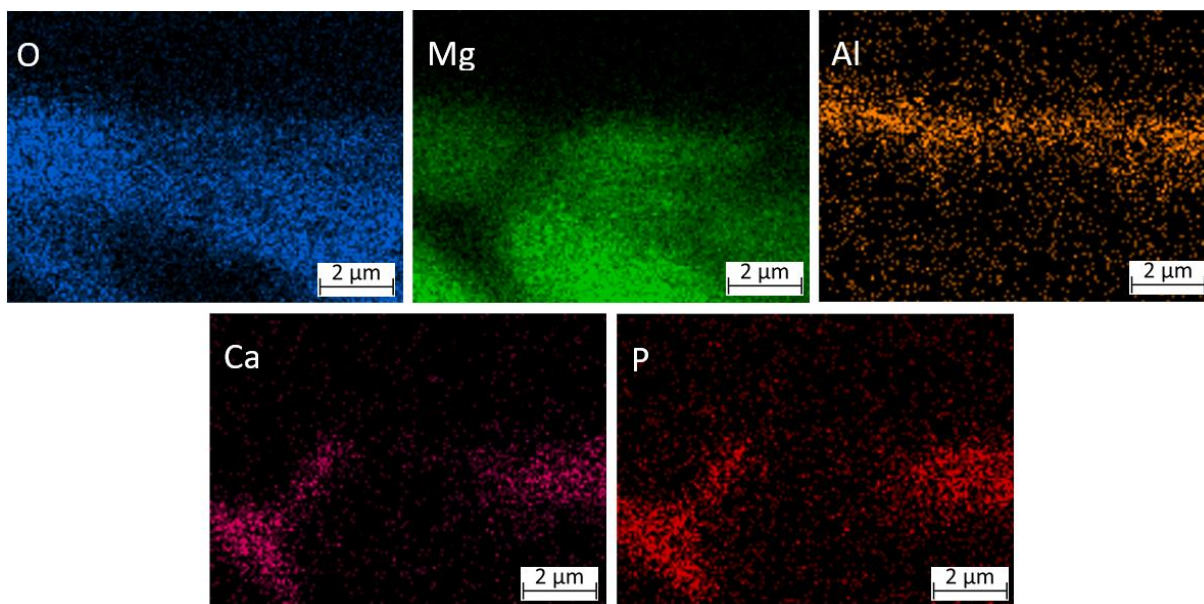


Obr. č. 14: SEM snímek struktury Mg kompaktu bez HAp výztuže s prvkovým mappingem

Ukázka struktury vzorku Mg-20HAp s LDH povlakem je uvedena na obr. č. 15. Obdobně jako u vzorku bez výztuže byla prostřednictvím distribuce Al detekována vrstva LDH povlaku. Tloušťka LDH povlaku byla u testovaných vzorků relativně podobná a pohybovala se okolo 1 μm. Na obr. č. 16 jsou uvedeny prvkové mapy vybrané oblasti 1, která je vyznačená na obr. č. 15. Jak je v detailu patrné, v místech výskytu menších útvarů HAp plniva, které neutvářely objemné shluky se také vyskytovala rovnoměrná vrstva LDH. Lze tedy konstatovat, že v případě, kdy HAp plnivo neutváří objemné aglomeráty v Mg matrici, dochází k depozici LDH vrstvy rovnoměrně po celém povrchu. Pokud je obsah HAp vyšší a dojde lokálně k vytvoření objemnějších aglomerátů HAp v kompozitu, nanesený LDH povlak na HAp je defektní, vznikají trhliny v povlaku a u povlaku je pozorována snížená adheze.



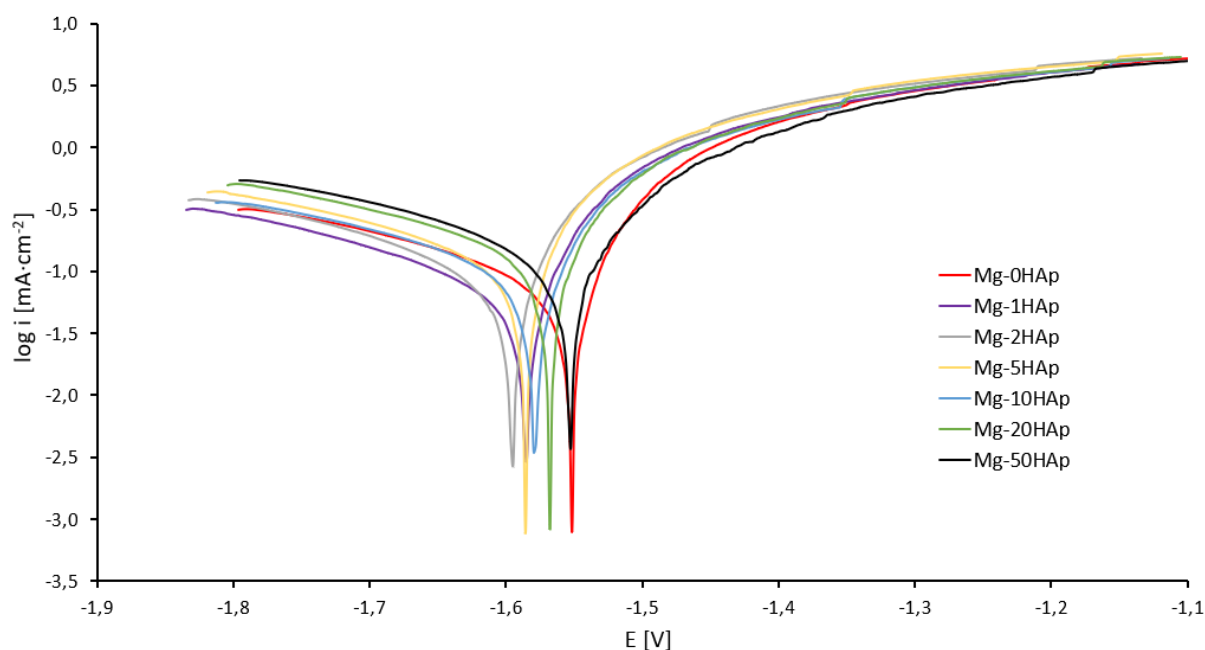
Obr. č. 15: Snímek povrchu vzorku Mg-20HAp pořízený pomocí SEM s prvkovým mappingem



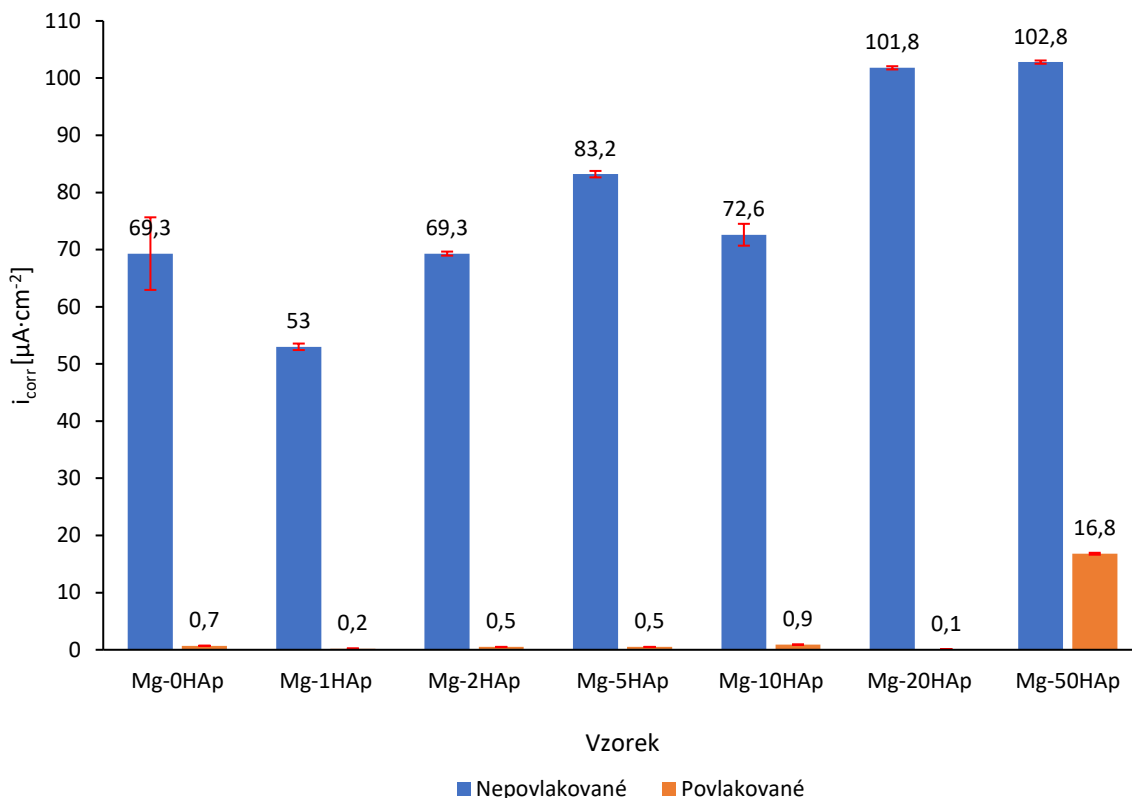
Obr. č. 16: Prvkový mapping oblasti 1 uvedené na SEM snímku struktury vzorku Mg-20HAp

5.3 Vyhodnocení potenciodynamických zkoušek

Porovnání potenciodynamických křivek pro nepovlakované kompakty s různým obsahem HAp plniva je uvedeno na obr. č. 17. Přehled naměřených hodnot i_{corr} a E_{corr} pro všechny vzorky je uveden v příloze, viz tabulka č. 19. Nejzřetelnější rozdíly mezi vzorky bez povlaku byly pozorovány prostřednictvím proudové korozní hustoty i_{corr} . Jak vyplývá z dat uvedených na obr. č. 18, nejnižší hodnoty i_{corr} a tedy i zároveň nejvyšší korozní odolnost, vykazoval vzorek s 1 hm. % HAp. Ostatní vzorky s obsahem plniva v rozmezí 0 až 10 hm. % byly z pohledu korozní odolnosti relativně podobné.



Obr. č. 17: Polarizační křivky pro vzorky bez LDH povlaku

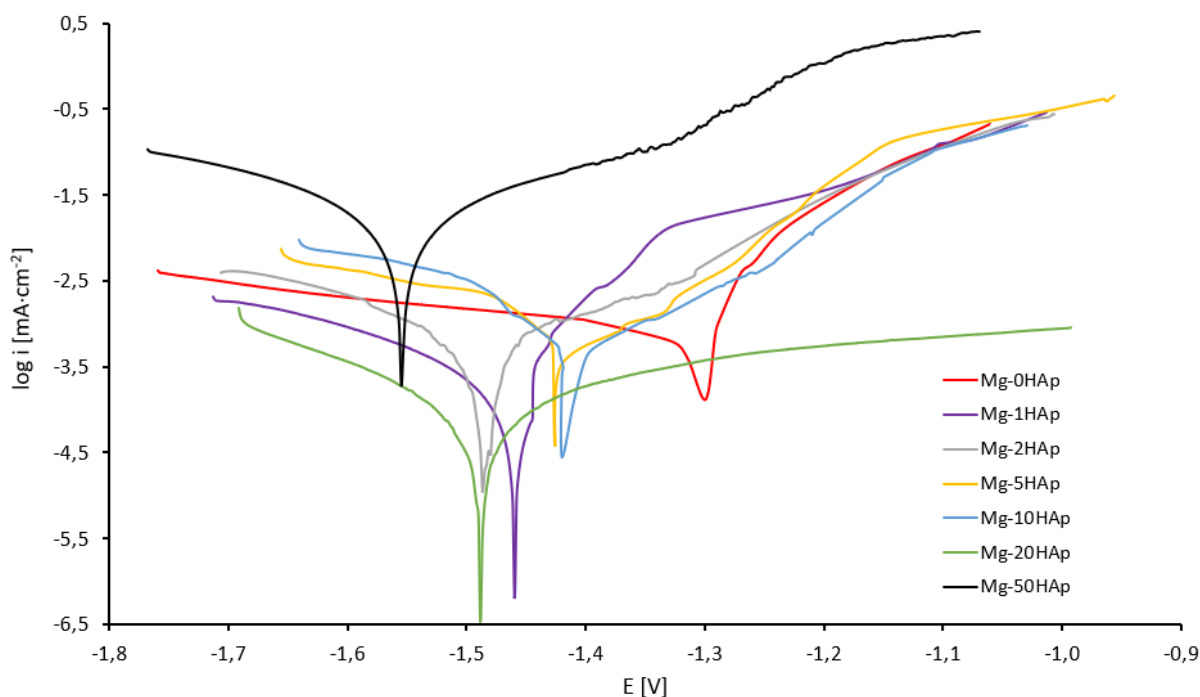


Obr. č. 18: Srovnání hodnoty i_{corr} pro vzorky s a bez LDH povlaku

Změna nastala u vzorků s 20 a 50 hm. % HAp, u kterých bylo zaznamenáno zhoršení korozních vlastností. Odlišné chování vzorků s vyšším obsahem plniva mohlo být způsobeno přítomností četných aglomerátů HAp, které vykazovaly nízkou soudružnost. Tyto aglomeráty mohly tvořit na rozhraní s Mg částicemi pnutí, jehož vlivem mohlo zároveň docházet ke zvýšenému výskytu mikrotrhlin nebo podobných defektů. Svoji roli mohla sehrát také pórovitost. Jak uvedl R. del Campo a kol. [35], zvyšující se obsah HAp vede k nárůstu pórovitosti materiálu, což mimo jiné přispívá k urychlení koroze materiálu.

U povlakovaných vzorků, viz obr. č. 19, došlo k jednoznačnému zlepšení korozních vlastností. Naměřené hodnoty i_{corr} byly v některých případech až o 3 řády nižší než u vzorků bez povlaku. Zároveň téměř všechny vzorky s povlakem vykazovaly pozitivnější hodnoty E_{corr} , což naznačuje nižší tendenci ke korozním procesům. Výjimku tvořil vzorek s 50 hm. % HAp, u kterého byly hodnoty E_{corr} téměř identické jako u téhož vzorku bez povlaku.

Až na vzorek s 50 hm. % HAp vykazovaly povlakované vzorky relativně podobné hodnoty E_{corr} a i_{corr} . U vzorků s obsahem plniva nižším jak 50 hm. % HAp byly ve srovnání s povlakovaným vzorkem bez plniva detekovány zápornější hodnoty E_{corr} .



Obr. č. 19: Polarizační křivky pro vzorky s LDH povlakem

Na rozdíl od nalezeného trendu při analýze povlaků provedené pomocí SEM analýzy, který ukazoval na zvýšenou přítomnost defektů s rostoucím obsahem příměsi, nebyl v tomto případě prokázán mezi obsahem HAp a odolností vzorku jasný vztah vůči korozi. To může být přisouzeno struktuře práškového materiálu s heterogenní strukturou a členitému LDH povlaku. Z naměřených dat vyplývá, že nejvyšší korozní odolnost vykazovaly vzorky s 1 a 20 hm. % HAp a to i přesto, že na LDH povlaku u vzorku Mg-20HAp byly ojediněle detekovány trhliny. K očekávanému zhoršení korozních vlastností vzorku Mg-20HAp nicméně nedošlo, pravděpodobně kvůli charakteru trhlín. Trhliny mohly být vzhledem ke své nízké četnosti a malým rozměrům pouze povrchové a nemusely tak zasahovat přímo až k samotnému kompozitu. Dalším významným faktorem je skutečnost, že se potenciodynamická polarizace řadí mezi krátkodobé zkoušky, a tak se projev strukturních defektů mohl projevit až při dlouhodobějších experimentech.

Naopak nejhorší korozní vlastnosti byly zjištěny u vzorku s 50 hm. %. Snížená korozní odolnost tohoto vzorku mohla být zapříčiněna nízkou uniformností připravené vrstvy. Četné trhliny vyskytující se v povlaku mohly být důsledkem nedokonalé adheze povlaku k povrchu kompozitu na místech s vysokou četností objemných aglomerátů HAp.

6 ZÁVĚR

Problematika LDH povlaků aplikovaných na Mg kompaktech s příměsí HAp je stále značně neprobádanou oblastí. Tato práce se zabývala přípravou LDH povlaků na Mg kompaktech s HAp výztuží připravených pomocí práškové metalurgie. V rámci experimentální části bakalářské práce byly připraveny Mg-HAp kompakty, které byly charakterizovány pomocí metody SEM-EDS a potenciodynamického měření. Bylo zjištěno, že zvyšující se obsah HAp měl za následek tvorbu četných aglomerátů. Mezi částicemi Mg a aglomeráty HAp byly pozorovány korozní produkty. Výsledky analýzy pomocí metody XRD a SEM-EDS naznačují, že se pravděpodobně jednalo o $Mg(OH)_2$. Potenciodynamické zkoušky nepovlakovaných kompaktních vzorků prokázaly, že kromě vzorku s příměsí 1 hm. % HAp nedošlo ve srovnání se vzorkem bez výztuže k výraznému zvýšení korozní odolnosti. Nižší korozní odolnost vzorků s vyšším obsahem plniva, tj. vzorků s 20 a 50 hm. % HAp, mohla být způsobena přítomností mikrotrhlin ve struktuře kompaktního vzorku. Tyto defekty mohly být výsledkem možného vnitřního pnutí, jenž vzniklo vlivem objemných aglomerátů HAp. Klíčovou roli mohla sehrát také zvyšující se pórovitost v návaznosti na rostoucí obsah příměsi.

SEM-EDS analýza povlakovaných kompaktních vzorků prokázala, že povlaky s mikrolamelární strukturou tvořily na vzorcích s obsahem HAp do 10 hm. % včetně uniformní vrstvu. U povlaků na vzorcích s vyšší koncentrací příměsi byly pozorovány defekty v podobě trhlin. Porušení homogenity nastalo pravděpodobně v důsledku nedokonalé adheze mezi povlakem a místy s vysokou četností aglomerátů HAp plniva. Potenciodynamickými testy bylo prokázáno, že kompakty s LDH povlakem vykazovaly ve srovnání se vzorky bez povlaků rapidně vyšší korozní odolnost. Nejvýraznější změny korozních vlastností nastaly v případě korozní proudové hustoty, kdy téměř u všech povlakovaných vzorků došlo ke snížení hodnot o 3 řády.

Z výsledků této práce plyne, že optimální obsah výztuže v Mg kompaktech vzhledem k požadovaným korozním vlastnostem a uniformitě povlaků představují vzorky s 1 až 5 hm. % HAp. U vzorků s vyšším obsahem výztuže docházelo zejména k nárůstu četnosti defektů nebo zhoršení korozních vlastností. Výsledky potenciodynamických zkoušek byly v rámci povlakovaných vzorků relativně podobné. Největší změny byly zaznamenány u vzorku s 50 hm. % HAp, který na rozdíl od ostatních vzorků s LDH povlakem vykazoval vyšší hodnoty i_{corr} a také téměř shodné hodnoty E_{corr} jako identický vzorek bez povlaku.

Pro další studium vlastností LDH povlaků na Mg-HAp kompaktech je stěžejní optimalizace homogenizace HAp výztuže v Mg matrici. Využitím procesů jako je např. mletí by mohlo být docíleno dokonalejší dispergace HAp částic, čímž by se předešlo vzniku objemných aglomerátů. Zredukování výskytu aglomerátů by mohlo vést až ke zlepšení mechanických a korozních vlastností jak samotných kompaktních vzorků, tak i LDH povlaků připravených na jejich povrchu. Další možností je použití chelatačních činidel při přípravě povlaků, jejichž přítomnost by mohla zvýšit stabilitu ochranné vrstvy a zvýšit jejich adhezi k substrátu.

7 LITERATURA

- [1] **VOJTĚCH, D.** Kovové materiály. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [2] **AVEDESIAN, M. M. a BAKER, H.** Magnesium and magnesium alloys. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN isbn978-0-87170-657-7.
- [3] **HÄNZI, A. C., SOLOGUBENKO S. a kol.** Design strategy for new biodegradable Mg–Y–Zn alloys for medical applications. *International Journal of Materials Research* [online]. 2009, 2009-08-01, 100 (8), 1127-1136 [cit. 2023-09-30]. ISSN 2195-8556. Dostupné z: doi:10.3139/146.110157
- [4] **MORDIKE, B.L a EBERT T.** Magnesium. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, 302 (1), 37-45 [cit. 2023-09-30]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4
- [5] **GUPTA, M. a NAIM M.** *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites.* New York: John Wiley, c2011. ISBN 9780470494172.
- [6] **LIU, L.J. a SCHLESINGER, M.** Corrosion of magnesium and its alloys. *Corrosion Science* [online]. 2009, 51 (8), 1733-1737 [cit. 2023-10-26]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.04.025
- [7] **SONG, G.** *Corrosion of magnesium alloys.* Editor Guang-Ling SONG. Cambridge: Woodhead, 2011. Woodhead Publishing in materials. ISBN 9781845697082.
- [8] **SONG, G. a ATRENS, A.** Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2003, 2003-12-30, 5(12), 837-858 [cit. 2023-10-26]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200310405
- [9] **HADZIMA, B. a LIPTÁKOVÁ, T.** *Základy elektrochemickej korózie kovov.* Žilina: EDIS, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [10] **TSUKERMAN, S.A.** *Powder Metallurgy* [online]. Elsevier, 1965 [cit. 2023-10-03]. ISBN 9780080106762. Dostupné z: doi:10.1016/C2013-0-05373-X
- [11] **HERRERA R. a kol.** Powder Metallurgy. In: *Unconventional Techniques for the Production of Light Alloys and Composites* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2020, s. 33-48 [cit. 2023-10-03]. ISBN 978-3-030-48121-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-48122-3_3
- [12] **ČAPEK, J. a VOJTĚCH, D.** Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013, 33 (1), 564-569 [cit. 2023-10-03]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.10.002

- [13] **WEN, C.E. a kol.** Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porosity and pore size. *Materials Letters* [online]. 2004, 58 (3-4), 357-360 [cit. 2023-10-03]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-577X(03)00500-7
- [14] **LAWLEY, A.** Preparation of Metal Powders. *Annual Review of Materials Science* [online]. 1978, 8(1), 49-71 [cit. 2023-10-09]. ISSN 0084-6600. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.ms.08.080178.000405
- [15] **UPADHYAYA, G. S.** *Powder Metallurgy Technology*. 1998. ISBN 9781898326403.
- [16] **ANGELO, P.C. a kol.** *Powder metallurgy : science, technology and applications. 2.* PHI Learning, 2022. ISBN 9789391818487.
- [17] **SCHOLL, P.** *3D Printing of Inconel 718 by Meam (Metal Extrusion Additive Manufacturing)*. Španělsko, 2022. Diplomová práce. Polytechnic University of Catalonia.
- [18] **JAMES, W. B.** Powder Metallurgy Methods and Applications. In: SAMAL, P. a J. NEWKIRK, ed. *Powder Metallurgy* [online]. ASM International, 2015, 2015-09-30, s. 9-19 [cit. 2023-10-12]. ISBN 978-1-62708-175-7. Dostupné z: doi:10.31399/asm.hb.v07.a0006022
- [19] **SKOTNICOVÁ, K. a KURSA, M.** *Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [20] **FIUME, E. a kol.** Hydroxyapatite for Biomedical Applications: A Short Overview. *Ceramics* [online]. 2021, 4 (4), 542-563 [cit. 2023-10-15]. ISSN 2571-6131. Dostupné z: doi:10.3390/ceramics4040039
- [21] **SZCZEŚ, A. a kol.** Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2017, 249, 321-330 [cit. 2023-10-15]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2017.04.007
- [22] **KRISHNAN, R. a kol.** Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2022, 20, 650-670 [cit. 2023-10-15]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2022.06.178
- [23] **OKADA, M. a FURUZONO, T.** Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2016, 2016-01-12, 13 (6) [cit. 2023-10-15]. ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/13/6/064103
- [24] **DAĐOUREK, K.** *Kompozitní materiály - druhy a jejich užití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-279-1.

- [25] **YE, Hai Zhi a Xing Yang LIU.** Review of recent studies in magnesium matrix composites. *Journal of Materials Science* [online]. 2004, 39 (20), 6153-6171 [cit. 2023-10-19]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1023/B:JMSC.0000043583.47148.31
- [26] **KUMAR, D. a kol.** A review on environment friendly and lightweight Magnesium-Based metal matrix composites and alloys. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, 38, 359-364 [cit. 2023-10-19]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.07.424
- [27] **ALI, M. a kol.** Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, 792, 1162-1190 [cit. 2023-10-19]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2019.04.080
- [28] **FU, Q. a kol.** Research perspective and prospective of additive manufacturing of biodegradable magnesium-based materials. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2023, 11 (5), 1485-1504 [cit. 2023-10-19]. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2023.05.002
- [29] **LUO, Q. a kol.** Degradation Model of Bioabsorbable Cardiovascular Stents. *PLoS ONE* [online]. 2014, 2014-11-3, 9 (11) [cit. 2023-10-19]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0110278
- [30] **SATISH, J a SATISH, K.G.** Preparation of magnesium metal matrix composites by powder metallurgy process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2018, 2018-02-01, 310 [cit. 2023-10-19]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/310/1/012130
- [31] **XIONG, G. a kol.** Characterization of biomedical hydroxyapatite/magnesium composites prepared by powder metallurgy assisted with microwave sintering. *Current Applied Physics* [online]. 2016, 16 (8), 830-836 [cit. 2023-10-23]. ISSN 15671739. Dostupné z: doi:10.1016/j.cap.2016.05.004
- [32] **ASHURI, M. a kol.** Development of a composite based on hydroxyapatite and magnesium and zinc-containing sol–gel-derived bioactive glass for bone substitute applications. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2012, 32 (8), 2330-2339 [cit. 2023-10-23]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.07.004
- [33] **SEZER, N. a kol.** Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2018, 6 (1), 23-43 [cit. 2023-10-23]. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2018.02.003
- [34] **DOBATKIN, S. a kol.** Mechanical Properties, Biodegradation, and Biocompatibility of Ultrafine Grained Magnesium Alloy WE43. *Materials* [online]. 2019, 12 (21) [cit. 2023-10-23]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12213627

- [35] **CAMPO, R. del a kol.** Mechanical properties and corrosion behavior of Mg–HAP composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014, 39, 238-246 [cit. 2023-10-29]. ISSN 17516161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2014.07.014
- [36] **HIROMOTO, S. a YAMAMOTO, A.** High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta* [online]. 2009, 54 (27), 7085-7093 [cit. 2023-10-29]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2009.07.033
- [37] **SHREIR, L. L.** *Corrosion: Corrosion Control* [online]. 2. [cit. 2023-11-02]. ISBN 9780408001106. Dostupné z: Cham: Springer International Publishing
- [38] **REVIE, R. W. a UHLING, H. H.** *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering* [online]. 4. John Wiley, 2008 [cit. 2023-11-02]. ISBN 978-0-471-73279-2. Dostupné z: https://www.academia.edu/14698403/CORROSION_AND_CORROSION_CONTROL
- [39] **HORNBERGER, H. a kol.** Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia* [online]. 2012, 8 (7), 2442-2455 [cit. 2023-11-06]. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2012.04.012
- [40] **SØRENSEN, P. A. a kol.** Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2009, 6 (2), 135-176 [cit. 2023-11-06]. ISSN 15470091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-008-9144-2
- [41] **FORANO, C. a kol.** Layered Double Hydroxides (LDH). In: *Handbook of Clay Science* [online]. Elsevier, 2013, s. 745-782 [cit. 2023-11-09]. Developments in Clay Science. ISBN 9780080993645. Dostupné z: doi:10.1016/B978008-098258-8.00025-0
- [42] **CAO, Y. a kol.** Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2022, 102, 232-263 [cit. 2023-11-09]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.05.078
- [43] **TAN, J. a kol.** Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective. *Applied Clay Science* [online]. 2021, 202 [cit. 2023-11-09]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2020.105948
- [44] **JAKUBÍNOVÁ, B. a KOVANDA, F.** Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně. *Chemické listy* [online]. Praha, 2010, (104), 906-912 [cit. 2023-11-09]. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2010_10_906-912.pdf

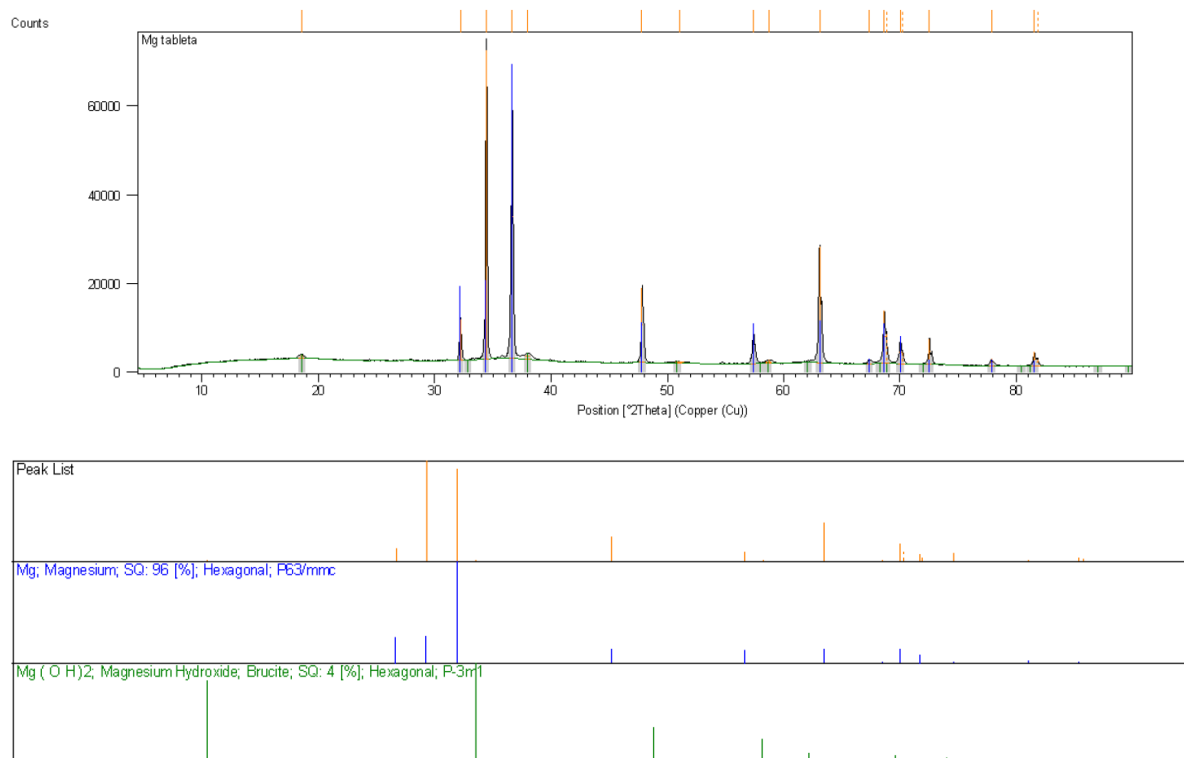
- [45] **VACCARI, A.** Layered double hydroxides: present and futureV. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+439 pp., ISBN 1-59033-060-9. *Applied Clay Science* [online]. 2002, 22 (1-2), 75-76 [cit. 2023-11-11]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-1317(02)00112-6
- [46] **YANG, Z. a kol.** A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2019, 386, 154-182 [cit. 2023-11-11]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2019.01.018
- [47] **CHAILLOT, D. a kol.** Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2021, 28 (19), 24375-24405 [cit. 2023-11-12]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-08498-6
- [48] **SMALENSKAITE, A. a kol.** Sol–Gel Synthesis and Characterization of Coatings of Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Materials* [online]. 2019, 12 (22) [cit. 2023-11-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12223738
- [49] **BOKOV, D. a kol.** Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2021, 2021-12-24, 2021, 1-21 [cit. 2023-11-12]. ISSN 1687-8442. Dostupné z: doi:10.1155/2021/5102014
- [50] **LIU, J. a kol.** Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology* [online]. 2014, 253, 41-45 [cit. 2023-11-18]. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2013.11.007
- [51] **ADACHI-PAGANO, M. a kol.** Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. *J. Mater. Chem* [online]. 2003, 13 (8), 1988-1993 [cit. 2023-11-18]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/B302747N
- [52] **ARAI, Y. a OGAWA, M.** Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Applied Clay Science* [online]. 2009, 42 (3-4), 601-604 [cit. 2023-11-18]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2008.04.011
- [53] **SHEN, G. a kol.** Design and fabrication of enhanced corrosion-resistant LDH-Zn-G/Ni dual-layer structural coatings on magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2022, 917 [cit. 2023-11-30]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2022.165475
- [54] **TAN, J. a kol.** Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective. *Applied Clay Science* [online]. 2021, 202 [cit. 2023-12-01]. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2020.1059

- [55] **LI, Lin-Xin a kol.** Development of a thiophene derivative modified LDH coating for Mg alloy corrosion protection. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, 330 [cit. 2023-12-01]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.135186
- [56] **RATHNA S. a kol.** Processing and mechanical behavior of lamellar structured degradable magnesium-hydroxyapatite implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2014 [cit. 2023-1-5]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2014.08.016

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

E_{corr}	Korozní potenciál
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
E_{OCP}	Potenciál elektrody bez přítomnosti polarizace vnějšího zdroje
HAp	Hydroxyapatit
hm. %	Hmotnostní procenta
i_{corr}	Korozní proudová hustota
LDH	Vrstevnatý podvojný hydroxid
MAO	Mikroblouková oxidace
Mg-xHAp	Mg kompakt s x hmotnostními procenty HAp
PBS	Fosfátem pufovaný fyziologický roztok
PEO	Anodizace nad průrazným napětím
PM	Prášková metalurgie
SEM	Elektronový rastrovací mikroskop
XRD	Rentgenová difrakce
ΔG^0	Standardní Gibbsova energie

9 PŘÍLOHY



Obr. č. 20: Vyhodnocení XRD analýzy Mg kompaktu bez HAp výztuže

Tabulka č. 9: Prvková EDS analýza k Obr. 11; [at.%]

Bod	O	Mg	Ca	P
1	4,94	0,00	1,59	1,00
2	0,11	4,00	—	—
3	1,83	1,00	—	—

Tabulka č. 10: Přehled hodnot i_{corr} a E_{corr} pro jednotlivé vzorky

Vzorky	i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]		E_{corr} [mV]	
	Nepovlakované	Povlakované	Nepovlakované	Povlakované
Mg-0HAp	69,3	0,7	-1553	-1300
Mg-1HAp	53,0	0,2	-1585	-1472
Mg-2HAp	69,3	0,5	-1595	-1487
Mg-5HAp	83,2	0,5	-1586	-1424
Mg-10HAp	72,6	0,9	-1579	-1417
Mg-20HAp	101,8	0,1	-1567	-1488
Mg-50HAp	102,8	16,8	-1554	-1556