VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HODNOCENÍ KOROZNÍCH VLASTNOSTÍ BIODEGRADABILNÍ HOŘČÍKOVÉ SLITINY ZE41 V SIMULOVANÉ TĚLNÍ TEKUTINĚ

EVALUATION OF CORROSION PROPERTIES OF BIODEGRADABLE ZE41 MAGNESIUM ALLOY IN SIMULATED BODY FLUID

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Tadeáš Handlíř

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

BRNO 2019

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1326/2018	Akademický rok:	2018/19
Ústav:	Ústav chemie materiálů		
Student:	**Tadeáš Handlíř**		
Studijní program:	Chemie a chemické technologie		
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů		
Vedoucí práce:	**Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.**		

Název bakalářské práce:

Hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 v simulované tělní tekutině

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je hodnocení biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41, pomocí elektrochemických metod v simulované tělní tekutině.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Tadeáš Handlíř student(ka)	Ing. Jakub Tkacz, Ph.D. vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. vedoucí ústavu
		prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. děkan

V Brně dne 31.1.2019

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na hodnocení vlivu zpracování biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 na její korozní vlastnosti. Korozní vlastnosti tvářené hořčíkové slitiny ZE41 s leštěným a broušeným povrchem byly hodnoceny na základě výsledků elektrochemických charakteristik, které probíhaly v simulované tělní tekutině. Pro krátkodobá měření byla použita metoda lineární polarizace, kterou byly stanoveny hodnoty korozního potenciálu, korozní proudové hustoty a rychlosti koroze. Dlouhodobý vývoj korozního chování z hlediska polarizačního odporu byl sledován elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS) v průběhu 168 hodin. Také byly studovány korozní produkty pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Na základě výsledků byl hodnocen vliv povrchové úpravy a fázového složení na korozní charakteristiky.

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on the evaluation of the effect of processing of biodegradable magnesium alloy ZE41 on its corrosion properties. The corrosion properties of ZE41 wrought magnesium alloy specimens with polished and ground surface were evaluated based on the results of the electrochemical characteristics that took place in the simulated body fluid. Short-term tests were performed using linear polarization method, by which the corrosion potential, corrosion current density and corrosion rate was determined. Long-term evolution of corrosion behavior in terms of polarization resistance was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during 168 hours. Also, the corrosion products were studied by scanning electron microscope (SEM). Based on the results, the influence of surface treatment and phase composition on corrosion characteristics was evaluated.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíková slitina, ZE41, koroze, lineární polarizace, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), rastrovací elektronový mikroskop (SEM).

KEYWORDS

Magnesium alloy, ZE41, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM).

HANDLÍŘ, Tadeáš. *Hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 v simulované tělní tekutině.* Brno, 2019. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116007. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jakub Tkacz.

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 využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Tadeáš Handlíř

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost. Poděkování také patří mé rodině a přátelům, kteří mě během studia a psaní bakalářské práce podporovali.

OBSAH

1 Úvod 7
2 Slitiny hořčíku 8
2.1 Vlastnosti slitin hořčíku 8
2.2 Výroba slitin hořčíku 8
2.3 Legující prvky 9
2.3.1 Vhodné legující prvky 9
2.3.2 Nevhodné prvky pro legování 10
2.4 Značení hořčíkových slitin 10
2.4.1 Hořčíková slitina ZE 41 12
3 Koroze 12
3.1 Obecná charakteristika koroze kovů 12
3.2 Dělení koroze 12
3.3 Dělení podle vzhledu 12
3.4 Dělení podle vnitřního mechanizmu 15
3.4.1 Termodynamické základy koroze 16
3.4.2 Termodynamika elektrochemických reakcí 16
3.4.3 Elektrodový potenciál 17
3.4.4 Pourbaixův diagram 17
3.5 Kinetika koroze 18
3.6 Metody hodnocení korozní odolnosti 20
3.6.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) 20
3.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) 21
4 Současný výzkum slitiny ZE41 22
5 Cíle práce 24
6 Experimentální část 25
6.1 Přístroje a pomůcky 25
6.2 Chemikálie 25
6.3 Materiál 25
6.4 Příprava vzorků 26
6.5 Elektrochemická měření 26
6.5.1 Potenciodynamická měření 26
6.5.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie 26

7 Výsledky 27
7.1 Potenciodynamická měření 27
7.1.1 Leštěné vzorky 27
7.1.2 Broušené vzorky 28
7.2 Elektochemická impedanční spektroskopie 29
7.2.1 Leštěné vzorky 30
7.2.2 Broušené vzorky 33
7.3 Analýza korozních produktů 36
7.3.1 Leštěný vzorek EIS 36
7.3.2 Broušený vzorek EIS 37
7.3.3 Leštěný vzorek LP 38
7.3.4 Broušený vzorek LP 39
8 Diskuse 40
8.1 Elektrochemická měření 40
8.2 Analýza korozních produktů 42
9 Závěr 43
10 Seznam použitých zkratek 44
11 Zdroje 45

1 ÚVOD

Hořčík a hořčíkové slitiny v současnosti patří mezi perspektivní materiály pro průmysl, který za účelem snižování uhlíkové stopy společnosti klade důraz na použití materiálů s nízkou hmotností. V automobilovém a leteckém průmyslu nachází hořčík využití z důvodu snížení spotřeby pohonných hmot. Hustota hořčíku je oproti ocelím asi čtvrtinová. Použití hořčíkových slitin je však stále limitováno nízkou odolností vůči korozi. Hořčíkové slitiny se začínají objevovat také v medicíně, kde je naopak jeho náchylnost ke korozi využita. V ortopedii nachází uplatnění v podobě biodegradabilních implantátu, které nemusí být po splnění svého účelu operativně odstraněny.

Cílem této práce je stanovit korozní charakteristiky hořčíkové slitiny ZE41 v Hankově roztoku pomocí potenciodynamické polarizace (LP) a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Korozní charakteristiky měřené lineární polarizací jsou korozní potenciál E_{kor} a korozní proudová hustota i_{kor}, které doplňuje hodnota polarizačního odporu R_p získaného metodou EIS. Práce se zabývá porovnáním korozních charakteristik vzorků s leštěným a broušeným povrchem.

2 SLITINY HOŘČÍKU

Hořčík je měkký a kujný kov stříbrolesklé barvy. Tento neušlechtilý kov je velmi reaktivní. Zlepšení vlastností hořčíku lze docílit jeho smícháním s jinými prvky za vzniku slitin.

2.1 Vlastnosti slitin hořčíku

Hořčíkové slitiny mají v porovnání s čistým kovem výrazně lepší mechanické vlastnosti, dobře se slévají a zpracovávají. Nespornou výhodou je jejich nízká hustota, díky níž jsou hojně využívány jako konstrukční materiál v různých odvětvích průmyslu (automobilový, letecký, kosmický i vojenský). [1]

V posledních letech je výzkum hořčíkových slitin soustředěn na využití v oblasti biomedicíny. Jejich mechanické vlastnosti, především pevnost a nízká hustota, se přibližuje lidské kosti, navíc jsou biodegradabilní (biologicky rozložitelné), biokompatibilní (snášející ostatní látky) a mají nízkou toxicitu. Jsou vhodným materiálem pro ortopedické implantáty, které se například používají při rekonstrukci kostních tkání. [2,3]

Jejich nevýhodou je nízký modul pružnosti v tahu, nízká korozní odolnost, malá tažnost a nízká stabilita za vyšších teplot. Tažnost je přímo úměrná teplotě slitiny, kdežto mez skluzu je vůči teplotě v nepřímé úměrnosti. [1,4]

2.2 Výroba slitin hořčíku

Slitiny z hořčíku se vyrábějí především dvěma způsoby: tvářením nebo litím. Atomy hořčíku krystalizují v šesterečné mřížce (HCP), což se vyznačuje negativní vlastností – výskytem křehkého lomu a špatnou tvárností za pokojové teploty (20 °C). Tváření je velmi složitý proces, který je závislý na teplotních podmínkách. Zpracovatelská teplota se pohybuje v rozmezí 250-300 °C. Při tepelném zpracování se slitina pomalu ohřívá, dochází k rozpuštění fází vyloučených v jejich tuhém roztoku. Za účelem zlepšení tvárnosti je důležité zjemnění zrn. Toho lze docílit několika metodami, mezi které patří např. válcování a protlačování za tepla, prášková metalurgie nebo úhlové kanálové protlačování (ECAP = equal channel angular pressing). [4,5]

Druhý způsob výroby hořčíkových slitin je legování a následné lití. Těchto metod je několik, mezi ty nejznámější a nejčastěji používané patří tlakové lití, gravitační lití do pískových forem nebo metoda squeeze casting. V praxi se používá pouze 30 % tvářených slitin (oproti slévárenským), které se vyskytují jako náročnější konstrukce v leteckém a kosmickém průmyslu. Při výrobě musí být slitiny chráněné plynnou ochrannou atmosférou či vakuem (dříve rafinačními solemi-solná lázeň), aby nedocházelo k oxidaci. Tuhnutí, které trvá několik hodin při 150–220 °C, zvyšuje tvrdost, pevnost v tahu a mez kluzu. Houževnatost slitiny oproti tomu klesá. Při chlazení ve vodě může dojít k vnitřnímu pnutí. [7]

2.3 Legující prvky

Legující prvky pozitivně ovlivní určité vlastnosti, ale může se tak stát na úkor jiných vlastností, na které bude mít tato změna negativní vliv. Je důležité vybrat si příslušný legující prvek podle následného využití materiálu. [1]

2.3.1 Vhodné legující prvky

Mezi vhodné prvky legující hořčík patří hliník, křemík, lithium, mangan, stříbro, vápník, kovy vzácných zemin, zinek či zirkonium. [1] Jejich vlivy na materiální vlastnosti jsou jednotlivě popsány níže.

Hliník (Al) – Základní legující prvek s hořčíkem, využívá se nejčastěji. Slitiny dosahují větší pevnosti a tvrdosti, dobře se slévají. Optimální poměr pružnosti a tažnosti nastane ve chvíli, kdy slitina obsahuje 6 hm. % hliníku. Při větším množství lze slitinu termicky zpracovávat, zvýšení obsahu Al může vyvolat negativní účinek tzv. tečení (creep). [1,8]

Křemík (Si) – Snižuje viskozitu roztavených slitin. Slitiny, obsahující Si, se vyznačují zvýšením tvrdosti a zlepšením obrobitelnosti (do 2 hm. % křemíku). Na druhou stranu, křemík snižuje odolnost vůči korozi a za přítomnosti železa ve slitině snižuje tvárnost. [1,7]

Lithium (Li) – Používá se s dalšími prvky (hliník). Ve slitině zvyšuje elastické vlastnosti (modul pružnosti, tvárnost a tažnost) a tvrdost, naopak snižuje hustotu. S přidáním lithia jsou slitiny méně odolné vůči korozi a méně pevné. [1,7]

Mangan (Mn) – Ve slitinách bývá mangan obvykle obsažen kolem 1 %. Většinou se používá s dalšími prvky (hliník). Slitiny s manganem jsou odolné vůči korozi ve slané vodě a lépe se svářejí. Mangan snižuje rozpustnost železa ve slitině. [1,8]

Stříbro (Ag) – Zlepšuje vlastnosti slitin za vysokých teplot. Pozitivně se projevuje na pevnosti slitiny, jejíž pevnost se v čase zvyšuje. [8]

Vápník (Ca) – Působí jako dezoxidant v tavenině, zvyšuje odolnost vůči tečení (creepu), při obsahu nad 0,3 hm. % snižuje svařitelnost slitiny. Díky vápníku dochází k snadnějšímu válcování plechů slitin. [1,8]

Kovy vzácných zemin (RA) – Lantanoidy jsou v hořčíku omezeně rozpustné. Při vysokých teplotách dochází ke zlepšení vlastností, např. se zvyšuje odolnost proti tečení (creepu). [1]

Thorium (Th) – Obsah thoria ve slitinách je 2 až 3 hm. %. Zvyšuje odolnost proti tečení (creepu) až do 370 °C, zvyšuje slévatelnost. Nevýhodou je jeho radioaktivita. [1,8]

Zinek (Zn) – Přísada, jež zvyšuje pevnost a tvrdost. Mezi jejich nejznámější slitiny, které tvoří společně s hliníkem, patří AZ31 a AZ61. Při zvýšení obsahu zinku nad 1 hm.% dochází u slitin s obsahem hliníku 7-10 hm.% při teplotních změnách k tvorbě mikropórů a vnitřního pnutí, což je nežádoucí. Tento prvek se dobře rozpustí v hořčíku. [8,9]

Zirkonium (Zr) – Při jeho použití dochází ke zjemnění zrna s řadou legujících prvků, vyjma, hliníku, křemíku, manganu. S těmito prvky tvoří stálé sloučeniny, což vznik jemného zrna nepodporuje. [1]

2.3.2 Nevhodné prvky pro legování

Mezi nevhodné prvky pro legování hořčíku lze zařadit beryllium, měď, nikl, železo, jelikož jejich nežádoucí účinky převyšují pozitivní vlastnosti slitin.

Beryllium (Be) – Mezi jeho negativní účinky patří zhrubnutí zrna a malá rozpustnost. [1]

Měď (Cu) - Pozitivně působí na pevnost při vyšších teplotách. Maximální množství mědi ve slitinách je 0,05 hm. %. V případně zvýšení obsahu mědi dochází ke snížení korozní odolnosti. [1]

Nikl (Ni) – Přísada nemůže překročit hranici 0,005 hm. %, při navýšení hodnoty hrozí zhoršení odolnosti vůči korozi. [1]

Železo (Fe) – Při nedodržení limitu 0,005 hm. % dochází ke snížení korozní odolnosti. [1]

2.4 Značení hořčíkových slitin

Slitiny hořčíku se většinou označují podle normy ASTM B275 (American Society for Testing and Materials). Podstatou této normy je vyjádřit chemické složení slitiny. Počáteční písmena označují v abecedním pořadí hlavní legující prvky (viz Tabulka 2). Tato písmena jsou dána dohodou, většinou se jedna o počáteční písmena prvků (např. A-Al, M-Mg). Za písmeny, jež označují legující prvek, se zapisuje hmotnostní procento daného prvku. Ten je zaokrouhlen na celá čísla. Jeho pořadí je závislé na pořadí legujících prvků. [1,10]

Příklad:
slitina ZE41 obsahuje přibližně 4 % zinku, 1 % kovů alkalických zemin

Za název skupiny se můžou přidat dodatečné informace, jež upřesňují způsob tepelného zpracování (např. T6 – rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí) nebo stupeň čistoty slitiny tzv. třídícím znakem (A-E). Pro slitiny, které jsou stále ještě v procesu výroby se ujalo onačení X, které se nachází na konci. Přehledné symboly o doplňujících informací jsou zaznamenány v tabulce 1 a 2.

Tabulka 1: Značení legujících prvků [1,5]

Kód	**Legující prvek**
A	Al-hliník
C	Cu-měď
E	RE-kovy vzácných zemin
H	Th-torium
J	Sr-stroncium
K	Zr-zirkonium
L	Li-lithium
M	Mn-mangan
Q	Ag-stříbro
S	Si-křemík
W	Y-ytrium
X	Ca-vápník
Z	Zn-zinek

Tabulka 2: Označení hořčíkových slitin – doplňující informace [1]

Hlavní rozdělení	
F	bez tepelného zpracování
O	rekrystalizace žíhání
H	deformační zpevnění
T	tepelné zpracování
W	rozpouštěcí žíhání
Podskupina H	
H1	deformační zpevnění
H2	deformační zpevnění a částečné žíhání
H3	deformační zpevnění a stabilizace
Podskupina T	
T1	ochlazování a přirozené stárnutí
T2	žíhání
T3	rozpouštěcí žíhání a deformace za studena
T4	rozpouštěcí žíhání
T5	ochlazování a umělé stárnutí
T6	rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí
T7	rozpouštěcí žíhání a umělá stabilizace
T8	rozpouštěcí žíhání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	rozpouštěcí žíhání, a umělé stárnutí a deformace za studena
T10	ochlazení, umělé stárnutí a deformace za studena

2.4.1 Hořčíková slitina ZE 41

Slitina hořčíku ZE41 má vynikající mechanické vlastnosti, které umožňují její použití pro řadu aplikací. Největší uplatnění se nachází v dopravě, kde je využívána na výrobu součástek v leteckém průmyslu pro úsporu hmotnosti. Jejich použití však může být omezeno nízkou odolností slitiny vůči korozi. Z toho důvodu jsou neustále hledány lepší řešení pro povrchové úpravy slitin hořčíku, které by proces koroze zpomalily. Protikorozní ochrana kovu (popř. slitiny) může být realizována zamezením kontaktu s korozním prostředím. Povrchové vrstvy oddělující kov od okolí jsou např. konverzní, polymerní, kovové nebo keramické povlaky. Dále jsou vyvíjeny nové slitiny, u kterých je zkoumán vliv mikrostruktur na rychlost koroze. [11,12]

3 KOROZE

3.1 Obecná charakteristika koroze kovů

Koroze je chemicko-fyzikální jev. Interakcí kovu s vnějším prostředím dochází ke změně vlastností kovu, která zpravidla vyvolává nežádoucí účinky (zhoršení funkčnosti technického systému kovu). Z technického hlediska se dá říci, že koroze je degradace určitého materiálu. Kov nebo slitina kovu, jež podlehne korozi, ztrácí své mechanické, optické a estetické vlastnosti. Proces koroze se týká téměř všech druhů materiálu, hospodářsky nejvýznamněji a nejčastěji se týká kovových materiálů. [12,13,14]

3.2 Dělení koroze

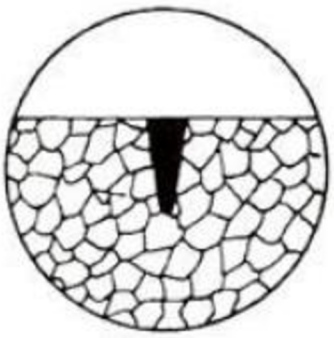
Korozní poškození představuje rozsáhlou skupinu poruch, vzniklých působení prostředí, především na povrchu kovu. Korozi lze dělit podle mechanismu vzniku, rozsahu poškození nebo vzhledu.

3.3 Dělení podle vzhledu

Rovnoměrná – Vzniká v případě úplné homogenity kovové fáze a korozního prostředí a je vždy ovlivněna krystalovou strukturou kovu. Pojmem rovnoměrná koroze se nejčastěji rozumí taková koroze, při které je napadnutý celý povrch korodujícího kovu. [14]

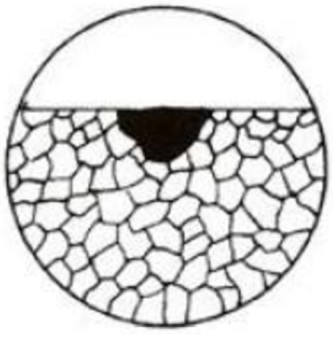
Nerovnoměrná – Pokud v korozním systému existují nebo se vytvoří (v průběhu koroze) heterogenity (na straně prostředí nebo materiálu), vzniká korozní napadení pouze na určité omezené ploše, která často souvisí se strukturou kovu. Postup nerovnoměrné koroze je daleko méně předvídatelný než u koroze rovnoměrné. Příčinami nerovnoměrné koroze jsou koncentrační články, teplotní rozdíly, styk kovů s různým elektrochemickým potenciálem, přítomnost korozně méně odolných fází ve struktuře kovového materiálu a jiné. Patří sem tyto typy: skvrnitá, selektivní, mezikrystalová, transkrystalová, bodová, důlková, nitková, selektivní. [14,15,16]

Bodová koroze – Je lokální napadení povrchů kovů a slitin, při kterém vznikají na kovovém povrchu hluboké jamky a okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení. Bodová koroze napadá materiál do větší hloubky než koroze důlková. Bodová koroze kovů ve fázi inkubace vzniká nejčastěji na základě konkurence mezi hydroxidovými a chloridovými ionty u povrchu. Chloridové ionty pasivní vrstvu narušují, hydroxylové naopak pasivní vrstvu vytvářejí. Fluktuace podmínek na povrchu kovu zajišťuje vznik a zánik mikrojamek, pokud ale vznikne stabilní jamka, pak již probíhá korozní proces analogicky posledním fázím štěrbinové koroze. Mechanizmus iniciace bodové koroze spočívá v napadení kovu v místech se slabšími ochrannými vlastnostmi pasivní vrstvy. Extrémní lokalizace napadení je dána tím, že aktivně korodující vnitřek důlku je obětovanou anodou pro ostatní vnější pasivní povrch. Vznik a šíření bodové koroze jsou usnadněny nejen zvýšenou koncentrací agresivního iontu, ale i přítomností oxidujících látek, zvýšenou teplotou a nízkou hodnotou pH. [17] Bodová koroze je zobrazena na obr. 1.



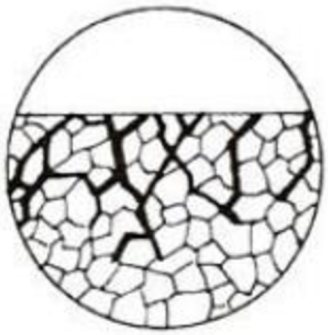
Obrázek 1: Bodová koroze [18]

Důlková koroze – Je lokální napadení, které je způsobem vzniku i příčinami podobný bodové korozi. Hlavním rozdílem korozního napadení je poměr hloubky a průměru vzniklé jamky. Korozní napadení do hloubky při důlkové korozi není tak velké jako při korozi bodové. [18] Důlková koroze je zobrazena na obr. 2.



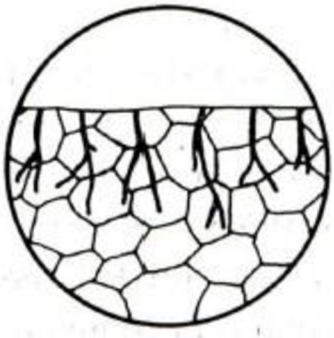
Obrázek 2: Důlková koroze [18]

Mezikrystalová (interkrystalická) koroze – Je zvláštním typem selektivní koroze, při které dochází k napadení kovu na hranici krystalů. Korodovat mohou hranice všech nebo jen některých zrn. Mezikrystalové korozi lze předcházet správným tepelným zpracováním a vhodným složením slitin. [18] Mezikrystalová koroze je zobrazena na obr. 3.



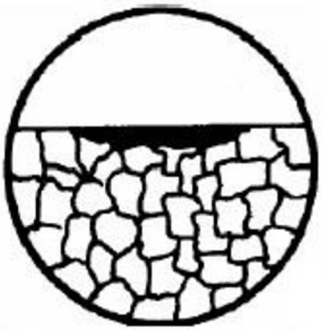
Obrázek 3: Mezikrystalová koroze [18]

Transkrystalová koroze – Je tvořená sítí rozvětvených trhlin procházející skrz jednotlivá zrna. Vzniká v důsledku vnitřního pnutí a agresivního působení rozpouštědla. Tento typ koroze se vyskytuje velmi zřídka a projevuje se napadením rozhraní mezi zrny a současným praskáním vlastních krystalů. [18] Transkrystalová koroze je zobrazena na obr. 4.



Obrázek 4: Transkrystalová koroze [18]

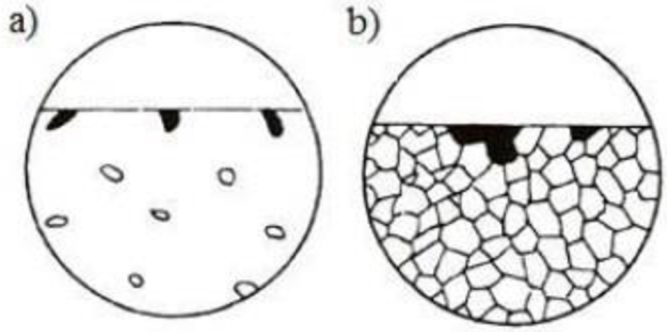
Skvrnitá koroze – Je to druh koroze, který se z korozních center rozšiřuje do stran a tvoří skvrny. Tyto skvrny nezasahují do větší hloubky materiálu, ale při delším průběhu koroze může dojít ke spojení většího počtu skvrn a k přechodu na korozi rovnoměrnou. [18]
Skvrnitá koroze je zobrazena na obr. 5.



Obrázek 5: Skvrnitá koroze [18]

Nitková koroze – Jedná se o specifický typ koroze, která se vyskytuje nejvíce pod ochrannými povlaky, hlavně organickými nátěry. Nitkové koroze napadá povrch kovu, ale neproniká do jeho hloubky. Toto napadení obvykle začíná u malých, někdy i mikroskopických vad v povlaku způsobeno korozním prostředím. Nitkové napadení má tendenci probíhat v podmínkách s vysokou vlhkostí. [18]

Selektivní koroze – Slitiny s vícefázovou strukturou korodují v některých prostředních tak, že se korozní napadení projeví jen na jedné fázi, která je ve struktuře přítomna pouze v menším množství. Tvar tohoto napadení je závislý na rozložení korodující fáze ve struktuře slitiny. [18] Selektivní koroze je zobrazena na obr. 6.



Obrázek 6: Selektivní koroze a) jedné fáze ve vícefázovém systému b) jednotlivých zrn v jednofázovém systému [18]

3.4 Dělení podle vnitřního mechanizmu

Dělení je založeno na principu vztahu mezi kovem (jeho chemickými vlastnostmi) a prostředím, ve kterém se kov nachází. [15]

Chemická koroze

Tato koroze probíhá v nevodivém prostředí. Nejčastěji používané je plynné prostředí, kde korozní produkty zůstávají na místě reakce a tvoří vrstvu, která ovlivňuje reakční kinetiku. Nedochází zde ke vzniku elektrochemického článku. [16]

Elektrochemická koroze

Tato reakce probíhá ve vodivém prostředí, nejčastěji za přítomnosti elektrolytu. Vzniklý elektrický článek tvoří anoda a katoda, jež jsou vodivě spojeny. Na povrchu anody dochází k oxidaci a na povrchu katody k redukci. Elektrochemická koroze může probíhat na povrchu jednoho materiálu, při výskytu oblastí s odlišnou odolností vůči korozi. Odolnější oblast se chová jako mikrokatoda (např. vměstky, intermetalické fáze), na jejím povrchu dochází k redukci. Druhá oblast, která je méně odolná, se chová jako mikroanoda (např. matrice – tuhý roztok), na jejím povrchu dochází k oxidaci, při níž se materiál rozpouští (koroduje). [16]

3.4.1 Termodynamické základy koroze

Za pomocí termodynamiky lze určit, jaká je pravděpodobnost, že bude koroze probíhat. Podle zákonů termodynamiky se materiál v kontaktu s okolním prostředím snaží dostat do stavu co nejmenší hodnotou volné energie. Gibbsova (volná) energie látky G [J·mol^{-1}] je určena aktivitou látky a standardní volnou energií podle rovnice [19]:

$$\mathrm{G} = \mathrm{G}^0 + \mathrm{RTln}a \tag{1}$$

kde G^0 je standardní Gibbsova energie [J·mol^{-1}], R je univerzální plynová konstanta (8,314 J·K^{-1}·mol^{-1}), a je aktivita látky [mol·dm^{-3}] a T je absolutní teplota [K]. Vezme-li se v úvahu obecná rovnice chemické reakce [19]:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \tag{2}$$

kde velká písmena reprezentují látky a malá písmena jsou jejich stechiometrické koeficienty, pak změna Gibbsovy energie ΔG udává tendenci této reakce k průběhu. Její hodnota je rozdílem Gibbsovy energie produktů a reaktantů. Výsledný vztah pro ΔG může být zapsán ve tvaru [19]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \tag{3}$$

Pokud je ΔG <0, bude reakce probíhat spontánně v daném směru. Dojde-li k rovnovážnému stavu, pak je ΔG rovno nule. Při ΔG >0 by byla potřeba dodat energii, aby reakce probíhala v daném směru. [8]

3.4.2 Termodynamika elektrochemických reakcí

Základní příčinou koroze kovů je jejich termodynamická nestabilita v korozním prostředí při daných podmínkách. Ponoří-li se kov do vodného prostředí, stává se elektrodou. Potenciál E [V] této kovové elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie ΔG [J·mol^{-1}] při průběhu elektrodové reakce [20]:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E \tag{4}$$

Kde z je počet elektronů vyměněných v reakci, F je Faradayova konstanta (96 494 C·mol^{-1}).

3.4.3 Elektrodový potenciál

Rovnovážný potenciál (E_r) oxidačně-redukční reakce je vyjádřen Nernst–Petersovým vztahem:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2{,}303 \cdot z \cdot F} log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované (a_{ox}) a redukované (a_{red}) formy reagující látky. Pokud je aktivita iontů kovu rovna jedné, pak nabývá logaritmický člen nulové hodnoty a potenciál kovu je roven jeho standardnímu potenciálu. Prakticky je možné měření rozdílu potenciálů, k jehož realizaci je třeba srovnávací elektroda známého potenciálu. Za tímto účelem byla vytvořena standardní vodíková elektroda, jejíž standardní potenciál byl dohodou ustanoven na 0 V. [20] Standardní elektrodové potenciály některých kovů jsou zapsány v tabulce 3.

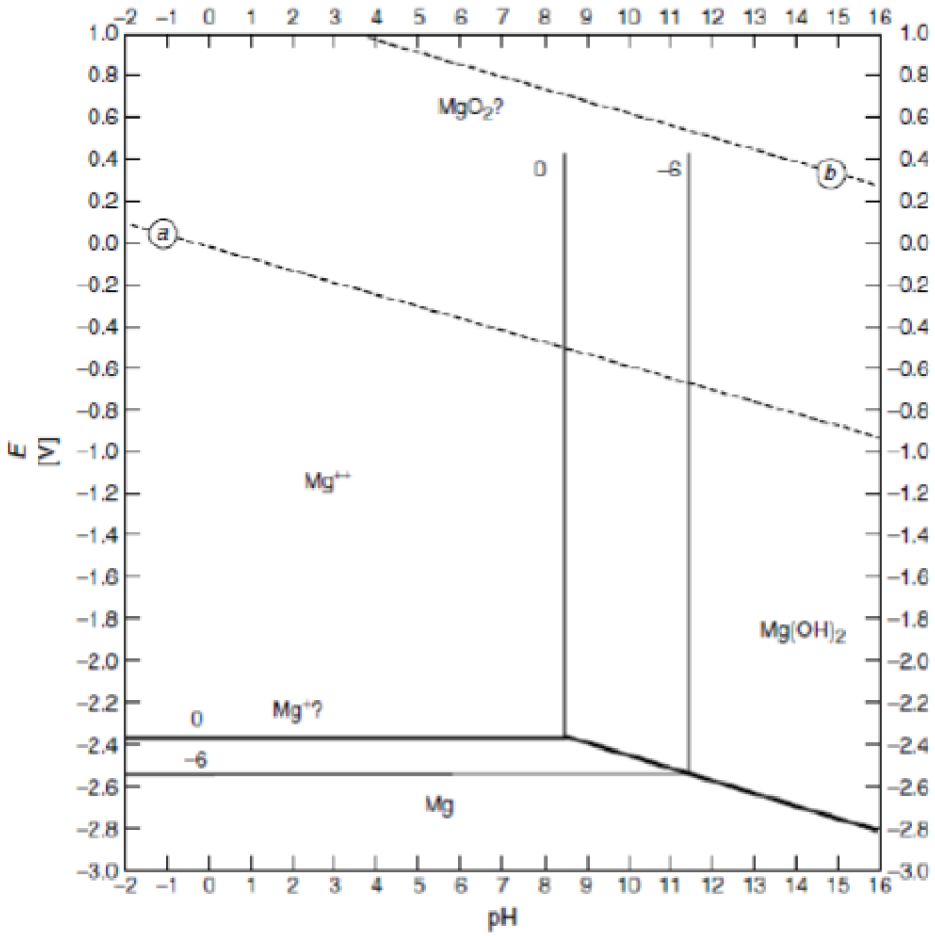
Tabulka 3: Standardní elektrodový potenciál vybraných kovů [20]

Elektrodová reakce	E_0 [V]
$Au \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	1,68
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	0,80
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	−0,44
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	−2,37

3.4.4 Pourbaixův diagram

Rozsáhlejší informace o termodynamické stabilitě různých kovů z hlediska elektrochemické koroze lze získat na základě analýzy diagramů potenciál E kovu – pH prostředí, formulovaných Pourbaixem. Na obrázku 7 je vidět tento diagram pro hořčík. Diagramy sestávají z ohraničených oblastí, odpovídajících stavu termodynamické rovnováhy a to v oblastech aktivního rozpouštění kovu (koroze), dále pasivity (kov je termodynamicky nestabilní, ale díky tvorbě nerozpustných produktů reakce je jejich vlivem v řadě prostředí korozní proces prakticky zastaven) a oblasti imunity (kde je průběh korozního procesu termodynamicky nemožný). Protože přechod mezi oblastmi není ostrý, jsou jednotlivé oblasti odděleny přímkami, jejichž číselné hodnoty (0 nebo -6) vyjadřují dekadický logaritmus koncentrace iontů. Stabilita vody je v diagramu zobrazena čárkovanými přímkami „*a*“ a „*b*“. [20,21]

Výrazný sklon hořčíku k oxidaci je v diagramu označen rozsáhlou oblastí aktivity „Mg++“, kde bude hořčík převážně korodovat za vzniku hořečnatých kationtů. Oblast pasivity ukazuje, že vrstva $Mg(OH)_2$ je stabilní pouze při vysokých hodnotách pH. Běžná prostředí proto nejsou dostatečně alkalická pro účinnou pasivaci hořčíku. Nakonec oblast imunity „Mg“ udává určitou možnost katodické ochrany, nicméně žádný z kovů se zápornějším standardním elektrochemickým potenciálem není prakticky použitelný jako obětovaná anoda. [20,21]



Obrázek 7: E-pH diagram hořčíku [19]

3.5 Kinetika koroze

Kinetika elektrochemických reakcí se zabývá určováním rychlosti koroze kovu, který je vystaven koroznímu prostředí. Elektrochemická koroze kovů je proces, skládající se zjednodušeně ze dvou elektrodových dějů: anodického a katodického. Obecně její rychlost závisí na rychlosti pohybu elektronů skrz mezifázovou oblast.

Protože proud vztažený na jednotku plochy povrchu kovu je proudová hustota i ($A \cdot m^{-2}$), celková rychlost reakce je pak přímo úměrná procházejícímu proudu, resp. proudové hustotě i_{kor} ($A \cdot m^{-2}$). Součet proudových hustot obou hlavních korozních procesů (anodického a katodického) je roven nule, aby byla splněna podmínka elektroneutrality. Touto podmínkou jsou rychlosti obou dílčích dějů vzájemně vázány a označují se jako spřažené děje. Potenciál E se samovolně posune na hodnotu, aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly: ustaví se smíšený, tzv. korozní potenciál E_{kor} (V). Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí Ƞ s použitím rovnic anodického a katodického děje se získá Butlerova-Volmmerova rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřené proudovou hustotou *i* v závislosti na potenciálu E [20]:

$$\mathrm{i} = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \qquad (6)$$

kde i je proudová hustota [A·m^{-2}], i_0 je výměnná proudová hustota [A·m^{-2}], α je koeficient přenosu náboje, T je absolutní teplota [K], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta, R je univerzální plynová konstanta a η je přepětí [V] podle vztahu [20]:

$$\eta = E - E_r \tag{6}$$

kde E je elektrodový potenciál [V], E_r rovnovážný potenciál [V].
Pro dostatečně velké hodnoty anodické polarizace z rovnovážného potenciálu (přepětí $\eta_a > \sim 50$ mV) je člen rovnice (6) se záporným znaménkem zanedbatelný a vztah se zjednoduší na:

$$\mathrm{i} = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right] \tag{7}$$

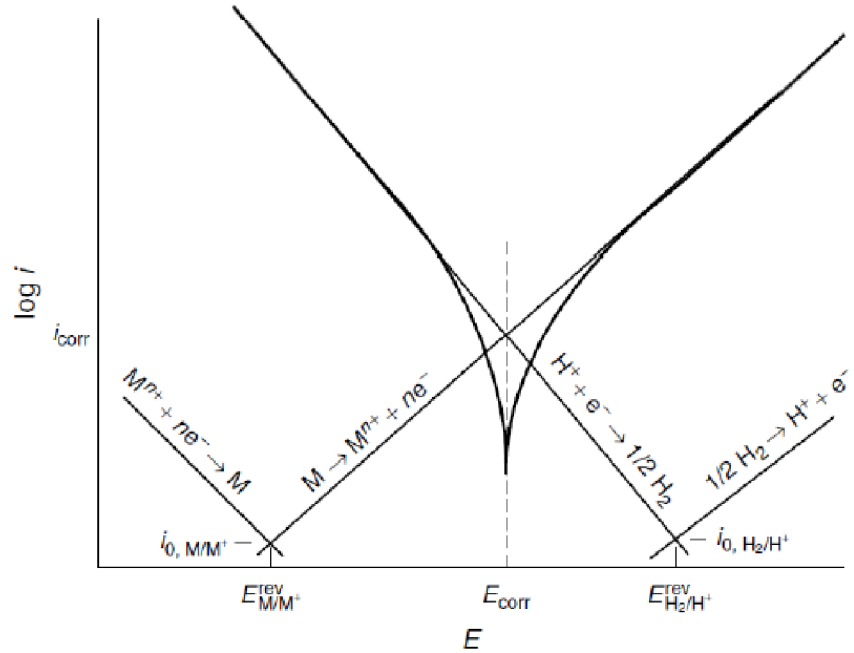
ze vztahu (7) vycházejí Tafelovy rovnice:

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{|\mathrm{i}|}{i_0}\right) \tag{8}$$

$$\eta_c = -b_c \log\left(\frac{|\mathrm{i}|}{i_0}\right) \tag{9}$$

Kde $b_a = 2{,}3RT/\alpha nF$ a $b_c = 2{,}3RT/(1-\alpha)\,nF$ jsou Tafelovy směrnice.

Situace smíšeného korozního potenciálu, jehož hodnota závisí na rychlosti anodických a katodických reakcí je zobrazena pomocí Tafelova diagramu (obr. 8). Pomocí diagramu jsou zobrazeny Tafelovy přímky anodické a katodické reakce kovu a vodíku. Průsečík anodické přímky kovu a katodické přímky vodíku je pak místem, které určuje korozní potenciál a korozní proudovou hustotu. [20]



Obrázek 8: Korozní diagram za předpokladu vodíku jako jediného oxidačního činidla [19]

Polarizační křivka se měří potenciodynamickou polarizací. Metoda je založena na postupné změně potenciálu vzorku umístěného v korozním prostředí pomocí potenciostatu. Dochází k měření proudové odezvy mezi vzorkem a pomocnou elektrodou. Hodnoty i_{kor} a E_{kor} jsou získány extrapolací lineárních částí naměřených křivek v semilogaritmickém diagramu. Pro praktické využití lze přepočítat i_{kor} na rychlost úbytku materiálu v_{kor} [mm·rok^{-1}] podle vztahu[20]:

$$v_{kor} = \frac{C \cdot M \cdot i_{kor}}{\rho \cdot n \cdot F} \tag{10}$$

kde C je konstanta zahrnující převod jednotek (315,7 v případě, že je i_{kor} v jednotkách μA·cm^{-2}), M je molární hmotnost [g·mol^{-1}], ρ je hustota [g·cm^{-3}], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta.

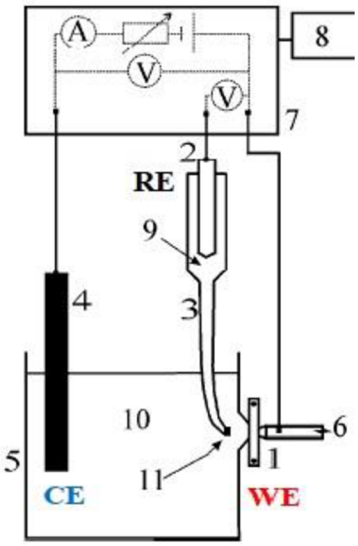
3.6 Metody hodnocení korozní odolnosti

Pro hodnocení odolnosti kovů vůči korozi se využívá expozičních a elektrochemických metod. Mezi expoziční metody patří např. ponorové zkoušky nebo zkoušky korozní odolnosti v kondenzační komoře. Při těchto metodách je vzorek vystavěn různým prostředím, kde podléhá korozi. Výsledkem je určení rychlosti koroze (úbytek hmotnosti za určitý čas). Mezi metody elektrochemické patří potenciodynamické zkoušky, galvanostatické zkoušky či elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Vychází se z elektrochemické teorie koroze. Při hodnocení se využívá střídavého napětí (EIS), proudové hustoty (potenciodynamické a elektrodového potenciálu).

3.6.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

EIS (elektrochemická impedanční spektroskopie) je elektrochemická metoda založená na odezvě korodující elektrody na vložený napěťový nebo proudový signál o malé amplitudě při různých frekvencích. Principem EIS je vkládání napětí na měřenou elektrodu a následné měření proudové odezvy. Dle Ohmova zákona je tedy měřen odpor systému, protože je však použito střídavé napětí, odpor systému je frekvenčně závislý a označuje se jako impedance. Na pracovní elektrodu se vkládá konstantní potenciál se superponovaným střídavým napětím o určité amplitudě a měří se střídavá složka proudové odezvy. Potenciál je předem zvolen, nebo se měří při potenciálu nezatíženého obvodu, což je vlastní potenciál proudově nezatížené (nezapojené) elektrody. Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Měření obvykle probíhá od vyšších frekvencí k nižším, protože některé systémy jsou omezeně stabilní (vyšší frekvence se měří podstatně rychleji). Frekvence se běžně pohybují v rozmezí od 1 MHz do 0, 1 mHz.

Pro měření se obvykle používá potenciostat v tříelektrodovém zapojení na obr.9, který tvoří pracovní elektroda (WE, work electrode), kterou je zkoumaný materiál. Potenciál této elektrody je měřen proti referenční elektrodě (RE) se známým potenciálem, nejčastěji používanou je kalomelová elektroda (SCE, saturated calomel electrode). Součástí obvodu je také pomocná elektroda (CE, counter electrode). Polarizace WE probíhá pomocí externího zdroje, elektrický obvod je uzavřený. [22]



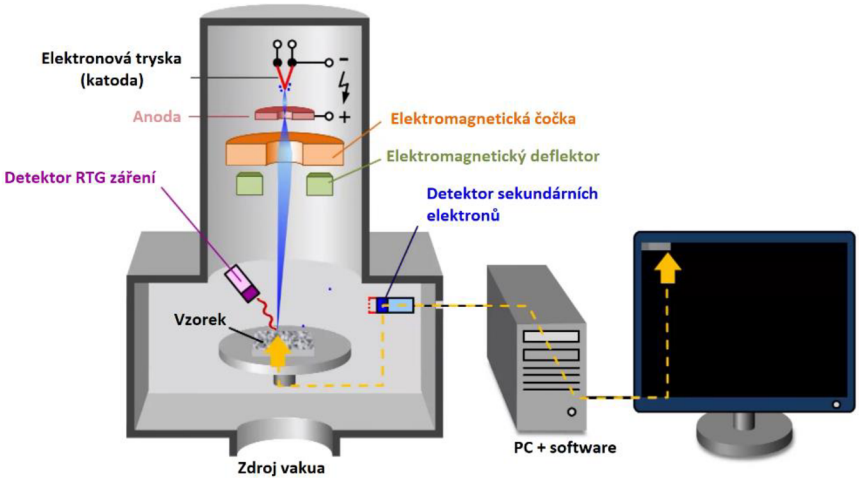
Obrázek 9: Trojelektrodové uspořádání: 1-vzorek, 2-referenční elektroda, 3-solný můstek, 4-pomocná elektroda, 5-banka s elektrolytem, 7-měřící jednotka, 8-PC, 9-nasycený roztok (často KCl), 10-elektrolyt, 11-semipermeabilní membrána [23]

3.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy) je metoda zobrazení povrchu objektů pomocí napětím urychlených elektronů s možností prvkové analýzy. Při dopadu primárních elektronů dojde k jejich proniknutí pod povrchu vzorku, kde se začnou pohybovat nahodile a chaoticky. Při tomto chaotickém pohybu pak dochází k pružným i nepružným srážkám s atomy vzorku, které generují signály (sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony).

Při nepružné srážce, dojde k vyražení elektronu z elektronového obalu atomu vzorku, za vzniku sekundárního elektronu o nízké energii. Následně je vzniklá vakance v elektronovém obalu zaplněna přesunutím elektronu z vyšší vrstvy za vyzáření charakteristického RTG záření. K emisi sekundárního elektronu dochází v hloubce v řádu desítek nm a proto je množství emitovaných SE závislé na úhlu povrchu vůči dopadajícím primárním elektronům. Nakloněné plochy mohou emitovat více elektronů, než plochy kolmé na elektronový svazek. Toto se projeví zesvětláním šikmých a zešednutím kolmých ploch. Díky tomu jsou sekundární elektrony vhodné pro analýzu topografie povrchu.

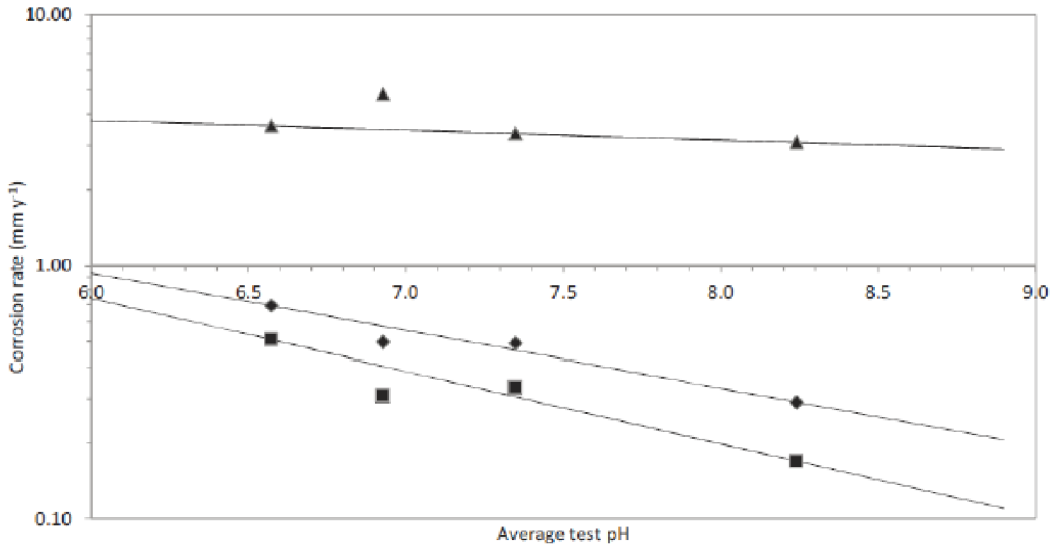
V režimu zpětně odražených elektronů lze rozlišit těžké prvky od lehčích. Čím má atom větší atomové číslo tím více zpětně odražených elektronů vyzařuje, což se projeví zesvětláním daného místa. Na obr. 10 jsou znázorněny jednotlivé součásti SEM. Zdrojem elektronů je elektronová tryska (dělo), které je nejčastěji termoemisní (např. žhavené wolframové vlákno, nebo LaB_6), nebo autoemisní (elektroda zakončené hrotem, ze kterého jsou působením elektrického pole vytrhovány elektrony). Elektrony jsou z trysky urychleny na anodu, pokračují na elektromagnetickou čočku, kde jsou fokusovány (analogie optické čočky) a dále na elektromagnetický deflektor, který umožňuje posun paprsku elektronů po jednotlivých bodech (rastrování). [24]



Obrázek 10: Schéma SEM [24]

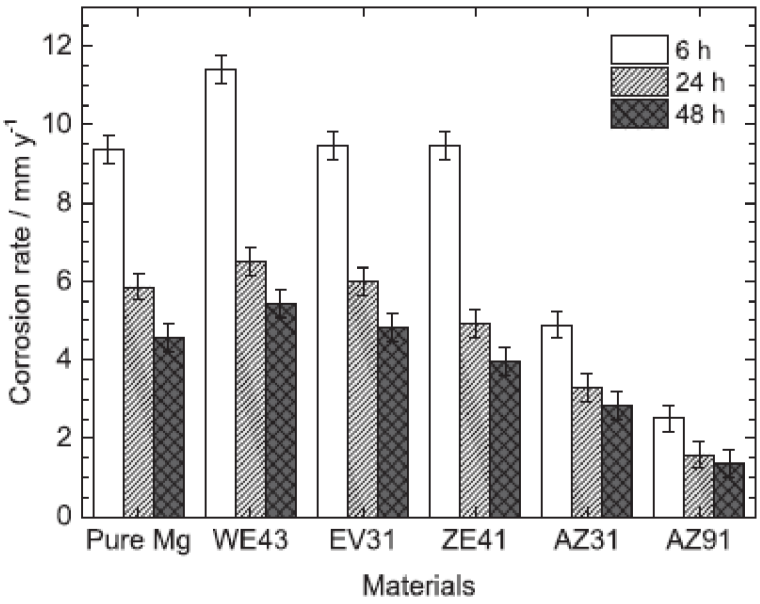
4 SOUČASNÝ VÝZKUM SLITINY ZE41

Sean Johnson, Shi a Atrens se v práci [25] zabývali rychlostí koroze hořčíku vysoké čistoty (HP Mg), slitiny AZ 91 a slitiny ZE 41 v Hankově roztoku jehož pH bylo upravováno pomocí CO_2. Ke stanovení korozní rychlosti byla použita metoda měření úbytku hmotnosti a vyloučeného objemu vodíku. Rychlosti koroze byly v následujícím sestupném pořadí: ZE41> HP Mg> AZ91. Rychlost koroze ZE41 byla mnohem vyšší než u ostatních Mg slitin. HP Mg a AZ91 měl srovnatelné rychlosti koroze, ale HP Mg zkorodoval rychleji. Všechny rychlosti koroze se snížily lehce se zvyšujícím se pH, díky stabilnějším ochranným filmům.



Obrázek 11:Průměrné hodnoty korozních rychlostí (vyhodnocených z hmotnostního úbytku po 166 hod. ponoru) zobrazené v závislosti na pH roztoku. Data pro ZE41 zobrazují trojúhelníky, HP Mg kosočtverce a AZ91 čtverce.[25]

V práci [26] byla studována korozní odolnost tří Mg slitin obsahujících prvky vzácných zemin (WE43, EV31 a ZE41) a porovnána s odolností dvou slitin Mg-Al (AZ31 a AZ91) a čistého Mg (99,95 % hm.). Křivky proudového napětí a měření elektrochemické impedance byly prováděny s rotujícími diskovými elektrodami v provzdušněném roztoku 0,1 M Na_2S0_4. Pro všechny slitiny bylo potvrzeno, že intermetalické částice fungovaly jako lokální katody a že na povrchu slitin bylo vytvořeno více ochranných filmů ve srovnání s čistým Mg. Rychlost koroze byla stanovena z měření indukční spřažené plazmy a optické emisní spektroskopie a z elektrochemických měření. Ve srovnání se slitinami řady AZ byly u slitin vzácných zemin pozorovány vyšší rychlosti koroze. Korozní rychlosti jednotlivých slitin lze vidět na obrázku 12.



Obrázek 12: Porovnání korozních rychlostí vybraných hořčíkových slitin a čistého hořčíku po 6, 24 a 48 hodinách v 0,1 M Na_2SO_4 [26]

V práci [27] se M. Abdel Gawad a spol. zabývají implantáty na bázi Mg, které nabízejí slibnou alternativu k běžně používaným permanentním implantátům díky jejich biologické rozložitelnosti, která eliminuje potřebu následné operace spolu s příslušnými zdravotními a ekonomickými riziky. Několik komerčních Mg slitin pro různé aplikace včetně potenciálních aplikací implantátů obsahuje prvky vzácných zemin, o kterých je známo, že zlepšují mechanickou pevnost a odolnost proti korozi. V této práci jsou studovány mechanické a korozní chování dvou slitin ZE41 a EZ33, při fyziologicky relevantní teplotě 37 °C v 3,5% roztoku NaCl a Hankově roztoku. Ke stanovení mechanických vlastností byly použity zkoušky tahem a kompresí, zatímco elektrochemické techniky byly použity ke zkoumání korozní odezvy. Obě slitiny prokázaly zlepšenou odolnost proti korozi v Hankově roztoku, což bylo způsobeno tvorbou ochranného povrchového filmu.

5 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 s broušeným a leštěným povrchem. Korozní vlastnosti slitiny budou charakterizovány pomocí elektrochemických metod v Hankově roztoku.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Přístroje a pomůcky

Laboratorní sklo, brusné kotouče SiC o zrnitosti 500-4000 (Streuers), leštící kotouč MOL 3 µm (Streuers), leštící kotouč NAP 1 µm (Streuers), leštící kotouč NAP 0,25 µm (Streuers), diamantové pasty 3 µm a 1 µm (Urdiamant), diamantová pasta 0,25 µm (Struers), bruska Tegramin-25 (Streuers), rastrovací elektronový mikroskop EVO LS 10 (Zeiss), elektromagnetické míchadlo s ohřevem MR HEI STANDARD (Heidolph), pila Diskotom-6(Streuers), fén Shawer 2000 (Elite), potenciostat VSP-300 (BioLogic).

6.2 Chemikálie

- destilovaná voda (FCH VUT v Brně 0,7 $\mu S \cdot cm^{-1}$)
- ethanol kvasný den. benz. Lek. 1% (Tereos TTD a.s. Závod lihovar Kojetín, 96,4%)
- propan-2-ol (NANOBALA s. r. o., 99,9%)
- Hankův roztok (SBF 1x, GE Healthcare) bez obsahu Ca a Mg

Tabulka 4: Složení Hankova roztoku bez obsahu Ca a Mg

složka	koncentrace [$mg \cdot dm^{-3}$]
NaCl	8000
KCl	400
KH_2PO_4	60
glukóza	1000
Na_2HPO_4 (anhydrid)	47,86
Na_2CO_3	350

6.3 Materiál

Na experimenty byla použita hořčíková slitina ZE41 složení podle normy ASTM B80 [27] je zobrazeno v tab. 5.

Tabulka 5: Normované složení hořčíkové slitiny ZE41 [27]

Prvek	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Mg	ostatní
Hm. %	3,5-5,0	0,4-0,1	0,75-1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	Bal.	max. 0,3

6.4 Příprava vzorků

K dispozici byly tvářené plechy hořčíkové slitiny ZE41. Vzorky, o velikosti přibližně 20×20×1,5 mm, byly nařezány pomocí metalografické pily Discotom-6 (Struers).
Následně byly vzorky broušeny/leštěny pomocí automatické brusky Tegramin-25. Nejprve byly u vzorků obroušeny a zarovnány hrany brusnými kotouči SiC o zrnitosti 500. U vzorků, jejichž povrch byl upravován pouze broušením, byla každá strana vzorku broušena po dobu 15 sekund brusným kotoučem SiC o zrnitosti 1200. Vzorky byly ihned po broušení opláchnuty isopropanolem a usušeny fénem.

U druhé série vzorků byl povrch navíc upravován leštěním. Hrany vzorku byly stejným způsobem obroušeny a zarovnány pomocí brusných kotoučů SiC o zrnitosti 500 a každá strana broušena po dobu 15 sekund brusným kotoučem SiC o zrnitosti 1200. Následně byla strana pro elektrochemické měření broušena po dobu 20 sekund brusným kotoučem SiC o zrnitosti 4000. Následovalo leštění pomocí leštících kotoučů o zrnitosti 3 μm, 1 μm a 0,25 μm za použití leštících past. Při leštění byl použit isopropanol jako smáčedlo. Pomocí něj byly vzorky mezi jednotlivými kroky i oplachovány. Sušeny byly proudem teplého vzduchu pomocí fénu.

6.5 Elektrochemická měření

K měření elektrochemických charakteristik byl použit potenciostat VSP-300 vyrobený firmou Bio-Logic. K experimentu byl použit Hankův roztok předehřátý na teplotu 37 °C. Vzorky byly bezprostředně po úpravě povrchu umístěny do korozní cely s tří elektrodovým zapojením. Pracovní elektrodou byl vzorek, který byl koroznímu prostředí vystavený plochou 1 cm^2, pomocnou elektrodou byla platinová síťka a referenční elektrodou nasycená kalomelová elektroda (SCE). Všechna měření probíhala při teplotě 37 ± 2 °C. Nastavení potenciostatu a vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno v programu EC-Lab V11.16.

6.5.1 Potenciodynamická měření

Krátkodobá měření byla prováděna metodou lineární polarizace, která se skládala ze dvou částí. Nejprve došlo k ustálení volného potenciálu vzorku (E_{OC} – open circuit potential) po dobu 5 min. Následně byla měřena polarizační křivka v rozsahu od -0,075 V do +0,200 V od hodnoty E_{OC} s krokem 1 $mV \cdot s^{-1}$.

6.5.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) byla použita k posupnému zaznamenání časového vývoje koroze a vrstvy vznikajících korozních produktů. Vzorky byly měřeny po expozičních dobách: 5 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hod. Zvolený rozsah frekvencí byl 100 kHz až 10 mHz. Amplituda signálu byla 10 mV od hodnoty E_{OC}.

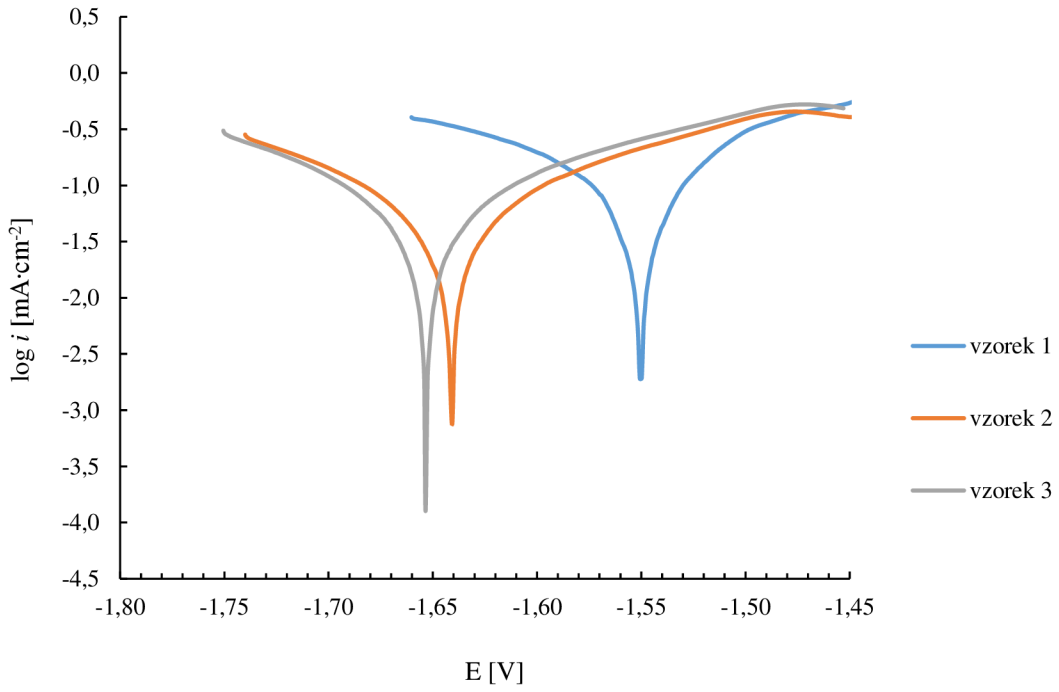
7 VÝSLEDKY

7.1 Potenciodynamická měření

Pomocí programu EC-Lab V11.16 byly extrapolací lineárních částí naměřených křivek v semilogaritmickém grafu stanoveny hodnoty korozního potenciálu E_{kor}, korozní proudové hustoty i_{kor}, Tafelových směrnic b_c a b_a, a rychlosti koroze v_{kor}.

7.1.1 Leštěné vzorky

Polarizační křivky, které byly naměřeny u vzorků s povrchem leštěným diamantovou pastou 0,25 μm jsou zobrazeny v semilogaritmickém grafu na obrázku 13. Korozní potenciál vzorku 1 byl výrazně vyšší než zbylých dvou. Ušlechtilejší korozní potenciál byl však spojen s vyšší korozní proudovou hustotou a z ní plynoucí rychlostí koroze. Další vyhodnocené parametry jsou zapsány v tabulce 6.



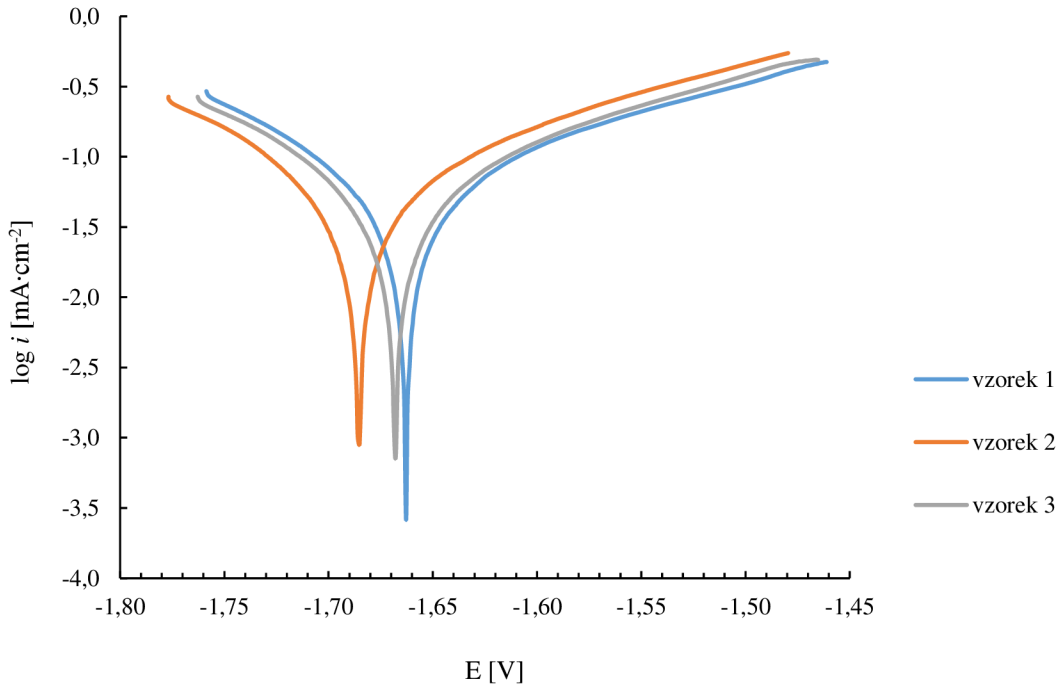
Obrázek 13: Polarizační křivky leštěných vzorků

Tabulka 6: Stanované korozní charakteristiky leštěných vzorků

Vzorek	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_c [mV]	b_a [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
1	-1,550	203,7	310,7	166,3	4,5
2	-1,641	139,8	268,1	304,7	3,1
3	-1,653	131,0	230,7	279,2	2,9

7.1.2 Broušené vzorky

U vzorku 1 byl naměřen nejvyšší korozní potenciál i korozní proudová hustota. Další korozní charakteristiky broušených vzorků jsou zapsány v tabulce 7.



Obrázek 14: Polarizační křivky broušených vzorků

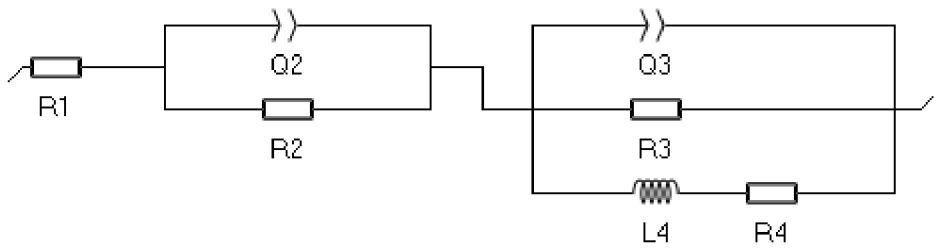
Tabulka 7: Stanované korozní charakteristiky broušených vzorků

Vzorek	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_c [mV]	b_a [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
1	-1,662	116,2	210,7	350,4	2,6
2	-1,685	92,7	179,6	265,5	2,1
3	-1,668	105,3	207,5	303,9	2,3

7.2 Elektochemická impedanční spektroskopie

Pro sledování vlivu povrchové úpravy na vývoj korozních vlastností vzorku vystavenému Hankovému roztoku po dobu 168 hodin byla použita elektrochemické impedanční spektroskopie. Pro vyhodnocení naměřených křivek byl použit obvod zobrazený na obrázku 15. Odpor R1 odpovídá odporu elektrolytu Rs. Kapacitní prvky Q2 a Q3 jsou tzv. constant phase elements (CPE), které odpovídají dvojvrstvám a jsou charakterizovány elektrickou kapacitou a koeficientem *a* nabývající hodnot 0-1 (1 odpovídá dokonalému kondenzátoru). CPE byly v obvodech použity za účelem modelování rozhraní elektrolyt-vzorek a elektrolyt-korozní produkty. Indukční prvek L4 zahrnuje faradaické reakce spojené mimo jiné také s adsorbovanými částicemi. Odpory R2, R3 a R4 pak dohromady tvoří polarizační odpor R_p. U tohoto typu obvodu je polarizační odpor vyjádřen rovnicí 11. [31]

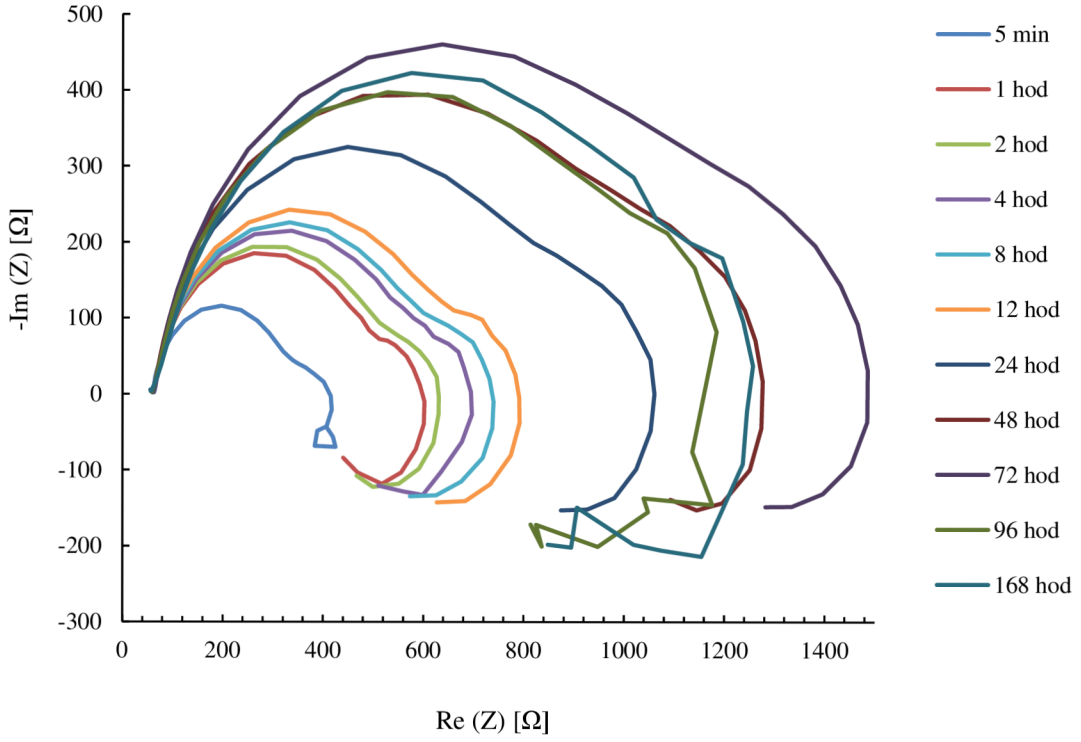
$$R_p = R_2 + \frac{R_3 \cdot R_4}{R_3 + R_4} \tag{11}$$



Obrázek 15: Použitý ekvivalentní obvod

7.2.1 Leštěné vzorky

Na obrázku 16 je zobrazen Nyquistův diagram prvního měření. Výsledky (tabulka 8) ukazují, že polarizační odpor dosáhl nejvyšších hodnot v období mezi 24 a 72 hodinami.

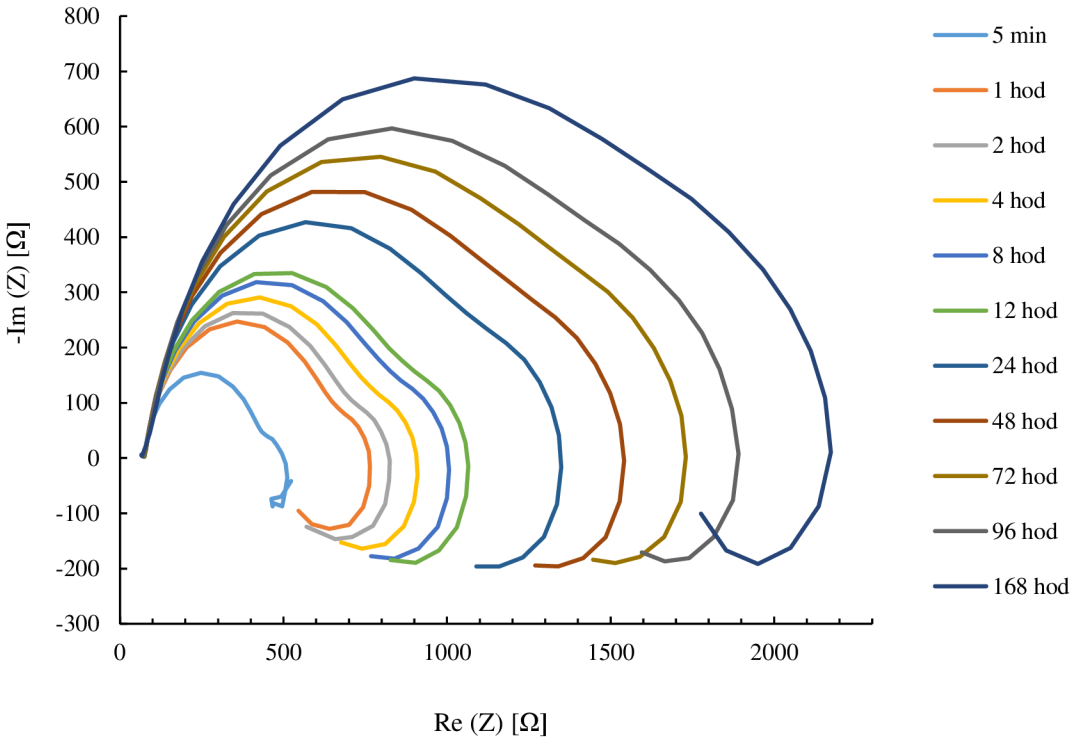


Obrázek 16: Nyquistův diagram prvního leštěného vzorku

Tabulka 8: Vyhodnocené parametry EIS prvního leštěného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	56,3	257	256	4123	1	38,65	0,910	0,01	0,357	138
1	29,8	528	516	26	23	59,20	0,813	6,68	0,831	38
2	61,2	502	465	100	57	40,69	0,885	40,69	1	443
4	68,9	381	277	373	145	0,79	0,758	22,83	1	4782
8	57,1	429	400	347	31	0,85	0,551	31,77	0,996	4219
12	56,9	779	685	149	256	61,34	0,815	0,07	1	0
24	55,7	1378	400	49056	999	0,05	0,938	96,92	0,747	10
48	57,5	1148	1139	19	18	54,14	0,819	0,05	1	33
72	62,5	1238	1180	242	76	43,06	0,860	2,65	1	1751
96	64,1	992	939	190	73	37,17	0,868	1,28	0,908	256
168	68,3	1088	1026	171	97	36,89	0,845	1,57	0,890	265

U druhého leštěného vzorku docházelo v průběhu celého měření k postupnému růstu polarizačního odporu. Nejvyšších hodnot (1749,487 Ω) dosáhl po 168 hodinách měření. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na obrázku 17 a stanovené parametry zapsány v tabulce 9.

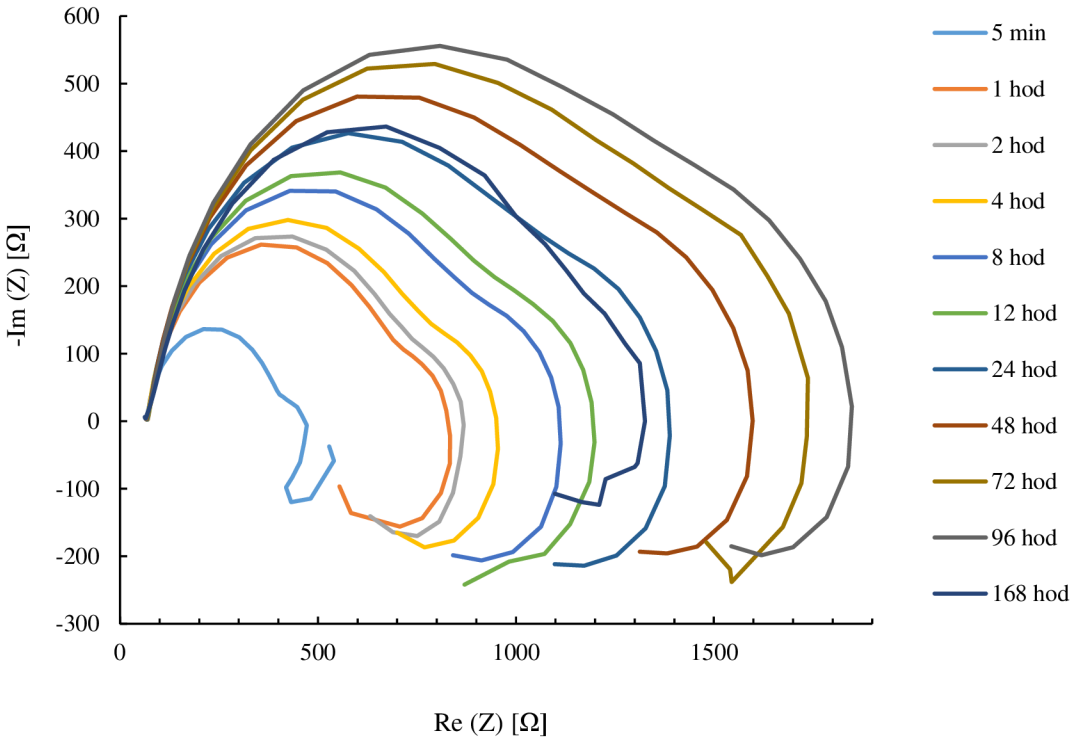


Obrázek 17: Nyquistův diagram druhého leštěného vzorku

Tabulka 9: Vyhodnocené parametry EIS druhého leštěného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	58,6	324	312	54034	12	17,68	0,952	7,21	0,233	346
1	73,9	637	612	60	45	29,89	0,875	8,45	0,964	134
2	73,6	693	675	40	34	33,70	0,864	0,01	0,989	73
4	76,3	732	680	145	81	30,07	0,895	2,36	1	717
8	72,0	865	862	5	5	42,18	0,843	0,21	0,908	5
12	72,0	918	900	39	35	42,00	0,849	0,02	0,989	82
24	72,3	1185	1157	63	52	40,04	0,844	0,01	1	164
48	69,5	1383	1380	6	6	43,43	0,822	0,09	1	4
72	78,8	1309	1279	365	33	30,85	0,877	0,95	1	3400
96	79,5	1412	1359	464	59	30,70	0,872	0,80	0,907	4570
168	79,7	1749	1717	377	36	32,44	0,840	1,12	1	2258

Výsledky měření u třetího vzorku (tabulka 10) ukazují postupný růst polarizačního odporu v čase. Maxima dosáhl polarizační odpor po 92 hodinách, po 168 hodinách došlo opět k jeho poklesu.



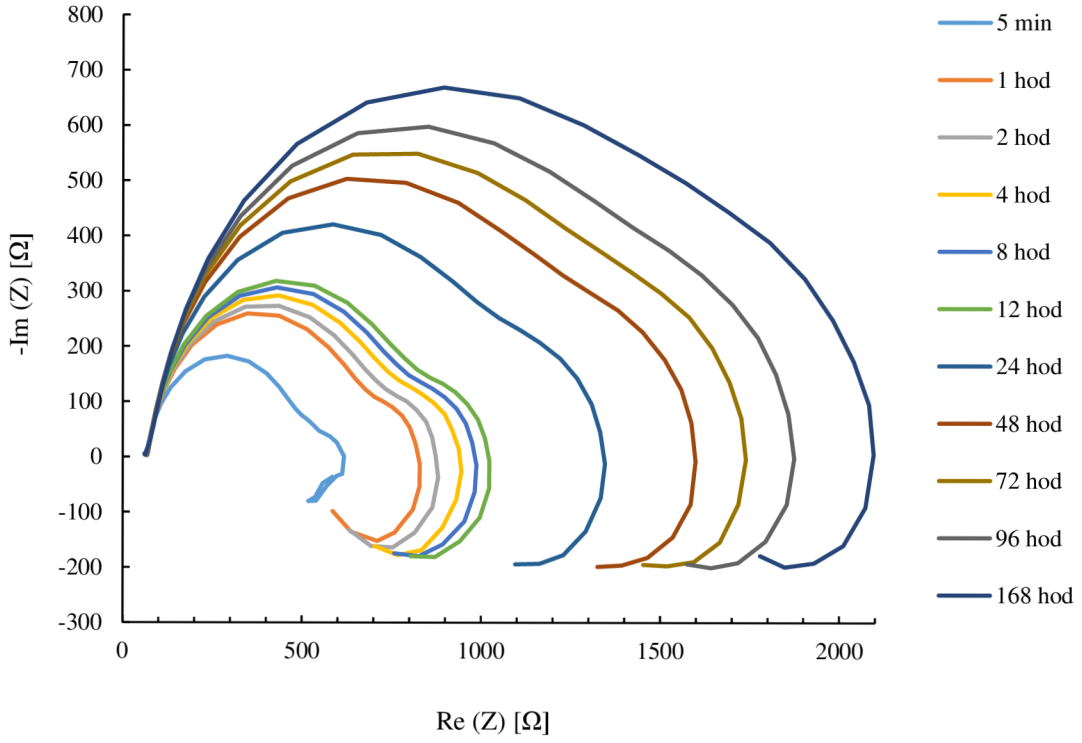
Obrázek 18: Nyquistův diagram třetího leštěného vzorku

Tabulka 10: Vyhodnocené parametry EIS třetího leštěného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	67,3	328	303	122	32	17,43	0,905	3,33	0,617	196
1	66,1	468	467	350	2	23,89	0,953	0,88	0,551	2010
2	67,2	496	489	350	7	25,46	0,948	0,77	0,601	2628
4	70,4	504	410	461	119	27,35	0,954	0,23	0,784	6509
8	73,6	749	699	326	59	27,66	0,918	0,70	0,853	3199
12	71,1	670	670	493	0	29,02	0,931	0,63	0,672	4818
24	72,6	951	920	408	34	29,81	0,896	0,78	0,895	3769
48	65,5	1199	1194	283	5	38,78	0,831	0,83	1	3022
72	73,4	1269	1180	528	107	31,78	0,868	0,74	0,845	4977
96	72,8	1351	1301	489	56	32,20	0,861	0,83	0,914	5041
168	78,0	1058	1043	203	16	27,38	0,866	1,28	0,999	772

7.2.2 Broušené vzorky

Výsledky měření prvního brouseného vzorku vykazují postupný růst polarizačního odporu v čase. K většímu nárůstu polarizačního odporu došlo pouze v osmé hodině měření. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na obrázku 19 a stanovené parametry zapsány v tabulce 11.

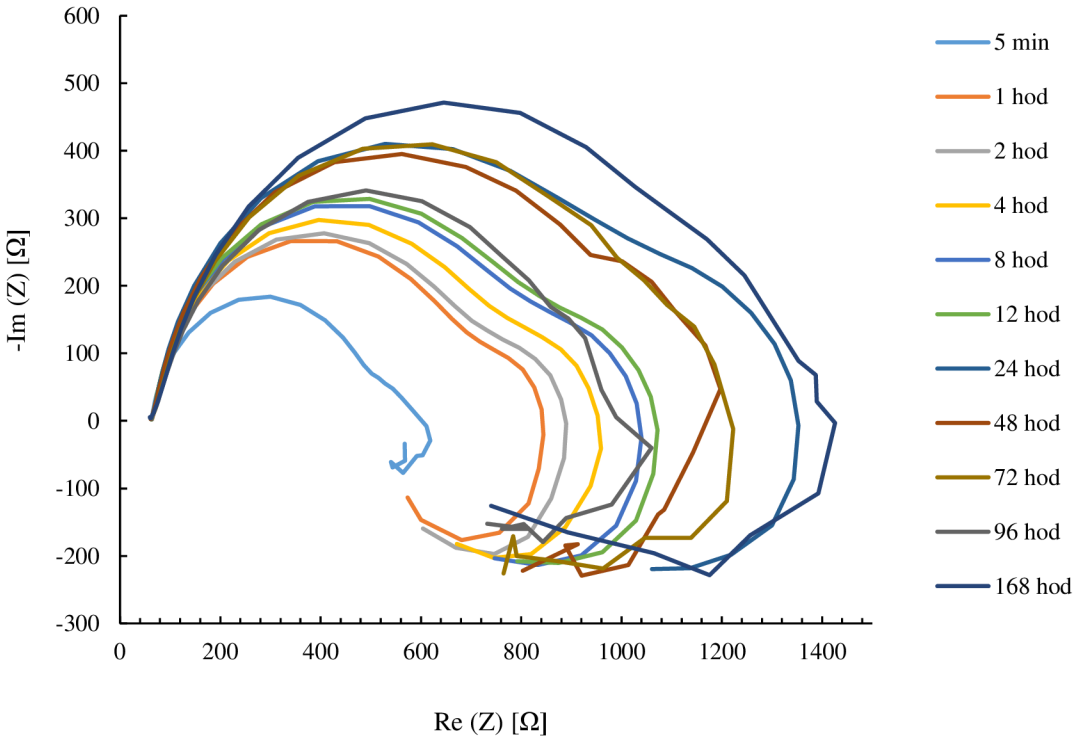


Obrázek 19: Nyquistův diagram prvního brouseného vzorku

Tabulka 11: Vyhodnocené parametry EIS prvního brouseného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	65,8	478	451	97	36	24,02	0,888	1,98	1,000	250
1	11,3	740	707	80	57	36,64	0,848	0,64	0,537	259
2	59,1	870	845	47	53	53,49	0,738	25,77	0,955	72
4	67,1	800	790	20	19	38,44	0,844	0,04	1	30
8	60,9	1285	421	10866	939	0,05	0,990	45,92	0,810	0
12	69,2	813	751	193	90	30,62	0,891	2,06	1	1402
24	70,3	1038	977	288	78	29,74	0,889	1,20	0,995	2523
48	72,4	1432	1097	402	2001	27,03	0,896	0,56	1	0
72	70,9	1328	1291	370	42	28,85	0,879	0,93	1	3385
96	62,9	1726	1724	2	403	38,63	0,819	0,03	1	2207
168	62,5	2426	1976	173683	451	40,02	0,802	0,03	1	0

Výsledky měření u druhého brouseného vzorku jsou podobné jako u všech předchozích vzorků (obrázek 20 a tabulka 12), hodnoty polarizačního odporu rostou v čase. Místy dochází k odchylkám, kdy došlo s rostoucím časem k poklesu hodnot polarizačního odporu např. 12. a 96. hodina měření.

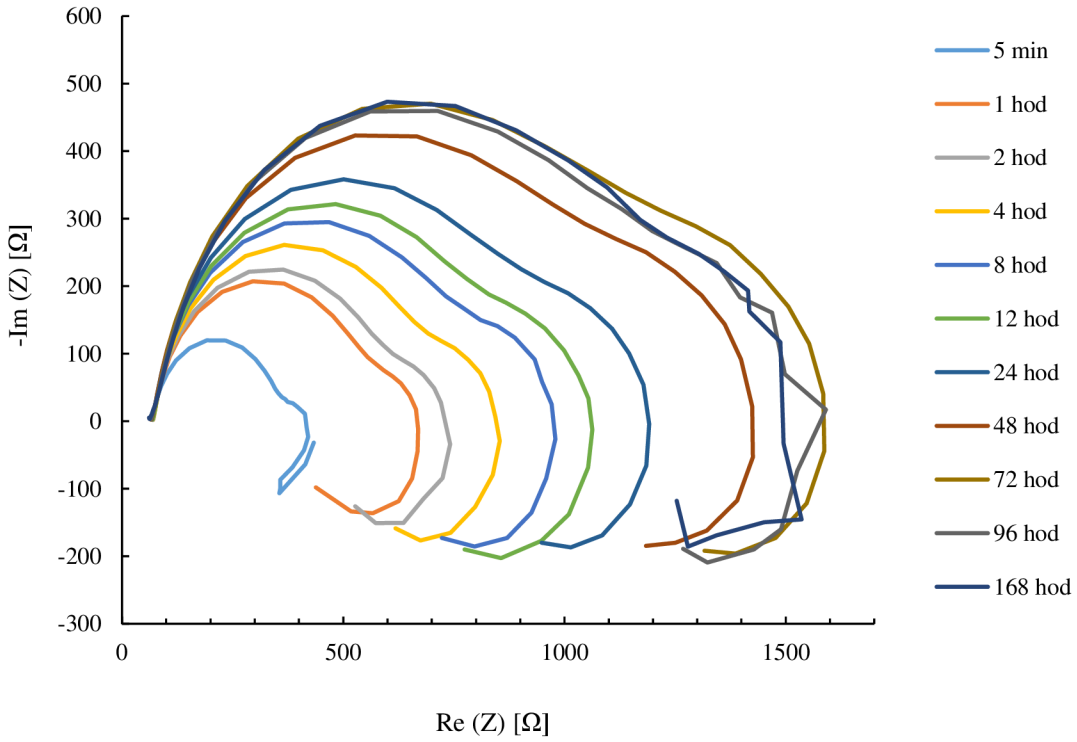


Obrázek 20: Nyquistův diagram druhého brouseného vzorku

Tabulka 12: Vyhodnocené parametry EIS druhého brouseného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	62,6	475	436	93	69	22,26	0,888	1,77	1	312
1	58,6	726	704	47	40	50,30	0,809	0,13	1	61
2	55,0	770	753	35	32	43,76	0,827	0,02	0,980	55
4	64,6	763	699	182	98	32,90	0,892	1,93	1	890
8	54,2	900	875	53	46	46,18	0,829	0,01	0,980	115
12	63,7	897	858	88	69	39,61	0,868	7,75	0,861	298
24	65,0	1036	961	321	99	35,07	0,881	1,29	0,947	2553
48	62,6	1047	1039	17	16	38,12	0,848	0,01	0,979	7
72	52,5	1161	1160	2	2	43,88	0,790	1,34	0,741	0
96	39,9	866	830	78	67	29,82	0,858	2,46	1	50
168	66,6	1272	1270	5	5	37,57	0,818	0,01	0,953	0

Výsledky měření u třetího brouseného vzorku jsou podobné jako u všech předchozích (obrázek 21 a tabulka 13). K výraznějším poklesům polarizačního odporu došlo mezi 8 a 24 hodinou měření.



Obrázek 21: Nyquistův diagram třetího brouseného vzorku

Tabulka 13: Vyhodnocené parametry EIS třetího brouseného vzorku

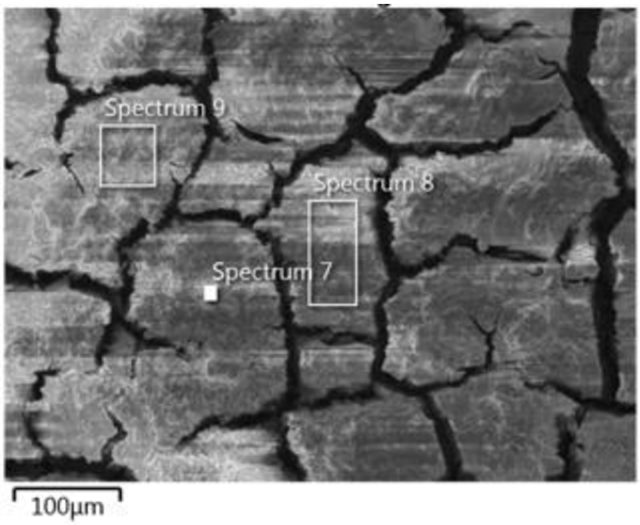
t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	R_4 [Ω]	CPL_2 [μF·s^{a-1}]	a_2	CPL_3 [μF·s^{a-1}]	a_3	L_4 [H]
0,083	69,0	307	284	62	36	21,89	0,893	4,20	0,835	97
1	66,0	360	352	293	8	28,73	0,971	1,05	0,535	1920
2	62,7	628	621	14	14	60,01	0,804	0,49	0,997	9
4	66,4	1106	373	771	14886	0,04	0,987	54,47	0,821	2
8	70,5	750	687	216	89	37,71	0,889	1,73	0,936	1368
12	61,2	441	438	3	992	0,03	0,997	0,10	0,727	11
24	69,9	910	840	268	95	36,60	0,883	1,45	1	2299
48	62,3	1275	1259	33	30	54,12	0,800	0,03	0,990	71
72	71,2	1158	1118	383	44	36,01	0,872	1,15	1	4372
96	70,9	1439	1427	24	25	57,32	0,761	24,39	0,988	23
168	64,6	1873	494	10090	1598	0,03	0,994	46,65	0,797	0

7.3 Analýza korozních produktů

Pro podpoření výsledků z elektrochemických zkoušek byly měřené vzorky dále zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

7.3.1 Leštěný vzorek EIS

Na obr. 22 jsou vidět korozní produkty leštěného vzorku po EIS (168 hodin) a v tabulce 14 prvkové složení jednotlivých spekter.



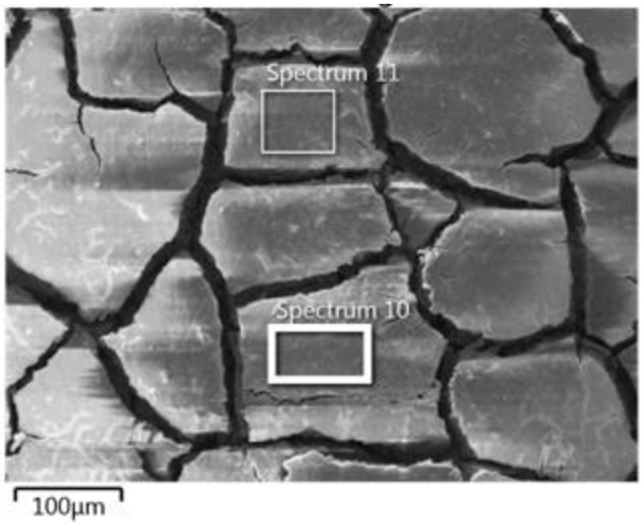
Obrázek 22: SEM vzorku s leštěným povrchem po EIS (168 hodin)

Tabulka 14: EDS analýza leštěného vzorku EIS

Prvky	Spektrum 7 složení [hm %]	Spektrum 8 složení [hm %]	Spektrum 9 složení [hm %]
C	8,6	12,6	12,2
O	46,3	45,5	43,8
Na	1,1	6,2	6,7
Mg	39,2	18,8	19,2
Si	0,7	–	0,3
P	2,4	13,7	12,6
S	1	1	1
Cl	0,9	1,1	1,2
K	–	0,6	0,7
Ca	–	0,5	0,6
Ce	–	–	1,9

7.3.2 Broušený vzorek EIS

Na obr. 23 jsou vidět korozní produkty brouseného vzorku po EIS (168 hodin) a v tabulce 15 prvkové složení jednotlivých spekter.



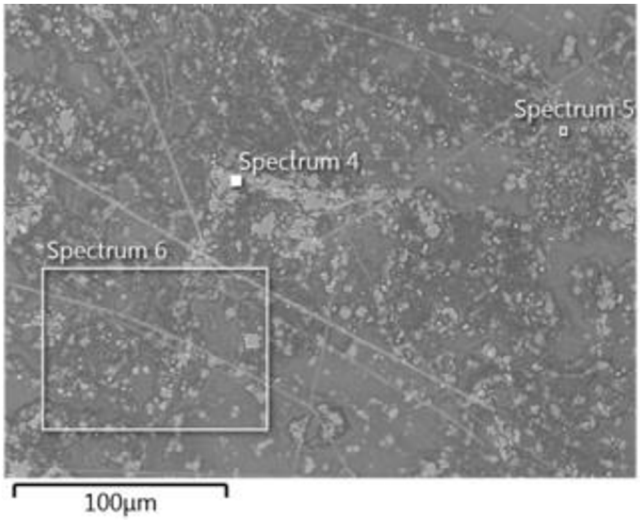
Obrázek 23: SEM vzorku s broušeným povrchem po EIS (168 hodin)

Tabulka 15: EDS analýza brouseného vzorku EIS

Prvky	Spektrum 10 složení [hm %]	Spektrum 11 složení [hm %]
C	17,4	18,6
O	38,5	41,0
Na	7,8	7,6
Mg	18,1	17,8
La	1,9	–
P	10,9	11,9
S	0,7	0,9
Cl	0,9	0,9
K	0,6	0,8
Ca	0,4	0,3
Ce	2,7	–

7.3.3 Leštěný vzorek LP

Na obr. 24 jsou vidět korozní produkty leštěného vzorku po LP a v tabulce 16 prvkové složení jednotlivých spekter.



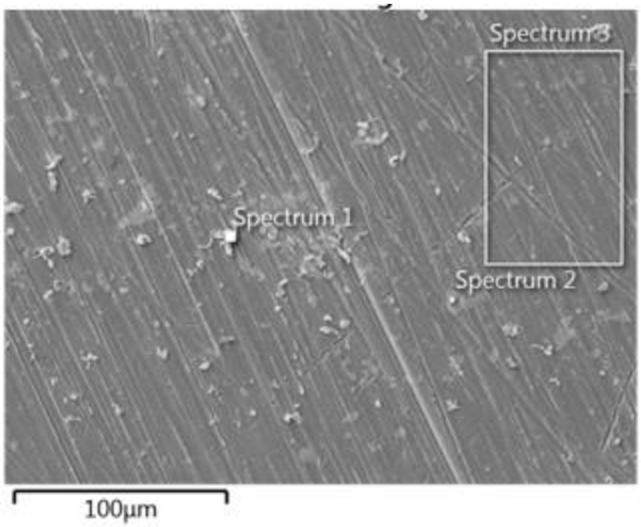
Obrázek 24: SEM vzorku s leštěným povrchem po LP

Tabulka 16: EDS analýza leštěného vzorku LP

Prvky	Spektrum 4 složení [hm %]	Spektrum 5 složení [hm %]	Spektrum 6 složení [hm %]
C	6,7	7,5	11,1
O	1,2	7,6	17,7
Mg	33,4	79,9	64,0
S	0,3	–	0,4
Zn	34,7	4,0	4,1
La	7,0	–	–
Ce	11,2	–	–
Nd	5,7	–	–
P	–	0,9	2,2
Cl	–	–	0,6

7.3.4 Broušený vzorek LP

Na obr. 25 jsou vidět korozní produkty brouseného vzorku po LP a v tabulce 17 prvkové složení jednotlivých spekter.



Obrázek 25: SEM vzorku s broušeným povrchem po LP

Tabulka 17: EDS analýza brouseného vzorku LP

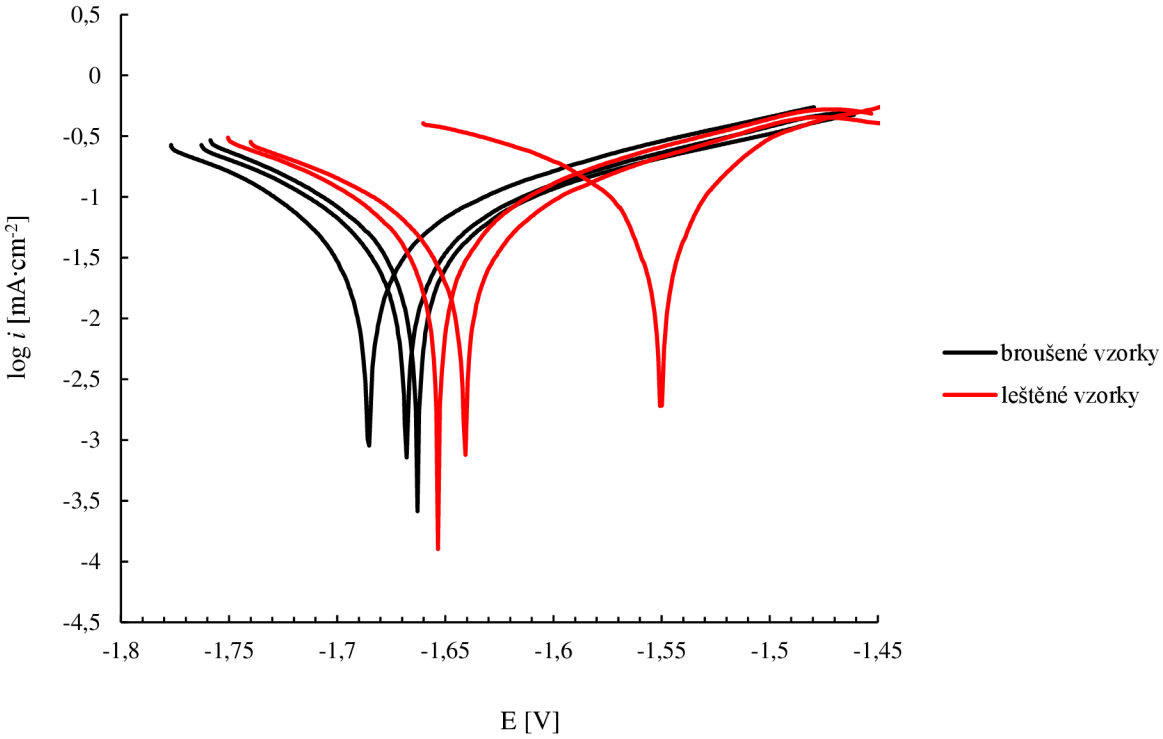
Prvky	Spektrum 1 složení [hm %]	Spektrum 2 složení [hm %]	Spektrum 3 složení [hm %]
C	13,2	7,4	12,5
O	35,1	3,7	23
Na	1,4	–	–
Mg	39,9	33,5	56,2
P	3,8	0,4	3,2
S	0,5	0,3	
Cl	1,2	–	1,1
Zn	4,9	36,2	4
la	–	5,8	–
Ce	–	9,1	–
Nd	–	3,6	–

8 DISKUSE

8.1 Elektrochemická měření

Pro stanovení elektrochemických parametrů koroze tvářené slitiny ZE41 byla použita metoda lineární polarizace. Byl také sledován vliv povrchové úpravy vzorků na tyto parametry (leštění diamantovou pastou 0,25 μm a broušení SiC kotoučem o zrnitosti 1200 zrn·cm^{-2}).

Z naměřených polarizačních křivek, zobrazených na souhrnném semilogaritmickém diagramu (obrázek 26) vyplývá, že povrchová úprava měla minimální vliv na korozní potenciál slitiny. Dále je z diagramu patrný rozptyl jednotlivých křivek, který mohl být způsoben povrchovými nehomogenitami slitiny ZE41 (distribuce intermetalických fází, hrubost zrn slitiny apod.).



Obrázek 26: Výsledky potenciodynamických měření

Korozní potenciál naměřený u vzorků broušených SiC kotoučem o zrnitosti 1200 byl mírně nižší než u všech leštěných vzorků. Průměrné hodnoty korozního potenciálu E_{kor}, korozní proudové hustoty i_{kor} nabývají v rámci odchylky podobných hodnot. Rychlost koroze v_{kor} byla stanovena vyšší u leštěného vzorku. Z výsledků vyplývá, že vliv povrchové úpravy na korozní vlastnosti slitiny ZE41 je minimální.

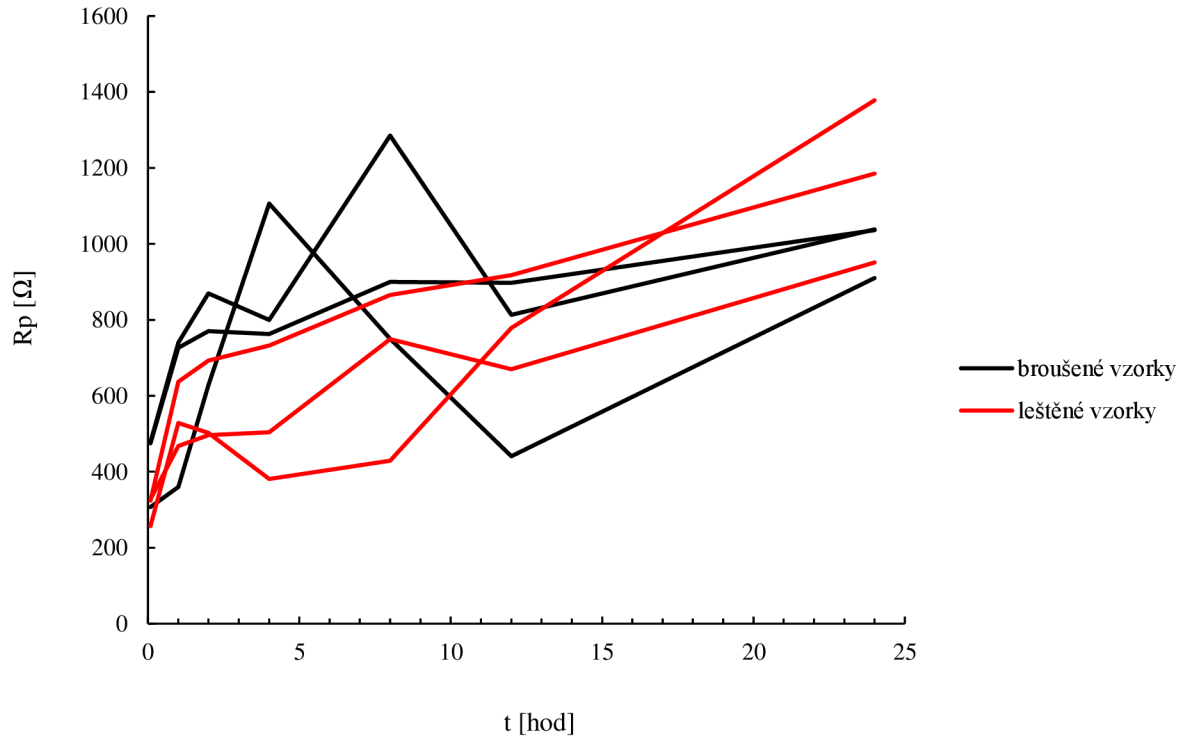
Tabulka 18: Průměrné hodnoty korozních charakteristik z potenciodynamických měření

vzorky	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
broušené	-1,672 ± 0,009	105 ± 8	2,33 ± 0,18
leštěné	-1,615 ± 0,043	158 ± 30	3,51 ± 0,67

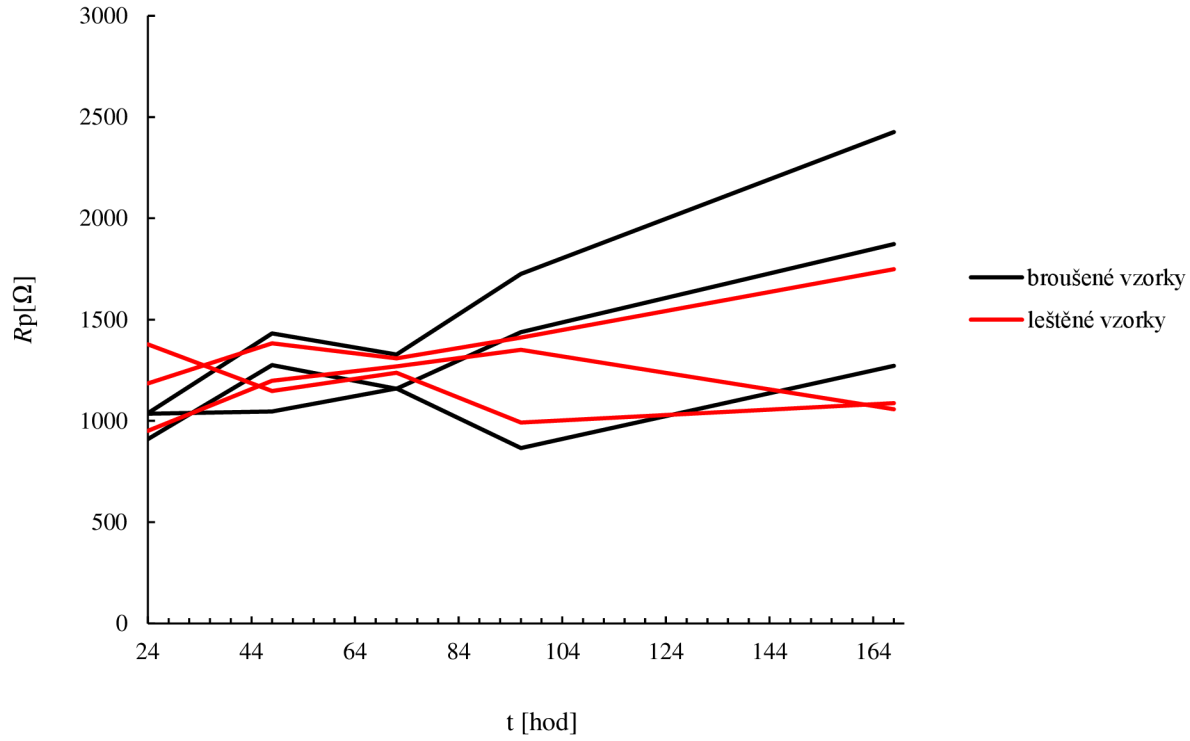
Dlouhodobý vývoj korozních vlastností slitiny ZE41 v Hankově roztoku byl sledován pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie, kde byl stejně jako u potenciodynamických měření zkoumán vliv povrchové úpravy vzorku.

Naměřené křivky v Nyquistových diagramech byly ve většině případů pravidelné ve všech frekvencích. U některých vzorů bylo možné sledovat mírné nerovnosti a zkreslení u křivek vyšších frekvencí. Tyto nepřesnosti měření byly pravděpodobně způsobeny výraznou dynamikou systému, plynoucí z poměrně agresivního prostředí a nízkou korozní odolností hořčíkové slitiny ZE41.

Z vyhodnocených hodnot byl sledován především polarizační odpor R_p. Jeho vývoj v průběhu 168 hodin byl pro přehlednost rozdělen do dvou souhrnných grafů (obrázky 27 a 28) všech měřených vzorků. V prvních hodinách po ponoření vzorků do korozního prostředí vznikala vrstva, která vykazoval při měření vyšší polarizační odpor. U broušených vzorků byl průměr R_p po pěti minutách vyšší než u leštěných vzorků. Vyšší hodnoty R_p broušených vzorků byly zřejmě zapříčiněny členitějším povrchem. Vrstva korozních produktů na broušeném povrchu tedy mohla vykazovat vyšší hodnoty R_p. U broušených vzorků lze následně vidět výraznější snížení polarizačního odporu než u leštěných vzorků. Pokles R_p je spojen s podkorodováním korozní vrstvy a jejího následným odplavením. Tím došlo k proniknutí korozního prostředí k hořčíkové slitině ZE41. Korozní prostředí opět reagovalo s hořčíkovou slitinou ZE41 za současné tvorby nové vrstvy korozních produktů. Od 12 hodiny měření docházelo ve všech případech k růstu polarizačního odporu. V období mezi 24 a 72 hodinou se hodnoty polarizačního odporu vzorků rozcházely a od 96 hodiny měření docházelo opět u 5 z 6 vzorků k růstu polarizačního odporu.



Obrázek 27: Časový vývoj polarizačního odporu, 5 min–24 hod



Obrázek 28: Časový vývoj polarizačního odporu, 24–168 hod

Stejně jako v případě potenciodynamické polarizace nebyl elektrochemickou impedanční spektroskopií zaznamenán výrazný vliv povrchové úpravy na korozní charakteristiku vzorků.

8.2 Analýza korozních produktů

Na povrchu leštěného i brouseného vzorky byly po lineární polarizaci sledovány světlé oblasti, které vykazovaly vyšší obsah zinku. Tyto oblasti by svým složením mohly odpovídat intermetalickým fázím, které by byly za normálních podmínek díky ušlechtilejšímu potenciálu katodicky chráněny α-Mg matricí. V případě lineární polarizace, kdy bylo aplikováno vnější přepětí, mohlo v anodické oblasti dojít ke korozi všech přítomných fází (nejen těch méně ušlechtilých částí).

Korozní produkty vzorků po elektrochemické impedanční spektroskopii vykazovaly zvýšený obsah kyslíku a fosforu. Obsah těchto prvků indikuje přítomnost fosfátové vrstvy, která slouží jako ochranná vrstva, čímž může pozitivně ovlivnit korozní chování slitiny ZE41.

9 ZÁVĚR

V teoretické části práce byly popsány základní korozní pochody a vlastnosti hořčíkových slitin. V experimentální části byly na základě výsledků měření pomocí lineární polarizace a elektrochemické impedanční spektroskopie stanoveny korozní charakteristiky biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 v Hankově roztoku. Dále byl studován vliv povrchové úpravy na tyto charakteristiky.

Slitina ZE41 při hodnocení korozních vlastností pomocí lineární polarizace (LP) ve zvoleném prostředí nevykazovala výsledky, ze kterých by se dalo jednoznačně určit, která povrchová úprava je lepší. Rozptyl polarizačních křivek byl pravděpodobně způsoben nerovnoměrnou distribucí intermetalických fází v povrchové struktuře slitiny.

Vývoj vlastností vrstvy korozních produktů byl zkoumán pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Závislost polarizačního odporu na čase nevykazovala uniformní průběh, což bylo projevem výrazné nestability korozních produktů a nízké korozní odolnosti hořčíkové slitiny ZE41. Stejně jako v případě lineární polarizace nebyl sledován vliv povrchové úpravy na korozní charakteristiky vzorku.

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

a	aktivita [mol·dm^{-3}]
At. %	atomární procenta [%]
AZ91	hořčíková slitina (9 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
b_a, b_c	Tafelovy směrnice [V]
C_{dl}	kapacita elektrické dvojvrstvy [F]
CPE	constant phase element (kapacitní prvek)
DMEM	Dulbecco's modified Eagle's medium
E	elektrodový potenciál [V]
E_r	rovnovážný elektrodový potenciál [V]
E_0	standardní elektrodový potenciál [V]
E_{kor}	korozní potenciál [V]
EOC	open circuit potential – volný potenciál [V]
ECAP	úhlové kanálové protlačování
EDS	energiově-dispersní spektrometrie
EIS	elektrochemická impedanční spektrometrie
F	Faradayova konstanta (96 484 C·mol^{-1})
G	Gibbsova energie [kJ·mol^{-1}]
G_0	standardní Gibbsova energie [kJ·mol^{-1}]
ΔG	změna Gibbsovy energie [kJ·mol^{-1}]
Hm. %	hmotnostní procenta
HP Mg	hořčík vysoké čistoty
i	proudová hustota [A·cm^{-2}]
i_{kor}	korozní proudová hustota [A·cm^{-2}]
L	indukce [H]
c	látková koncentrace [mol·dm1^{-3}]
R	univerzální plynová konstanta (8,314 J·K^{-1}·mol^{-1})
R1	odpor 1 [Ω]
R2	odpor 2 [Ω]
R3	odpor 3 [Ω]
R4	odpor 4 [Ω]
R_p	polarizační odpor [Ω]
R_s	odpor roztoku [Ω]
SCE	nasycená kalomelová elektroda
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
v_{kor}	rychlost koroze [mm·rok^{-1}]
Z	impedance [Ω]
ZE41	hořčíková slitina (4 % Zn, 1 % Kovů vzácných zemin, zbytek Mg)
η	přepětí [V]
HR	válcování za tepla
SC	squeeze casting

11 ZDROJE

[1] DRÁPALA, Jaromír. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík -příměs: Magnesium, ist alloy sand Mg –ad mixture binary systems. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská –Technická univerzita, 2004, 172 s.

[2] M. Staiger, A. Pietak, J. Huadmai and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review", Biomaterials, vol. 27, no. 9, pp. 1728-1734, 2006.

[3] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. Wirth and H. Windhagen, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response", Biomaterials, vol. 26, no. 17, pp. 3557-3563, 2005.

[4] ROUČKA, J. Metalurgie neželezných slitin. Brno: CERM, 2004, 148 s.

[5] Magnesium and Magnesium Alloys. Total Materia [online]. 2006 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=138

[6] PTÁČEK, L. a kol. Nauka o materiálu I, Brno: CERM, 2003. 505s. ISBN 80-7204283-1

[7] PTÁČEK, L., kolektiv: Nauka o materiálu II, Akademické nakladatelství CERM s. r. o., 1999. ISBN 80-7204-130-4.

[8] H. OKAMOTO, Desk handbook: phase diagrams for binary alloys, 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, c2010, p. xliv, 855 p.

[9] ASM Specialty handbook, 1st print. Materials Park: ASM International, 1999, p. ix, 314 s.

[10] AVEDESIAN, Michael M. ASM INTERNATIONAL. Magnesium and Magnesium Alloys. 1 ed. Materials Park OH: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 08-717-06571.

[11] NEIL, W.C., M. FORSYTH, P.C. HOWLETT, C.R. HUTCHINSON a B.R.W. HINTON. Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features. Corrosion Science. 2009, 51(2), 387-394. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.11.005. ISSN 0010938X.

[12] C. Brooks, Heat treatment, structure, and properties of nonferrous alloys. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, c1982, p. x, 420 p.

[13] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.

[14] M. Chovancová, P. Fellner, E. Špirk, I. Hudec, M. Zemanová a J. Híveš, základy korozie a povrchovej úpravy materiálov, 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010

[15] R. Bartoníček, Koroze a protikorozní ochrana kovů, 1. vyd. Praha: ČSAV, 1966, p. 719 s.

[16] B. NĚMCOVÁ and B. PACAL, "Korozní zkoušení kovových materiálů", 2010. [Online].Available:http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/oporakoroze4/Index.html. [Accessed: 08-03-2015].

[17] NOVÁK, Pavel. Koroze kovů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

[18] NĚMCOVÁ, Aneta a Bohumil PACAL. Korozní zkoušení kovových materiálů [online]. Brno, 2010 [cit. 2018-02-25].

[19] STRATMANN, Martin a Gerald S. FRANKEL. *Corrosion and oxide films*. Volume 4 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0396-0.

[20] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. ISBN 80-214-3062-1.

[21] EDITED BY GUANG-LING SONG. *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 978-085-7091-413.

[22] KARAS, F .Stanovení kinetických parametrů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie [online]. Ústav anorganické technologie,VŠCHT Praha

[23] B.Hadzima, *"Elektrochemická korózia kovov a ich zliatin". [Online].* Available:http://ateam.zcu.cz/download/Elektrochemicka_koroze_kovu_a_jejich_slitin.pdf. [Accessed:27-02-2015].

[24] KUBÍNEK, Roman a Klára ŠAFÁŘOVÁ. *Elektronová mikroskopie*. Dostupné z: fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN 978-80-244-2739-3.

[25] JOHNSTON, Sean, Zhiming SHI a Andrej ATRENS. The influence of pH on the corrosion rate of high-purity Mg, AZ91 and ZE41 in bicarbonate buffered Hanks' solution. *Corrosion Science*. 2015, **101**, 182-192. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.018. ISSN 0010938x. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X15300925

[26] LELEU, Samuel, Bertrand RIVES, Nicolas CAUSSE a Nadine PÉBÈRE. Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na2SO4 solution by electrochonemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Journal of magnessium and alloys*. France, Toulouse, 2019, (7), 47-57.

[27] AbdelGawad M., Chaudhry A.U., Mansoor B. (2019) The Influence of Temperature and Medium on Corrosion Response of ZE41 and EZ33. In: Joshi V., Jordon J., Orlov D., Neelameggham N. (eds) Magnesium Technology 2019. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham

[28] ASTM B80-01, Standard Specification for Magnesium-Alloy Sand Castings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001, www.astm.org