



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

BIODEGRADABILNÍ KOVOVÉ MATERIÁLY JAKO NÁHRADY KOSTÍ

BIODEGRADABLE METAL MATERIALS FOR BONE TISSUE PROSTHETICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

OLGA PANÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav biomedicínského inženýrství

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor

Biomedicínská technika a bioinformatika

Studentka: Olga Panáková

ID: 133976

Ročník: 3

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Biodegradabilní kovové materiály jako náhrady kostí

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s jednotlivými druhy kovových biomateriálů pro kostní implantáty a porovnejte jejich vlastnosti. 2) Navrhněte postup přípravy vybraného materiálu a realizujte vzorky. Připravte vzorky biomateriálů Fe-Mg-Ni-Ag-Si s různým podílem legujících prvků. 3) Sledujte změnu korozních vlastností připravených vzorků v biologických prostředích. 4) Sledujte strukturu materiálů v biologických prostředích pomocí mikroskopu. 5) Vyhodnoťte výsledky a proveďte diskusi.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] ORIŇÁKOVÁ, R., ORIŇÁK, A., MARKUŠOVÁ BUČKOVÁ, L., LABBANCZOVÁ, E., KUPKOVÁ, M., HRUBOVČÁKOVÁ, M., FEDORKOVÁ, A. Powder Metallurgy Progress, Vol.12 p. 219, 2012

[2] RYAN, G., PANDIT, A., APATSIDIS, D. P. Biomaterials, vol. 27, p. 2651, 2006

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 30.5.2014

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Konzultanti bakalářské práce:

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na použití kovových materiálů jako náhrady kostí. Aby byly informace ucelené, musí zde být teoretický úvod skládající se z popsání vlastností kovů, zaměřené obzvláště na korozi, metody hodnocení náchylnosti ke korozi a hlavně rychlosti samotné koroze. Jsou zde popsány metody přípravy, což obnáší výběr samotného materiálu a zpracování. Dále jsou uvedeny výsledky pokusů. Tyto výsledky jsou doplněny fotkami.

ABSTRACT

This paper is focused on use of metal materials as a bone replacement. For coherence of this text is necessary theoretical preamble which is consisting of describing metal properties, aimed particularly at corrosion, valuation methods of disposition to corrosion and mainly corrosion itself. This paper also includes description of techniques of preparation, which involves selection of material and its procession. Furthermore there are stated results of experiments. Those are amended with pictures.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kovové materiály, koroze, příprava vzorků, degradace materiálu

KEYWORDS

Metal materials, corrosion, samples preparation, material degradation.

PANÁKOVÁ.O. Biodegradabilní kovové materiály jako náhrady kostí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav biomedicínského inženýrství, 2014. 88 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Biodegradabilní kovové materiály jako náhrady kostí jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této semestrální práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Seznam obrázků	v
Seznam tabulek	viii
Úvod	1
1 Stavba kostí	2
1.1 Struktura kostí.....	2
1.2 Mechanické vlastnosti kostí.....	3
1.2.1 Změny mechanických vlastností kostní tkáně	3
1.3 Hojení zlomenin.....	3
2 Používané implantáty	4
3 Železo v lidském organismu	5
3.1 Vstřebávání železa	5
4 Koroze slitin	6
4.1 Hořčikaté slitiny.....	6
4.2 Železité slitiny.....	7
4.3 Koroze materiálu.....	8
4.4 Hodnocení rychlosti koroze	8
4.4.1 Výběr roztoku elektrolytu.....	8
4.4.2 Vliv drsnosti povrchu.....	9
4.4.3 Elektrochemické testy.....	9
4.4.4 Zkouška ponořením	9
4.4.5 Měření vývoje vodíku.....	11
4.4.6 Měření koncentrace iontů	11
5 Metody ke stanovení množství železa v roztoku	12
5.1 Manganometrie	12
5.2 Stanovení Fe ³⁺ pomocí thiokyanatanu	13
6 Výběr materiálu pro vzorky	14
7 Příprava vzorků pro kostní implantáty	16
7.1 Postup přípravy vzorků pro stanovení úbytku hmotnosti materiálu a	

korozních vlastností	17
7.2 Příprava vzorku železa s manganem.....	17
8 Mikroskopická pozorování	18
8.1 Struktura vzorku na bázi železa	18
8.1.1 Složení vzorku na bázi železa	19
8.2 Struktura vzorku na bázi železa s přísadkou křemíku	20
8.2.1 Základní vzorek FeSi s 95% železa a 5% křemíku.....	20
8.2.2 Složení základního vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku	21
8.2.3 Vzorek číslo FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do Ringerova roztoku.....	23
8.2.4 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do Ringerova roztoku.....	24
8.2.5 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5	26
8.2.6 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5	27
9 Elektrochemická měření	28
9.1 Pasivace	29
9.2 Potenciodynamické křivky	29
9.2.1 Zvolená metoda.....	30
9.3 Použité elektrody	31
9.4 Výsledky elektrochemického měření.....	32
9.5 Výsledky elektrochemického měření u vzorku železa s manganem	40
10 Pozorování úbytku materiálu	43
10.1 Změna hmotnosti vzorků	44
11 Diskuze výsledků	51
Závěr	53
Literatura	55
Seznam použitých zkratk	56
Seznam příloh	57
Přílohy	59

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma Mg slitiny. (a) Galvanická koroze mezi Mg a Mg ₂ Ca fáze, (b) částečně ochranný film pokrývající povrch slitin Mg ₂ Ca, (c) adsorpce chloridových iontů k transformaci Mg(OH) ₂ do MgCl ₂ , (d) hydroxyapatit formace konzumací Ca ²⁺ a PO ₄ ³⁻ , (e) kalcinované zbytky částice padající z hromadného substrátu [5].....	6
Obr. 2 Ilustrace mechanismu koroze pro Fe-Mn slitin: (a) počáteční stav reakce, (b) tvorba hydroxidové vrstvy, (c) tvorba boxů, (d) vytvoření vápniko-fosforové vrstvy [5].....	7
Obr. 3 Vzorek implantátu (houba na tabuli smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)	14
Obr. 4 Vzorek implantátu (pórovitá houba na mytí auta smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)	15
Obr. 5 Vzorek implantátu (montážní pěna smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)	15
Obr. 6 Vzorek implantátu (houbička na nádobí smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut).....	15
Obr. 7 Houbička na nádobí	15
Obr. 8 Válcová míchačka.....	16
Obr. 9 Zobrazení vzorku podpurného materiálu s čistým železem po vypálení na 1100°C po dobu 30 min.	18
Obr. 10 Zobrazení složení vypáleného vzorku polyuretanového materiálu s čistým železem	19
Obr. 11 Morfologie základního vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku.....	20
Obr. 12 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku	21
Obr. 13 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku	21
Obr. 14 Mapování Fe a Si ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku	22
Obr. 15 Morfologie vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl v Ringerově roztoku	23
Obr. 16 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku.....	24

Obr. 17 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku.....	24
Obr. 18 Mapování Fe a Si ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku.....	25
Obr. 19 Morfologie vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.....	26
Obr. 20 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.....	27
Obr. 21 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5.....	27
Obr. 22 Polarizační křivka [8]	28
Obr. 23 Průběh polarizační křivky při pasivaci kovu. Ep je pasivační potenciál, Et je transpasivační potenciál, Ip je pasivační proudová hustota, Ikor,P je korozní proud v oblasti pasivity [8].....	29
Obr. 24 Potenciostat α AUTOLAB mode, Type II.....	30
Obr. 25 Připojení korozního vzorků k potenciostatu. Ce (Counter Electrode- pomocná elektroda) k platinové elektrodě, RE1 (Reference Electrode- referentní elektroda 1) ke vzorku, WE (Working Electrode- pracovní elektroda) ke vzorku, RE2 (Reference Electrode- referentní elektroda 2) ke kalomelové elektrodě. [8].....	31
Obr. 26 Elektrochemického měření vzorku Fe.....	33
Obr. 27 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag.....	34
Obr. 28 Elektrochemického měření vzorku Fe5Mg.....	34
Obr. 29 Elektrochemického měření vzorku Fe5Si.....	35
Obr. 30 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag5Si.....	35
Obr. 31 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag5Mg.....	36
Obr. 32 Polarizační diagram vzorku Fe.....	38
Obr. 33 Polarizační diagram vzorku Fe5Ag.....	38
Obr. 34 Polarizační diagram vzorku Fe5Mg.....	38
Obr. 35 Polarizační diagram vzorku Fe5Si.....	39
Obr. 36 Polarizační diagram vzorku Fe5Ag5Mg.....	39
Obr. 37 Elektrochemického měření pro vzorek Fe5Mn.....	41
Obr. 38 Elektrochemického měření pro vzorek Fe10Mn.....	41
Obr. 39 Polarizační diagram vzorku Fe5Mn.....	42
Obr. 40 Polarizační diagram vzorku Fe10Mn.....	42
Obr. 41 Ultrazvuková čistička.....	43
Obr. 42 Sušička.....	44

- Obr. 43 Roztoky, ve kterých byly uloženy vzorky číslo 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa. Vlevo fyziologický roztok, vpravo fyziologický roztok s peroxidem vodíku 45
- Obr. 44 Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 1., 100% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6 48
- Obr. 45 Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 2., FeMg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6..... 49
- Obr. 46 Roztoky s vzorky č. 3., FeAg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6..... 49
- Obr. 47 Roztoky s vzorky č. 4., se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6..... 49
- Obr. 48 Roztoky s vzorky č. 5., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku 50
- Obr. 49 Roztoky se vzorky č. 7., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa. Zleva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6 50
- Obr. 50 Roztoky se vzorky č. 8., FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa. Zleva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6 50

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Způsoby vypalování vzorků	14
Tab. 2 Zastoupení prvků v jednotlivých vzorcích pro další měření	17
Tab. 3 Korozní vlastnosti vzorků 1-6, Fe se 100% železa, FeAg s 95% železa a 5% stříbra, FeMg s 95% železa a 5% hořčíku, FeSi s 95% železa a 5% křemíku, FeAgSi s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku, FeAgMg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku	32
Tab. 4 Korozní vlastnosti vzorků FeMn, železa a manganu.....	40
Tab. 5 Změna hmotnosti vzorku 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa, ve fyziologickém roztoku a fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku	44
Tab. 6 Změna hmotnosti vzorku 2, FeMg, s 5% legujícího prvku a 95% železa za den ve fyziologickém roztoku	46
Tab. 7 Změna hmotnosti vzorku 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa za den ve fyziologickém roztoku.....	46
Tab. 8 Změna hmotnosti vzorku 4, FeSi s 5% legujícího prvku a 95% železa ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5	47
Tab. 9 Změna hmotnosti vzorku 1, čistého železa ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5	47
Tab. 10 Změna hmotnosti u vzorku 4, FeSi s 5% legujících prvků a 95% železa ve fyziologickém roztoku	48

ÚVOD

Cílem vzniku této práce je porovnání a nalezení vhodných kovových materiálů, které by měly požadované mechanické vlastnosti implantátů.

V této práci je uvedena základní stavba a mechanické vlastnosti kostí, popsán průběh léčby zlomenin a jsou zde vyjmenovány jednotlivé typy implantátů, například autogenní transplantáty, které jsou odebrány z těla pacienta, homotransplantáty, pochází z těla dárce, osteosyntetický fixace, zpevnění zlomeniny pomocí drátěných kliček a dalších, a biodegradabilní kovové materiály. Pro naši budoucí práci jsou voleny biodegradabilní kovové náhrady.

Jelikož se jedná o kovové materiály, je zde uvedeno také, jak vzniká koroze a jakými způsoby ji můžeme omezit, nebo hodnotit.

Praktická část je věnována samotnému hledání materiálu pro budoucí experimenty. Pro zjištění, který materiál je nejvhodnější, je třeba vyzkoušet některé postupy výroby, podle kterých se zvolí postup pro přípravu samotného vzorku, který bude použit v dalších experimentech. Dalšími pokusy se myslí pozorování změny hmotnosti a elektrochemická měření.

Tato práce je zaměřena na vytipování, sledování a hodnocení materiálů v podmínkách podobných lidským.

1 STAVBA KOSTÍ

Kosti jsou hlavním stavebním prvkem v lidském těle, jelikož tvoří skelet těla. Při jejich poškození, se může přispívat správnému srůstání pomocí implantátů. V dnešní době jsou používány různé implantáty a transplantáty. Pro výběr vhodného materiálu musí být známa stavba kostí, mechanické vlastnosti a proces hojení a právě tomuto bude věnována tato kapitola.

1.1 Struktura kostí

Při pohledu na zdravé kosti je důležité podotknout, že jde o nehomogenní, anizotropní biomateriál žlutobílé barvy. Má čtyři různé vrstvy: okostice, kostní tkáň, endost, kostní dřev/ morek. [1]

- a. Okostice je tenká bělavá vazivová blána, která kromě krycí a růstové funkce, také zásobuje kostní tkáň kyslíkem a živinami. Zásobování je důvodem, proč je tato část kosti protkána hustou sítí krevních cév a nervů. Citlivost této části se projevuje při zlomeninách, kdy jsou přerušeny nervy. Tento vnitřní obal je přítomen na povrchu všech typů kostí až na místa, která slouží k úponům svalů a ve styčných plochách kloubů. V těchto místech je okostice nahrazena chrupavkou.
- b. Kostní tkáň je rozdělena na dvě části a to kompaktní a spongiózní. Kompaktní, je hustá kostní tkáň nacházející se pod okosticí. Je tvořena buňkami válcovitého vzhledu, osteony. Spongióza, neboli houbovitá kostní tkáň se nachází v dutině dlouhých kostí, strukturou připomíná hustou síť, kterou jsou protkány krevní cévy a nervy. Hlavními stavebními prvky jsou trámce a ploténky. Právě rozložení těchto prvků a orientace zajišťují, že kosti odolávají tlaku a tahu.
- c. Endost nebo endosteum je tenká vazivová blána, která vystýlá dřevnou dutinu a pokrývá trámečky. Její stavba je podobná okostici. Jeho podíl je nepřehlédnutelný pro remodelaci kostí a také při procesech hojení.
- d. V kostní dřevě se tvoří většina krevních částic. Jedná se o měkkou tukovou tkáň, která vyplňuje dřevnou dutinu kostí. Stavba kostní dřevě se v průběhu lidského života se mění. Při narození je červená kostní dřev ve všech kostech, během dospívání jedince, je červená kostní dřev nahrazována nažloutlou formou. Toto je způsobeno ukládáním tukových buněk, kdy ve své červené formě přetrvává kostní dřev jenom v dřevných dutinách některých dlouhých kostí. Ve stáří naopak díky podvýživě tato tkáň degraduje do šedobílé podoby.

1.2 Mechanické vlastnosti kostí

Mechanické vlastnosti kostí jsou důležité pro budoucí remodelaci kostí. Samotné vlastnosti záleží hlavně na směru působení zatížení. Při podélném směru zatížení kostí, může být mez pevnosti až 10x vyšší, než ve směru radiálním popřípadě tečném.

Dalším důležitým faktorem je způsob zatížení, kdy v tlaku je pevnost kostí nejvyšší, o třetinu nižší v tahu a jen třetinová ve smyku. [2]

1.2.1 Změny mechanických vlastností kostní tkáně

Jelikož se kostní tkáň neustále remodeluje, jsou její vlastnosti dány také historií zatěžování. Tímto je chápáno to, že při znehybnění kosti je snižována její pevnost a poddajnost. Opačný výsledek je při opakovaném zatěžování, kdy je možnost prevence proti poruchám remodelace a následným zlomeninám díky snížení pevnosti tkáně. [2]

1.3 Hojení zlomenin

Přirozený proces hojení zlomenin kostí probíhá tak, že se mezi úlomky kosti a narušenými okolními měkkými tkáněmi vytváří díky krvácení hematoma. Od hematomu se postupně do okolní tkáně prorůstají drobné kapiláry a řídká fibrózní tkáň. Zpevňování zajišťují přibývající kolagenní vlákna, tvořící pružné spojení kostních úlomků. Kalcifikace mezibuněčné substance primárního kostního svazku nastává ve třetím týdnu hojení. Během léčby, kdy dochází již k mechanickému namáhání, je vytvářeno bezcévní vazivo s chrupavkou. V další fázi léčby je primární svazek nahrazen lamelární kostí. Při remodelaci se nadměrný periostální svazek resorbuje a obnovuje souvislý přechod uzavřené dřevné dutiny. [2]

Srůst kostí by měl být ukončen po zhruba šesti týdnech. Tato doba se mění v závislosti na věku pacienta.

2 POUŽÍVANÉ IMPLANTÁTY

Pro léčbu zlomenin je možné aplikovat některé typy implantátů nebo transplantátů. Může se jednat o transplantáty z těla pacienta nebo odebrané od jiné osoby. Některé implantáty jsou v těle použity za účelem zpevňujícím či podpůrným.

- a. Autogenní transplantáty jsou transplantáty, které byly odebrány z vlastního těla pacienta, který utrpěl zlomeninou. Tyto transplantáty mají největší šanci pro to, aby byly tělem pacienta přijaty. Při samotné léčbě dochází k přestavění struktury kosti a to podle typu zatížení. [3]
- b. Homotransplantáty pocházejí z těla osoby, která není léčena. Jelikož se jedná o cizorodý předmět v těle příjemce, může dojít k nepřijetí transplantátu nebo i k alergickým reakcím. Kostní biopsie ukazuje, že tento transplantát, stejně jako transplantát autogenní, je zcela resorbován a je nahrazován kostí novou. Hlavním význam kostních transplantátů je v tom, že je vodící strukturou a faktorem, který lokálně stimuluje vrůstání nově tvořené kosti. [3]
- c. Osteosyntetická fixace je zpevněním kostních úlomků různými druhy drátěných kliček, drátů, šroubů, svorek a dlah připevněných k povrchu kosti. [3] Tato metoda potřebuje dvojí operaci, neboť fixující předměty, které drží kosti pohromadě, musí být z těla po určité době odstraněny.
- d. V literatuře [4] je uváděna možnost vytvoření biodegradabilních kovových materiálů, které fungují podobně jako kostní transplantáty, tudíž zajišťují stavební strukturu kostí, které jsou postupně odbourávány. Právě těmito materiály se bude tato práce věnovat.

3 ŽELEZO V LIDSKÉM ORGANISMU

V lidském organismu se vyskytuje několik prvků, které jsou pro život nepostradatelné. Jeden z těchto prvků je železo. V organismu je součástí hemu, což je prostetická skupina a slouží jako zásobní prvek uložený v bílkovině feritinu a je navázané na transportní bílkovinu transferin, která proudí krví. Celkové rozložení obsahu železa v těle je cca 3-4 gramy, z toho je cca 2,5 gramu obsaženo v krevním barvivu hemoglobinu. Přibližně 1 gram železa je železo zásobní, které je obsaženo především v játrech a makrofázích. Tento prvek se dále vyskytuje v bílkovině myoglobinu a dalších hemoproteinech v celém lidském organismu. Množství železa cirkulující v krvi se pohybuje kolem 4mg, ovšem toto množství není stabilní. [4]

V organismu se nachází železo ve dvou formách dvojmocné (ferroforma Fe^{2+}) a trojmocné (ferriforma Fe^{3+}). Jelikož je volně nevázané dvojmocné železo toxické, existují v lidském organismu enzymy, které železo buď redukují (z Fe^{3+} na Fe^{2+}) nebo oxidují (z Fe^{2+} na Fe^{3+}). [4]

3.1 Vstřebávání železa

Příjem železa do lidského organismu je nejvíce zajištěno z masa, jater, žloutků, zelené zeleniny, cereálií, atd. Takto přijaté železo je navázano na hem, který se nejlépe vstřebává. Denní příjem železa se pohybuje kolem 10 mg, toto množství se přijímá potravou. Do organismu se vstřebává kolem 10 %. Pro lidský organismus je důležitá regulace vstřebávání železa, neboť chybí mechanismus, který by přebytečné železo odstranil. Touto regulací se zajišťuje procento resorpce, které organismus vyžaduje, ať se jedná o zvýšené množství v období růstu nebo těhotenství, nebo snížené potřebě, kdy je nadbytečné množství železa v organismu. [4]

Železo se začíná vstřebávat již v počáteční části tenkého střeva (dvanáctníku, duodenu). Pro vstřebávání železa je důležitý vitamín C a dostatečná kyselost žaludku. Naopak snižující faktory jsou čaj, káva a některé látky vyskytující se v zelenině (oxaláty, fosfáty) a vápník. [4]

4 KOROZE SLITIN

Koroze implantátů je jedním ze základních problémů, neboť implantáty se vyskytují v těle, tedy ve vodném prostředí s různými vlivy například pH, proudění tekutin, vstřebávání živin do okolních tkání, atd. Problému koroze kovů se budeme věnovat v následující kapitole.

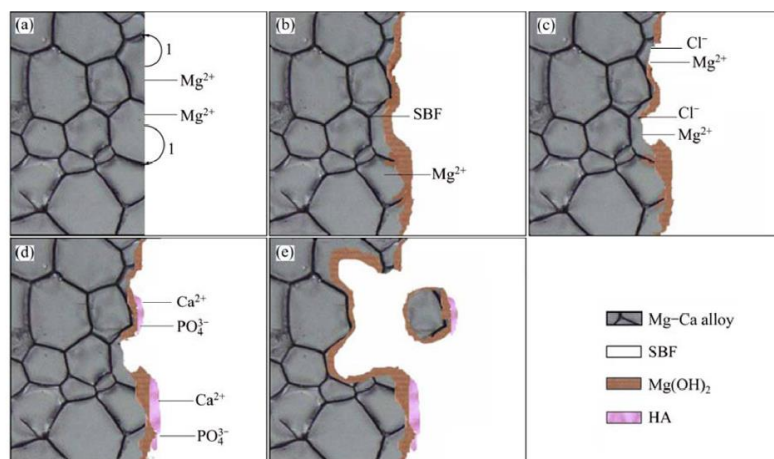
4.1 Hořčíkaté slitiny

U této sloučeniny je pozorována jistá podobnost s čistým Mg. Tento fakt dává jistou představu, jak se bude chovat implantát v lidském těle. V literatuře se uvádí, že při korozi vznikají, jak v prostředí in vitro, tak in vivo, $Mg(OH)_2$. Tuto sloučeninu můžeme považovat za hlavní produkt korozní činnosti. [5]

V rovnicích (1),(2),(3) [4] je ukázáno, jaké probíhají chemické reakce.



Při pohledu na zmíněné rovnice, může být předjímán určitý průběh se všemi slitinami Mg. Tento proces můžeme znázornit i graficky. Právě grafické znázornění vidíme na Obr. 1.



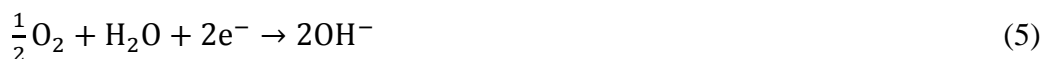
Obr. 1 Schéma Mg slitiny. (a) Galvanická koroze mezi Mg a Mg₂Ca fáze, (b) částečně ochranný film pokrývající povrch slitin Mg₂Ca, (c) adsorpce chloridových iontů k transformaci Mg(OH)₂ do MgCl₂, (d) hydroxyapatit formace konzumací Ca²⁺ a PO₄³⁻, (e) kalcinované zbytky částice padající z hromadného substrátu [5]

4.2 Železité slitiny

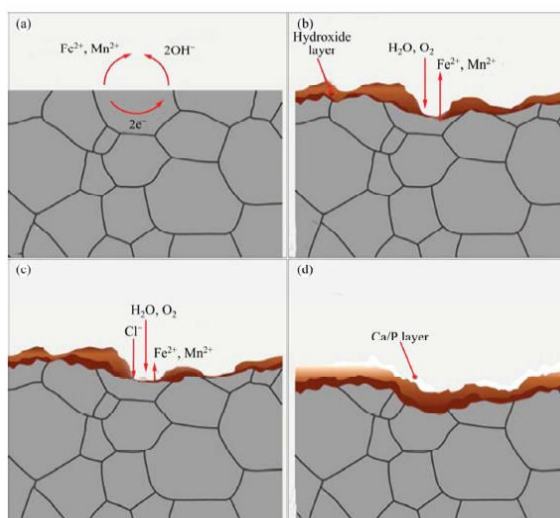
Při pozorování Fe slitin, je vidět rozdílné reakce oproti Mg slitin. Pro ukázání odlišnosti je zapsána rovnice reakce. Daná reakce musí probíhat ve stabilním nebo v proudícím roztoku. Při tomto stavu vzniká oxidace (4) [5].



Ze zmíněné reakce, mohou některé Fe^{2+} pokračovat do dalších reakcí a výsledným produktem je Fe^{3+} . Tato reakce probíhá za účasti kyslíku v Hankově roztoku, ale podmínkou je alkalické pH. Chemický proces je vysvětlen v následujících rovnicích (5), (6), (7), (8) [5].



Stejně jako u slitin Mg je možné i výše uvedené rovnice pozorovat graficky. Nyní se jedná o to, že prvky Ca a P se v roztoku srážejí spolu s hydroxidem a oxidem, které se vytvořili na povrchu Fe slitiny. Právě tyto srážky jsou zodpovědné za snížení hmotnosti Fe slitiny. Tyto změny je možné pozorovat již po několika dnech. Ukázkou takovéto koroze můžeme vidět na Obr. 2. [5]



Obr. 2 Ilustrace mechanismu koroze pro Fe-Mn slitiny: (a) počáteční stav reakce, (b) tvorba hydroxidové vrstvy, (c) tvorba boxů, (d) vytvoření vápniko-fosforové vrstvy [5]

4.3 Koroze materiálu

Koroze materiálu je způsobena různými typy organismů nacházející se ve všech přírodních vodních prostředích. Jelikož mají rozdílnou velikost, je nutné u těch nejmenších, mikroorganismů, použít ke sledování použít mikroskop. Právě u těchto mikroorganismů je pozorován sklon připojit se k povrchu pevných látek a následnému růstu. Vhodnými podklady jsou povrchy konstrukčních materiálů, např. kovové materiály, plasty, dřevo. První co se vytvoří na povrchu konstrukčního materiálu, je více či méně souvislá vrstva organické hmoty biologického filmu nebo biofilmu. Právě vytvoření vazby mikroorganismů s povrchem napadených materiálů je předpokladem ovlivnění korozních dějů.

Vznik biofilmu závisí na stavu povrchu materiálu, kdy nejčastější místa k uchycení koroze jsou hydratované oxidy kovů. Z toho vyplývá, že na povrchu, který je drsnější, se mikroorganismy usazují lépe.

Při ochraně proti korozi, když nejsou jiné možnosti ochrany materiálu, volíme korozně odolný materiál. Příklad tohoto materiálu je titan, vhodné jsou legované slitiny niklu. [6]

4.4 Hodnocení rychlosti koroze

Implantáty musí být hodnoceny ohledně korozních vlastností a úbytku materiálu. Pro zjištění těchto vlastností je zmíněno několik zkoušek, které jsou uvedeny v literatuře. [5]

Tyto zkoušky jsou pouze orientační, neboť prostředí, ve kterém jsou testovány implantáty, v lidském těle, není zcela identické.

4.4.1 Výběr roztoku elektrolytu

Hlavním faktorem při této zkoušce je podobnost s fyziologickým roztokem, neboť se implantát bude vyskytovat právě v takovémto prostředí. Nejpreferovanějšími typy jsou: 0,9% NaCl vodný roztok, SBF, což znamená roztok, který simuluje zadržování vody v těle, dále se jedná o PBS, tedy fosfátem pufovaný fyziologický roztok, Hankův roztok a mnoho dalších.

Jedním s hlavních problémů s korozi materiálů je rozdílná reakce na odlišné roztoky a tudíž i jiné procesy probíhající v nich. Je proto nesmírně důležité, abychom předem věděli, jak reagují materiály na různé roztoky. Například slitina Mg velmi dobře reaguje s roztoky s velkým obsahem bílkovin. Bílkoviny zpomalují rozpouštění Mg.

Dalším důležitým faktorem je pH. Při pohledu na slitinu Mg, můžeme pozorovat urychlené srážení fosforečnanu Mg a uhličitanu a dále také stabilizaci $Mg(OH)_2$.

Na závěr je nutno také zmínit, důležitost anorganických iontů a organických sloučenin, neboť mají významný vliv na postupnou degradaci kovových slitin.

4.4.2 Vliv drsnosti povrchu

U kovových náhrad musíme dbát na správnou povrchovou úpravu materiálu. Úpravy typu lakování, oxidace, vysokopecní broušení, mechanické a elektrolytické lešení, jsou prováděny z důvodu, ovlivnění rychlosti koroze. Poslední dvě zmíněné úpravy jsou nejdůležitější, neboť drsný povrch, jak již jsme uvedli výše, zvyšuje rychlost koroze.

I v tomto případě se jedná o nemalý rozpor, protože k zabránění koroze potřebujeme hladký povrch, ale naopak drsný povrch má důležitost u diferenciaci, proliferaci a proteosyntéz lidských osteoblastů.

Nejzákladnějším pravidlem při vytváření vzorků je, aby drsnost vzorku byly stejná jako drsnost kostí. Tento fakt nám dopomůže k odstranění chyb v budoucnu.

4.4.3 Elektrochemické testy

Samotné testy vyhodnocují korozní vlastnosti materiálů. Tyto testy jsou velmi jednoduché a obnášejí snímání rychlosti polarizačních křivek, frekvence EIS, tato zkratka v sobě ukrývá elektrochemickou impedanční spektroskopii a v neposlední řadě OVP, což je otevřený okruh potenciálů. Používá se tří elektrodový systém.

Druh těchto zkoušek považujeme pouze jen jako informační, neboť nedokáže simulovat situaci in vivo. Ale pro určení rychlosti koroze in vitro používáme gravimetrické měření a elektrochemické měření.

4.4.4 Zkouška ponořením

Zkouška ponořením je jedna ze základních testů, ale má přísně stanovená pravidla. Podle normy ISO 10993-15, musí být testovaný vzorek umístěn do zkušební komory, u které musíme dbát na těsné uzavření, tím se zabrání vypařování a také na teplotu, kterou musíme udržovat na 37°C a to celé po dobu sedmi dní. Teprve po uplynutí této doby, můžeme se vzorkem pracovat a analyzovat ho. [5] V této práci jsou uvedeny další možné pokusy.

Pro dosažení správného měření, musíme dbát na určité faktory, které náš pokus mohou ovlivňovat. Jedná se o poměr objemu roztoku k ploše povrchu vzorku, průtok, doba ponoření a metoda hodnocení na rychlost koroze. Abychom zjistili, o jakou

hmotnostní změnu se jedná, musíme provádět měření před a po ponoření do korozního prostředí.

Schinhammer [7] nám nabízí postup ponořením do SBF, což je vodný roztok napodobující iontové složení lidské krve a také pH krve, ovšem nejsou zde přítomny větší částice, jako jsou lipidy, proteiny a krevní buňky. Před samotným experimentem změříme přesné rozměry a hmotnost vzorku. Při pokusu je daný vzorek ponořen do nádoby naplnění SBF a teplota vzduchu by měla být konstantní. Nejvhodnější je $37\pm 1^\circ\text{C}$ v okolním vzduchu. Důležité je také vzorek během pokusu míchat, aby se zachovaly podmínky experimentu. Tento krok je zatím bez možné výrazné chyby. Ovšem další krok a to je samotné měření, je náchylnější na chyby. Abychom mohli u vyjmutých vzorků změřit úbytek hmotnosti, vzorky čistíme v acetonu a ultrazvukové lázni. Dalším krokem je šetrné odstranění korozních zbytků jemným štětečkem. Před posledním měřením opět vzorky ještě jednou oplachujeme v acetonu.

Můžeme použít i druhý postup, kdy připravujeme kalibrační roztok, který obsahuje 50 mg Fe/ml. Tento roztok připravujeme pomocí rovnic (9), (10), (11), kde m_{FeCl_3} je hmotnost FeCl_3 , m_{Fe} je hmotnost železa, A_{rFe} je relativní atomová hmotnost železa a A_{rCl} je relativní atomová hmotnost chlóru. Vzhledem k malým množstvím, se kterými pracujeme, dbáme na co nejpřesnější hodnoty. Neboť i jedno desetinné místo nám může ovlivnit celý výsledek.

$$m_{\text{FeCl}_3} = m_{\text{Fe}} * \frac{A_{\text{rFe}} + 3 * A_{\text{rCl}}}{A_{\text{rFe}}} \quad (9)$$

$$m_{\text{FeCl}_3} = 0,05 * \frac{55,845 + 3 * 35,453}{55,845} \quad (10)$$

$$m_{\text{FeCl}_3} = 0,145\text{g FeCl}_3 \quad (11)$$

Toto množství sloučeniny spolu s asi 70ml destilované vody, nám dává jistotu, že se v roztoku nachází 50 mg Fe/ml. Dalším krokem v tomto pokusu je ten, že vytvoříme činidlo, kdy se jedná o smísení, nejlépe v baňce, 10 g thiokyanatanu (sodného, draselného nebo amonného – podle možnosti, přesné množství nerozhoduje) a doplnění do 100ml destilovanou vodou. Nyní už přistupujeme k samotnému pokusu, kdy se jedná o odměření 20ml korozního roztoku, v našem případě fyziologického roztoku smíchaného s vodou, a ponoření námi zkoumaného vzorku do tohoto prostředí. Důležitým faktorem, na který nesmíme zapomenout, je přivedení vzduchu nebo kyslíku, který napodobuje prostředí lidského organismu. Tento fakt uskutečňujeme přivedením úzké hadičky. Celý tento krok trvá asi 15 minut. Důležitá je i teplota, kdy se může jednat o buď 30°C nebo 40°C . Stejně jako v předchozím kroku si odměříme 20 ml korozního roztoku. Tento roztok budeme následně používat v poslední části našeho

experimentu. Nyní si ale vezmeme roztok, do kterého byl vložen vzorek a přidáváme do něj 1ml činidla, které jsme si vytvořili z thiokyanatanu. Takto upravený roztok by měl mít červenohnědou barvu a tímto se stal vzorkem, se kterým budeme porovnávat konečný výsledek. Posledním krokem je zjišťování kolik železa se uvolnilo do našeho korozního roztoku. To zjišťujeme reagováním námi připraveného kalibračního roztoku, který necháváme po kapkách skapávat do korozního roztoku. Tento krok musí být prováděn velmi opatrně, neboť barevné změny jsou velmi rychlé. Při přiblížení k barvě roztoku použitého jako korozní prostředí vzorku, odečítáme ze stupnice množství použitého kalibračního roztoku.

4.4.5 Měření vývoje vodíku

Tato metoda má v porovnání se změnou hmotnosti nemalou výhodu, je totiž měřena v reálném čase. Takže máme možnost sledovat probíhající korozi u ponořeného a namáhaného vzorku a zaznamenávat změnu trendu v naplánovaném měření.

Touto metodou se však mohou hodnotit pouze korozní vlastnosti kovů, které mohou eluovat plyn při ponoření do tekutiny simulující tělní tekutinu. Takovýmto vzorkem je hořčíková slitina.

4.4.6 Měření koncentrace iontů

Měření uvolnění koncentrace iontů při ponoření kovového materiálu je další způsob jak vypočítat korozní rychlost. Aby došlo k uvolnění iontů, musíme vzorek ponořit do prostředí, do kterého je přidána kyselina. Při měření se využívá atomová emisní spektrometrie, kdy princip této metody je založen na měření emisních spekter atomů. Právě pro vznik iontů atomů je nutné nechat vzorek reagovat s kyselinou, i když ta nemusí být vždy použita, a indukčně vázanou plasmou.

Ani tato metoda se neobejde bez věcí, na které si musíme při měření dávat pozor. I při tomto měření nastává stejný problém jako u měření hmotnostních změn.

5 METODY KE STANOVENÍ MNOŽSTVÍ ŽELEZA V ROZTOKU

Pro zjištění množství vyloučeného železa a v jakém množství, existují metody, které jsou nastíněny v následujících podkapitolách.

5.1 Manganometrie

Z názvu je patrné, že se jedná o metodu využívající manganistan draselný jako odměrný roztok. Tato sloučenina je silné oxidační činidlo, které používáme na redoxní stanovení některých iontů, např. Fe^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} , Sn^{2+} , H_2O_2 . V našem případě se zaměříme na Fe^{2+} .

U tohoto stanovení je hlavní výhodou, že nepotřebujeme žádný indikátor, ekvivalenční bod indikuje slabě růžové zbarvení roztoku v titrační baňce. Naopak nevýhodou je nestálost manganistanu na světle, kdy vzniká oxid manganičitý.

Při reakci se kyselina šťavelová oxiduje a vzniká oxid uhličitý a voda. Pro ukázkou, jak vypadá rovnice standardizace odměrného roztoku KMnO_4 roztokem kyseliny šťavelové uvádíme rovnici (12).



Pro samotný pokus potřebujeme byrety, pipety, baňky, trychtýře a pomocné laboratorní sklo. Dalšími potřebnými věcmi jsou chemikálie a to přesněji manganistan draselný, kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina šťavelová.

Abychom mohli manganometricky stanovit Fe^{2+} v $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, musíme znát průběh reakcí, to nám popisuje rovnice (13).



Pokud roztok neobsahuje chloridy (Cl^-), ty totiž narušují proces, neboť se v kyselém prostředí oxidují manganistanem na elementární chlór, titrujeme Fe^{2+} přímo. Pokud ovšem vznikající železné ionty mají hnědé zbarvení, tím nám ruší možnost určení koncového bodu titrace, přidáváme do roztoku kyselinu fosforečnou, ta vytvoří se železitým iontem bezbarvý komplex $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$. Železnaté soli se v kyselém prostředí pozvolna oxidují vzdušným kyslíkem na železité soli. To je důvod, proč se u stanovování celkového obsahu železa starších roztoků železnatých solí musí před titrací všechno přítomné železo zredukovat na železnaté ionty.

Pro pokus si odvážíme 0,4 g neznámého vzorku obsahujícího $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a rozpustíme ve 100 ml destilované vody. Vzorek přefiltrujeme a filtrát kvantitativně přeneseme do titrační baňky. Přidáme 5 ml koncentrované kyseliny sírové a k tomu ještě 5 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné. Následně titrujeme standartním roztokem KMnO_4 do slabě růžového zbarvení. Po takto provedené titraci zopakujeme postup ještě dvakrát a z průměrné spotřeby KMnO_4 vypočítáme procentuální zastoupení Fe^{2+} v analyzovaném vzorku.

5.2 Stanovení Fe^{3+} pomocí thiokyanatanu

U této metody využíváme poznatků, že trojmocné železo reaguje v kyselém prostředí s thiokyanatanem. Výsledkem je červené zbarvení.

Pokus probíhá tak, že připravíme pracovní roztok o koncentraci $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ze zásobního roztoku. Dále tvoříme kalibrační řadu, 5 bodů pro uvedené rozmezí. Poté si vezmeme kádinku, popř. baňku, nejlépe 100 ml a do ní odměříme 50 ml vzorku a přidáme 2,5 ml HCl a zamícháme. K takto vytvořenému roztoku přidáme 5 ml 20% roztoku KSCN a po promíchání změříme za 10 minut absorbance, hodnoty nastavíme na 500 nm a vzorek bude ve skleněné kyvetě o velikosti 5 cm. Odečítáme absorbance slepého roztoku připraveného stejným způsobem, ale s destilovanou vodou.

Hmotnostní koncentrace Fe určíme z kalibrační křivky. Pro ověření výsledků, musíme stanovení neznámého vzorku provést dvakrát.

6 VÝBĚR MATERIÁLU PRO VZORKY

Tato kapitola je věnována výběru houbovitého materiálu, který bude sloužit pro kostru vzorků, které budou použity k výběru implantátů.

Literatura [7] uvádí, že mohou být kostní implantáty na bázi železa. Z tohoto zdroje následující pokusy vychází. Jako materiály pro další experimenty byly vybrány čtyři. Jedná se o houbu na tabuli, pórovitou houbu na mytí auta, montážní pěna a houbička na mytí nádobí. Tyto materiály byly vybrány po dohodě s vedoucí práce, na základě pokusů Košické univerzity, z důvodu podobnosti se strukturou kosti.

Jednotlivé materiály byly smíchány s práškovým železem a destilovanou vodou a vypáleny při různých teplotách a dobou, po kterou byla zachována maximální teplota (Tab. 1.).

Tab. 1 Způsoby vypalování vzorků

	Rychlost růstu teploty	Maximální teplota	Doba setrvání na maximální teplotě
Metoda 1.	20°C	1000°C	20 min
Metoda 2.	15°C	1000°C	20 min
Metoda 3.	20°C	900°C	30 min
Metoda 4.	20°C	1100°C	30 min

Při následném vyjmutí vzorků z pece žíhaných při teplotách nižších než 1100°C, jsou mechanické vlastnosti velmi znepokojující, neboť jsou materiály křehké a drolí se, jak je zřejmé z Obr. 3- Obr. 6



Obr. 3 Vzorek implantátu (houbu na tabuli smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)



Obr. 4 Vzorek implantátu (pórovitá houba na mytí auta smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)



Obr. 5 Vzorek implantátu (montážní pěna smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)



Obr. 6 Vzorek implantátu (houbička na nádobí smíchaná s práškovým železem a žíhaná na maximální teplotu 1000°C po dobu 30 minut, na 400°C s pauzou 30 minut)

Dále je patrný úbytek materiálu, neboť po vyndání z pece kousky vzorku zůstávaly v laboratorním nádobí, což je způsobeno mechanickými vlastnostmi. S ohledem na vlastnosti takto upravených materiálů byla zvolena pro další pokusy houbička na nádobí od firmy Spokar (Obr. 7)



Obr. 7 Houbička na nádobí

7 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO KOSTNÍ IMPLANTÁTY

V této kapitole je uveden postup přípravy vzorků pro implantáty, u kterých byla pozorována koroze a prováděla se elektrochemická měření. Pro následné pokusy byla jako nosný materiál zvolena houbička na nádobí.

Jednotlivé kovové materiály byly vyrobeny za stejných podmínek jako při hledání pórovitého materiálu vhodného pro implantáty. Pro smísení kovových materiálů v práškové formě, určených k zaplnění štěrbin houbičky, se používala válcová míchačka (Obr. 8). Tyto práškové směsi byly míchány 15 minut. Tímto krokem bylo dosaženo, že směs několika různých prvků je dobře smíchaná. K takto promíchaným směsím byla opět přidávána destilovaná voda, následně protřepána rukou. Do takto připravené směsi byl vložen kousek houbičky na nádobí, pro co možná největší zaplnění štěrbin byla opět zkumavka protřepána.

Pro jednotlivé vzorky volíme kousky houbičky válcovitého tvaru o rozměrech 20 mm na délku a 12mm v průměru.



Obr. 8 Válcová míchačka

7.1 Postup přípravy vzorků pro stanovení úbytku hmotnosti materiálu a korozních vlastností

Pro stanovení úbytku hmotnosti a korozních vlastností vzorků byl zvolen postup vypalování na maximální teplotu 1120°C, kdy se tato teplota udržovala 5 minut.

U vzorků, ve kterých se vyskytovaly legující prvky, se určilo množství těchto prvků na 5% nebo 10%, zbylých 95%, 90% a 80% tvořilo železo hmotnosti vzorku. Výčet všech vyrobených vzorků je v Tab. 2.

Tab. 2 Zastoupení prvků v jednotlivých vzorcích pro další měření

Číslo vzorku/jednotlivé zastoupení prvků	Fe	Ag	Si	Mg
1.	100%	0%	0%	0%
2.	95%	0%	0%	5%
3.	95%	5%	0%	0%
4.	95%	0%	5%	0%
5.	90%	5%	5%	0%
6.	90%	5%	0%	5%
7.	80%	10%	10%	0%
8.	80%	10%	0%	10%

7.2 Příprava vzorku železa s manganem

Vzorky železa s manganem byly vyrobeny dva. Jeden s 5% manganu a 95% železa. Druhý vzorek s 10% manganu a 90% železa.

Vzhledem k tomu, že jemně práškový mangan je reaktivní v kontaktu s vodou a hrozí vznícení na vzduchu, museli jsme postup přípravy změnit.

Vzorky se musely připravovat v prostředí bez přítomnosti kyslíku. Zvolilo se prostředí s dusíkem, kdy všechny manipulace s manganem probíhaly ve velkém průhledném vaku. Další změna byla při mísení práškových materiálů, kdy se místo vody použil isopropanol.

Jediná chvíle, kdy se vzorky dostaly do styku s kyslíkem, byla, když se přenášely do pece na vypálení. Vzorky byly žháný na maximální teplotě 1140°C po dobu 5 minut.

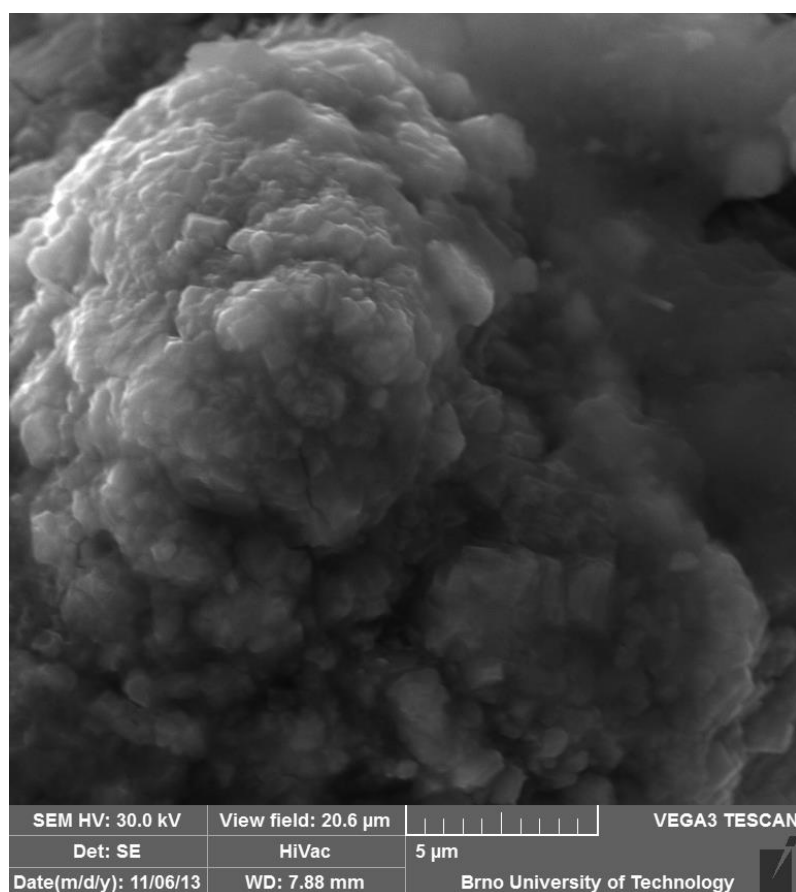
U těchto vzorků byla prováděna elektrochemická měření. Z důvodu připravení vzorku v posledním týdnu nebylo provedeno pozorování změny hmotnosti vzorků.

8 MIKROSKOPICKÁ POZOROVÁNÍ

Pro lepší představu, jak vzorek vypadá a co obsahuje, uvádíme složení houbovitého materiálu smíšeného s čistým železem a vzorku číslo 4., což je FeSi s 5% křemíku. Tohoto můžeme docílit pomocí SEM, kdy se zjišťovala struktura vzorku a EDX, což je metoda, určující rozložení prvků ve vzorku. K tomuto účelu je vhodná metoda mapování, kdy se jedná o analýzu rozložení prvků ve vzorku. Při mapování je zobrazeno přesné rozložení prvků ve vzorku.

8.1 Struktura vzorku na bázi železa

Zobrazení vypáleného vzorku (houbičky na nádobí) s železem bylo provedeno pomocí SEM mikroskopu (Obr. 9). Hmotnostní poměry jsou 10g čistého práškového železa a 10g podpurného materiálu. Tento vzorek byl vyžihán v peci při teplotě 1100°C.

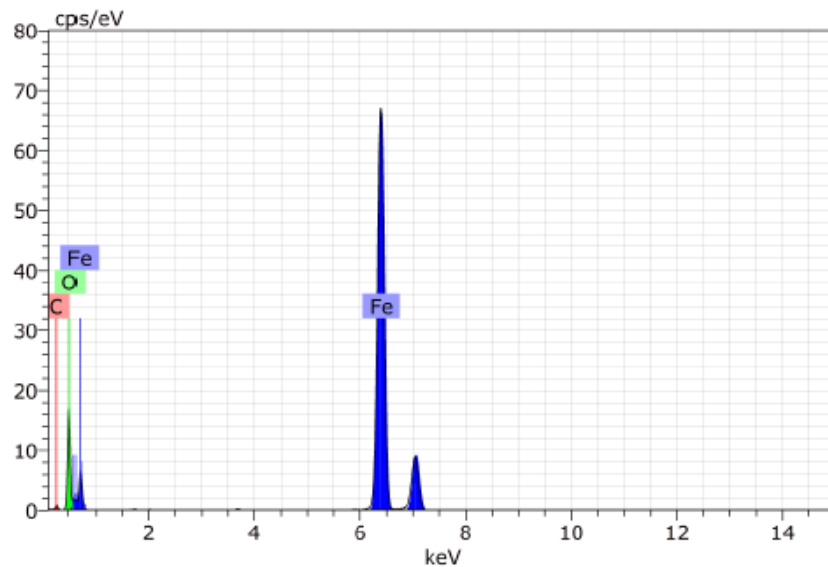


Obr. 9 Zobrazení vzorku podpurného materiálu s čistým železem po vypálení na 1100°C po dobu 30 min.

8.1.1 Složení vzorku na bázi železa

Jak už bylo výše zmíněno, analýza složení byla provedena pomocí metody EDX. Výsledným obrazem je rozložení množství jednotlivých prvků, které vzorek obsahuje.

Na Obr. 10 vidíme velice silnou linii železa, která je rozštěpena. Detailnější pohled ukazuje, že se maxima těchto linií od sebe liší asi o 500V, toto nemůže být způsobeno mocenstvím železa ani strukturou. Nejlepší vysvětlení je, že takto vypadá EDX spektra železa. Dále je viděna linie kyslíku a uhlíku. Tyto píky mohou vzniknout z tepelně rozložené polyuretanové houby. Nejideálnější by bylo provedení mapování, linií uhlíku, kyslíku i železa. Tímto poznáme, jestli zbytky uhlíkaté organické látky jsou uzavřeny v pórech struktury nebo ve formě karbidů či oxid - karbidů rovnoměrně uvnitř částic železa.



Obr. 10 Zobrazení složení vypáleného vzorku polyuretanového materiálu s čistým železem

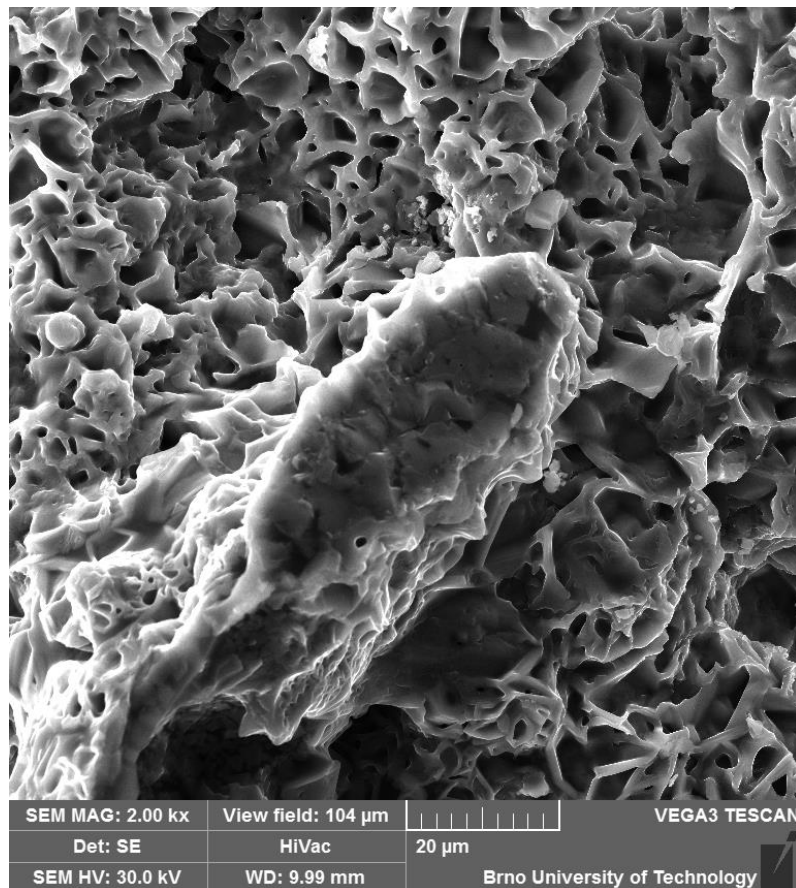
8.2 Struktura vzorku na bázi železa s přídavkem křemíku

V této kapitole je uveden snímek ze SEM mikroskopu, který zobrazuje strukturu vzorku číslo 4., FeSi, kde je 5% křemíku a 95% železa.

Na následujících obrázcích je jasně patrná změna struktury daných vzorků. Toto je způsobeno uložením stejného vzorku v jiném roztoku.

8.2.1 Základní vzorek FeSi s 95% železa a 5% křemíku

Na Obr. 11 je základní vzorek, který nebyl ponořen do žádného roztoku. Zde je ukázána základní struktura vzorku. Kde je vidět pórovitá struktura, po vypálení nosného materiálu.



Obr. 11 Morfologie základního vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku

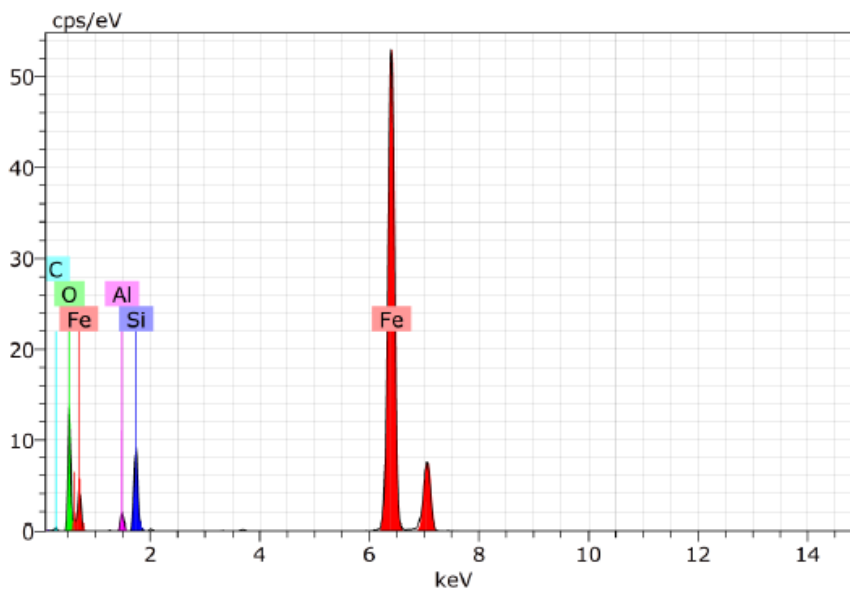
8.2.2 Složení základního vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku

Při mapování prvků na Obr. 12 a Obr. 13, je opět viditelná rozštěpená linie železa. Přítomnost hliníku může být vysvětlena pozůstatky z polyuretanové pěny, houbičky na nádobí.

Spectrum: 187

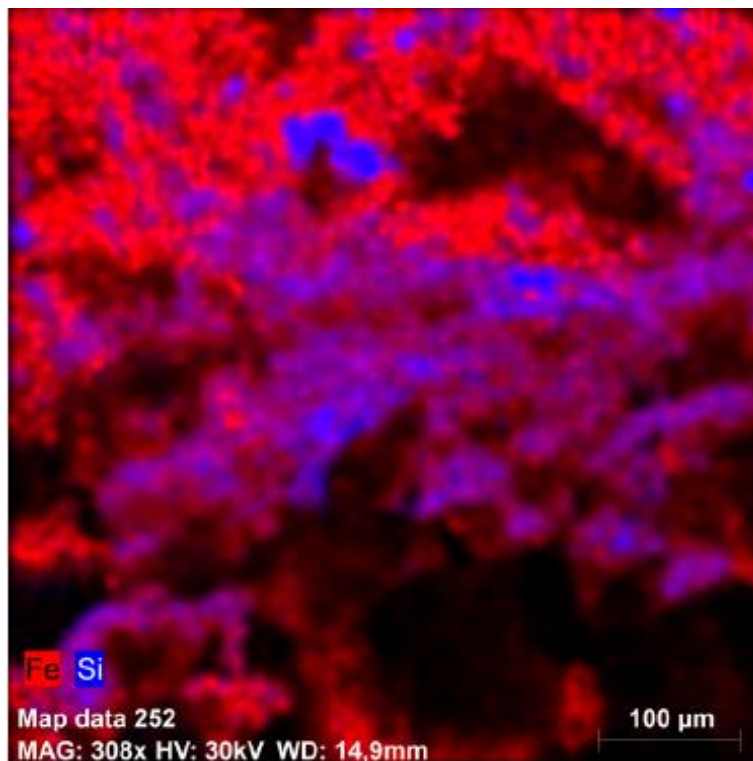
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Iron	26	K-series	63,04	34,37	5,23
Oxygen	8	K-series	25,43	48,39	9,82
Silicon	14	K-series	6,67	7,23	1,05
Carbon	6	K-series	3,21	8,14	2,14
Aluminium	13	K-series	1,65	1,86	0,36
Total:			100,00	100,00	

Obr. 12 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku



Obr. 13 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku

Na Obr. 14 je vidět, rozložení prvků ve vzorku. Je patrné, že křemík, znázorněn modrou barvou, není ve vzorku rovnoměrně rozmístěn. Černé oblasti znázorňují nerovnost povrchu.

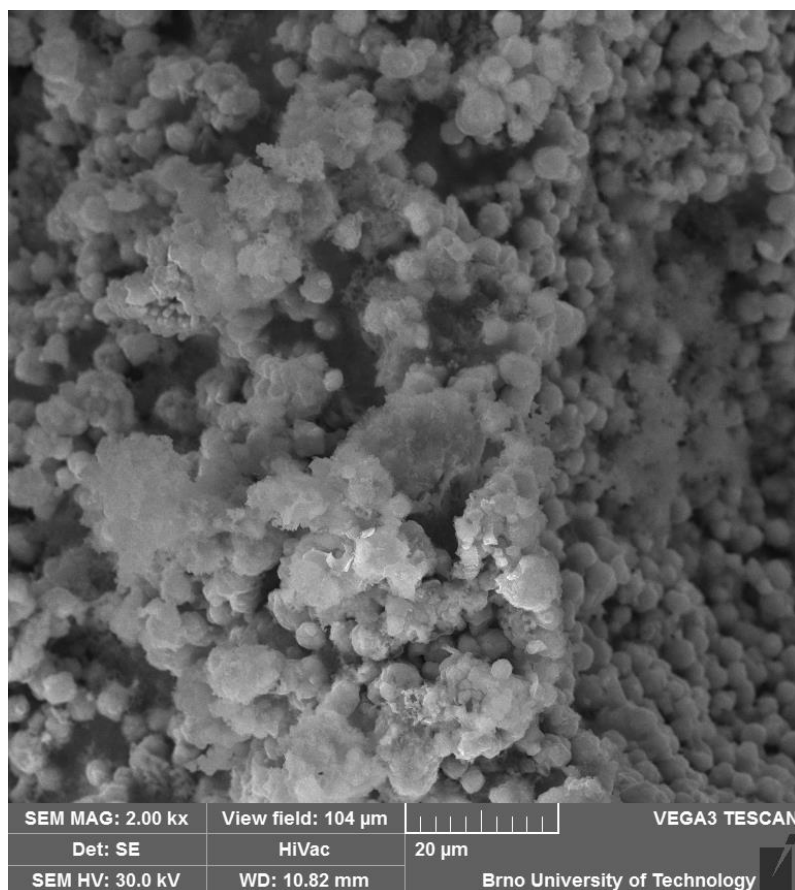


Obr. 14 Mapování Fe a Si ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který nebyl ponořen v žádném roztoku

8.2.3 Vzorek číslo FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do Ringerova roztoku

Pro srovnání se základním vzorkem je na Obr. 15 zobrazen vzorek 4., FeSi, který byl ponořen do Ringerova roztoku po dobu pěti týdnů, kdy byl zaznamenán celkový úbytek hmotnosti o 5,34%.

U tohoto vzorku není patrná pórovitost, hrany jsou zaoblené. Právě toto zaoblení hran může být způsobeno úbytkem hmotnosti vzorku.



Obr. 15 Morfologie vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl v Ringerově roztoku

8.2.4 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do Ringerova roztoku

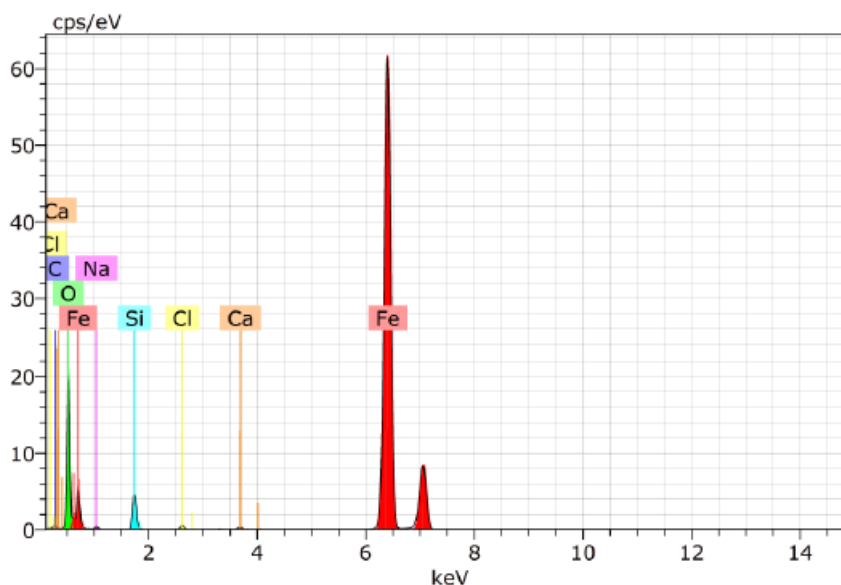
Při pohledu na složení vzorku číslo 4., FeSi, kde je 5% křemíku a 95% železa, Obr. 16 a Obr. 17, je patrné, že se zde nachází prvky, které v předchozím vzorku nebyly. Jedná se o sodík, chlor a vápník. Přítomnost těchto prvků je možno vysvětlit jako pozůstatek lidského potu, který na vzorek byl přenesen při manipulaci, ať při vyndávání z pece, měření hmotnosti nebo při přípravě vzorku k analýze složení. Dalším vysvětlením je přenesení prvků z roztoku na vzorek.

I u tohoto vzorku se vyskytuje rozštěpená linie železa.

Spectrum: 187

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Iron	26	K-series	61,16	31,50	4,63
Oxygen	8	K-series	30,20	54,30	10,41
Carbon	6	K-series	3,83	9,17	2,17
Silicon	14	K-series	3,24	3,32	0,51
Sodium	11	K-series	1,02	1,28	0,31
Chlorine	17	K-series	0,34	0,28	0,12
Calcium	20	K-series	0,21	0,15	0,10
Total:			100,00	100,00	

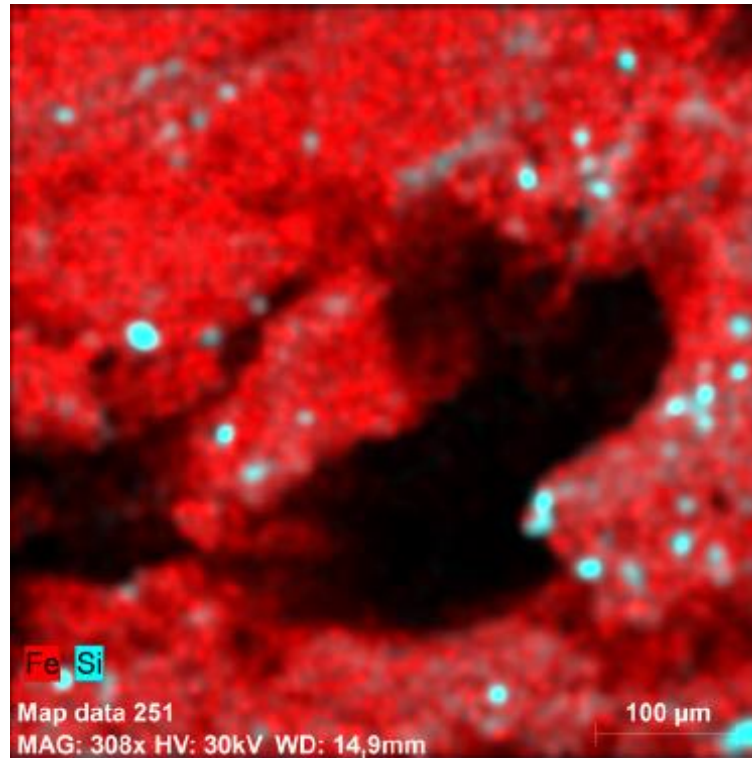
Obr. 16 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku



Obr. 17 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku

Stejně jako u předchozího vzorku, Obr. 14, můžeme na Obr. 18 pozorovat nerovnoměrné rozložení křemíku. V tomto případě se jedná o ještě menší oblasti než u základního vzorku.

Důvodem může být špatné promísení práškových materiálů.

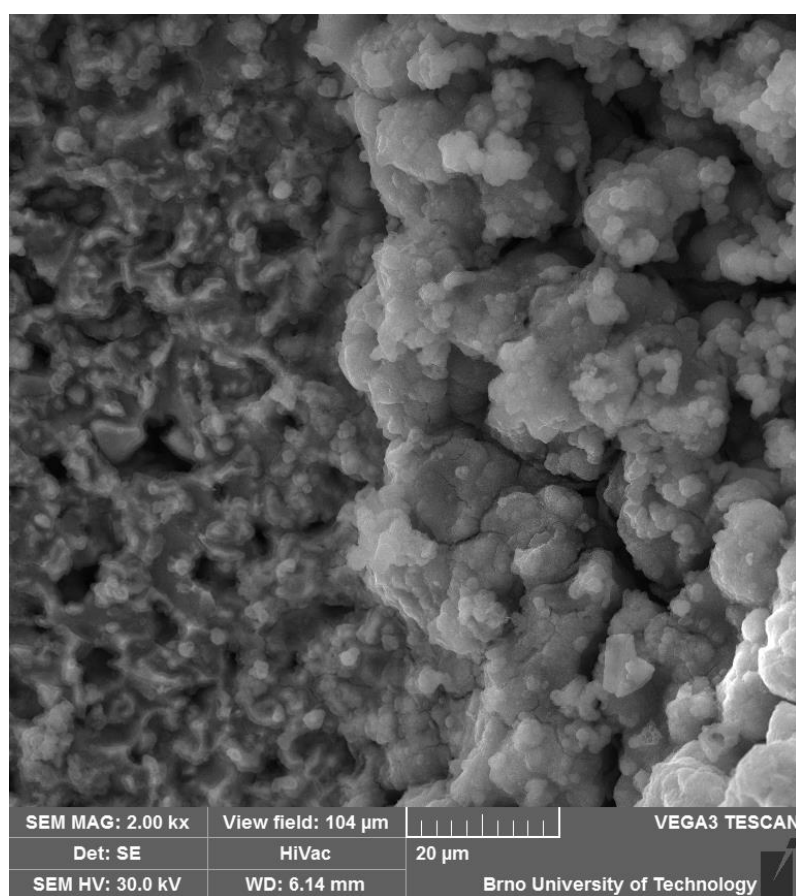


Obr. 18 Mapování Fe a Si ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen v Ringerově roztoku

8.2.5 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

Na následujícím obrázku, Obr. 19, je ukázán opět vzorek číslo 4., FeSi, který byl ponořen do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5 po dobu dvou týdnů. Tento vzorek naopak vykazoval nárůst hmotnosti o 6,16%.

Na tomto vzorku opět můžeme vidět zaoblení hran a zánik pórů. V tomto případě se jedná o nárůst hmotnosti. Vzniklá hmota se zobrazuje jako světlejší. To může být způsobeno tvorbou nerozpustných látek, které jsou málo vodivé než okolní kov a které proto vyzařují méně sekundárních elektronů než kovy.



Obr. 19 Morfologie vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

8.2.6 Složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku ponořeného do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

U analýzy tohoto vzorku, Obr. 20 a Obr. 21, se objevilo stříbro, které se zde mohlo dostat ze vzorků, obsahujících stříbro nebo nedostatečným vyčištěním laboratorního nádobí.

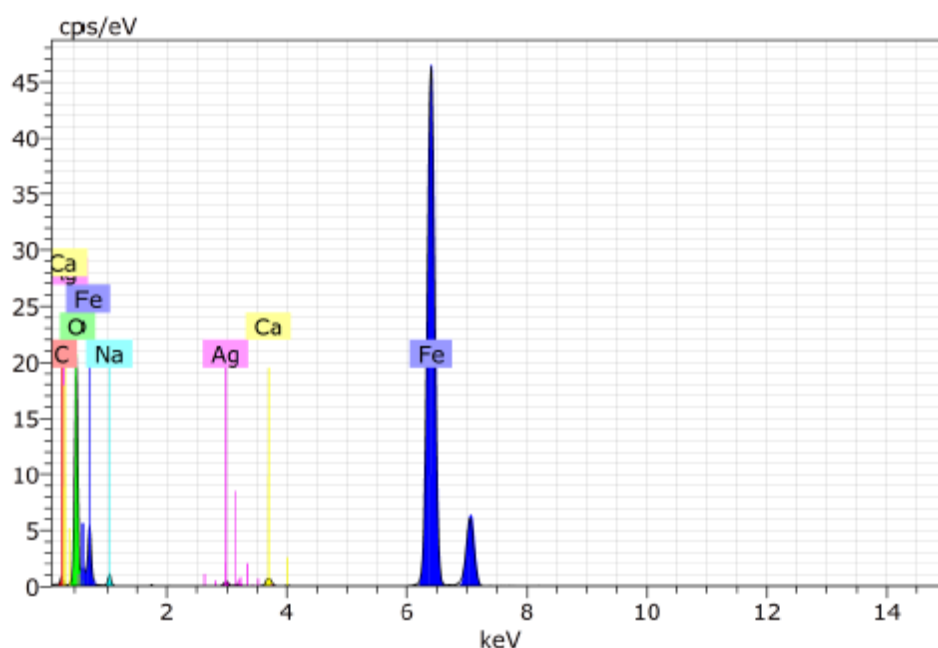
Důležitým prvkem, který zde chybí je křemík. Jeho nedostatek může být následkem vypalování.

Spectrum: 186

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	4,98	10,97	2,67
Oxygen	8	K-series	36,00	59,50	12,68
Iron	26	K-series	55,70	26,37	4,39
Sodium	11	K-series	2,38	2,74	0,61
Silver	47	L-series	0,49	0,12	0,13
Calcium	20	K-series	0,44	0,29	0,12

Total: 100,00 100,00

Obr. 20 Složení prvků ve vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5



Obr. 21 Zobrazení složení vzorku FeSi s 95% železa a 5% křemíku, který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

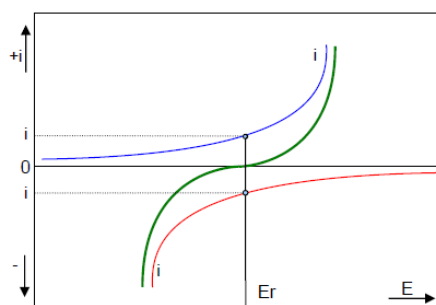
9 ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ

Aby bylo možné měřit elektrochemickou korozi, musel být vzorek umístěn do vodivého prostředí, pro naše měření byl zvolen 9% roztok NaCl. Při tomto měření probíhaly redoxní reakce, kdy elektrická vodivost elektrolytu a kovu umožňovala, aby tyto reakce probíhaly v nejideálnějších místech povrchu kovu. Každá z částečných reakcí probíhala v obou směrech a za určitých podmínek mohla dosáhnout rovnováhy při rovnovážných potenciálech. Výsledný potenciál elektrody je daný součástek katodického a anodického potenciálu. [8]

Polarizační křivka vyjadřuje průběh anodické, tak katodické polarizace. Obě částečné reakce budou probíhat při korozním potenciálu E_{kor} . Tento potenciál leží mezi krajními hodnotami reakcí, rovnovážnými potenciály. Potenciál korozní reakce se ustálil na hodnotě, při které se rychlost anodické reakce rovná rychlosti katodické reakce. Rychlost koroze závisí na odporu elektrolytu R_i , pH prostředí, nadpětí vodíku a kyslíku, povrchu elektrod, apod. [8]

Pro měření byla stanovena elektrochemická řada kovů, která se stanovila za přesně daných podmínek (jednotková aktivita, konstantní teplota 25°C, tlak 101,325 kPa). Při stanovování vzorků ovšem tyto podmínky nebývají dodržovány a navíc probíhá mnoho dalších reakcí, které ovlivňují průběh koroze. Tento fakt nám nedovolil určení průběhu koroze pouze z řady standardních potenciálů kovů. Důležitým jevem ovlivňujícím míru koroze je pasivace, viz kap. 9.1. [8]

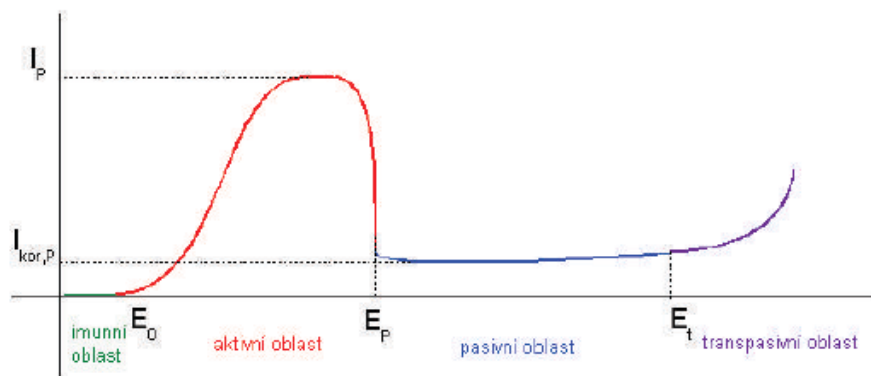
Pro ovlivnění rychlosti průběhu anodického a katodického děje, bylo použito řízení potenciálu elektrody. Posunem potenciálu směrem k negativním hodnotám se urychlil katodický děj. Posunem potenciálu ke kladným hodnotám se urychlil děj anodický. Závislost poměru dílčího anodického a katodického proudu na napětí vyjadřují polarizační křivky. Výsledný proud I je dán součtem dílčích proudů i_a a i_k . [8]



Obr. 22 Polarizační křivka [8]

9.1 Pasivace

Při elektrochemickém měření se můžeme setkat s jevem pasivace, kdy tento děj vyjadřuje, že se materiál nachází ve stavu, kdy neprobíhá reakce, která je pro danou soustavu předpokládána. Pasivita je zjištěna u železa v silně oxidačním prostředí (slabé kyseliny), ale také u některých dalších kovů. U všech případů, kdy kov přešel do pasivního stavu, se potenciál posunul k pozitivnějším hodnotám. Pasivní stav nastává několika způsoby, buď přirozenou reakcí kovu a prostředí, nebo může být vyvolán uměle. Při přechodu do pasivního stavu se sníží proudová hustota anodického rozpuštění kovu a dochází ke snížení rychlosti koroze. Jak daný děj probíhá je ukázáno na Obr. 23. [8]



Obr. 23 Průběh polarizační křivky při pasivaci kovu. E_P je pasivační potenciál, E_t je transpasivační potenciál, I_P je pasivační proudová hustota, $I_{kor,P}$ je korozní proud v oblasti pasivity [8]

9.2 Potenciodynamické křivky

Pro měření potenciodynamických křivek se využívá potenciostat, který je popsán níže. Při tomto měření se využívalo korozního chování kovů v elektrolytech, kdy je charakterizuje závislost proudové hustoty na potenciálu. Proudová hustota odpovídala množství náboje prošlého rozhraním kov-elektrolyt i jednotkové ploše během reakcí v korozním systému za jednotku času. Její hodnota je tedy informací o rychlosti průběhu těchto reakcí.

Potenciál je mírou oxidační schopnosti korozního prostředí. Přidáváním látky, snižující svůj oxidační stav do elektrolytu, lze zvyšovat oxidační schopnosti prostředí.

Oba dílčí děje, probíhající při korozi kovů, korozních i depolarizačních, je možno charakterizovat křivkou potenciál- proudová hustota samostatně. Exponenciální závislost v oboru kladných proudových hustot odpovídá anodické, neboli korozní reakci. V tomto případě roste exponenciálně rychlost rozpouštění kovu

zvyšováním oxidační schopnosti prostředí. Katodická reakce je také charakterizována exponenciálou, ale podle definice v oboru záporných proudových hustot. Přímému měření je přístupná pouze celková proudová hustota, která je součtem proudových hustot všech elektrochemických reakcí, které probíhají na povrchu kovu. [9]

9.2.1 Zvolená metoda

K měření byl použit potenciostat μ AUTOLAB mode, Type II. (Obr. 24). Ten je vybaven řadou standardních procedur, z nichž se pro daný účel ověřila metoda měření korozního proudu a potenciálu. Ta poskytuje polarizační křivku a z ní určuje bod nulového proudu, zvaný korozní potenciál, a v jeho blízkosti určuje směrnici závislosti logaritmu protínajícího proudu na potenciálu; tato metoda se nazývá metoda Tafelovy přímky (podle svého objevitele).



Obr. 24 Potenciostat μ AUTOLAB mode, Type II.

Potenciostat udržuje hodnotu potenciálu mezi dvěma vodiči označenými jako RE1 a RE2. K jeho dosažení upravuje díky principu záporné zpětné vazby proud tekoucí mezi pracovní a pomocnou elektrodou (WE a CE). Nejčastěji spojujeme vodič RE2 s vodičem pro pracovní elektrodu. Dva vstupy RE1 a RE2 se jinak využívají jen pro některá speciální měření.

Další měřenou veličinou byla korozní rychlost, její jednotkou je korozní projev na kovu za jednotku času. Korozní rychlost závisí na technickém systému a na druhu korozního projevu. Můžeme tuto veličinu vyjádřit jako tloušťky koroze odstraněné vrstvy za jednotku času. Další definice tuto rychlost popisuje jako hmotnost kovu přeměněného na korozní produkty z jednotky plochy za jednotku času. Korozní projev se s časem může měnit a nemusí být na všech místech korodujícího povrchu stejný. Je tedy důležité, aby údaje o korozní rychlosti byly doplněny informacemi o druhu, časové závislosti a rozmístění korozního projevu. [10]

Měřené veličiny byly zakreslovány pomocí programového vybavení v grafech, kde na vodorovné ose je vynesena potenciál a na svislé ose logaritmus hodnoty

(zpravidla dekadický) protékajícího proudu. Její minimum označuje korozní potenciál, kdy jsou oba dílčí procesy stejně rychlé a vzájemně se v konečném součtu ruší a z tvaru obou větví lze činit závěry. Jednoduchá elektrodová reakce má v popsaném zobrazení dva opačně skloněné úseky se sklonem asi 110 až 120 mV na dekádu proudu, zatímco odlišné sklony obou větví indikují složitější průběh celkového procesu. [10]

9.3 Použité elektrody

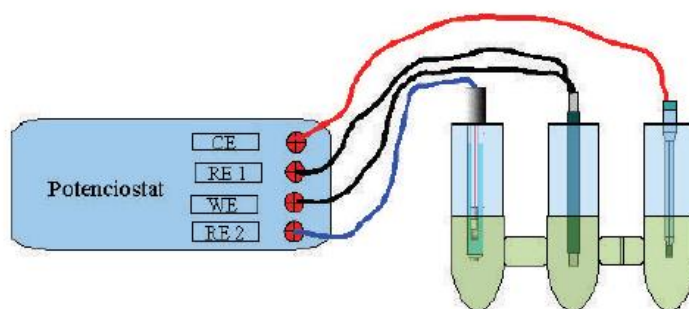
Jak bylo výše uvedeno, pro elektrochemické měření se používá tří elektrodový systém. Kdy se používá pracovní elektroda, referentní elektroda a pomocná elektroda. [8]

Jako pracovní elektrodu jsme používali námi měřený vzorek, který byl připojen krokosvorkami. [8]

Referentní elektrodou byla použita kalomelová elektroda SCE (Saturated Calomel Electrode). Jedná se o elektrodu využívající reakce mezi kovovou rtuť a chloridem rtuťnatým, čímž byl udržován stabilní potenciál. Tyto dvě složky byly v kontaktu s nasyceným roztokem chloridu draselného ve vodě. Elektrodu s okolním roztokem spojuje porézní fritta, díky které byl umožněn přednos iontů a zabraňoval zároveň prolínání chloridu do elektrolytu. Hlavní funkcí frity je solný můstek. Potenciál elektrody je $E = -0,247V$, tato hodnota je předem daná, tuto konvenci zavedla společnost IUPAC a měří se proti potenciálu vodíkové elektrody. [8]

Účelem pomocné elektrody je vodivé spojení s elektrolytem, aby mohl proud téct do pracovní elektrody. Správnou funkci zajišťují dobrá vodivost, malá polarizovatelnost a netečnost. Používá se platinová elektroda. [8]

Zapojení jednotlivých elektrod i s vzorkem je na Obr. 25.



Obr. 25 Připojení korozního vzorku k potenciostatu. Ce (Counter Electrode- pomocná elektroda) k platinové elektrodě, RE1 (Reference Electrode- referentní elektroda 1) ke vzorku, WE (Working Electrode- pracovní elektroda) ke vzorku, RE2 (Reference Electrode- referentní elektroda 2) ke kalomelové elektrodě. [8]

9.4 Výsledky elektrochemického měření

V našem měření bylo změřeno prvních šest vzorků, kdy největší korozní potenciál měl vzorek Fe5Ag5Mg, jednalo se o -0,163V. Naopak nejmenší vzorek Fe5Ag5Si, -0,665V. Dále z Tab. 3 vyplývá, že korozní proudy se mění v řadě od vzorku Fe5Si, který má největší korozní proud, následován vzorky Fe5Ag, tento vzorek má díky stříbru, což je ušlechtilý kov, schopnosti potlačující elektrochemickou korozi, a Fe5Mg.

Pohled na hodnoty korozních rychlostí vypovídá o stejné řadě, jako u korozních proudů. Toto je způsobeno tím, že nejstálejší vzorky obsahují stříbro a hořčík. V běžném životě se můžeme přesvědčit o zablokování koroze u stříbra, např. u stříbrných přístrojů. Hořčík na rozdíl od toho může vytvářet nerozpustnou pasivní vrstvu. Tuto vrstvu je možnost vidět na mikroskopu s analyzátozem EDX.

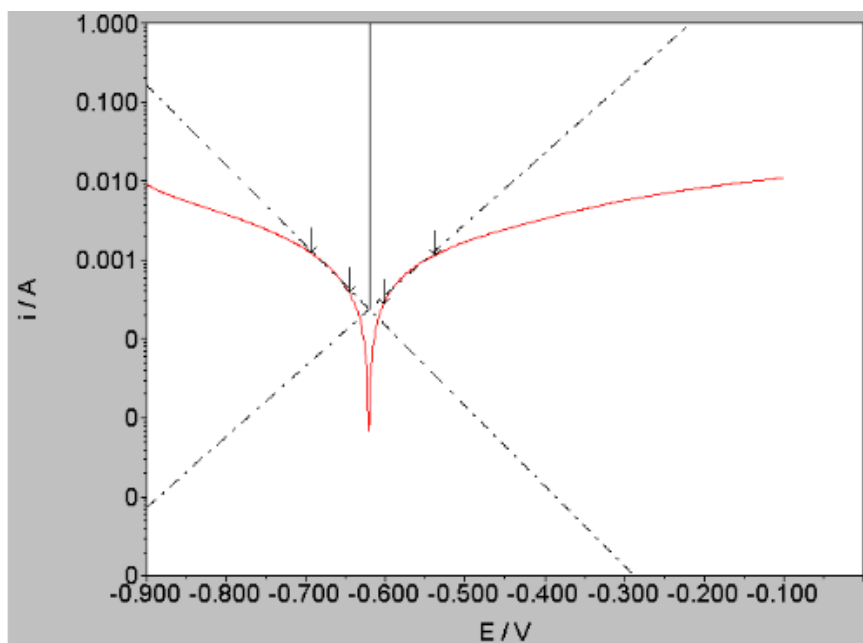
Tab. 3 Korozní vlastnosti vzorků 1-6, Fe se 100% železa, FeAg s 95% železa a 5% stříbra, FeMg s 95% železa a 5% hořčíku, FeSi s 95% železa a 5% křemíku, FeAgSi s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku, FeAgMg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku

	1)Fe	2)FeAg	3)FeMg	4)FeSi	5)FeAgSi	6)FeAgMg
Korozní proud [A]	2,37E-04	6,675E-05	3,970E-05	2,680E-04	8,79E-05	2,76E-05
Proudová hustota [A/cm ²]	2,37E-03	6,675E-04	3,970E-04	2,680E-03	8,79E-04	2,76E-04
bc [V/dec]	0,111	0,096	0,105	0,142	0,062	0,074
ba [V/dec]	0,099	0,083	0,77	0,145	0,05	0,068
R _p [Ohm]	2,01E+01	5,194E+01	8,869E+01	3,331E+01	1,54E+01	7,91E+01
Korozní potenciál naměřený [V]	-6,21E-01	-0,558	-0,542	-0,538	-6,65E-01	-1,63E-01
Korozní potenciál vypočítaný [V]	-6,20E-01	-0,563	-0,548	-0,54	-6,61E-01	-1,61E-01
Potenciál počáteční [V]	-6,46E-01	-0,534	-0,514	-0,493	-7,12E-01	-2,13E-01
Potenciál konečný [V]	-6,02E-01	-0,574	-0,564	-0,574	-6,29E-01	-1,25E-01
Korozní rychlost [mm/rok]	6,37E+00	1,797E+00	1,069E+00	7,215E+00	2,37E+01	7,42E-01
koeficient b katod	9,0090	10,4167	9,5238	7,0423	16,1290	13,5135
koeficient b anod	10,1010	12,0482	1,2987	6,8966	20,0000	14,7059
koeficient b	0,0523	0,0445	0,0924	0,0717	0,0277	0,0354

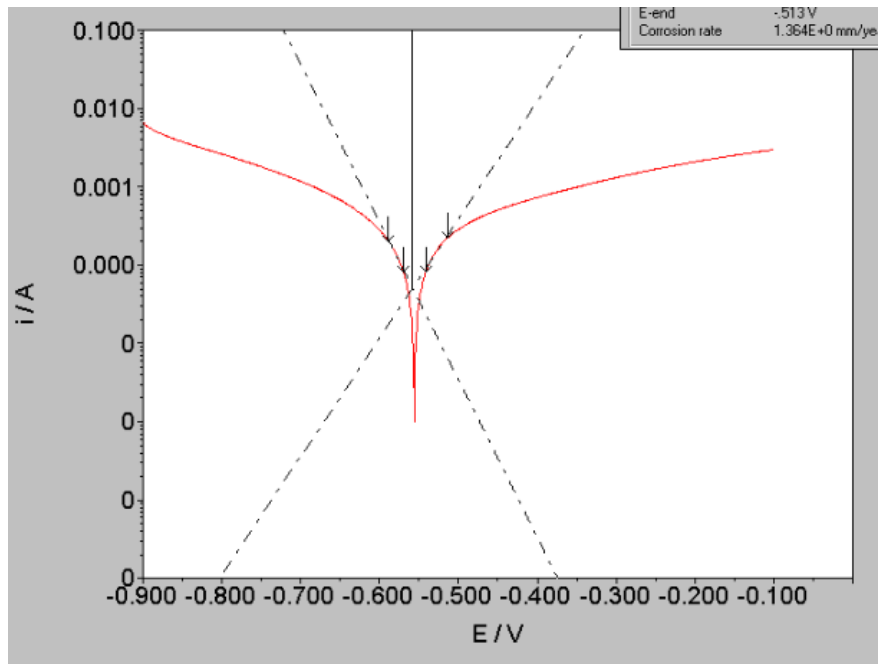
Na 4. a 5. řádku Tab. 3, jsou směrnice křivek b, kdy b_c je směrnice katodická a b_a je směrnice anodická.

Ideálně by měla křivka vypadat jako zářez „V“, který z obou stran obklopují zhruba vodorovné úseky (Obr. 26 - Obr. 31). Tyto grafy na vodorovné ose mají zaznamenán potenciál a na svislé ose je dekadický logaritmus absolutní hodnoty proudu. Důležité je u toho, že katodický proud by měl být záporný. Minimum v těchto grafech určuje bod, kdy proudy, katodický i anodický, jsou si rovny. Toto je ukázáno přerušovanými čarami. Výpočtem určené veličiny b jsou jejich směrnice.

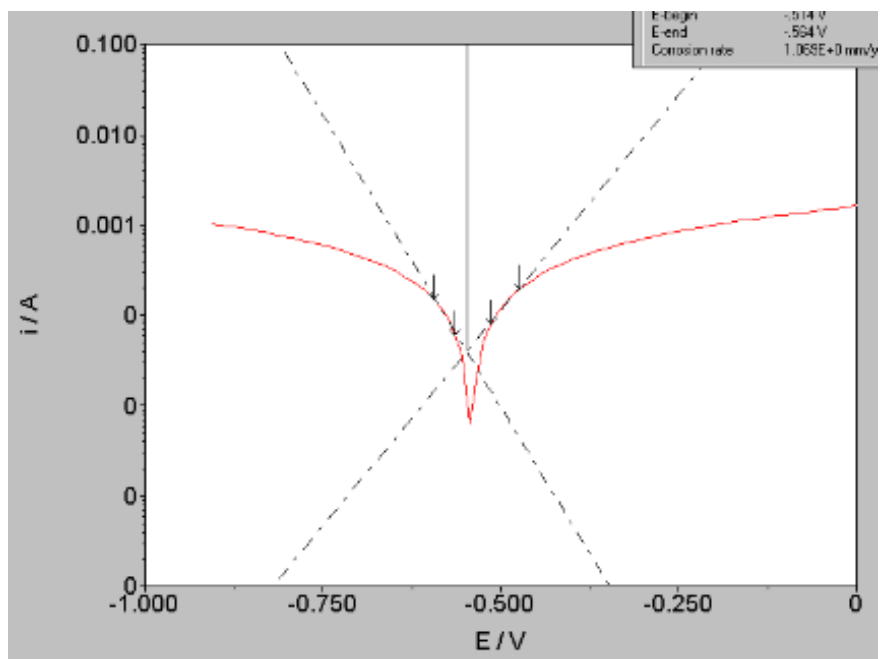
Toto měření není příliš jednoznačné, protože vytváření směrnic je velmi subjektivní. Je to však konvenčně používaná metoda. Nejlépe jsou tyto směrnice určeny na Obr. 31.



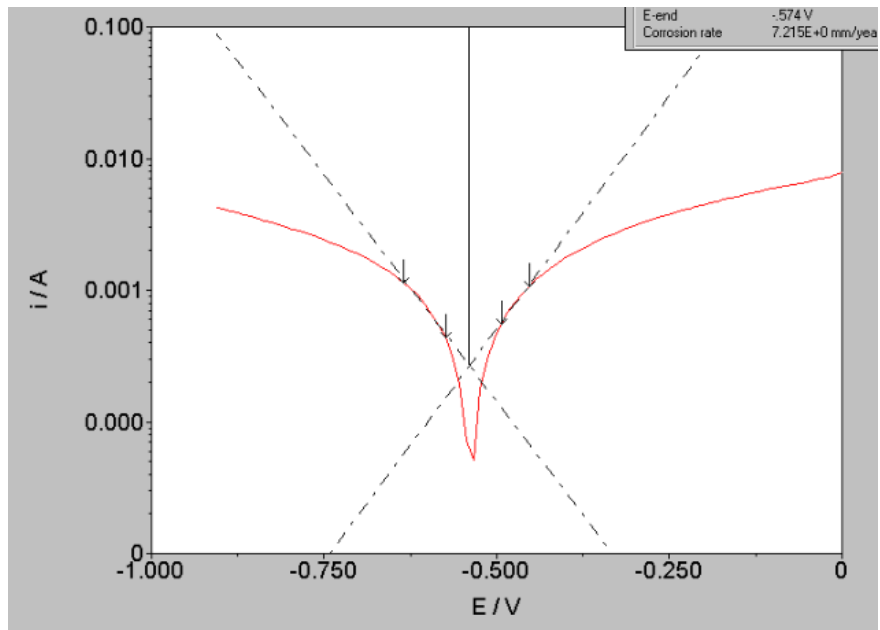
Obr. 26 Elektrochemického měření vzorku Fe



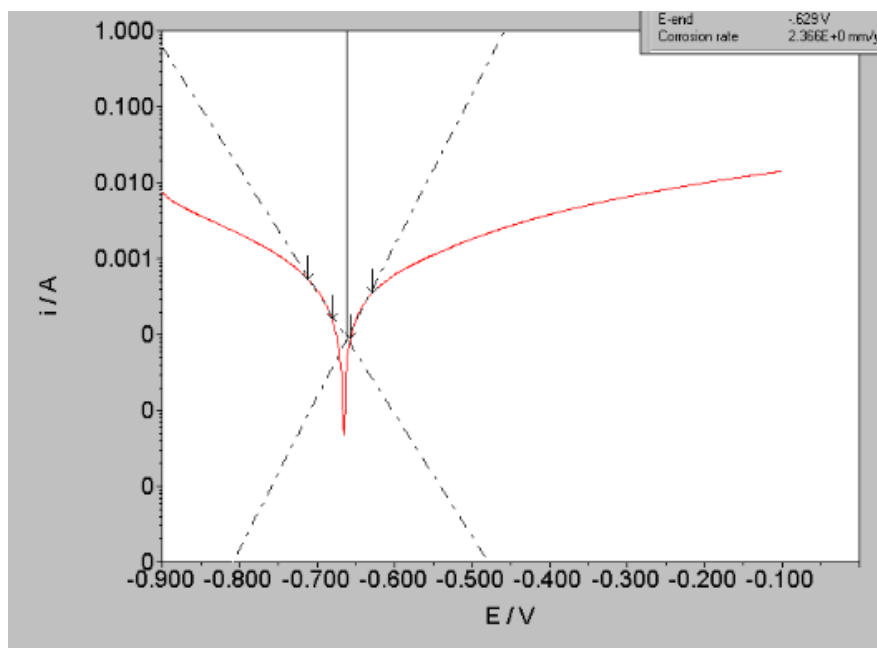
Obr. 27 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag



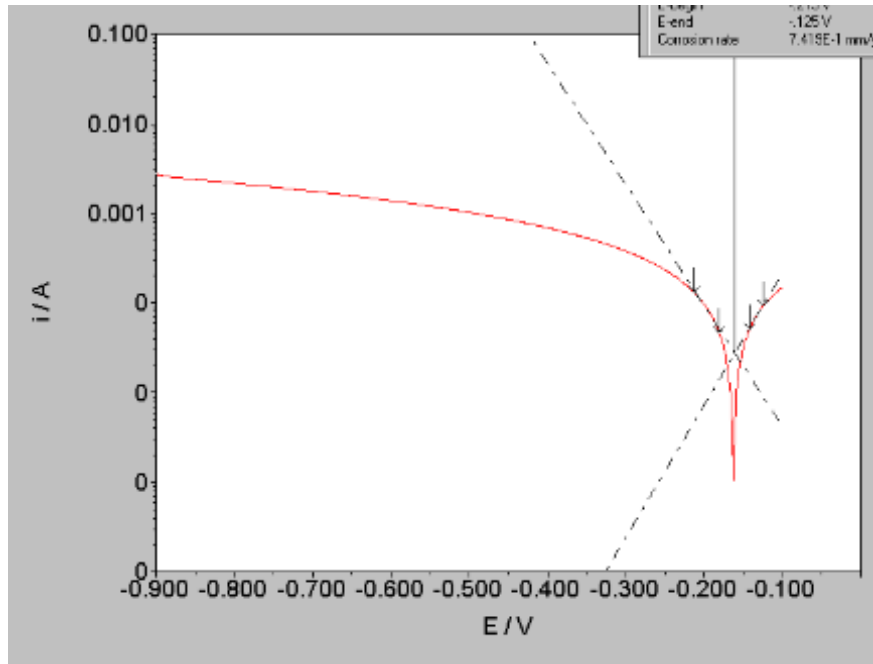
Obr. 28 Elektrochemického měření vzorku Fe5Mg



Obr. 29 Elektrochemického měření vzorku Fe5Si



Obr. 30 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag5Si



Obr. 31 Elektrochemického měření vzorku Fe5Ag5Mg

Pomocí jednoduché oxidačně redukční reakce můžeme popsat rostoucí oblasti pomocí Butlerovy- Volmerovy rovnice (14), (15). [11]

$$I = A \cdot j_o \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (14)$$

nebo v jiné podobě:

$$I = A \cdot j_o \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (15)$$

nebo v logaritmickém tvaru:

$$\log_{10}(I) = \log_{10}(A \cdot j_o) - \alpha_a \cdot \frac{nF}{RT} (E - E_{eq}) \quad (16)$$

Což se obecně píše ve tvaru:

$$\text{Log } J = A + b \cdot (E - E_0) \quad (17)$$

nazývaném podle svého objevitele Tafelova rovnice.

Zde I=proud elektrody, A=aktivní plocha elektrody (m^2), j=proudová hustota elektrody (m^{-2}), j_o =vyměňená proudová hustota (m^{-2}), E=elektrodotový potenciál (V),

E_{eq} =rovnováha potenciálů (V), T =absolutní teplota (K), n =počet elektronů zúčastněných v elektrodové reakci, F =Faradayova konstanta, R =univerzální plynová konstanta, α_c =koeficient katodového přenosu náboje (bezrozměrný), α_a =součinitel postupu anodických nábojů (bezrozměrný), η =aktivace přepětí (definováno jako $\eta = (E - E_{eq})$). [11]

Tento výraz jde rozložit na součet dvou členů. Pro jednoduchou reakci, při níž je změna mocenství n jen a právě o jedničku, platí:

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad (18)$$

Pokud je přepětí větší než cca 50mV, lze vzhledem k vlastnostem exponenciálních funkcí, vždy jeden z obou členů prakticky zanedbat. Například pro anodický děj (to je případ anodické koroze) pak proud anodický je roven: [11]

$$j = j_o \cdot \left[\frac{\alpha_n F}{RT} \cdot (E - E_{rovn}) \right] \quad (19)$$

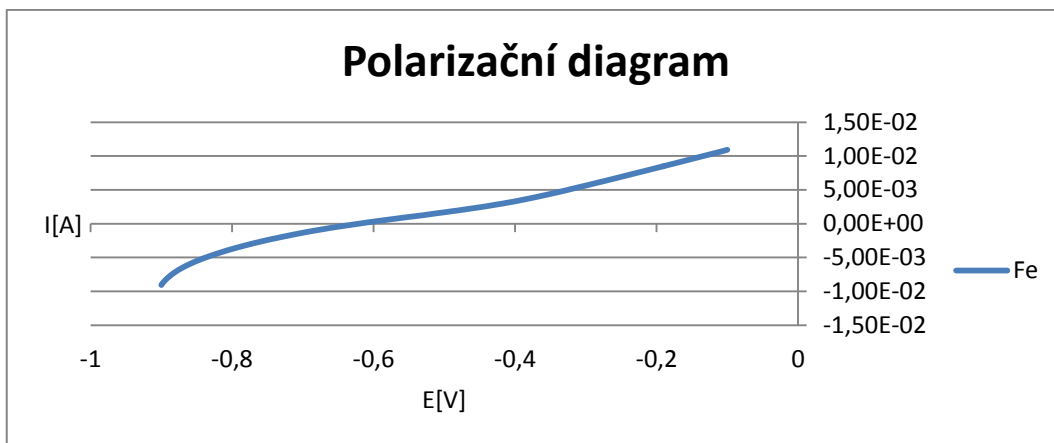
To je ekvivalentní výrazu pro zdánlivý koeficient b reakce, u které můžeme pozorovat jak anodickou, tak katodickou větev:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_c} + \frac{1}{b_a} \quad (20)$$

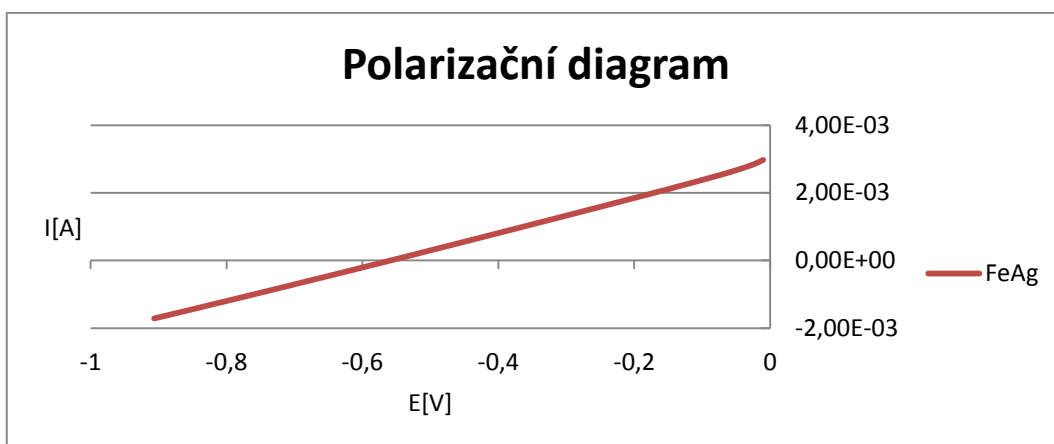
Pro jednoduchou reakci je potom takto získaná konstanta při 300K a po dosazení obecných konstant rovna 0,058 (V na 1 dekádu).

Ze skutečné hodnoty takto získané konstanty b pak můžeme usuzovat na to, zda uvažovaná reakce probíhá v jediném stupni anebo je složitější povahy. Tyto výpočty jsou rovněž uvedeny v Tab. 3.

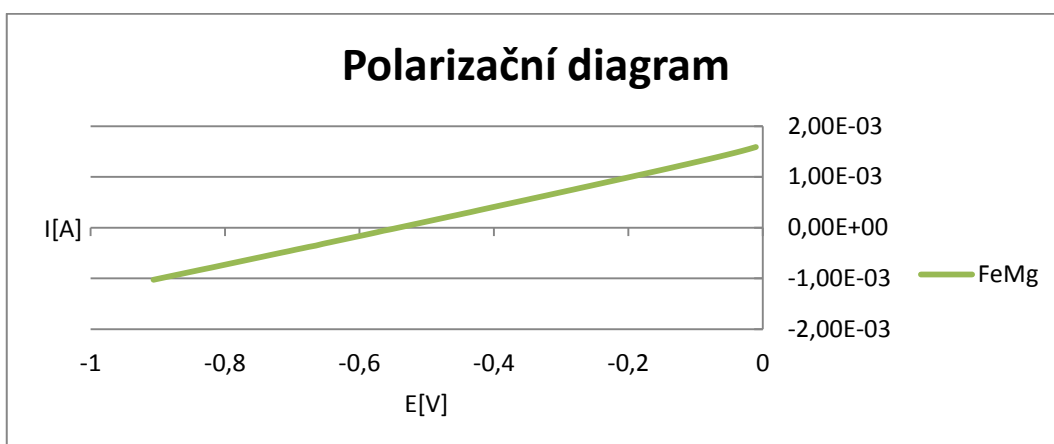
Na Obr. 32 - Obr. 36 je vykreslen průběh korozních potenciálů kdy chvíle, ve kterých přetnula křivka osu x , je zaznamenána jako korozní potenciál.



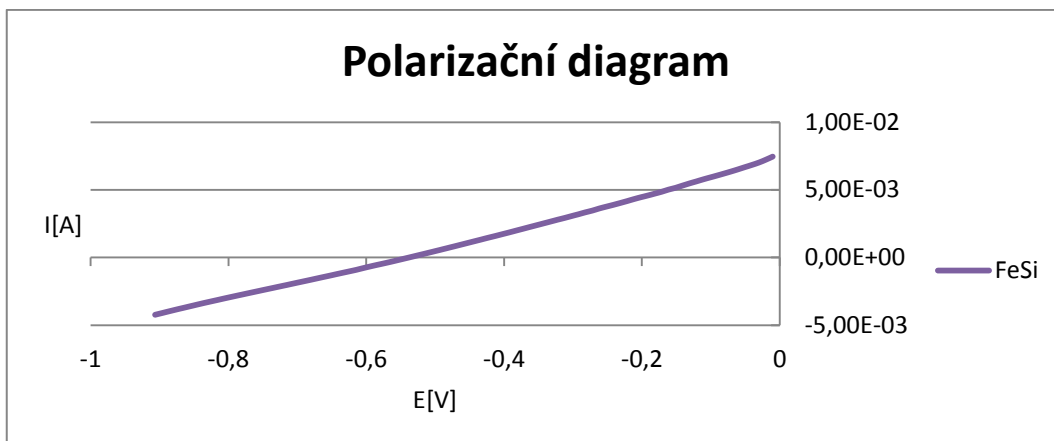
Obr. 32 Polarizační diagram vzorku Fe



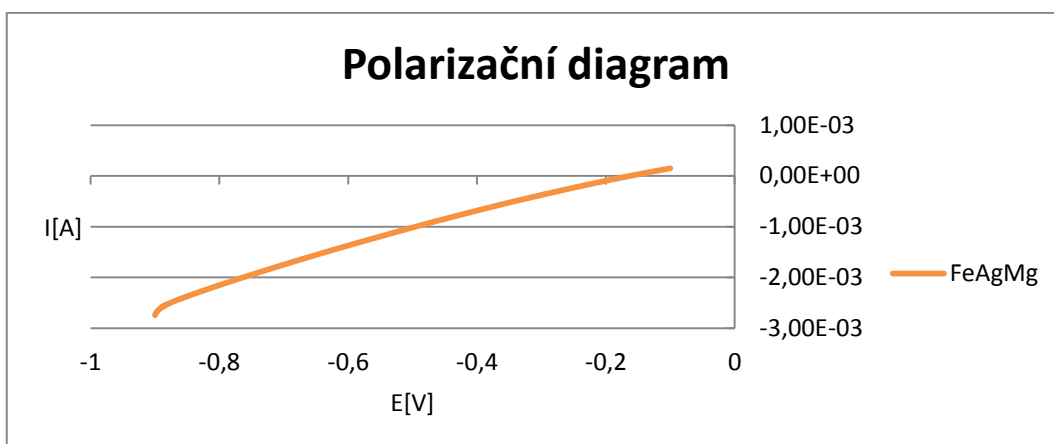
Obr. 33 Polarizační diagram vzorku Fe5Ag



Obr. 34 Polarizační diagram vzorku Fe5Mg



Obr. 35 Polarizační diagram vzorku Fe5Si



Obr. 36 Polarizační diagram vzorku Fe5Ag5Mg

Obecně platí, že závislosti v grafech v Obr. 32 - Obr. 36 nejsou lineární. Odrázem toho je hodnota zdánlivé konstanty b , lišící se od teoretické hodnoty 0,058 pro jednoduchou elektrodovou reakci.

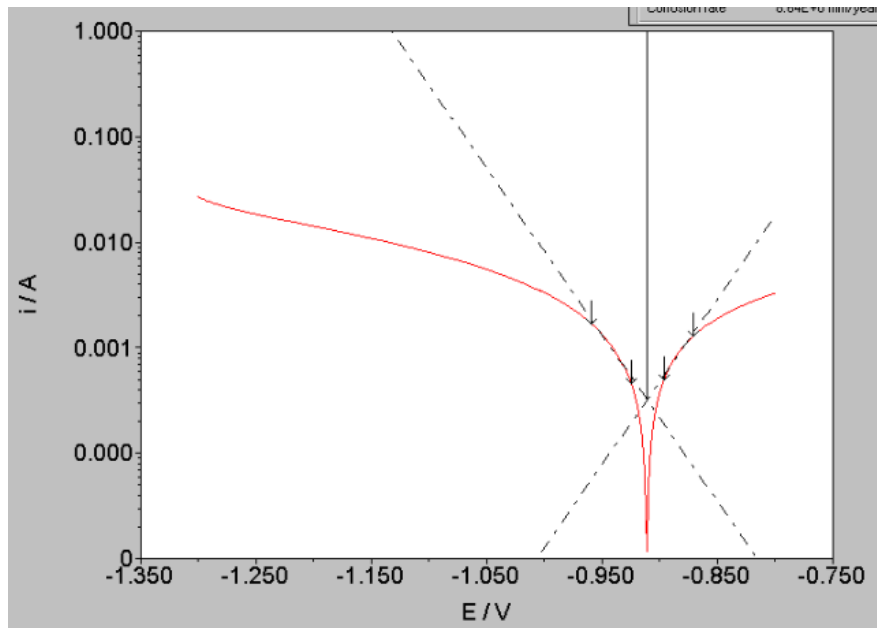
9.5 Výsledky elektrochemického měření u vzorku železa s manganem

Jelikož byl u tohoto vzorku zvolen rozdílný proces výroby, jsou výsledky z měření uvedeny zvlášť.

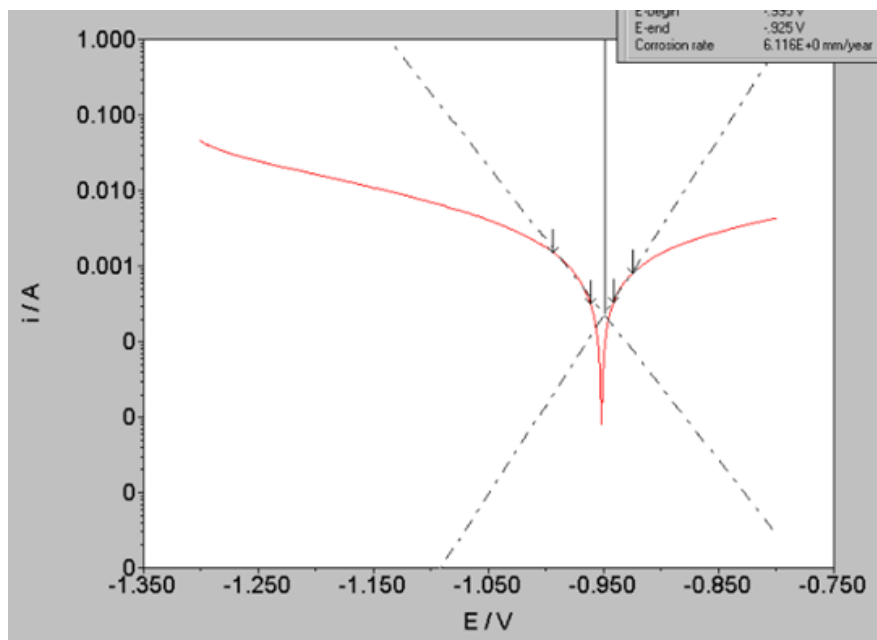
Při pohledu na hodnoty z Tab. 4 a Tab. 3, je jasné vzorek Fe10Mn, což je vzorek, který obsahuje 10% manganu a 90% železa má nejmenší korozní potenciál ze všech měřených vzorků. Stejně tak koeficient b u obou vzorků je velmi nízký. Ovšem korozní rychlost těchto vzorků není výrazně rozdílná.

Tab. 4 Korozní vlastnosti vzorků FeMn, železa a manganu

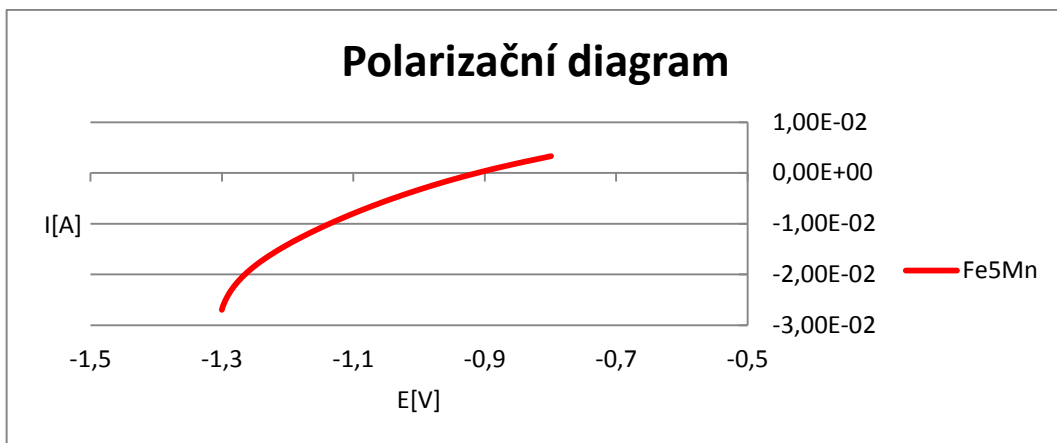
	Fe5Mn	Fe10Mn
Korozní proud [A]	3,21E-04	2,272E-04
Proudová hustota [A/cm ²]	3,21E-03	2,272E-03
bc [V/dec]	0,063	0,051
ba [V/dec]	0,064	0,042
Rp [Ohm]	5,47E+00	4,173E+00
Korozní potenciál naměřený [V]	-9,12E-01	-0,952
Korozní potenciál vypočítaný [V]	-9,11E-01	-0,949
Potenciál počáteční [V]	-9,59E-01	-0,995
Potenciál konečný [V]	-8,71E-01	-0,925
Korozní rychlost [mm/rok]	8,64E+00	6,116E+00
koeficient b katod	15,8730	19,6078
koeficient b anod	15,6250	23,8095
koeficient b	0,0317	0,0230



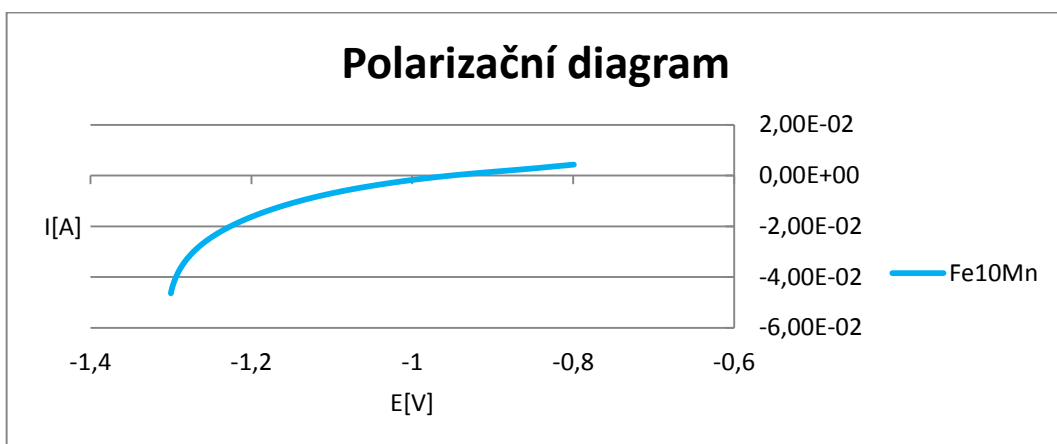
Obr. 37 Elektrochemického měření pro vzorek Fe5Mn



Obr. 38 Elektrochemického měření pro vzorek Fe10Mn



Obr. 39 Polarizační diagram vzorku Fe5Mn



Obr. 40 Polarizační diagram vzorku Fe10Mn

10 POZOROVÁNÍ ÚBYTKU MATERIÁLU

Pro pozorování úbytku hmotnosti byly použity čtyři roztoky, všechny o objemu 500ml. První roztok byl fyziologický, kdy se jednalo o 9% roztok NaCl. Druhý použitý roztok byl fyziologický s peroxidem, opět 9% roztok NaCl s 0,3ml 30% peroxidu vodíku. Třetí roztok jsme zvolili Ringerův roztok, který obsahuje v 1000 ml infuzního přípravku:

- léčivé látky: chlorid sodný (NaCl) 8,60g, chlorid draselný (KCl) 0,30g, dihydrát chloridu vápenatého 0,33g, (chlorid vápenatý (CaCl₂) 0,25g),
- pomocné látky: destilovaná voda 1000 ml.

Čtvrtý roztok byl fyziologický roztok, primárního fosforečnanu sodného, který byl získán smísením kyseliny vinné (acidum tartaricum) a hydroxidu sodného v množství odpovídajícím vzniku dvojice volné kyseliny a soli obsahující 1 atom sodíku, kdy bylo použito 1,5g kyseliny vinné a 0,2g NaOH. Tento roztok měl pH 3,5. Posledním roztokem byl opět fyziologický s kyselinou vinnou a NaOH, ale tentokrát bylo použito 1,5g kyseliny vinné a 0,6g NaOH; tento roztok měl pH 4,6.[12]

Před samotným měřením se musely vzorky očistit v ultrazvukové čističce (Obr. 41), kdy se jednotlivé vzorky ponořily do isopropanolu. Čištění probíhalo 9 minut. Takto očištěné vzorky se umístily do sušičky (Obr. 42), kde se při teplotě 50°C po dobu jednoho dne sušily. Po uplynutí 24 hodin, kdy se vzorky sušily, bylo provedeno zvážení každého vzorku a umístění vzorku do roztoku. Tyto roztoky se vzorky byly umístěny do sušičky, tentokrát nastavené na 38°C. Tento uvedený postup se opakovalo šest dní.

Všechny roztoky byly v uzavíratelných označených nádobách, aby po celou dobu experimentu bylo zajištěno uchování jednotlivých vzorků ve stejných roztocích.



Obr. 41 Ultrazvuková čistička



Obr. 42 Sušička

10.1 Změna hmotnosti vzorků

Pro měření bylo použito 8 vzorků (Tab. 2), které byly umístěny v 5 roztocích, kdy u fyziologického roztoku smíšeného s peroxidem vodíku je nejpatrnější úbytek hmotnosti vzorků. Jelikož je peroxid vodíku oxidační činidlo, napodobuje tělní tekutiny, které jsou nasyceny kyslíkem vázaným na hemoglobin, krevní barvivo.

Nejvýraznější celková změna úbytku hmotnosti vzorku byla pozorována u 6 vzorku, což je FeAgMg, kdy legované prvky jsou v pěti-procentním zastoupení. Největší úbytek byl ve fyziologickém roztoku, kdy se jednalo o 0,168g což je 10,701%. Takto velké procento úbytku hmotnosti může být způsobeno také odpadnutím části vzorku při vážení. Před posledním měřením se jednalo o 5,541% úbytek hmotnosti. Vzorek s tímto složením také vykazoval velký úbytek v hmotnosti, když byl umístěn ve fyziologickém roztoku s peroxidem, kdy procentuální úbytek byl 5,036%. Průběh úbytku je vidět v Tab. 5.

Tab. 5 Změna hmotnosti vzorku 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa, ve fyziologickém roztoku a fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku

Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
0	1,570 g	1,390 g
7	1,520 g	1,370 g
14	1,500 g	1,350 g
21	1,500 g	1,340 g
28	1,483 g	1,333 g
35	1,402 g	1,320 g

Roztoky po konečném vyjmutí vzorků je na Obr. 43, kdy vlevo je fyziologický roztok, ve kterém byl umístěn vzorek číslo 6., FeAgMg s 5% legujících prvků. Vpravo je fyziologický roztok s peroxidem vodíku, ve kterém byl tentýž vzorek.



Obr. 43 Roztoky, ve kterých byly uloženy vzorky číslo 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa. Vlevo fyziologický roztok, vpravo fyziologický roztok s peroxidem vodíku

Výpočet úbytku hmotnosti vzhledem ke dnům, se prováděl pomocí rovnice:

$$m_{\dot{u}} = \frac{(m_p - m_k)}{t} \quad (12)$$

kde $m_{\dot{u}}$ je výsledný úbytek hmotnosti, m_p je počáteční hmotnost vzorku, m_k hmotnost vzorku po čase t . Veličina t udává čas, kdy byl vzorek umístěn v roztoku.

Při porovnání úbytku hmotnosti z pohledu hodin je zřejmé, že největší úbytek byl u vzorku 2, tedy FeMg, kdy hořčíku bylo 5%. Úbytek hmotnosti je 0,0143g za jeden den. Tento úbytek byl zaznamenán po prvních šesti dnech, kdy byl vzorek umístěn v roztoku, Tab. 6. Pohled na ostatní hodnoty ovšem vypovídá o chybě měření, neboť následující hodnoty se neliší od počáteční hmotnosti a poslední měření dokonce vypovídá o vzrůstající hmotnosti.

Tab. 6 Změna hmotnosti vzorku 2, FeMg, s 5% legujícího prvku a 95% železa za den ve fyziologickém roztoku

Vzorek	2) Fe5Mg	
čas (dny)	úbytek hmotnosti za den	Hmotnost vzorku ve fyziologickém roztoku (4,5 g NaCl v destilované vodě)
0	0,000 g	2,300 g
7	-0,014 g	2,200 g
14	0,000 g	2,300 g
21	0,000 g	2,300 g
28	0,001 g	2,312 g
35	0,000 g	2,309 g

Vzhledem k pravděpodobné chybě měření u vzorku 2. což je viditelné z Tab. 6, má vzorek 6. největší úbytek v období prvního týdne. Tyto hodnoty při dalším měření ukázaly, že hmotnost i nadále klesala, tak se může vyloučit chyba měření Tab. 7.

Tab. 7 Změna hmotnosti vzorku 6, FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa za den ve fyziologickém roztoku

Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
čas (dny)	úbytek hmotnosti za den	hmotnost vzorku ve fyziologickém roztoku (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)
0	0,000 g	1,570 g
7	-0,007 g	1,520 g
14	-0,005g	1,500 g
21	-0,003 g	1,500 g
28	-0,003 g	1,483 g
35	-0,005 g	1,402 g

V tomto pokusu se u některých vzorků objevil i nárůst hmotnosti. Tento jev je pravděpodobně způsoben tím, že korozi vzniklé reakční zplodiny zůstávají více či méně pevně ukotveny k povrchu materiálu.

Nejvýrazněji to je patrné na vzorku 4., FeSi, který byl ponořen ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5. Jednalo se o nárůst hmotnosti o 0,162g, což je 6,16% původní hmotnosti vzorku, Tab. 8

Tab. 8 Změna hmotnosti vzorku 4, FeSi s 5% legujícího prvku a 95% železa ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

Vzorek	4) Fe5Si
roztok/den	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	2,630 g
7	2,738 g
14	2,792 g

Ovšem při pohledu na nárůst hmotnosti z týdenního měření vyplývá, že největší nárůst hmotnosti nastal u vzorku číslo 1., Tab. 9, Fe se 100% železa, kdy v prvním týdnu měření hmotnost vzorku vzrostla o 0,114g, což je 9,58% původní hmotnosti.

Tab. 9 Změna hmotnosti vzorku 1, čistého železa ve fyziologickém roztoku s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5

Vzorek	1) Fe
roztok/den	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	1,190 g
7	1,304 g
14	1,336 g

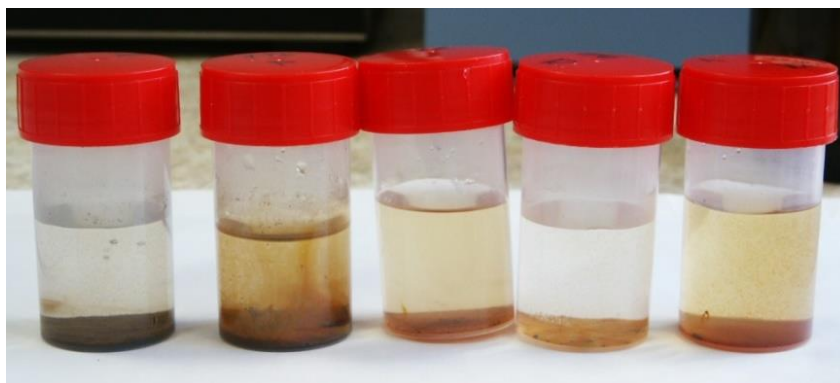
U jednoho vzorku se hmotnost vzorku téměř nezměnila. U vzorku číslo 4., FeSi vloženého do fyziologického roztoku s peroxidem vodíku, byl zjištěn úbytek 0,004g, což je 0,154% z původní hmotnosti vzorku, Tab. 10.

Tab. 10 Změna hmotnosti u vzorku 4, FeSi s 5% legujících prvku a 95% železa ve fyziologickém roztoku

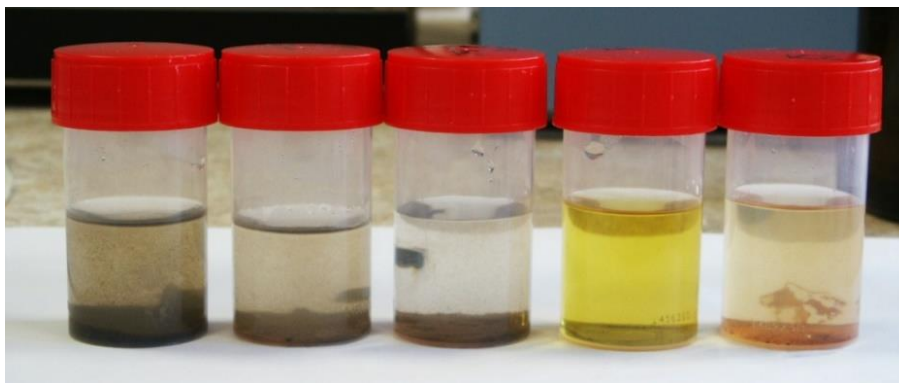
Vzorek	4) Fe5Si
roztok/den	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)
0	1,360 g
7	1,350 g
14	1,350 g
21	1,350 g
28	1,346 g
35	1,343 g

Jak již bylo řečeno výše, v tomto pokusu se vkládaly vzorky do pěti různých roztoků. Na počátku všechny roztoky byly čiré, po šesti týdnech se barvy změnily, Obr. 43-Obr. 50.

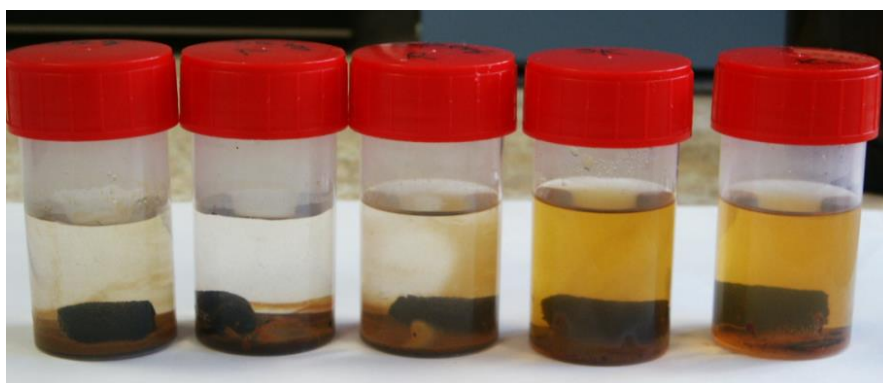
Při pohledu na roztok vzorku číslo 7., FeAgSi, kdy každý legující prvek byl zastoupen 10%, zbylých 80% bylo železo, můžeme vidět zelené zabarvení. Toto je způsobeno přítomností železnatých iontů v roztoku a také v důsledku vyšší kyselosti a menšího pH. U ostatních roztoků se jedná o železité ionty, které tvoří kal v roztoku.



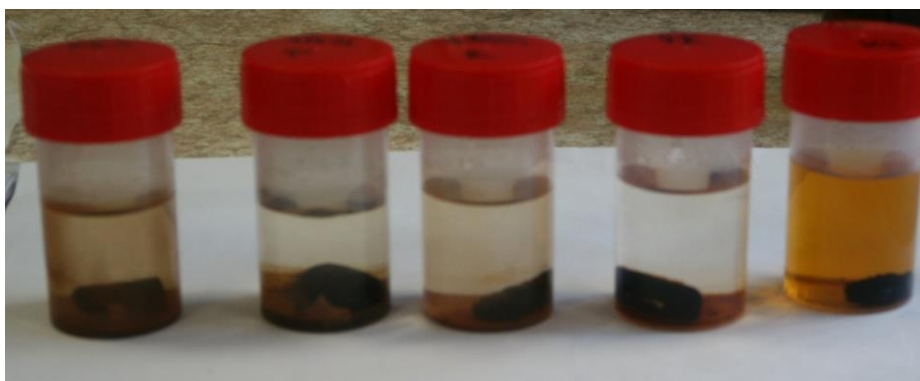
Obr. 44 Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 1., 100% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 45 Roztoky, do kterých byly vloženy vzorky č. 2., FeMg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 46 Roztoky s vzorky č. 3., FeAg se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6



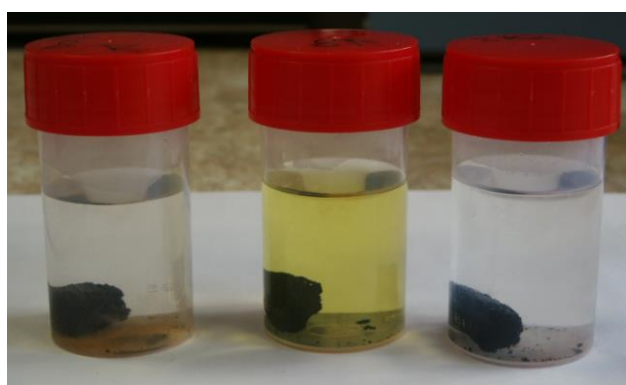
Obr. 47 Roztoky s vzorky č. 4., se zastoupením legujícího prvku v 5% a 95% železa. Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku, Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 48 Roztoky s vzorky č. 5., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 5%, 90% železa.
Zleva fyziologický roztok, fyziologický roztok s peroxidem vodíku



Obr. 49 Roztoky se vzorky č. 7., FeAgSi se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa.
Zleva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5,
fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6



Obr. 50 Roztoky se vzorky č. 8., FeAgMg se zastoupením legujících prvků v 10%, 80% železa.
Zleva Ringerův roztok, fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 3,5,
fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH o pH 4,6

11 DISKUZE VÝSLEDKŮ

- a. Analýza Tafelových konstant b je uvedena v Tab. 3. V ní je vypočtena celková zdánlivá hodnota této konstanty. Ukazuje se, že v případě některých vzorků se nalezená hodnota přibližuje očekávané hodnotě 0,05 – 0,06 V. Naopak v případě složitějších materiálů zřejmě není korozní reakce tak jednoduchá a zahrnuje větší množství kroků. Tento závěr bude třeba dále ověřit.
- b. Hmotnostní úbytky jsou rovněž uvedeny v příslušné tabulce. Zvýšení korozní rychlosti v roztocích obsahujících peroxid vodíku nasvědčuje vyšší korozi v oxidačním prostředí, které je patrně bližší svým oxidačním působením složení tělních tekutin nasycených kyslíkem. Toto zjištění potvrzuje teorii, že ve fyziologickém roztoku s NaCl je očekávatelný úbytek jednoduchých kovů. K úbytku jednoduchých kovů přispívá přítomnost peroxidu vodíku v roztoku, kdy peroxid vodíku simuluje provzdušnění tělních tekutin. Chloridová koroze v nepříznivých podmínkách probíhá jako bodová a vždy je spojena s úbytkem materiálu.
- c. Při nízkém pH, vlivem hydroxykyselin (soli kyseliny vinné), může kyselina vinná urychlovat korozi železa a přitom bránit tvorbě tuhých usazenin.
- d. V jiných případech pozorovaný růst hmotnosti lze vysvětlit tvorbou povrchových, ve zkušebních roztocích nerozpustných zplodin koroze. Tyto tuhé usazeniny jsou velmi pravděpodobné při korozi materiálů obsahujících křemík, protože může vznikat hydratovaná kyselina křemičitá a další korozi zpomalovat a to i při celkovém kladném nárůstu hmotnosti. Tento děj probíhá zejména u roztoků s nižším pH.
- e. U vzorků obsahujících stříbro, může docházet k rozdílným dějům, než bylo zmíněno výše. Neboť především z chloridových iontů bude vznikat nerozpustný chlorid sodný, který ulpívá na povrchu vzorku. Poměrně kladný potenciál stříbra pak naopak může přispívat k rychlejší korozi elektrochemickým mechanismem tak, že mikročástice kovového stříbra jsou něco jako kladná elektroda do zkratu zapojeného článku se železnou a zápornou elektrodou. U působení hořčíku se jedná opět o odlišný děj. Protože hořčík sice koroduje, ale mechanismem podobným kovových částic nakrátko spojenou hořčíkovou anodou se železo udržuje na dost záporném potenciálu a tudíž bez koroze. Naopak vznikající hydroxid hořečnatý povrch železa dobře uzavře.

- f. U vzorku s přidavkem kovového manganu je možný dost neurčitý výsledek, neboť tento kov může zmiřňovat korozi, pokud je v dotyku se železem a elektrolytem. Na druhou stranu soli manganu (vinany, fosforečnany) mohou být špatně rozpustné a jejich hromaděním roste hmotnost železné podložky.
- g. Rychlosti koroze jsou uvedeny v Tab. 3. Koroze nejrychleji probíhá u vzorku číslo 5., FeAgSi s 5% legujících prvků a 90% železa, kdy se jedná o $2,37E+1$ mm/rok. Nejpomaleji koroze probíhá u vzorku číslo 6., FeAgMg s 5% legujících prvků a 90% železa.
- h. Podle zakalení roztoků je možno určit také korozní rychlost vzorků, kdy jsou nejvíce zakalené roztoky u vzorku číslo 6, FeAgSi, s 5% jednotlivých legujících prvků a 90% železa, ponořeného do fyziologického roztoku. Dále byly zakalené fyziologické roztoky se vzorky číslo 2, FeAg, s 5% stříbra a 95% železa, a číslo 4, FeSi, s 5% křemíku a 95% železa. U vzorku číslo 1, 100% Fe, umístěného ve fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku, bylo také zaznamenáno výrazné zakalení. Při pohledu na Tab. 3 je vidět, že nejzakalenější roztoky s danými vzorky mají také největší korozní rychlost.
- i. V našem měření bylo změřeno prvních šest vzorků, kdy největší korozní potenciál měl vzorek FeAgMg, jednalo se o -0,163V. Naopak nejmenší má vzorek FeAgSi, -0,665V. Dále z Tab. 3 vyplývá, že korozní proudy se mění v řadě od vzorku FeSi, který má největší korozní proud, následován vzorky FeAg, tento vzorek má díky stříbru, což je ušlechtilý kov, schopnosti potlačující elektrochemickou korozi, a FeMg.

ZÁVĚR

Teoretická část této práce se zabývá strukturou a mechanickými vlastnostmi kostí a také způsoby, které napomáhají hojení zlomenin a vlastnostmi slitin železa a legovacích prvků. Jelikož se práce věnuje kovovým materiálům, jsou zde uvedeny vlastnosti koroze a zkoušky odolnosti kovů vůči korozi.

Praktická část bakalářské práce obsahuje technologický postup výroby samotného vzorku, který byl dodržován pro všechny vzorky využívané u všech experimentů. Jednalo se o polyuretanovou houbičku, kterou jsme nasýtli směsmi práškového železa s dalšími kovy a následně vypálili v dusíkové atmosféře.

Dále jsme v praktické části vytvářeli roztoky, do kterých jsme vložili vzorek a pozorovali změny hmotnosti. Roztoků bylo pět, kdy se jednalo o fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody), fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku na 500 ml destilované vody), Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3g KCl, 0,25g CaCl₂ v 1000 ml destilované vody) a dva fyziologické roztoky s kyselinou vinnou a NaOH, kdy jeden měl pH 3,5 (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody) a druhý roztok (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody) měl pH 4,6. Jelikož nejsou vlastnosti krve a použitých roztoků stejné, je toto pozorování pouze orientační.

Změny hmotnosti byly měřeny po jednom týdnu po dobu pěti týdnů. Zaznamenali jsme největší úbytek hmotnosti u vzorku číslo 6, kdy se jednalo o směs železa a legovacích prvků stříbra a hořčíku, kdy právě tyto prvky měly každý 5% zastoupení ve vzorku. Tento úbytek hmotnosti byl zjištěn ve fyziologickém roztoku. Ovšem největší úbytky hmotnosti, v porovnání s jinými roztoky, byl ve fyziologickém roztoku s peroxidem vodíku. Toto může být způsobeno tím, že peroxid vodíku je oxidační činidlo a vytváří prostředí podobné tělním tekutinám.

Naopak největší nárůst hmotnosti byl zaznamenán u vzorku číslo 1, což je čisté železo, kdy byl vzorek ponořen do fyziologického roztoku s kyselinou vinnou a NaOH s pH 3,5.

V některých roztocích se vytvořily nerozpustné korozní zplodiny. Tyto zplodiny nejsou pro lidský organismus příznivé, neboť by se mohly usazovat v cévním systému.

Prováděly se také elektrochemické zkoušky, které vypovídají o tom, že největší korozní proud má vzorek číslo 4., FeSi s 5% legovacího prvku a 95% železa, následují vzorky číslo 3., FeAg, s 5% legovacího prvku a 95% železa, a číslo 2., s 5% legovacího prvku a 95% železa. Totéž platí i u korozních rychlostí, kdy vzorky se stříbrem a hořčíkem vykazují větší odolnost vůči korozi a tudíž je nejstálejší.

Dalším měřením, které se provádělo na potenciostatu bylo měření korozního potenciálu. Největší korozní potenciál byl naměřen u vzorku číslo 6., FeAgMg, s 10% každého legujícího prvku a 80% železa, jednalo se o hodnotu -0,163 V. Nejmenší hodnota korozního potenciálu byla naměřena u vzorku číslo 5., FeAgSi, s 10% legujících prvků a 80% železa, jednalo se o hodnotu -0,665 V.

Korozní rychlost se v tomto případě mohla měřit potenciostatem, nebo podle zakalení roztoků, ve kterých byly umístěny vzorky. Podle potenciostatu vyšlo, že nejrychlejší korozní rychlost je u vzorku číslo 5., FeAgSi, s 5% každého legujícího prvku a 90% železa. Korozní rychlost u toho vzorku byla naměřena $2,37E+1$ mm/rok. Tento fakt jsme potvrdili při porovnání zakalení roztoků, ve kterých byly ponořeny vzorky. U fyziologického roztoku, ve kterém byl tento vzorek ponořen po dobu pěti týdnů, vykazoval největší zakalení.

V budoucnu se tato práce může rozvíjet dál a to hlavně v oblasti dlouhodobého výzkumu, kdy by se měly zopakovat elektrochemické měření na ověření správnosti zjištěných informací. Dále by se mohly stanovit mechanické vlastnosti daných vzorků. Jeden z hlavních cílů by mělo být měření změny hmotnosti vzorků s dlouhodobějšího hlediska, neboť je možné, že některé vzorky začnou reagovat až po delší době. V této práci bylo uvedeno mapování pouze u vzorků číslo 4., FeSi s 5% legujícího prvku a 95% železa. V další práci by mělo být provedeno soustavné zhodnocení pomocí EDX.

LITERATURA

- [1] Katedra mechaniky Západočeské univerzity v Plzni. Dostupné z: <http://www.kme.zcu.cz/kmet/bio/ksstavba.php>
- [2] Patobiomechanika a Patokinesiologie. Dostupné z: http://biomech.ftvs.cuni.cz/pbpbk/kompndium/biomechanika/vlastnosti_tkane_kostni.php
- [3] Patobiomechanika a Patokinesiologie. Dostupné z: http://biomech.ftvs.cuni.cz/pbpbk/kompndium/anatomie/kosti_trans_hojeni.php
- [4] Martin VOKURKA. 2011. Dostupné z: <http://www.martinvokurka.cz/zelezo.htm>
- [5] Zhen ZHEN, Ting-fei XI, Yu-feng ZHENG. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials. ScienceDirect 2014. P. 2283-2293. ISSN: 1003-6326
- [6] Filip PRŮŠA, Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/pmikrob.htm
- [7] Michael SCHINHAMMER et al.. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. 2010. P. 1705-1713
- [8] Marie SEDLAŘÍKOVÁ, Materiály pro biomedicínské aplikace, Laboratorní cvičení. 2012
- [9] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2008. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_potenciodyn_krivky/teorie.htm
- [10] NEVĚČNÝ, Petr. Dostupné z: <http://www.korozniinzenyr.cz/slovník-pojmu/korozni-rychlost-rychlost-koroze.aspx>
- [11] Wikipedia. 2014. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Butler–Volmer_equation
- [12] Braun. Dostupné z: <http://farmaceutika.info/ringeruv-roztok-braun>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

$A_{r_{Cl}}$ =relativní atomová hmotnost chlóru

$A_{r_{Fe}}$ =relativní atomová hmotnost železa

m_{FeCl_3} =hmotnost $FeCl_3$

m_{Fe} =hmotnost železa

A=aktivní plocha elektrody (m^2)

b_a =směrnice anodická

b_c =směrnice katodická

$CaCl_2$ =chlorid vápenatý

E=elektrodotový potenciál (V)

EDX=metoda umožňující zobrazení prvků ve vzorku

E_{eq} =rovnováha potenciálů (V)

EIS=elektrochemická impedanční spektroskopie

E_{kor} =korozní potenciál

F=Faradayova konstanta

I=proud elektrody

j =proudová hustota elektrody (m^{-2})

j_o =vyměněná proudová hustota (m^{-2})

KCl=chlorid draselný

m_k =hmotnost vzorku po čase t

m_p =počáteční hmotnost vzorku

$m_{\dot{u}}$ =výsledný úbytek hmotnosti

n=počet elektronů zúčastněných v elektrodové reakci

NaCl=chlorid sodný

OVP=otevřený okruh potenciálů

PBS=fosfátem pufovaný fyziologický roztok

R=univerzální plynová konstanta

SBF=roztok, simulující zadržování vody v těle

SEM=rastovací elektronový mikroskop

T=absolutní teplota (K)

t=udává čas, kdy byl vzorek umístěn v roztoku

α_a =součinitel postupu anodických nábojů (bezrozměrný)

α_c =koeficient katodového přenosu náboje (bezrozměrný)

η =aktivace přepětí (definováno jako $\eta = (E - E_{eq})$)

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	Hodnoty změny hmotnosti vzorku Fe s 100% železa	59
Příloha 2	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčíku.....	60
Příloha 3	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Ag s 95% železa s 5% stříbra.....	61
Příloha 4	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku	62
Příloha 5	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku	63
Příloha 6	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Ag5Mg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku	64
Příloha 7	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe10Ag10Si s 80% železa, 10% stříbra a 10% křemíku	65
Příloha 8	Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe10Ag10Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku	66
Příloha 9	Úbytek hmotnosti vzorku Fe s 100% železa za jeden den	66
Příloha 10	Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčíku za jeden den	67
Příloha 11	Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag s 95% železa a 5% stříbra za jeden den...	68
Příloha 12	Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku za jeden den .	69
Příloha 13	Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku za jeden den.....	70
Příloha 14	Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag5Mg a 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku za jeden den.....	71
Příloha 15	Změna hmotnosti vzorku Fe10Ag10Si s 80% železa, 10% stříbra a 10% křemíku za jeden den	72
Příloha 16	Úbytek hmotnosti vzorku Fe10Ag10Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku za jeden den	72
Příloha 17	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe s 100% železa	73
Příloha 18	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčíku	74
Příloha 19	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag s 95% železa a 5% stříbra	75
Příloha 20	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku	76
Příloha 21	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku.....	76
Příloha 22	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag5Mg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku.....	77
Příloha 23	Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe10Ag10Si s 80%	

železa, 10% stříbra a 10% křemíku.....	77
Příloha 24 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe10Ag10Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku.....	78

V příloze na CD jsou složky se zobrazením vzorků ze SEM mikroskopu a analýzy EDX:

- Vzorek_FeSi_bez_ponoření
- Vzorek_FeSi_ponoreny_do_fyziologickeho_roztoku_s_kyselinou_vinnou_a_NaOH_o_pH3,5
- Vzorek_FeSi_ponoreny_v_Ringerove_roztoku

PŘÍLOHY

Příloha 1 Hodnoty změny hmotnosti vzorku Fe s 100% železa

Vzorek	1) Fe				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	1,070 g	1,520 g	1,490 g	1,190 g	3,223 g
7	1,060 g	1,500 g	1,510 g	1,304 g	3,292 g
14	1,080 g	1,490 g	1,530 g	1,336 g	3,319 g
21	1,080 g	1,490 g	1,540 g	x	x
28	1,093 g	1,487 g	1,542 g	x	x
35	1,097 g	1,474 g	x	x	x

Příloha 2 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčíku

Vzorek	2) Fe5Mg				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	2,300 g	1,370 g	1,540 g	2,000 g	1,689 g
7	2,200 g	1,360 g	1,580 g	1,994 g	1,730 g
14	2,300 g	1,350 g	1,580 g	1,992 g	1,780 g
21	2,300 g	1,340 g	1,603 g	x	x
28	2,312 g	1,339 g	1,599 g	x	x
35	2,309 g	1,341 g	x	x	x

Příloha 3 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Ag s 95% železa s 5% stříbra

Vzorek	3) Fe5Ag				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	1,320 g	1,460 g	1,140 g	1,51 g	1,437 g
7	1,300 g	1,440 g	1,160 g	1,539 g	1,485 g
14	1,320 g	1,440 g	1,160 g	1,556 g	1,483 g
21	1,310 g	1,440 g	1,180 g	x	x
28	1,314 g	1,440 g	1,176 g	x	x
35	1,311 g	1,438 g	x	x	x

Příloha 4 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku

Vzorek	4) Fe5Si				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	1,360 g	2,590 g	1,030 g	2,630 g	0,781 g
7	1,350 g	2,580 g	1,010 g	2,738 g	0,787 g
14	1,350 g	2,590 g	0,990 g	2,792 g	0,821 g
21	1,350 g	2,590 g	0,985 g	x	x
28	1,346 g	2,592 g	0,975 g	x	x
35	1,343 g	2,586 g	x	x	x

Příloha 5 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku

Vzorek	5) Fe5Ag5Si	
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
0	1,610 g	0,680 g
7	1,600 g	0,670 g
14	1,590 g	0,660 g
21	1,580 g	0,650 g
28	1,580 g	0,639 g
35	1,574 g	0,629 g

Příloha 6 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fa5Ag5Mg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku

Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
0	1,570 g	1,390 g
7	1,520 g	1,370 g
14	1,500 g	1,350 g
21	1,500 g	1,340 g
28	1,483 g	1,333 g
35	1,402 g	1,320 g

Příloha 7 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fa10Ag10Si s 80% železa, 10% stříbra a 10% křemíku

Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
roztok/dny	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	0,550 g	1,540 g	1,240 g
7	0,540 g	1,604 g	1,271 g
14	0,530 g	1,651 g	x
21	0,530 g	x	x
28	0,529 g	x	x

Příloha 8 Hodnoty úbytku hmotnosti vzorku Fe₁₀Ag₁₀Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku

Vzorek	8) Fe ₁₀ Ag ₁₀ Mg		
roztok/dny	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
0	1,570 g	1,430 g	0,980 g
7	1,570 g	1,416 g	0,965 g
14	1,591 g	1,412 g	x
21	1,597 g	x	x

Příloha 9 Úbytek hmotnosti vzorku Fe s 100% železa za jeden den

Vzorek	1) Fe		
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)
7	-0,001 g	0,847 g	0,003 g
14	0,001 g	0,924 g	0,003 g
21	0,000 g	0,949 g	x

Příloha 10 Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčíku za jeden den

Vzorek	2) Fe5Mg				
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	-0,014 g	-0,001 g	0,006 g	-0,001 g	0,006 g
14	0,000 g	-0,001 g	0,002 g	-0,001 g	-0,121 g
21	0,000 g	-0,001 g	0,002 g	x	x
28	0,001 g	-0,001 g	0,002 g	x	x
35	0,000 g	-0,001 g	x	x	x

Příloha 11 Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag s 95% železa a 5% stříbra za jeden den

Vzorek	3) Fe5Ag				
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	-0,003 g	-0,003 g	0,003 g	0,004 g	0,002 g
14	0,000 g	-0,001 g	0,000 g	0,003 g	0,003 g
21	-0,001 g	-0,001 g	0,002 g	x	x
28	-0,000 g	-0,001 g	0,001 g	x	x
35	-0,000 g	-0,001 g	x	x	x

Příloha 12 Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku za jeden den

Vzorek	4) Fe5Si				
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0.3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	-0,001 g	-0,001 g	-0,003 g	0,0154 g	0,001 g
14	-0,001 g	0,000 g	-0,003 g	0,0116 g	0,003 g
21	-0,001 g	0,000 g	-0,002 g	x	x
28	-0,001 g	0,000 g	-0,002 g	x	x
35	-0,001 g	-0,000 g	x	x	x

Příloha 13 Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku za jeden den

Vzorek	5) Fe5Ag5Si	
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
7	-0,001 g	-0,001 g
14	-0,001 g	-0,001 g
21	-0,001 g	-0,001 g
28	-0,001 g	-0,002 g
35	-0,001 g	-0,002 g

Příloha 14 Úbytek hmotnosti vzorku Fe5Ag5Mg a 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku za jeden den

Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/čas (dny)	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
7	-0,007 g	-0,003 g
14	-0,005 g	-0,003 g
21	-0,003 g	-0,002 g
28	-0,003 g	-0,002 g
35	-0,005 g	-0,002 g

Příloha 15 Změna hmotnosti vzorku Fe10Ag10Si s 80% železa, 10% stříbra a 10% křemíku za jeden den

Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
roztok/čas (dny)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	-0,001 g	0,009 g	0,004 g
14	-0,001 g	0,008 g	x
21	-0,001 g	x	x
28	-0,001 g	x	x

Příloha 16 Úbytek hmotnosti vzorku Fe10Ag10Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku za jeden den

Vzorek	8) Fe10Ag10Mg		
roztok/čas (dny)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	0 g	-0,002g	-0,002 g
14	0,002 g	-0,001 g	x
21	0,001 g	x	x

Příloha 17 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe s 100% železa

Vzorek	1) Fe				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	0,935 %	1,316 %	-1,342 %	-9,580 %	-2,141 %
14	-1,887 %	0,667 %	-1,325 %	-2,454 %	-0,820 %
21	0,000 %	0,000 %	-0,654 %	x	x
28	-1,204 %	0,201 %	-0,130 %	x	x
35	-0,366 %	0,874 %	x	x	x

Příloha 18 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Mg s 95% železa a 5% hořčiku

Vzorek	2) Fe5Mg				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	4,348 %	0,730 %	-2,597 %	0,300 %	-2,427 %
14	-4,545 %	0,735 %	0,000 %	0,100 %	0,007 %
21	0,000 %	0,741 %	-1,456 %	x	x
28	-0,522 %	0,0746 %	0,250 %	x	x
35	0,130 %	-0,149 %	x	x	x

Příloha 19 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag s 95% železa a 5% stříbra

Vzorek	3) Fe5Ag				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	1,515 %	1,370 %	-1,754 %	-1,921 %	-0,765 %
14	-1,538 %	0,000 %	0,000 %	0,003 %	0,003S %
21	0,758 %	0,000 %	-1,724 %	x	x
28	-0,305 %	0,000 %	0,001 %	x	x
35	-0,000 %	-0,001 %	x	x	x

Příloha 20 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Si s 95% železa a 5% křemíku

Vzorek	4) Fe5Si				
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	0,735%	0,386 %	1,941 %	-4,106 %	-0,768 %
14	0,000 %	-0,388 %	1,980 %	x	x
21	0,000 %	0,000 %	0,505 %	x	x
28	0,296 %	-0,077 %	x	x	x

Příloha 21 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag5Si s 90% železa, 5% stříbra a 5% křemíku

Vzorek	5) Fe5Ag5Si	
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
7	0,621%	1,471%
14	0,625%	1,493%
21	0,629%	1,515%
28	0,000%	1,692%
35	0,380%	1,565%

Příloha 22 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe5Ag5Mg s 90% železa, 5% stříbra a 5% hořčíku

Vzorek	6) Fe5Ag5Mg	
roztok/dny	Fyziologický roztok (4,5 g NaCl v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s peroxidem vodíku (4,5 g NaCl a 0,3 ml peroxidu vodíku v 500 ml destilované vody)
7	3,185%	1,439%
14	1,316%	1,460%
21	0,000%	0,741%
28	1,133%	0,522%
35	5,462%	0,975%

Příloha 23 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe10Ag10Si s 80% železa, 10% stříbra a 10% křemíku

Vzorek	7) Fe10Ag10Si		
roztok/dny	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	1,818%	-4,156%	-2,500%
14	1,852%	-2,930%	x
21	0,000%	x	x
28	0,189%	x	x

Příloha 24 Procentuální úbytek hmotnosti za týden pro vzorek Fe10Ag10Mg s 80% železa, 10% stříbra a 10% hořčíku

Vzorek	8) Fe10Ag10Mg		
roztok/dny	Ringerův roztok (8,6 g NaCl, 0,3 g KCl, 0,25 g CaCl ₂ v 1000 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 3,5) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,2 g NaOH v 500 ml destilované vody)	Fyziologický roztok s kyselinou vinnou a NaOH (pH 4,6) (4,5 g NaCl, 1,5 g kyseliny vinné a 0,6 g NaOH v 500 ml destilované vody)
7	0,000%	0,979%	1,531%
14	-1,338%	0,282%	x
21	-0,377%	x	x