



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HODNOCENÍ VLIVU CHELATAČNÍCH ČINIDEL NA
VLASTNOSTI FOSFOREČNANOVÝCH POVLAKŮ NA
HOŘČÍKOVÉ SLITINĚ AZ31 PŘIPRAVENÝCH
HYDROTERMÁLNÍ CESTOU**

EVALUATION OF THE EFFECT OF CHELATING AGENTS ON THE PROPERTIES OF PHOSPHATE
COATINGS ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY PREPARED BY HYDROTHERMAL METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Molva

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1840/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vojtěch Molva**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Hodnocení vlivu chelatačních činidel na vlastnosti fosforečnanových povlaků na hořčíkové slitině AZ31 připravených hydrotermální cestou

Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše zaměřená na problematiku hořčíkových slitin z pohledu biomateriálů a proces zlepšení jejich korozních vlastností aplikací povlaků na bázi vápenatých fosforečnanů. Studie bude zaměřena zejména na vliv chelatačních činidel na vlastnosti deponovaných povlaků.
- 2) Příprava Ca–P povlaků na Mg slitině AZ31 hydrotermální cestou. Student na základě literární rešerše vybere vhodná chelatační činidla a v rámci experimentální části bude studován vliv chelatačních činidel v reakční směsi na vlastnosti deponovaných povlaků.
- 3) Charakterizace deponovaných povlaků: Studium morfologie povrchu s využitím elektronové mikroskopie (SEM), analýza fázového složení povlaků, hodnocení korozních vlastností s využitím potenciodynamických zkoušek.
- 4) Vyhodnocení naměřených výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Vojtěch Molva
student

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo hodnocení vlivu chelatačních činidel na vlastnosti CaP povlaků deponovaných na tvářené hořčíkové slitině AZ31 připravených hydrotermální metodou. Teoretická část se zabývá hořčíkem a jeho slitinami využitelnými nejen v biomedicíně. Následně jsou zde popsány možnosti povrchových úprav v oblasti biomedicínských aplikací s důraznějším zaměřením na povlaky na bázi vápenatých fosfátů (CaP). Dále je pojednáno o těchto povlacích a vlivu vybraných chelatačních činidel na tvorbu CaP povlaků. Teoretická část je zakončena rešerší již provedených experimentů přípravy CaP povlaku na Mg slitinách. Experimentální část zahrnuje přípravu a analýzu ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$, nezbytnou pro depozici CaP povlaků. V rámci experimentální části byl studován vliv chelatačních činidel (Chelaton III, kyselina citronová, hydrát glukonátu hořečnatého) o koncentracích 5, 50 a 500 mM při různých pH reakční směsi na strukturu, morfologii, složení a kvalitu připravených CaP povlaků. Morfologie, struktura a složení deponovaných povlaků bylo zkoumáno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní spektroskopie (EDS). Na základě těchto analýz bylo provedeno hodnocení kvality povlaků. Z hlediska kvality povlaku se jako nejlepší jevil povlak připravený ve směsi s přídavkem 50 mM Chelatonu III při pH 7 a s přídavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého při pH 5. Korozní odolnost byla zkoumána pomocí potenciodynamických zkoušek v 0,15M NaCl, a to vždy u vzorku z každé série, který vykazoval nejlepší kvalitu. Z polarizačních křivek byly pomocí Tafelovy extrapolační metody určeny hodnoty korozního potenciálu (E_{corr}) a proudové korozní hustoty (i_{corr}). Na základě provedených měření byl korozně nejodolnější povlakovaný vzorek s přídavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého při pH 5.

Klíčová slova:

Hořčíková slitina, AZ31, hydrotermální syntéza, CaP povlak, hydroxyapatit

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was to evaluate the influence of chelating agents on the properties of CaP coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy by hydrothermal method. The theoretical part deals with magnesium and its alloys useful not only in biomedicine. Subsequently, the possibilities of surface treatments in the field of biomedical applications are described, with a focus on calcium phosphate (CaP) coatings. The theoretical part further discusses these coatings and the influence of selected chelating agents on the formation of CaP coatings. The theoretical part is concluded with a review of the experiments already carried out for the preparation of CaP coatings on Mg alloys. The experimental part includes the preparation and analysis of the protective Mg(OH)₂ layer necessary for the deposition of CaP coatings. Within the experimental part, the influence of chelating agents (Chelaton III, citric acid, magnesium gluconate hydrate) at concentrations of 5, 50, and 500 mM at different pH of the reaction mixture on the structure, morphology, composition, and quality of the prepared CaP coatings was studied. The morphology, structure, and composition of the deposited coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Based on these analyses, an assessment of the quality of the coatings was performed. In terms of coating quality, the coating prepared with the addition of 50 mM of Chelaton III at pH 7 and with the addition of 5 mM of magnesium gluconate hydrate at pH 5 appeared to be the best. The corrosion resistance was investigated by potentiodynamic tests in 0.15M NaCl, always with the sample from each batch that showed the best quality. The corrosion potential (E_{corr}) and current corrosion density (i_{corr}) values were determined from the polarization curves using the Tafel extrapolation method. Based on the measurements made, the most corrosion-resistant coated sample was the one with the addition of 5 mM magnesium gluconate hydrate at pH 5.

Key words:

Magnesium alloy, AZ31, hydrothermal method, CaP coating, hydroxyapatite

MOLVA, Vojtěch. *Hodnocení vlivu chelatačních činidel na vlastnosti fosforečnanových povlaků na hořčíkové slitině AZ31 připravených hydrotermální cestou*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/143944>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: *Hodnocení vlivu chelatačních činidel na vlastnosti fosforečnanových povlaků na hořčíkové slitině AZ31 připravených hydrotermální cestou* vypracoval samostatně, a že veškeré literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Z hlediska obsahu je bakalářská práce majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkanem FCH VUT

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Martinovi Buchtíkovi, Ph.D., za vstřícnost při konzultacích, cenné rady a pomoc při zpracování bakalářské práce.

OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická Část.....	9
2.1	Hořčík a jeho slitiny	9
2.2	Ochranné povlaky hořčíkových slitin.....	11
2.2.1	Povlaky na bázi TiO ₂	11
2.2.2	MAO/ PEO povlaky	12
2.2.3	Fluoridové povlaky	12
2.2.4	Kompozitní povlaky	13
2.2.5	Fosfátové povlaky	13
2.2.6	Hydroxyapatit jako povlakovací materiál	15
2.2.7	Příprava HAp povlaků.....	16
2.3	Vliv chelatačních činidel na strukturu CaP povlaků	18
2.4	Literární rešerše	21
3	Cíle práce.....	27
4	Praktická část.....	28
4.1	Použité přístroje.....	28
4.2	Použité chemikálie.....	28
4.3	Použitý materiál.....	28
4.4	Příprava povlaků.....	29
4.4.1	Příprava Mg(OH) ₂ mezivrstvy	29
4.4.2	Příprava CaP povlaků.....	29
4.5	Charakterizace deponovaných povlaků	30
5	Výsledky a diskuze.....	31
5.1	Analýza připravené Mg(OH) ₂ mezivrstvy.....	31
5.2	Hodnocení CaP povlaků – povlaky bez přídavku chelatačního činidla	32
5.3	Povlaky s přídavkem Chelatonu III	35
5.3.1	Přídavek Chelatonu III o koncentraci 5 mM.....	35
5.3.2	Přídavek Chelatonu III o koncentraci 50 mM.....	37
5.3.3	Přídavek Chelatonu III o koncentraci 500 mM.....	39
5.4	Povlaky s přídavkem kyseliny citronové.....	41
5.4.1	Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 5 mM.....	41
5.4.2	Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 50 mM.....	44

5.4.3	Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 500 mM.....	46
5.5	Povlaky s přídavkem hydrátu glukonátu hořečnatého.....	48
5.5.1	Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 5 mM.....	48
5.5.2	Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 50 mM.....	50
5.5.3	Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 500 mM.....	51
5.6	Hodnocení připravených CaP povlaků.....	52
6	Závěr.....	55
7	Literatura.....	57

1 ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou na základě vysoké měrné pevnosti, podobnému modulu pružnosti jako u lidské kosti a také nízké toxicitě uvolněných Mg^{2+} iontů vhodnými kandidáty v biomedicínských aplikacích jako biologicky odbouratelné implantáty. Nevýhodou Mg slitin je nízká korozní odolnost. Během testů in-vivo dochází k jejich rychlému rozpouštění, uvolňování velkého množství plynného vodíku a alkalizací ve fyziologickém prostředí dochází k nekróze tkáně a vzniku zánětů [1]. Rychlá degenerace Mg slitiny vede zároveň ke vzniku napětí v okolí tkáně a degradací dochází k rychlému poklesu mechanické pevnosti, čímž se zkrátí životnost implantátu. [1-6]

Povlak na bázi fosforečnanu vápenatého (CaP) se často používá pro úpravu povrchu biologických materiálů. Zahrnuje mnoho fází, nejčastěji dikalcium fosfát DCPA ($CaHPO_4$), dikalcium fosfát dihydrát DCPD ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), oktalcium fosfát OCP ($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$), trikalcium fosfát α -TCP ($Ca_3(PO_4)_2$), β -TCP ($Ca_3(PO_4)_2$), hydroxyapatit HAp ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [7; 8]. Tyto biokompatibilní povlaky lze aplikovat na povrchy kovových implantátů pro zlepšení jejich povrchových vlastností během kontaktu mezi implantátem a lidskou tkání. Hydroxyapatit je hlavní složkou lidské kosti, která zaujímá podíl 60-70 %. Disponuje vynikající biokompatibilitou a je široce používán jako materiál pro náhradu tkání a povlakovací materiál pro kovové implantáty [7; 9-15]. Metody syntézy přípravy povlaků lze rozdělit na suché, mokré, vysokoteplotní procesy a na metody založené na biogenních zdrojích. Nejpoužívanější metodou pro přípravu CaP povlaků je hydrotermální syntéza, která patří mezi mokré metody. [16]

Hydrotermální metoda se obecně používá pro syntézu krystalů, zeolitů a keramických prášků či povlaků. Základním principem je vytvoření vysokoteplotního a vysokotlakého reakčního prostředí zahřátím v uzavřené nádobě a použití vody nebo organických rozpouštědel jako reakčního média pro přípravu nanomateriálů. Hydrotermální metoda se obvykle používá k syntéze hydroxyapatitového prášku či povlaků v biomedicíně. Strukturu HAp lze ovlivnit přidáním chelatačních činidel do reakční směsi, které bývají většinou na bázi organických sloučenin. [7; 16-18]

Chelatační činidla vytvářejí stabilní komplexy, ve kterých jsou ionty kovů vázány dostatečně pevně, aby nemohly dále reagovat a zároveň se komplex po určitou dobu zpracování nerozkládá. Často využívanými chelatačními činidly bývají organické sloučeniny, které mají několik hydroxylových (funkčních) skupin. Tyto sloučeniny zabraňují srážení dvou a trojmocných kationtů kovů v alkalickém prostředí, např. kyseliny glykolová, kyselina ethylendiamintetraoctová, kyselina glukonová, kyselina citronová, NTA apod. [19-22]

Tato práce se proto zabývá vlivem koncentrace vybraných chelatačních činidel v reakční směsi na tvorbu CaP povlaků na slitině AZ31 připravených hydrotermální metodou při různých pH.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčík a jeho slitiny

Hořčík je nejlehčí technický kov s hustotou $1,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, která je výrazně nižší než u jiných technických kovů. Pro srovnání hustota hliníku je $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, titanu $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nebo železa $7,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hořčík je 8. nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře, a proto existuje dostatek zdrojů pro využití hořčíku v různých strojírenských odvětvích. Bylo vyzkoumáno, že slitiny Mg dosahují nejvyššího poměru pevnosti k hmotnosti. Další vlastnosti včetně koroze, tažnosti a tečení zůstává pod intenzivním výzkumem. Mg je druhým nejrozšířenějším prvkem v buněčném systému. Přirozeně se nachází v kostech, stabilizuje strukturu DNA, RNA a je kofaktorem mnoha enzymů. Tělo dospělého člověka obsahuje přibližně 30 g Mg, a to převážně ve svalech a kostech. Doporučená denní dávka je 300-400 mg. Jeho nedostatek může vést k srdečním a cévním problémům. [3; 4]

Hořčík je velmi reaktivní kov, což způsobuje velké problémy při výrobě, zpracování a používání. Veškeré zpracování hořčíku a jeho slitin musí být pod ochrannou atmosférou obsahující např. inertní plyny nebo fluorid sírový (SF_6). Chemická reaktivita Mg nepřináší jenom negativa, ale způsobuje v některých případech i pozitiva. Kvůli reaktivitě se Mg považuje za stabilní biomateriál, který je využíván v ortopedických implantátech. Vlastnost Mg označovaná jako biodegradatelnost způsobuje rozložení ortopedického implantátu v lidském těle. Problém pro lidské tělo způsobuje plyný vodík, který vzniká rozpouštěním Mg. Množství plynného vodíku tělo nestíhá vstřebávat a vodík se hromadí v okolí implantátu (Obr. 1). To způsobuje vznik kráterů a trhlin v kostní tkáni. Současně probíhá alkalizace tělesné tekutiny, a to způsobuje zpomalení hojení ran a následně může vést až k nekróze tkáně. [5; 6]



Obr. 1 Vznik vodíkové bubliny v tkáni při degradaci hořčíkového implantátu [23]

V současné době se pro fixace zlomenin a pro stenty používají polymerní biomateriály (např. kyselina polymléčná). V Tab. 1 je zobrazeno srovnání mechanických vlastností několika adeptů na využití pro ortopedické implantáty. Z tabulky je patrné, že Mg slitiny mají lepší mechanické vlastnosti než kyselina polymléčná a zároveň i hustota Mg slitiny se velmi přibližuje hustotě lidské kosti. [5]

Čistý Mg bývá z důvodů špatných mechanicko-fyzikálních vlastností, jako je pevnost, tažnost, korozní odolnost legován jinými prvky. Vznikající systémy se označují jako Mg-X, kde X je daný legující prvek. Nejběžnějšími legujícími prvky jsou Al, Ca, Li, Mn atd. Tyto legující prvky mohou reagovat přímo s Mg nebo se mezi nimi tvoří intermetalické fáze. Intermetalické fáze se distribuují podél hranic zrn nebo jsou rozptýleny v Mg matici. Legující prvky přímo ovlivňují mechanické vlastnosti precipitačním zpevněním, zjemněním zrn a zpevněním tuhého roztoku. Nezbytným předpokladem je vhodné vybrání legujícího prvku dle požadovaných vlastností finálního produktu. Vzhledem k využití Mg jako biomateriálu je důležité, aby ani legující prvek nebyl v daném množství toxický pro lidský metabolismus a aby se příliš nezvýšila hustota slitiny. [24-26]

Tab. 1 Porovnání vlastností jednotlivých materiálů [5]

Materiál	Hustota [g·cm ⁻³]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]
Titanové slitiny	~4,5	600-1100	110
Korozivzdorné oceli	~8	600-1000	200
Kyselina polymléčná	~1	~30	~2
Hořčíkové slitiny	~2	150-450	45
Kost	~2	30-280	5-20

Nejběžnější používaným legujícím prvkem Mg slitin je hliník. Přídavek Al do Mg slitiny dochází ke vzniku diskontinuálního precipitátu ve formě intermetalické fáze Mg₁₇Al₁₂. Vznik intermetalické fáze způsobuje zvýšení pevnosti a tvrdosti slitiny. Fáze Mg₁₇Al₁₂ nevykazuje příliš dobrou teplotní stabilitu, kvůli tomu slitiny mají omezenou odolnost proti tečení (tzv. creepu). Při využití Al, jako legujícího prvku, je nutné kontrolovat obsah hliníku, protože jeho akumulace v organismu vede k negativním dopadům na nervový systém a funkci ledvin. [24; 25]

Legování zinkem zvyšuje stejně jako u hliníku pevnost. Zinek v Mg slitině překonává nečistoty niklu a železa a zvyšuje odolnost slitiny proti korozi. Zinek je důležitým prvkem pro lidský metabolismus. Zhruba 85 % zinku je využito kostmi a svaly. Přestože slitiny zinku připomínají mechanické vlastnosti slitin Mg, tak vyšší hodnota modulu pružnosti slitin zinku má negativní vliv na obnovu kostí a regeneraci tkání během procesu hojení. To je způsobeno nerovnoměrným zatížením kostního implantátu během hojení. [24-26]

Mangan je málo rozpustný. Přídavek max. 5 % manganu nezpůsobuje žádnou změnu rychlosti koroze. Proto se mangan většinou používá v kombinaci s jiným legujícím prvkem, např. Al.

Mangan zvyšuje odolnost proti korozi ve slané vodě. Je jedním ze základních prvků v těle, nezbytný pro zdravou kostru a tkáň. Pomáhá při prevenci proti osteoporóze a podporuje tvorbu metabolismus kostí. [24; 25]

Slitiny obsahují také prvky, které působí negativně na vlastnosti slitin. Často to jsou prvky, které nejsou nebo jsou málo rozpustné v hořčíku (např. beryllium) nebo negativně ovlivňují korozi (např. železo, nikl, měď). Měď sice negativně ovlivňuje korozní vlastnosti, ale příznivě ovlivňuje pevnost za vyšších teplot. [24; 25]

2.2 Ochranné povlaky hořčíkových slitin

Pro ochranu povrchů Mg slitin se zkoumá řada způsobů, jak zabránit okamžité korozi. Mezi nejčastější metody zvýšení odolnosti patří nanášení povlaků, filmů a nátěrů. Povrchové úpravy slouží k řízení rychlosti degradace Mg slitin, zlepšení jejich mechanických vlastností a biokompatibility. Vzhledem k využití Mg slitin v biologickém prostředí je důležité, aby degradující povlak nebyl toxický a vstřebatelný. [27]

Povlaky se připravují nejčastěji metodou konverze a depozice. Konverzní povlaky se obecně vyvíjejí prostřednictvím chemických nebo elektrochemických reakcí mezi substrátem a vnějším prostředím. Depozitní povlaky jsou obvykle na bázi kovů. Proces depozice se používá v mnoha aplikacích např. v automobilovém prostředí. Proces konverze je široce využívaným pro biomedicínské povlaky, zejména pro ortopedické implantáty. V současnosti se při výzkumu nových povlaků klade důraz na odolnost vůči korozi především v prostředí in-vitro. [27]

2.2.1 Povlaky na bázi TiO₂

Oxid titaničitý je stabilní a netoxický pro životní prostředí a pro člověka. Má také vysokou oxidační sílu a je stabilní vůči fotokorozi. Kromě toho má antibakteriální vlastnosti. Proto se zkoumá možnost využití povlaku TiO₂ na mechanickou a biologickou fixaci ortopedického implantátu z hořčíkové slitiny s okolními tkáněmi. Pro nanášení TiO₂ povlaků bývají využívány metody Physical Vapour Deposition (PVD), Micro-Arc Oxidation (MAO) a nejčastěji metoda sol-gel. [27; 28]

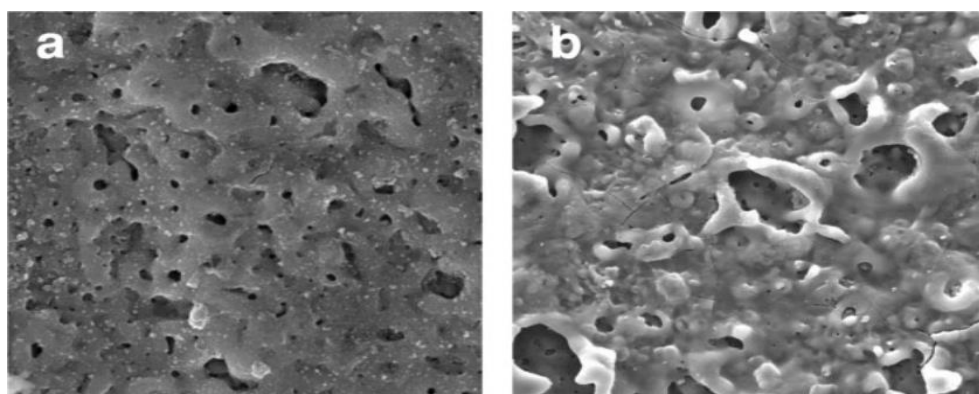
Metoda sol-gel je účinnou alternativou k získání povlaků na různých materiálech poskytuje levné povlaky s dobrou adhezí. Proces sol-gel představuje výhodu přesné kontroly nanostruktury a tloušťky těchto tenkých povlaků. Tato metoda spočívá v tom, že požadované pevné částice (např. alkoxidy kovů) jsou suspendovány v kapalině, čímž se vytvoří sol, který se ukládá na substrát zvláknováním, máčením nebo potahováním nebo se přenáší do formy. Částice v solu se polymerují částečným odpařením rozpouštědla nebo přidáním iniciátoru, čímž se vytvoří gel, který se pak zahřívá na vysokou teplotu, čímž se získá konečný pevný produkt.

Oxid titaničitý byl použit jako mezivrstva a poskytoval vysokou adhezi mezi HAp a kyselinou mléčnou. Modifikace povrchu byla získána technikou sol-gel metodou dip-coating a korozní odolnost studovaného povrchu se zlepšila ve srovnání s nepotaženými substráty. Další podobná studie provedená Hu et al. [29] prokázala antikorozi účinek povlaků TiO₂ získaných metodou sol-gel na hořčíkové slitině AZ31 s potenciálním využitím v silně kyselém prostředí. Dále Hu a kol. hodnotili in vitro degradaci hořčíku potaženého nano filmem TiO₂ pomocí metody

sol-gel. Bylo zjištěno, že korozní proudová hustota se ve srovnání s nepotaženými vzorky se snížila téměř o 3 řády, došlo tedy k výraznému zlepšení korozních vlastností. Literatura [30] také uvádí, že oxid titaničitý připravený metodou sol-gel je schopen indukovat tvorbu fosforečnanů vápenatých na površích TiO_2 , čímž zlepšuje adhezi materiálu k biologické tkáni. [30]

2.2.2 MAO/ PEO povlaky

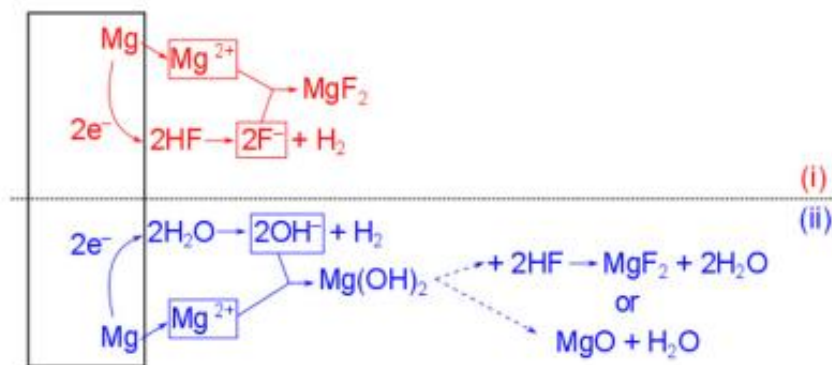
Mikrooblouková oxidace (MAO) nebo-li plazmatická elektrolytická oxidace (PEO) je proces, který vychází z tradiční anodické oxidace. Liší se použitým elektrolytem a pracovními podmínkami. Podstatou metody je vytváření mikroplazmových výbojů průchodem elektrického proudu na rozhraní kov-elektrolyt. Mezi charakteristiky vzniklé vrstvy patří vysoká tvrdost, odolnost proti korozi, pevnost při cyklickém namáhání a výborné elektro-izolační vlastnosti. Velkou výhodou dané technologie je zpracování tvarově složitých součástí, protože vrstva se vylučuje rovnoměrně i v dutinách a otvorech. Vytvořené oxidované vrstvy dosahují tloušťky 5–100 μm , dle použitých pracovních podmínek. Porozita vrstvy se pohybuje v rozmezí 5–50 % (Obr. 2). Kvalita povlaků připravených metodou MAO je ovlivněna především kvalitou elektrolytu, substrátu a parametry depozice (např. doba depozice, potenciálu atd.). Aktuálně se tyto povlaky používají jako mezivrstva mezi substrátem a kompozitním povlakem pro lepší adhezi. [2; 31-33]



Obr. 2 SEM snímek připravený metodou MAO; a) makroskopický pohled b) detail [16]

2.2.3 Fluoridové povlaky

Povlaky obsahující fluor na Mg slitinách jsou známy z kyselého moření na bázi fluoridu, které je použito jako předúprava k odstranění kontaminace z povrchu. Potahování se obvykle provádí ponořením substrátů Mg nebo Mg slitiny ve 40% nebo 48% kyselině fluorovodíkové. Vrstva hydroxidu hořečnatého je v prostředí HF nestabilní a okamžitě reaguje za vzniku MgF_2 . Nízká rozpustnost MgF_2 vede k rychlé tvorbě konverzní vrstvy. Pomalé rozpouštění vrstvy MgF_2 po vytáhnutí vzorku z roztoku HF znamená, že nelze dosáhnout trvalého ochranného povlaku. Barajas a kol. [34] provedl korozní testy po dobu 11 dnů na slitině AZ31 a potvrdil, že ošetření HF zpomalilo rychlost koroze. Teoretický mechanismus reakcí mezi slitinou hořčíku a HF je zobrazen na Obr. 3. [1; 35; 36;]



Obr. 3 Schéma mechanismu vzniku fluoridového povlaku [34]

2.2.4 Kompozitní povlaky

Kompozitní povlaky z biologicky odbouratelných polymerů a bioaktivních anorganických materiálů se ukázaly jako účinné při poskytování dobré ochrany hořčíku a jeho slitin díky celistvosti, silné přilnavosti k substrátu a požadované biologické aktivitě. Výsledky ukázaly, že začlenění částic HAp do vrstvy polymerní matrice zlepšilo jak odolnost proti degradaci, tak biologickou aktivitu hořčíkové slitiny. [37; 38]

2.2.5 Fosfátové povlaky

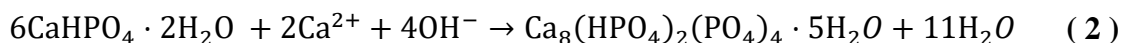
V posledních letech byla technologie fosfátové chemické konverze zavedena jako metoda pro zlepšení vlastností povrchu kovových implantátů v biomedicíně. Široce se tato metoda využívá i v průmyslu. Výhodou této metody jsou nízké náklady, snadná obsluha a rychlá tvorba samotného povlaku. V průmyslu se fosfátové povlaky klasifikují na základě charakteru kovového iontu tvořící hlavní složku fosfátovacího roztoku. Nejčastěji se používá zinkový, vápenatý, manganový a železný roztok. Použití jiných kovů dochází k tomu, že se povlak liší strukturou, morfologií zrna, mechanickými vlastnostmi, tloušťkou a barvou. V závislosti na korozní odolnosti se využívají ZnP a MnP, které vykazují nejlepší korozní ochranu. V poslední době se výzkum fosfátových povlaků zaměřil především na podporu růstu buněk a tvorbu tkání. [39]

Pro biomedicínské aplikace tvoří fosfátové povlaky převážně fosforečnany vápenaté. Podle definice se všechny fosforečnany skládají ze tří hlavních chemických prvků, a to vápníku, fosforu a kyslík. Chemické složení mnoha fosforečnanů obsahuje vodík, a to buď v podobě jako kyselý aniont například v HPO_4^{2-} nebo jako součást vody v dihydrátu fosforečnanu vápenatého. Většina fosforečnanů jsou málo rozpustné ve vodě, ale všechny se rozpouštějí v kyselinách. Rozhodujícím parametrem, který určuje rozpustnost fosforečnanů je molární poměr vápníku a fosforu (Ca/P). Obecně platí, že čím nižší je poměr Ca/P, tím více jsou fáze fosforečnanu rozpustné. Během krystalizace dochází k tvorbě několika metastabilních fází. Rozpustnost každé metastabilní fáze je závislá na podmínkách přípravy. Metastabilní fáze DCPD se primárně tvoří z reakční směsi podle rovnice:

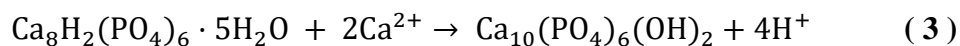


Fáze DCPD se dle Obr. 4 vytváří v kyselém prostředí, pokud se pH pohybuje mezi hodnotou 3 až 6,5 v přítomnosti Ca^{2+} iontů v rozmezí koncentrace $\log[\text{Ca}^{2+}] = -3,5$ až 1. [8]

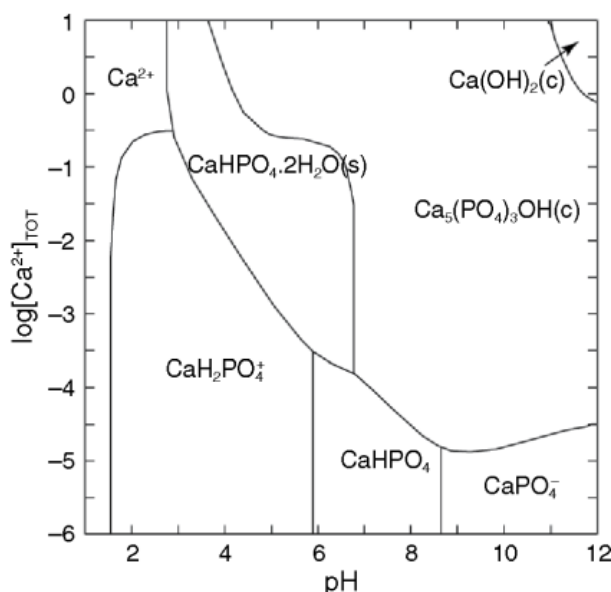
Metastabilní fáze OCP má triklinickou strukturu, která je velmi podobná hexagonální struktuře HAp. Krystaly OCP obsahují přibližně 1/5 vody vázanou v krystalech DCPD, což je příčinou nižší rozpustnosti OCP. Fáze OCP, jakožto přechodná fáze mezi DCPD a HAp, se vyskytuje za zásaditějších podmínek v porovnání se vznikem fáze DCPD. Některé zdroje [9;40] uvádějí, že fáze OCP vzniká pravděpodobně z již vytvořené fáze DCPD. Přeměnu DCPD na OCP lze popsat rovnicí:



Podle některých dostupných studií [8] vzniká HAp hydrolyzou z OCP, kdy nukleace HAp je výrazně pomalejší než nukleace OCP či DCPD. Hydrolyza metastabilního OCP v přítomnosti iontů Ca^{2+} může vést ke vzniku HAp při zvýšeném pH dle rovnice (3):

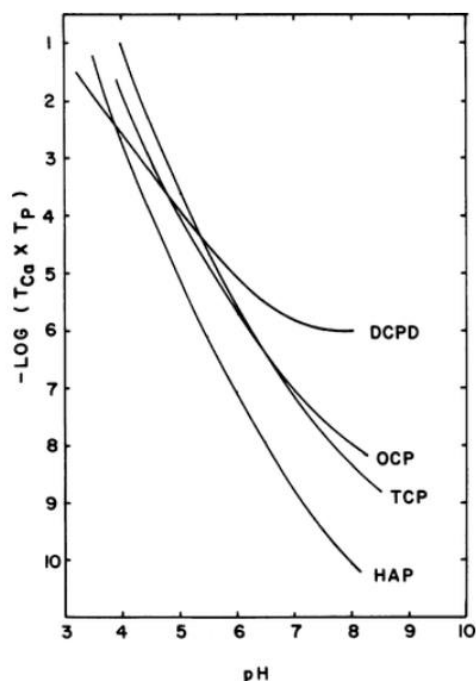


Tento strukturální vztah mezi OCP a HAp slouží k pochopení některých důležitých fyziologických jevů, např. možný mechanismus začlenění nečistot a defektů do zubní skloviny. [9; 41]



Obr. 4 Závislost koncentrace Ca^{2+} iontů na pH [9]

Dle literatury [41] za rovnovážných podmínek stabilitu CaP fází v kontaktu s vodnými roztoky lze vyjádřit pomocí diagramu rozpustnosti, ve kterém jsou izotermy rozpustnosti vyjádřeny jako $\log T_{\text{Ca}} T_{\text{P}}$ v závislosti na pH. Hodnoty T_{Ca} a T_{P} jsou celkové molární koncentrace vápníku a fosforečnanů. Z diagramu (Obr. 5) vyplývá, že při pH vyšším než 4 je nejstabilnější fází HAp, následována TCP a OCP. Při pH nižším, než je hodnota 4 je DCPD stabilnější fází, než je fáze HAp. Změny rozpustnosti s pH naznačují, že fáze vystavená kyselým podmínkám může být pokryta povrchovým povlakem sestávajícím z kyslejších látek. [41]



Obr. 5 Diagram rozpustnosti fosfátových fází v závislosti koncentrace vápníku a fosforu na pH prostředí [41]

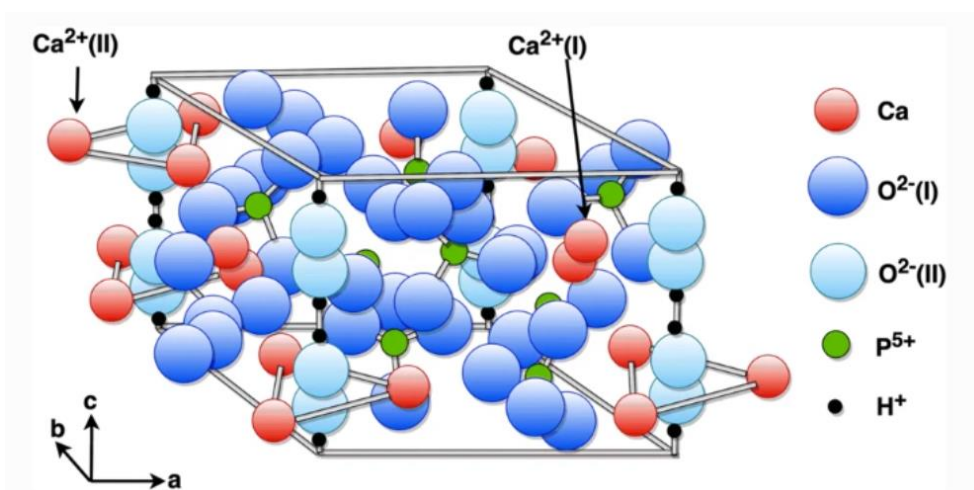
2.2.6 Hydroxyapatit jako povlakovací materiál

Nejdůležitějším zástupcem CaP materiálů je hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp), který je hlavní anorganickou sloučeninou v lidské kosti. Zároveň představuje termodynamicky velmi stabilní krystalickou fází fosforečnanových solí. Vzhledem k nízké toxicitě a vysoké stabilitě je HAp často studovaným materiálem pro povlakování Mg slitin. Dalším důvodem, proč je HAp častým předmětem studií je vysoký osteogenní potenciál. Bylo prokázáno, že HAp podporuje vrůstání nové kosti do hořčikové kloubní náhrady, aniž by způsobil lokální toxicitu či zánětlivou reakci na cizí těleso. Po zavedení implantátu s obsahem HAp se vytvoří vláknitá vrstva obsahující sycený HAp. Právě tato vrstva přispívá k lepšímu navázání implantátu na živou kost a k okolním trhlinám. Dále bylo prokázáno, že částice HAp inhibují růst několika druhů rakovinotvorných buněk. [11-13]

Rychlost rozpouštění HAp je mnohem nižší než u ostatních fosfátových fází. Nižší rychlost rozpouštění způsobuje, že HAp je vhodný povlak pro kovové implantáty. Funkci HAp povlaku lze rozdělit do dvou hlavních částí. První částí je vytvoření vazebné zóny na rozhraní HAp povlaku a hostitelské tkáně. Druhou část tvoří reakce in-vivo mezi HAp a hostitelskou tkání, kde dochází k částečnému rozpouštění HAp z povlaku. Tato reakce způsobuje uvolňování Ca^{2+} , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} iontů, což vede k přesycení okolního prostředí. V důsledku nadbytečné přítomnosti těchto iontů se na povrchu hostitelské kosti vytváří hydroxykarbonátový apatit. V prostředí in-vivo můžeme reakci HAp s hostitelskou tkání rozdělit do následujících kroků: a) okyselení mikroprostředí v důsledku buněčné aktivity, b) tvorba HCAp v důsledku rozpouštění a následného srážení nadbytečných iontů, c) tvorba adhezivních proteinů/kolagenních fibril obsahující mimobuněčné proteiny a kolagenní vlákna, d) mineralizace kolagenu a HCAp, e) integrace mineralizovaného kolagenu mezi hostitelskou

kost a kovový implantát deponovaný HAp povlakem, který způsobuje mezifázovou pevnost mezi nově vytvořenou kostí a původní kostní tkání. [14]

Hydroxyapatit je hlavní anorganickou složkou kostní tkáně a již více než čtyři desetiletí je nejpoužívanějším biomateriálem v lékařství a stomatologii. Předchozí studie [42] poukázaly na křehkost tohoto biomateriálu. Proto není možné HAp aplikovat jako nosné implantáty. V důsledku toho byl HAp vybrán jako povlakovací materiál na kovových substrátech pro zlepšení mechanických vlastností, jako je nosnost a zvýšená adheze substrát-povlak. [15]



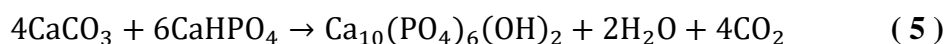
Obr. 6 Struktura krystalů hydroxyapatitu

U HAp povlaků bylo prokázáno, že jejich mikroskopický tvar, velikost částic, stechiometrická krystalografická struktura (Obr. 6) výrazně ovlivňuje výsledné mechanické vlastnosti, zpracovatelnost, biokompatibilitu a bioaktivitu HAp. Řízením tvaru krystalů či částic povlaků lze potenciální aplikace rozšířit. Proto je velmi důležité používat metody syntézy, které přesně kontrolují geometrii krystalu. Podle literatury, lze tvarově upravený HAp syntetizovat pomocí anizotropního růstu krystalových ploch vyvolaného organickými přísadami a/nebo selektivními provozními podmínkami. Při této strategii dochází nejprve k počáteční nukleaci po smíchání reaktantů a následně k anizotropnímu růstu. Dalším možným řešením je využití HAp jako kompozitního materiálu s využitím kovové matrice. [15]

2.2.7 Příprava HAp povlaků

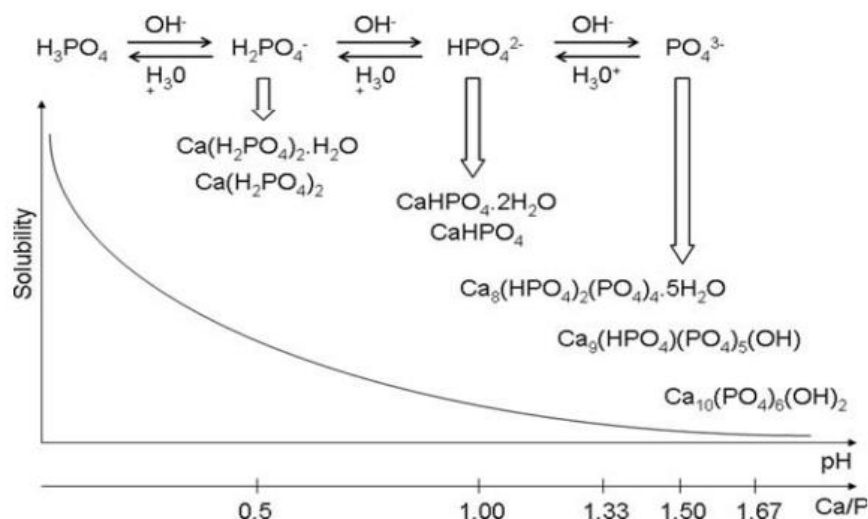
V posledních letech se objevilo mnoho různých metod přípravy HAp s kontrolovatelnou mikrostrukturou. Tyto metody zahrnují různé typy doposud známých chemických syntéz. V každé metodě lze podmínky syntézy měnit, což vede k mnoha možnostem, jak dosáhnout požadovaného HAp. Metody přípravy HAp můžeme rozdělit do pěti hlavních skupin, a to na metody suché, mokré, vysokoteplotní a metody založené na biogenních zdrojích. Nejčastější metodou nanášení vrstvy HAp je depozice iontovým paprskem a chemickou konverzí. Z těchto metod se častěji používá metoda chemickou konverzí, protože je méně nákladná a zároveň lze pomocí této metody nanášet povlak i na substráty nepravidelného tvaru. [16; 17]

Nasiri-Tabrizi a kolektiv [43] syntetizovali pomocí mechanicko-chemické metody monokrystal HAp v polyamidu 6. Použili k tomu dva odlišné postupy podle následujících reakcí:



Uvádějí, že průměrná velikost částic určuje z pozorování transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) byla přibližně 13 ± 7 a 15 ± 8 nm pro reakce (7) a (8). Jejich výsledky naznačují, že zvyšování doby mletí vede ke zvýšení mřížkového napětí a snížení velikosti krystalitů. Podle výsledků je stupeň krystalinity produktu v reakci (7) vyšší než v reakci (8). Kromě toho bylo zjištěno, že trend klesající krystalinity souvisí s rostoucí dobou mletí. [44]

Pro přípravu HAp povlaků s nanorozměrovou strukturou a pravidelnou morfologií se obvykle používají mokré metody. Vzhledem k možnému použití in-vivo bylo důležité pozorovat růst krystalů HAp v roztoku. Při použití mokřých metod je možné kontrolovat morfologii a velikost částic povlaku. Mokré metody jsou obvykle snadno proveditelné a podmínky růstu lze přímo řídit úpravou reakčních parametrů. Jednou z hlavních potencionálních nevýhod je však nízká příprava v porovnání se suchými metodami, což má za následek vznik jiných fází CaP než HAp a snižování koncentrace CaP (Obr. 7). Nevýhodou mokřých metod je možnost výskytu cizích iontů ve vodném roztoku, které se mohou začleňovat do struktury, a to vede ke vzniku stopových nečistot. Mezi mokré metody patří sol-gel metoda, hydrolytická metoda a hydrotermální metoda. Hydrotermální metoda je jedna z nejběžnějších metod pro přípravu HAp. Hydrotermální metodu lze zjednodušeně považovat za chemické srážení při zvýšené teplotě a tlaku uvnitř autoklávu nebo tlakové nádoby. Bylo prokázáno, že nanočástice HAp získané za tzv. hydrotermálních podmínek jsou relativně stechiometrické a vysoce krystalické. Kromě toho bylo zjištěno, že fázová čistota a poměr mezi vápníkem a fosforem v HAp se zlepšuje zvyšováním hydrotermální teploty. Nevýhodou hydrotermální syntézy je špatná schopnost kontrolovat morfologii a rozložení nanočástic. Morfologie nanočástic je obvykle nepravidelná, sférická nebo tyčinkovitá s širokým rozmezím velikostí. [44]



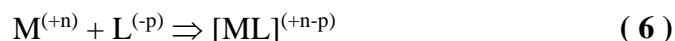
Obr. 7 Závislost rozpustnosti sloučenin vznikajících z ortofosforečnanu vápenatého na poměru Ca/P. S narůstajícím poměrem Ca/P významně klesá rozpustnost sloučenin. Nejstabilnější a zároveň nejméně rozpustnou sloučeninou je hydroxyapatit (HAp)

Obecně lze považovat za ideální povlak pro bioapliakace ten, který vykazuje vysokou krystalinitu, poréznost, dále by měl být chemicky i fázově stabilní a měl by vykazovat silnou kohezní i adhezní pevnost a přilnavost k substrátu. [16; 17]

2.3 Vliv chelatačních činidel na strukturu CaP povlaků

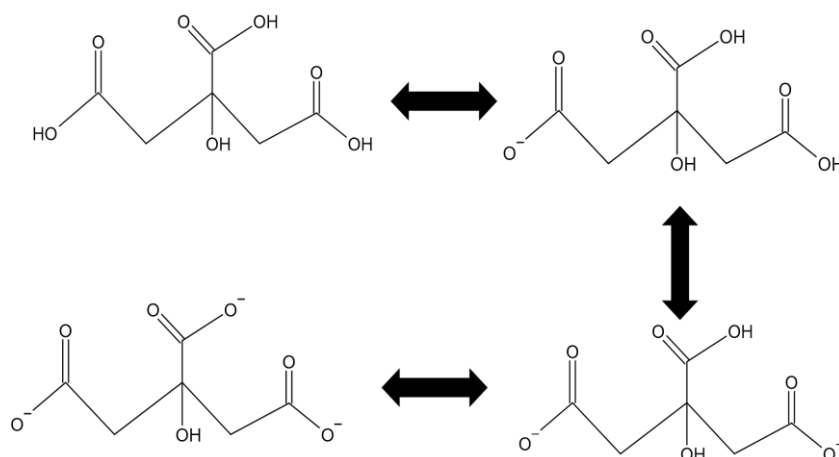
Mnoho současných biomateriálů je založena na fosforečnanu vápenatém (CaP). Pro správnou funkci biomateriálů na bázi CaP, stejně tak u CaP povlaků, je potřeba korigovat mineralizaci CaP. V ideálním případě jsou výsledné materiály podobné těm přírodním nebo jejich prekurzorům. Fázové a chemické složení, morfologie a velikost krystalů syntetických CaP materiálů může být ovlivněna chelatačními činidly. Chelatační činidla vytvářejí stabilní komplexy, ve kterých jsou ionty kovů vázány dostatečně pevně, aby nemohly dále reagovat a zároveň se komplex po určité době zpracování nerozkládá. [19]

Obecná rovnice vzniku komplexu/navázání kovu chelatačním činidlem je dána následovně:



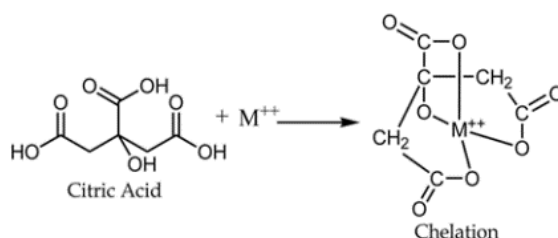
Často využívanými chelatačními činidly bývají organické sloučeniny, které mají několik hydroxylových (funkčních) skupin. Tyto sloučeniny zabraňují srážení dvou a trojmocných kationtů kovů v alkalickém prostředí, např. kyselina glykolová, kyselina ethylendiamintetraoctová, kyselina glukonová, kyselina citronová, NTA apod. Strukturu a velikost krystalů ovlivňuje také reakční teplota, reakční doba, pH a další. Proto předmětem studií není pouze vybrat vhodné chelatační činidlo, které ovlivňuje strukturu povlaků. Cílem studií je pro dané činidlo určit vhodnou kombinaci všech tří parametrů, které budou nejlépe ovlivňovat strukturu krystalů. [20]

Jedním z potenciálních chelatačních činidel je kyselina citronová, která ve vodě interaguje za vzniku směsi vodíkových iontů, kyselých aniontů (citrátů) a nedisociovaných molekul kyseliny. Citrátové ionty mohou existovat v každé z forem znázorněných na Obr. 8.



Obr. 8 Vznik citrátů ve vodním prostředí

Pokud byly z molekuly odstraněny dva nebo dokonce všechny tři H^+ reagují kyselý citrát s ionty kovů (dvoj nebo trojmocných) či disociovanými ionty kovů v roztocích dle rovnice za vzniku chelátů:



Obr. 9 Mechanismus vzniku citrátového chelátu s dvojmocným kovem

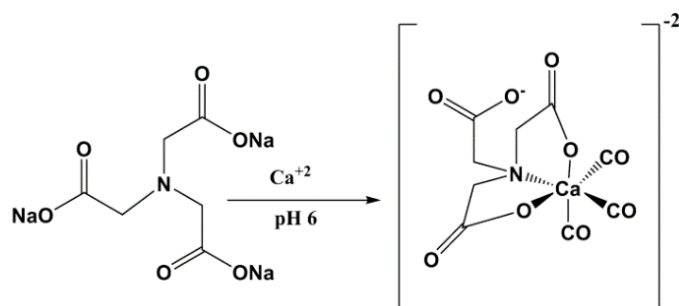
Chelátová forma (Obr. 9) se bude vyskytovat pouze v zásaditých hodnotách pH. Kyselina citronová v kyselém prostředí poskytuje ionty H^+ , které přímo napadají minerální povrch substrátu. V zásaditém prostředí citrátový iont váže vápník z povrchu krystalu. Při středních hodnotách pH probíhají oba mechanismy zároveň. [21]

V kostech je asi jedna šestina kostních apatitových krystalů vázána citrátem. Dle některých studií se předpokládá, že struktura a tvar minerálů apatitu, které se vyskytují v lidské kosti úzce souvisí s interakcí s přítomností citrátu a následnou interakcí. Doposud se podařilo prokázat, že citrát ovlivňuje kinetiku nukleace a zároveň také růst krystalů HAp. [45]

Dalšími chelatačními zkoumanými činidly je kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) a kyselina nitriloctová (NTA). Obě chelatační činidla tvoří komplexy a obsahují různý počet karboxylových skupin, které mohou interagovat s vápenatými ionty. [20]

Chelatační činidlo NTA je tripodální tetradentátový trianiontový ligand, který je schopen tvořit stabilní komplex s vápníkem. Studie prokázala, že komplex vykrytalizovaný z vodného

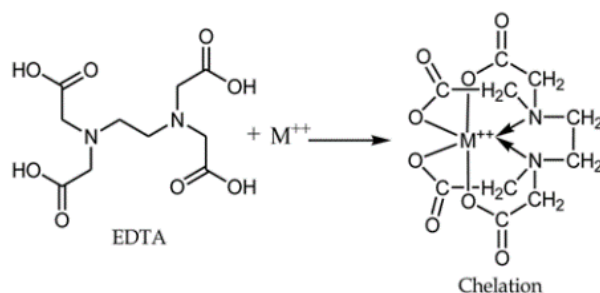
prostředí netvoří bezvodou sloučeninu. Dle literatury [47] vytváří chelatační činidlo NTA stabilní komplexy s ionty Ca^{2+} od pH 6. Mechanismus reakce NTA s ionty Ca^{2+} je znázorněn na Obr. 10. [47; 20]



Obr. 10 Mechanismus vzniku chelátu Ca-NTA [47]

Jak uvádí dostupná literatura [20], CaP povlaky tvořené zejména fází DCPD vzniklé při pH 6 mají bez přídavku NTA tvar destiček různých velikostí. Po přídavku 5; 10 a 15 mM chelatačního činidla je povlak za stejných podmínek tvořený krystaly fáze DCPD ve tvaru tyčinek. Tyčinkovité krystaly se při snižující koncentraci (mM) zmenšují. Použitím chelatačního činidla NTA v koncentraci 10 mM dochází při pH 8-9 k vyloučení CaP povlaku ve formě hustých bloků, které obsahují na povrchu malé destičky tvořené fází HAP. XRD analýza v kombinaci s FTIR spektroskopií prokázala, že krystaly povlaku deponované při pH 6-7 v lázni obsahující 5 mM NTA jsou tvořeny fází DCPD. Zvýšením koncentrace NTA v povlakovací lázni na 10 mM došlo za stejných podmínek k částečnému vyloučení fáze HAP a zvýšením na 15 mM byl zjištěn nižší podíl HAP než při 10 mM. Vzorky všech koncentrací vykazovaly přítomnost pouze fáze HAP při pH 8 a 9.

Dále byl zkoumán vliv EDTA na strukturu CaP povlaků [22]. Komplexované ionty kovů sahají od alkalických kovů, s poměrně nízkými konstantami stability, přes kovy alkalických zemin (např. vápník nebo hořčík), přechodné kovy (kobalt, nikl, měď) až po lanthanoidy a aktinoidy. EDTA jako hexadentátový ligand často vytváří deformované oktaedrické komplexy s kovovým iontem jako centrálním atomem. [22]



Obr. 11 Mechanismus vzniku chelátu EDTA s dvojmocným kovem

Komplexy kov-EDTA (Obr. 11) se sedminásobnou koordinací kovového iontu včetně dalšího vodného ligandu byly popsány také pro Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} a In^{3+} . Jiné kovy, jako Ca^{2+} , Er^{3+} , Yb^{3+} a Zr^{4+} , vykazují s EDTA dokonce koordinační číslo osm, včetně

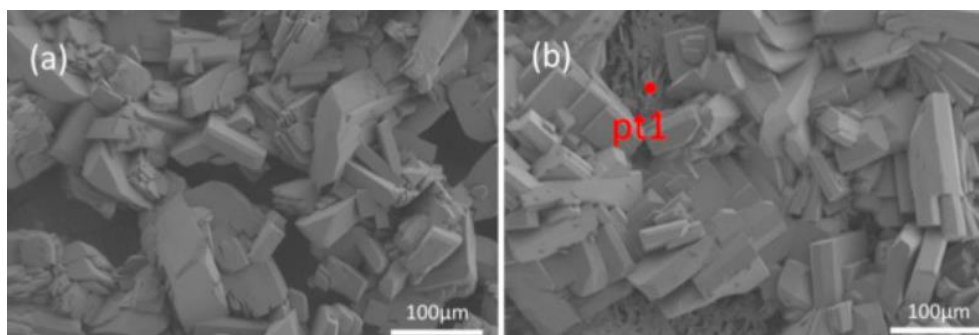
dvou dalších molekul vody. Dále byly popsány oktaedrické komplexy obsahující pentadentní EDTA s nekomplexní acetátovou skupinou. [22]

Hiromoto a Yamamoto [48] předpokládali, že chelatační činidlo EDTA udržuje vysokou koncentraci iontů Ca^{2+} na povrchu hořčíkového substrátu, což podporuje tvorbu HAp. Elektrochemické chování vzorků potažených HAp povlaků vystavených roztoku NaCl vykazovalo vyšší odolnost proti korozi než u neupraveného vzorku. Nepovlakovaný substrát vykazoval anodickou proudovou hustotu větší než $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vzorky potažené HAp vykazovaly hustotu anodického proudu menší než $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ kolem korozního potenciálu, což bylo 10^3 – 10^4 krát nižší než u vzorku vyleštěného. Tento výsledek ukazuje, že HAp povlak působí jako ochranný povlak v 3.5% roztoku NaCl. Proudová hustota kolem korozního potenciálu klesala s prodlužující se dobou úpravy, což ukazuje, že ochrana HAp povlaku se zvyšovala s prodlužující se dobou úpravy. Nejnižší hustota anodického proudu byla naměřena pro deponovaný povlak připravený po dobu 16 a 24 h (10^{-5} – $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$). Autoři zjistili, že hodnota pH povlakovací lázně ovlivňuje morfologii povlaku. Při hodnotách pH 6,3; 7,3 a 11,3 vykazoval povlak destičkovité a jehlickovité anebo tyčinkovité krystaly. Autorům [49] se dále podařilo vytvořit povlak HAp s OCP a bez něj, který byl rovněž použit ke zlepšení korozní odolnosti kovových materiálů pomocí roztoku obsahujícího Ca-EDTA. Když bylo pH povlakovací lázně slabě kyselé (pH 5,9), vytvořila se dvouvrstvá struktura. Analýza transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) odhalila, že dvojvrstva se skládá z vnější vrstvy, která se skládala z destičkovitých krystalů OCP a vnitřní vrstvy obsahující převážně krystaly HAp. Zatímco ve slabě alkalickém roztoku (pH 8,9) vytvořená duální vrstva obsahovala vnější vrstvu tvořenou tyčinkovitými krystaly HAp a vnitřní vrstvu tvořenou krystaly HAp bez výrazné substruktury. Jehlicovité krystaly HAp se tvořily při působení v silně alkalickém roztoku. Elektrochemická zkouška naměřila pro deponovaný povlak při pH 5,9 hodnotu $E_{\text{corr}} -1,89 \text{ V}$ a pro povlak připravený při pH 8,9 dosahovala hodnoty $-1,64 \text{ V}$.

2.4 Literární rešerše

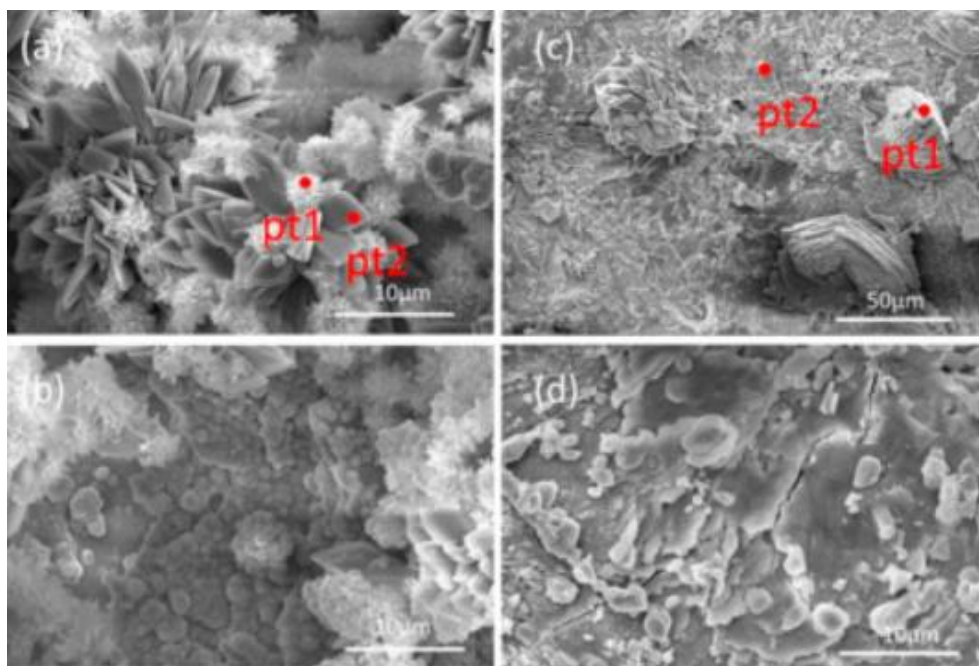
Wen a kol. [7] studovali vliv glukózy a EDTA jakožto chelatačních činidel při nanášení CaP povlaku na slitinu AZ31 metodou hydrotermální syntézy. Nanášení probíhalo během 4, 8 a 12 h při $37 \text{ }^\circ\text{C}$ při pH 7,4, aby se podmínky co nejvíce přiblížili lidskému tělu. [7]

Studie prokázala, že při použití glukózy jako chelatačního činidla se během prvních 4 h vytvořila vrstva DCPA s jednotnou strukturou hrubých kvádrových krystalů (Obr. 12 a). Ze snímku SEM jsou pozorovatelná volná místa mezi krystaly, kde zůstal odkrytý substrát. Po zvýšení reakčního času na 8 h došlo k vytvoření apatitové vrstvy, která překryla DCPA vrstvu. Zároveň po 8 h došlo k pokrytí celé plochy substrátu (Obr. 12 b). [7]



Obr. 12 (a) snímek SEM pro povlak připravený po dobu 4 h; (b) snímek SEM pro povlak připravený po dobu 8 h

Dalším zkoumaným činidlem bylo EDTA, které se do prekurzorového roztoku přidávalo s koncentrací 0,1 M a 0,2 M. Morfologie povrchu při úpravě pomocí EDTA byla výrazně odlišná od morfologie pro glukózu. Zatímco při použití glukózy byly krystaly hrubé a ve tvaru kvádrů o velikosti až 100 μm , krystaly vzniklé po přidání EDTA měly lamelární strukturu o velikosti zhruba 5 μm . Na povrchu byly pozorovatelné jemné globulární útvary. Rozdílná morfologie byla pozorována i mezi jednotlivými koncentracemi. Při koncentraci 0,1 M se vytvořil homogenní povlak obsahující krystaly s lamelární strukturou, mezi kterými byly začleněny jemné globulární útvary (Obr. 13 a). Při koncentraci 0,2 M se na povrchu vytvořil tenký film s výraznými prasklinami. I na tomto povrchu byly patrné globulární útvary. [7]



Obr. 13 (a) snímek SEM CaP povlaku s přidavkem 0,1 mol/l EDTA; (b) detail snímku (a); (c) snímek SEM CaP povlaku s přidavkem 0,2 mol/l EDTA; (d) detail snímku (c)

Wen a kol. [7] provedli potenciodynamické zkoušky, aby ověřili vliv povlaku na korozní odolnost substrátu (slitiny AZ31). Zkouška byla provedena pro substrát bez povlaku a dále pro vzorky s povlakem připraveným při reakční době 4; 8 a 12 h. Hodnota E_{corr} pro samotný substrát dosahovala hodnoty -1,66 V a přidavkem chelatačního činidla se zvyšovala (Tab. 2)

až na hodnotu -1,55 V. Nejnižší hodnota E_{corr} byla naměřena pro povlak nanesený při reakční době 8 h. Z měření bylo zjištěno, že příliš dlouhá reakční doba nezlepšuje korozní odolnosti substrátu, protože se začínou objevovat trhliny v povlaku a hodnota E_{corr} opět klesala. [7]

Tab. 2 Výsledky potenciodynamických zkoušek pro nepovlakovaný substrát a pro povlakované substráty [7]

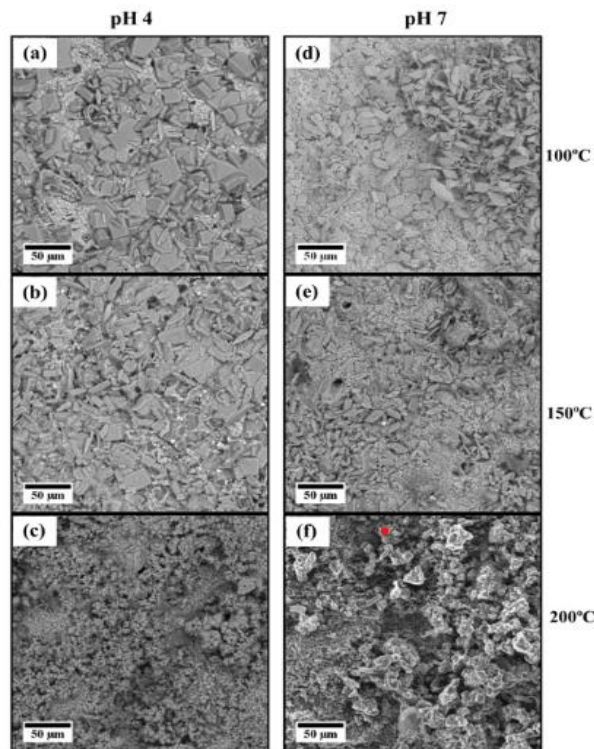
Vzorek	E_{corr} [V]	B_b
substrát	-1,66	-1,51
4 h	-1,61	-1,18
8 h	-1,55	-1,18
12 h	-1,57	-1,19

Asif Ali a kol. [50] využili jako studovaný materiál slitinu AZ91-3Ca. Složení této slitiny je podobné jako u AZ91 s přídavkem 3 % vápníku. Jako prekurzory pro depozici CaP povlaku byly použity hydrogenfosforečnan amonný a dihydrát dusičnanu vápenatého. Povlaky byly připravovány jedнокrokovou hydrotermální metodou při teplotách od 100 °C do 200 °C při pH 4 a 7. Morfologii povrchu při pH 4 a 7 při teplotách 100 a 150 °C tvořily různě veliké krystaly destičkovitého tvaru (Obr. 14 a-e). Při teplotě 100 °C a pH 4 byly tyto destičkovitého tvaru tlusté a nepravidelné. Při pH 7 byly tyto destičky menší a jemnější. Největším rozdílem mezi 100 °C a 150 °C jsou vzniklé póry a trhliny, které se začaly vytvářet především při pH 7. Při zvýšení teploty na 200 °C se substrát pokryl značně deformovanými krystaly (Obr. 14 c, f). [50]

Tab. 3 Výsledky potenciodynamických zkoušek pro substrát a připravené povlaky [50]

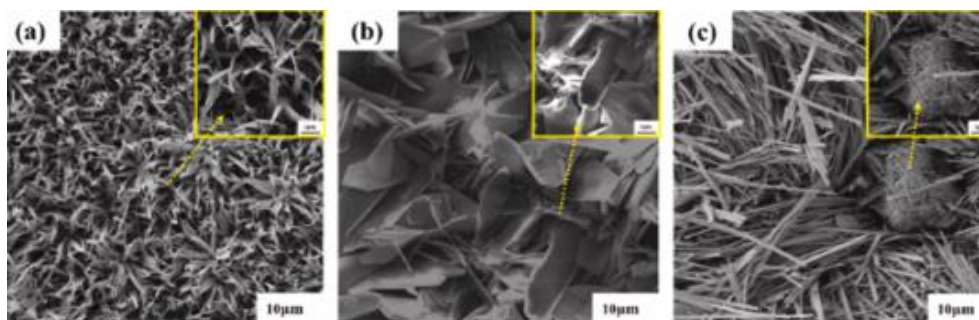
Vzorek	E_{corr} [V]	i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
AZ91D-3Ca	-1,6	106,5
CP4100	-1,38	20,7
CP7100	-1,45	30,75

Pro substrát bez povlaku, s povlakem při teplotě 100 °C a pH 4 a pro substrát s povlakem připraveným při pH 7 a 100 °C byla provedena potenciodynamická zkouška. Zkouška prokázala, že s rostoucím pH se zvyšuje hodnota E_{corr} , což znamená zlepšující se korozní odolnost (Tab. 3). Potenciodynamická zkouška prokázala snížení hustoty korozního proudu z hodnoty 106,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ naměřené pro nepovlakovaný substrát na hodnotu 20,7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro povlakovaný vzorek při teplotě 100 °C a pH 4. Podobně jako hodnoty E_{corr} , tak i hodnota i_{corr} se s rostoucím pH opět zvyšovala. [50]



Obr. 14 SEM snímky hydrotermálně potaženého fosforečnanu vápenatého na slitině AZ91-3Ca Mg při (a) pH 4 a 100 °C, (b) pH 4 a 150 °C, (c) pH 4 a 200 °C, (d) pH 7 a 100 °C, (e) pH 7 a 150 °C a (f) pH 7 a 200 °C [50]

Hua Chai a kol. [1] studoval vliv depoziční teploty a času na strukturu deponovaného povlaku a jeho korozní odolnost. Jako prekurzorové látky pro deponovaný povlak byly použity $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Povlak byl nanášen při pH 5 po dobu 2 h při teplotách 40, 60 a 80 °C. Morfologie povlaku byla hodnocena pomocí SEM (Obr. 15). Morfologie povrchu povlaku připraveného při teplotě 40 °C byla tvořena kompaktní vrstvou tvořenou lamelárními CaP krystaly o velikosti zhruba 5 µm (Obr. 15 a). Při zvýšení teploty na 60 °C došlo ke změně morfologie povlaku. Povlak je tvořen plochými krystaly o velikosti zhruba 10 µm (Obr. 15 b). Deponovaný povlak při teplotě 80 °C je tvořen jemnými tenkými jehlicemi o délce 10 až 15 µm. Mezi jehlicemi se vyskytují kvádrové útvary, které vznikly aglomerací jehlic (Obr. 15 c). Analýza EDS ukázala, že poměr Ca/P je přibližně 1,03 a 1,25 pro 40 a 60 °C, což je poměr Ca/P fáze DCPD, a při 80 °C se poměr Ca/P zvýšil na přibližně 1,5 což je blízké složení HAp (1,67). [1]



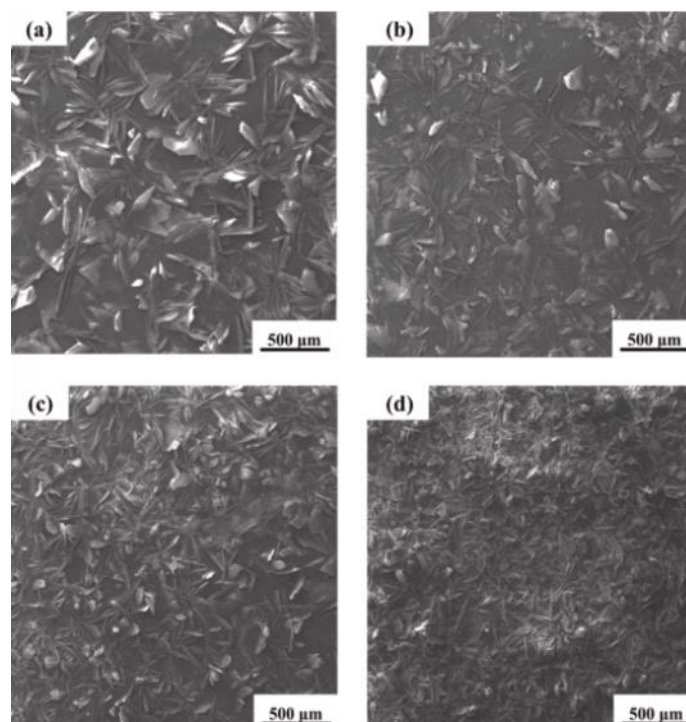
Obr. 15 Snímky SEM CaP povlaku na slitině AZ31 po dobu 2 h při (a) 40 °C (b) 60 °C (c) 80 °C [1]

Potenciodynamická zkouška byla provedena pro nepovlakovaný substrát a pro reakční teploty 40; 60 a 80 °C. Výsledky potenciodynamické zkoušky (Tab. 4) prokázaly, že CaP povlak významně zvyšují korozní odolnost substrátu AZ31. Nejnižší hodnota korozního potenciálu (E_{corr}) -1,670 V byla naměřena pro nepovlakovaný substrát. Následně postupně s rostoucí reakční teplotou rostla hodnota E_{corr} až na hodnotu -1,109 V pro povlak připravený při teplotě 80 °C. Dále byla měřena hustota korozního proudu (i_{corr}). Hodnota i_{corr} byla nejvyšší pro nepovlakovaný substrát a postupně se se zvyšující reakční teplotou snižuje, viz Tab. 4 Korozní parametry pro různé reakční teploty . Výjimku tvoří povlak při reakční teplotě 80 °C. Tato teplota vykazuje nejnižší hodnotu E_{corr} , ale hodnota i_{corr} je vyšší než u deponovaného povlaku při teplotě 60 °C. [1]

Tab. 4 Korozní parametry pro různé reakční teploty [1]

Vzorek	E_{corr} [V]	i_{corr} [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Substrát	-1,670	$3,936\cdot 10^{-4}$
2 h, 40 °C	-1,537	$2,115\cdot 10^{-5}$
2 h, 60 °C	-1,605	$1,736\cdot 10^{-5}$
2 h, 80 °C	-1,109	$1,836\cdot 10^{-5}$

Druhou částí studie bylo zkoumání vlivu reakčního času na strukturu deponovaného povlaku a jeho korozní odolnost při stálé reakční teplotě. Povlaky byly připraveny při teplotě 60 °C a po dobu 2; 3, 4 a 5 h. Pro charakterizaci morfologie deponovaných povlaků byl použit SEM (Obr. 16 a-d). Při srovnání jednotlivých povlaků bylo zjištěno, že deponované povlaky vytvořily velmi podobnou strukturu při všech reakčních časech. Deponované povlaky vytvořily homogenní povrch bez strukturálních defektů. Největší rozdíl ve struktuře je pozorovatelný při reakčním čase 5 h. Tento povlak je tvořený nejmenšími a nejjemnějšími CaP krystaly (Obr. 16 d). Na základě výsledků EDS byl z analýzy vypočten poměr Ca/P povlaků. Bylo zjištěno, že průměrný atomový poměr Ca/P všech povlaků je asi 1,20, což se blíží poměru DCPD. [1]



Obr. 16 Morfologie SEM CaP povlaku na slitině AZ31 při 60 °C (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 4 h, (d) 5 h [1]

Tab. 5 Korozní parametry pro různé reakční časy [1]

Vzorek	E_{corr} [V]	i_{corr} [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
2 h, 60 °C	-1,605	$1,736\cdot 10^{-5}$
3 h, 60 °C	-1,575	$2,075\cdot 10^{-5}$
4 h, 60 °C	-0,616	$3,522\cdot 10^{-7}$
5 h, 60 °C	-0,597	$2,810\cdot 10^{-7}$

Pro zjištění vlivu povlaku na korozní odolnost substrátu byla provedena potenciodynamická zkouška pro reakční časy 2; 3; 4 a 5 h. Pro všechny vzorky byla naměřena hodnota E_{corr} a i_{corr} (Tab. 5.). Výsledky prokázali, že s rostoucím reakčním časem roste hodnota E_{corr} . Nejnižší hodnota E_{corr} byla naměřena pro povlak připravený při reakčním časem 2 h -1,605 V a nejvyšší při 5 h -0,597 V. Hodnota i_{corr} se s rostoucím reakčním časem snižovala z hodnoty $1,736\cdot 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro povlak připravený po dobu 2 h na hodnotu $2,810\cdot 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pro povlak připravený po dobu 5 h. Po srovnání naměřených hodnot E_{corr} a i_{corr} se jako nejvíce odolným povlakem vůči korozi jeví povlak připravený při reakčním čase 5 h. [1]

3 CÍLE PRÁCE

- 1) Literární rešerše zaměřená na problematiku hořčíkových slitin z pohledu biomateriálů a proces zlepšení jejich korozních vlastností aplikací povlaků na bázi vápenatých fosforečnanů. Studie bude zaměřena zejména na vliv chelatačních činidel na vlastnosti deponovaných povlaků.
- 2) Příprava Ca-P povlaků na Mg slitině AZ31 hydrotermální cestou. Student na základě literární rešerše vybere vhodná chelatační činidla a v rámci experimentální části bude studován vliv chelatačních činidel v reakční směsi na vlastnosti deponovaných povlaků.
- 3) Charakterizace deponovaných povlaků: Studium morfologie povrchu s využitím elektronové mikroskopie (SEM), analýza fázového složení povlaků, hodnocení korozních vlastností s využitím potenciodynamických zkoušek.
- 4) Vyhodnocení naměřených výsledků.

4 PRAKTICKÁ ČÁST

4.1 Použité přístroje

- Discotom-6 (Struers)	Metalografická pila
- MTH Kompakt Hrazdil	laboratorní bruska/leštička
- Memmert UF55m	sušárna 53 l
-Zeiss EVO LS 10 (Zeiss)	Rastrovací elektronový mikroskop s EDS detektorem Xmax 80 mm ²
- BioLogic VSP-300	Analytický potenciostat/galvanostat

4.2 Použité chemikálie

Demineralizovaná voda	dodavatel FCH VUT v Brně
Ethanol (min. 98%)	dodavatel FCH VUT v Brně
Dusičnan vápenatý tetrahydrát, 98%+ (Mr 236,15)	Penta
Dihydrogenfosforečnan draselný, p.a. (Mr 136,09)	LachNer
Chelaton 3, p.a. (Mr 372,24)	ChemaPol
Kyselina citronová bezvodá, p.a. (Mr 192,13)	LachNer
Hydrát glukonátu hořečnatého, p.a. (Mr 414,4)	TermoScientific
Chlorid sodný, p.a., (Mr 58,44)	LachNer
Hydroxid sodný, p.a. (Mr 40,01)	LachNer

4.3 Použitý materiál

Pro přípravu CaP povlaků byla jako substrát (základní materiál) použita tvářená hořčíková slitina AZ31. Složení této slitiny je uvedeno v Tab. 6.

Složení slitiny bylo stanoveno metodou GDOES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Tab. 6 Složení slitiny AZ31

Obsah (hm.%)	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Sn	Mg
AZ31	3,60	1,34	0,28	0,03	0,002	0,01	Bal.

Z původních plechů o rozměrech 100×100×5 mm byly připraveny výřezy o rozměrech 20×20×5 mm. Vzorky byly nařezány pomocí pily Discotom-6. Poté byla do každého vzorku navrtána do rohu díra pro následné zavěšení v povlakovací lázni. Tyto menší výřezy byly vybroušeny pomocí SiC papírů #1200 s využitím brusky MTH Kompakt. Nakonec byly vzorky opláchnuty demineralizovanou vodou, ethanolem a osušeny proudem vzduchu.

4.4 Příprava povlaků

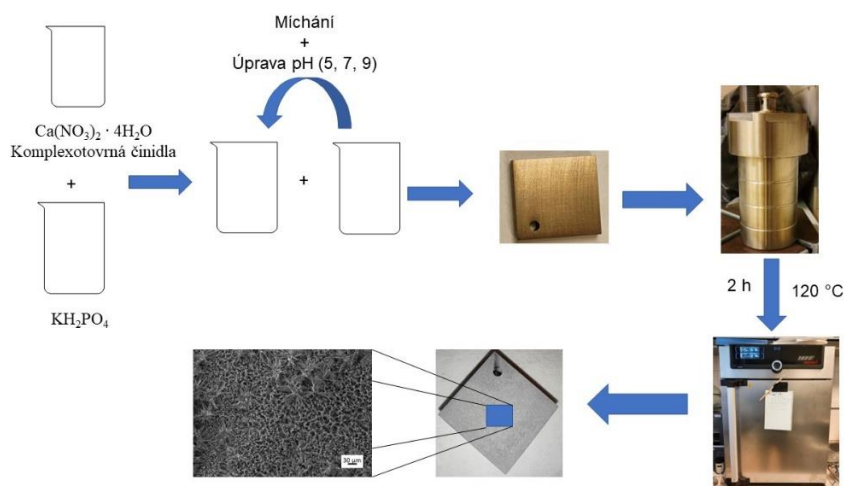
4.4.1 Příprava $Mg(OH)_2$ mezivrstvy

Před samotnou depozicí CaP povlaků byla na předem vybroušené Mg slitině AZ31 připravena mezivrstva hydroxidu hořečnatého $Mg(OH)_2$. Příprava $Mg(OH)_2$ byla provedena za hydrotermálních podmínek v kovovém (SS304) autoklávu s teflonovou nádobou. Do teflonové nádoby o objemu 250 ml bylo nalito 150 ml 2M roztoku NaOH a do tohoto roztoku byly vloženy vybroušené vzorky slitiny AZ31. Depozice $Mg(OH)_2$ vrstev probíhala při teplotě 120 °C po dobu 24 h v sušárně Memmert.

Poté byly vzorky vytaženy, opláchnuty vodou a ethanolem a osušeny proudem teplého vzduchu.

4.4.2 Příprava CaP povlaků

Schéma celé přípravy je uvedeno na Obr. 17. Nejprve byla připravena reakční směs obsahující dusičnan vápenatý a dihydrogenfosforečnan draselný. Příprava probíhala tak, že nejprve byl v kádince o objemu 400 ml připraven 0,15M roztok dusičnanu vápenatého (roztok A) + případně chelatační činidla (komplexotvorné látky). Roztok byl intenzivně míchán. Do tohoto roztoku A byl přikapáván 0,14M roztok dihydrogenfosforečnanu draselného (roztok B) za vzniku roztoku C. Hodnota pH reakční směsi (roztok C) byla vždy nastavena pomocí 1M roztoku NaOH na hodnotu 5, 7 nebo 9. Jednotlivá složení roztoků (resp. reakčních směsí) jsou uvedeny v Tab. 7. Takto připravený roztok byl poté nalitý do autoklávu (resp. teflonové nádoby) se zavěšeným vzorkem (Obr. 18).



Obr. 17 Schéma postupu přípravy CaP povlaku



Obr. 18 Připravený vzorek do povlakovací lázně

Depozice probíhala vždy po dobu 150 minut při teplotě 120 °C. Poté byly autoklávy vytaženy ze sušárny, byly ochlazeny při laboratorní teplotě a poté byly vzorky s deponovanými vrstvami vytaženy, opláchnuty vodou, ethanolem a osušeny proudem vzduchu.

Tab. 7 Složení roztoku A

Použité chelatační čínidlo roztoku A	pH reakční směsi		
	5	7	9
Bez K.L.	-	-	-
EDTA (Chelaton 3)	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM
Kyselina citrónová	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM
Hydrát glukonátu hořečnatého	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM	Koncentrace K.L. 5/50/500 mM

4.5 Charakterizace deponovaných povlaků

Vyloučené povlaky byly hodnoceny z hlediska morfologie povlaků. Analýza povrchů povlaků byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) Zeiss Evo LS-10 (Zeiss) s EDS detektorem Oxford Instruments X-mass 80 mm². EDS analýza byla provedena za následujících podmínek: urychlovací napětí 10 kV, pracovní vzdálenost 12 mm, proud 1 nA, death time cca 50 %. EDS analýza byla provedena vždy z povrchu povlaku.

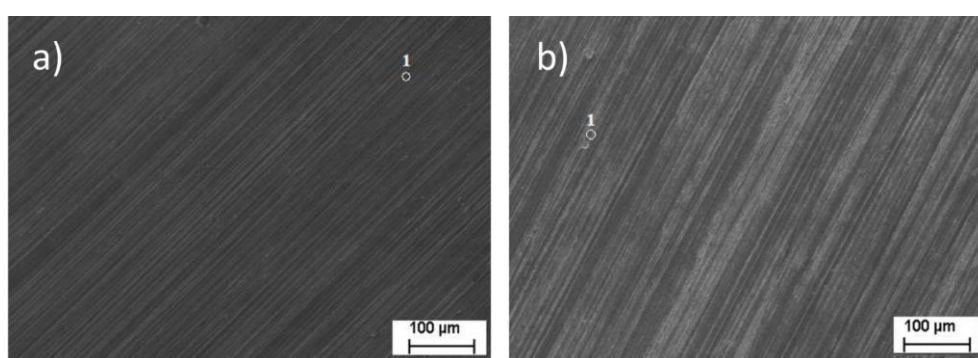
Potenciodynamická měření byla provedena pomocí potenciostatu BioLogic VSP-300. Měření probíhalo v roztoku 0,15M NaCl s využitím cel s klasickým třielektrodovým zapojením, kdy měřený vzorek byl zapojen jako pracovní elektroda, referentní elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda, pomocnou elektrodou byla Pt síťka. Před samotným měření byly vzorky vystaveny roztoku NaCl po dobu 60 min bez polarizace elektrody (OCP), kdy byl sledován potenciál v průběhu času. Potenciodynamické měření bylo provedeno v rozsahu potenciálu -200 až 500 mV od E_{OCP} . Rychlost měření byla 1 mV·s⁻¹.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Analýza připravené $Mg(OH)_2$ mezivrstvy

Na základě dostupné literatury [50-52] bylo nutné upravit povrch substrátu (slitiny AZ31) před depozicí CaP povlaků ochrannou vrstvou $Mg(OH)_2$. Příprava ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$ byla provedena dle postupu, popsaném v kapitole 4.4.1.

Ochranná vrstva byla blíže zkoumána v práci [6]. Deponovaná vrstva byla zkoumána pomocí SEM a následně EDS analýzou. Na snímku níže (Obr. 19) nebyl pozorovaný výraznější rozdíl v morfologii mezi broušenou slitinou AZ31 a upraveným povlakem. Přítomnost $Mg(OH)_2$ vrstvy byla prokázána EDS analýzou z povrchu, která detekovala větší množství O na povrchu substrátu (Tab. 8). Jak autor práce uvádí, tloušťka ochranné vrstvy byla přibližně 3 μm .



Obr. 19 SEM snímek a) povrch substrátu b) povrch substrátu s ochrannou vrstvou $Mg(OH)_2$ [6]

Tab. 8 EDS analýza povrchu substrátu AZ31 a povrchu substrátu AZ31 s ochrannou vrstvou $Mg(OH)_2$, obsah prvků je uveden v [hm. %]

	Mg	O	Al	Zn
AZ31	93,8	2,0	2,8	1,4
AZ31 s ochrannou vrstvou $Mg(OH)_2$	75,3	13,4	1,8	1,3

5.2 Hodnocení CaP povlaků – povlaky bez přídavku chelatačního činidla

V první sérii byl připraven CaP povlak bez přídavku chelatačního činidla. Povlak byl připraven pouze z prekurzorů dihydrogenfosforečnanu draselného a dusičnanu vápenatého.

Na snímcích ze SEM (Obr. 20 a-f) je vidět, že při pH 5, 7 a 9 vznikl jemně strukturovaný povlak tvořený lamelárními útvary. Porovnáním jednotlivých povlaků je zřetelné, že povlak deponovaný při pH 5 je mírně odlišný od povlaku připraveného při pH 7 a 9. Povlak nanesený při pH 5 je z makroskopického pohledu relativně homogenní bez strukturních defektů (trhlin, nedochází k odlupování atd.). Při detailním pohledu je zjevná lamelární substruktura tvořená jemnými podlouhlými lamelami CaP.

Při pH 7 a 9 (Obr. 20 c-f) byly povlaky navzájem podobné a nebyl mezi nimi pozorován znatelný rozdíl. Na detailních snímcích je zřetelné, že povlaky při pH 7 a 9 jsou mírně hustější než povlak při pH 5 a jednotlivé lamely CaP jsou hrubší.

Navíc při pH 9 (Obr. 20 e) bylo na povrchu součástí povlaku možné pozorovat přítomnost jemných globulárních útvarů o velikost 10-15 μm . Pravděpodobně se jedná o ulpělé precipitáty CaP částic z povlakovací lázně. Tyto útvary jsou tvořené velmi jemnými jehlicemi (viz Obr. 20 detail).

Na základě dostupné literatury [18] a chemického vzorce jednotlivých sloučenin CaP byly vypočteny teoretické atomové obsahy prvků Ca, P a O v molekulách DCPD, OCP, TCP a HAP, pro které bylo následně provedeno srovnání s EDS výsledky deponovaných povlaků.

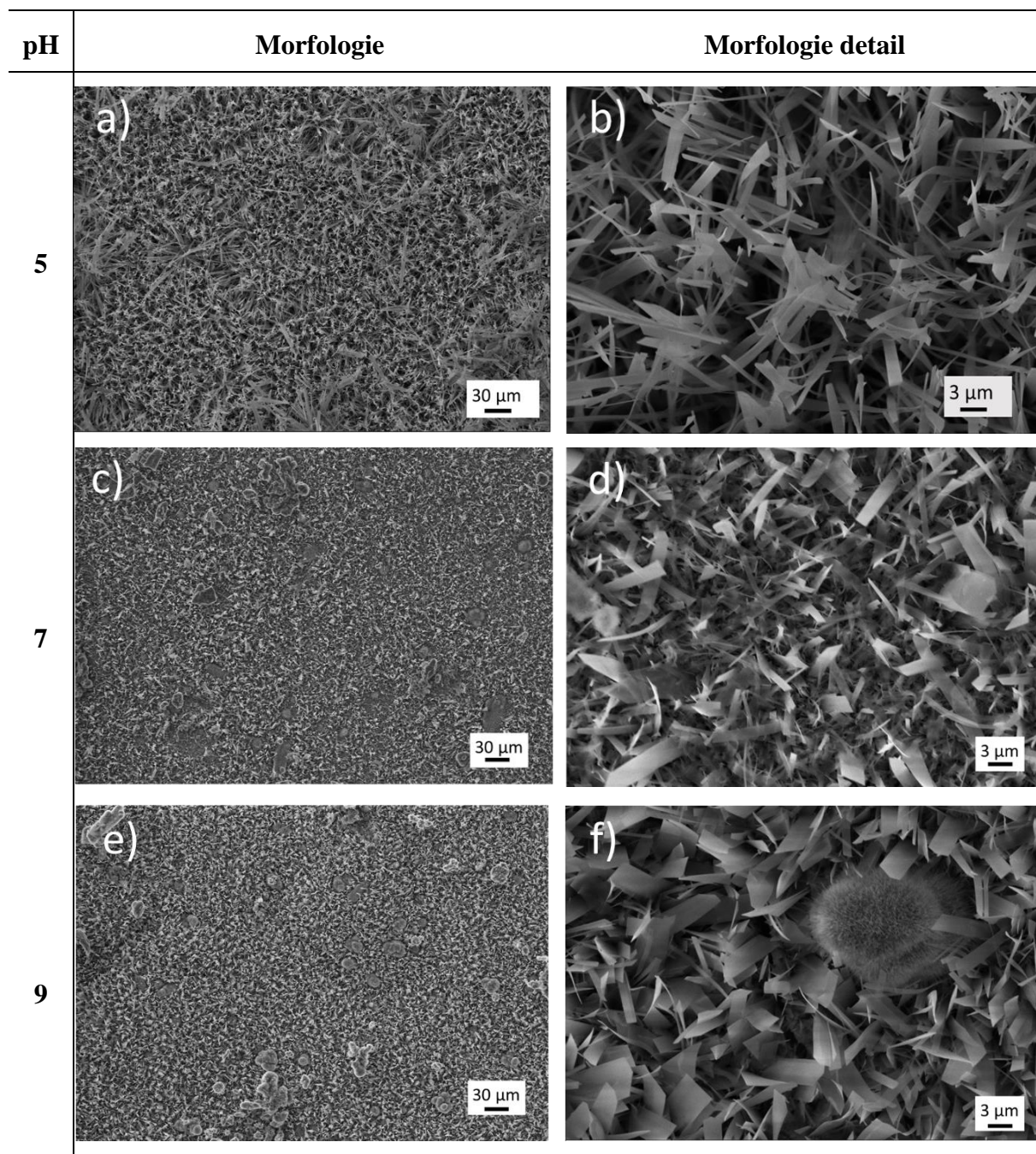
Z výsledků EDS analýzy bylo v případě CaP povlaku deponovaného při pH 5 detekováno 20,39 at. % Ca, 13,98 at. % P a 61,69 at. % O (Tab. 10). Dle složení je patrné, že se na povrchu vytvořila CaP vrstva. Srovnáním atomového složení deponovaného CaP povlaku s teoreticky daným atomovým složením CaP fází z Tab. 9 Teoretické atomové složení CaP fází bylo zjištěno, že je deponovaný povlak pravděpodobně tvořen fází TCP, případně směsí TCP a DCPD.

Na základě simulace prostředí a dostupné literatury byl pomocí softwaru Hydra-Medusa vykresleny jednotlivé chemické rovnováhy a stabilní fáze v daném prostředí. Dle závislosti koncentrace jednotlivých iontů na pH za rovnovážných podmínek je patrné, že pro pH 5 a koncentraci iontů $\log [\text{Ca}^{2+}] = -0,85$ (0,15 M) a $\log [\text{PO}_4^{3-}] = -0,85$ (0,14 M)¹ by za rovnovážných podmínek měla vznikat především DCPD fáze v pevném stavu (Obr. 21, žlutá vertikální čára).

Software Hydra Medusa uvádí přítomnost pouze stabilních fází za rovnovážných podmínek. Zatímco námi deponovaný povlak byl syntetizovaný za teploty 120 °C a zvýšeného tlaku, tedy za silně nerovnovážných podmínek. Nerovnovážné podmínky syntézy mohou vést ke vzniku metastabilních fází, případně směsí jednotlivých fází. Přesné atomové složení deponovaného

¹ Koncentrace iontů Mg^{2+} byla pro zjednodušení parametrů a proměnných nastavena na 0. Literatura [53] uvádí, že koncentrace Mg^{2+} iontů je v difúzní vrstvě stanovena na 0,1 M. V naší experimentální části oproti literatuře bylo v rámci předúpravy provedeno povlakování Mg substrátu stabilnější vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tudíž lze předpokládat, že koncentrace Mg^{2+} bude na rozhraní nižší.

povlaku nelze usuzovat pouze podle EDS analýzy, jedná se pouze o orientační prvkovou analýzu. Aby bylo složení povlaku detekováno přesněji je nutno doplnit práci o XRD měření.



Obr. 20 SEM snímek povlaku bez přidaného chelatačního činidla při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

Jak uvádí Tab. 10, v porovnání se vzorkem deponovaným při pH 5, bylo při pH 7 naměřeno metodou EDS vyšší podíl Ca a P a nižší podíl kyslíku. Atomové složení deponovaného povlaku odpovídá fázi OCP (Tab. 9). Metastabilní fáze OCP je přechodná fáze mezi fází DCPD a HAP. Program Hydra-Medusa vykresluje výskyt stabilních fází za rovnovážných podmínek, proto v grafu (Obr. 21) není metastabilní fáze OCP zaznamenána. Dle Obr. 21 při pH 7 (oranžová vertikální čára) za rovnovážných podmínek tvoří fáze HAP spolu s H_2PO_4^- ionty v roztoku

nejvyšší podíl. Dostupná literatura [8] uvádí, že se přechodná fáze při koncentraci Ca^{2+} iontů nachází přibližně nad pH 6,5. Jak je uvedeno v kapitole 3.5, OCP vzniká za nerovnovážných podmínek při vyšším pH v porovnání s DCPD. Následnou hydrolyzou může při vyšším pH přecházet na HAp. Povlak bude tedy pravděpodobně tvořen metastabilní fází OCP (příp. směsí OCP a dalších fází).

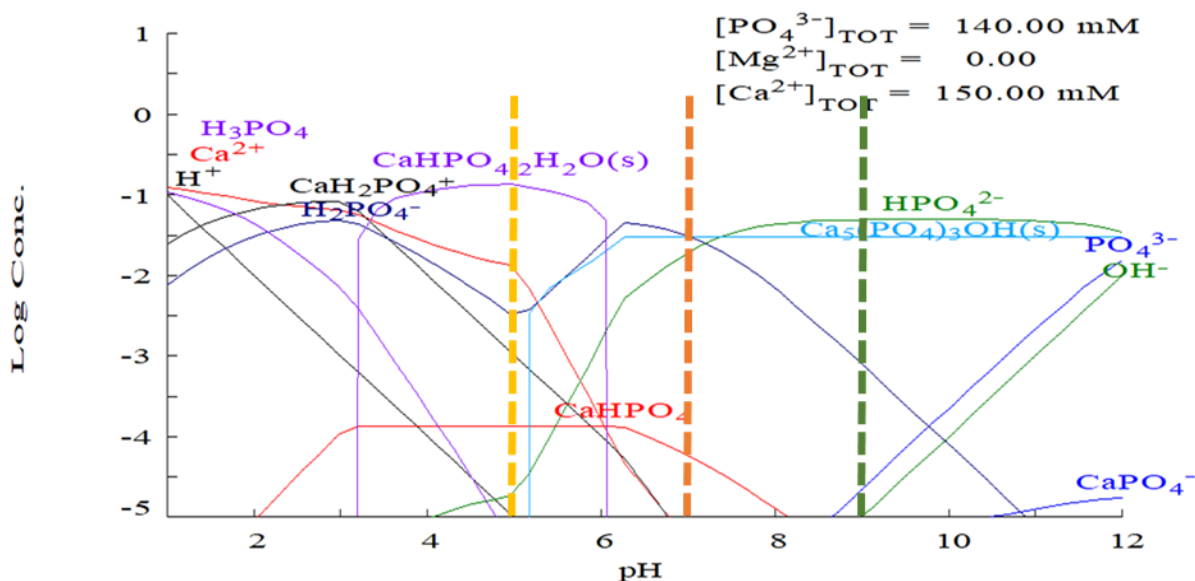
Tab. 9 Teoretické atomové složení CaP fází

Fáze	Ca	P	O
DCPD	12,5	12,5	75
TCP	23	15	61
OCP	18,6	13,95	67,4
HAp	23,8	14,3	62

Tab. 10 EDS analýza povlaku bez přídavku chelatačního činidla

Vzorek	Ca	P	O	Ostatní
5	20,39	13,98	61,79	3,84
7	22,91	15,58	57,21	4,30
9	22,67	15,82	56,93	4,58

EDS analýza prokázala, že deponovaný povlak při pH 9 je tvořený 22,67 % Ca, 15,82 P a 57,21 % (Tab. 10). Atomové složení se nachází mezi HAp a OCP (Tab. 9). Může se pravděpodobně jednat o HAp nebo směs HAp a OCP. Přesné fázové složení by bylo stanoveno metodou XRD. Dle programu Hydra-Medusa bylo ověřeno, že by při pH 9 měl vznikat pouze HAp. Při pH 9 se v roztoku vyskytuje HPO_4^{2-} , jehož koncentrace je cca o půl řádu vyšší než pro fázi HAp (Obr. 21, zelená vertikální čára). Lze tedy usuzovat, že vyloučený povlak bude tvořit nižší podíl v porovnání s CaP povlakem deponovaným při pH 7, což se může projevit nižší tloušťkou povlaku.



Obr. 21 Závislost koncentrace iontů na pH

5.3 Povlaky s přidavkem Chelatonu III

5.3.1 Přídavek Chelatonu III o koncentraci 5 mM

Ve druhé sérii bylo k prekurozorovým látkám přidáno 5 mM komplexotvorného činidla Chelaton III. Na snímcích ze SEM (Obr. 22 a-f) jsou uvedeny morfologie CaP povlaků deponovaných při pH 5, 7 a 9. Porovnáním jednotlivých snímků je patrné, že morfologie povlaku při pH 5 se významně liší od deponovaných povlaků při pH 7 a 9. Povlak nanosený při pH 5 z makroskopického měřítka vytvořil vrstvu tvořenou hrubými krystaly o velikosti 30 až 60 μm . Detail je uveden na Obr. 22 b.

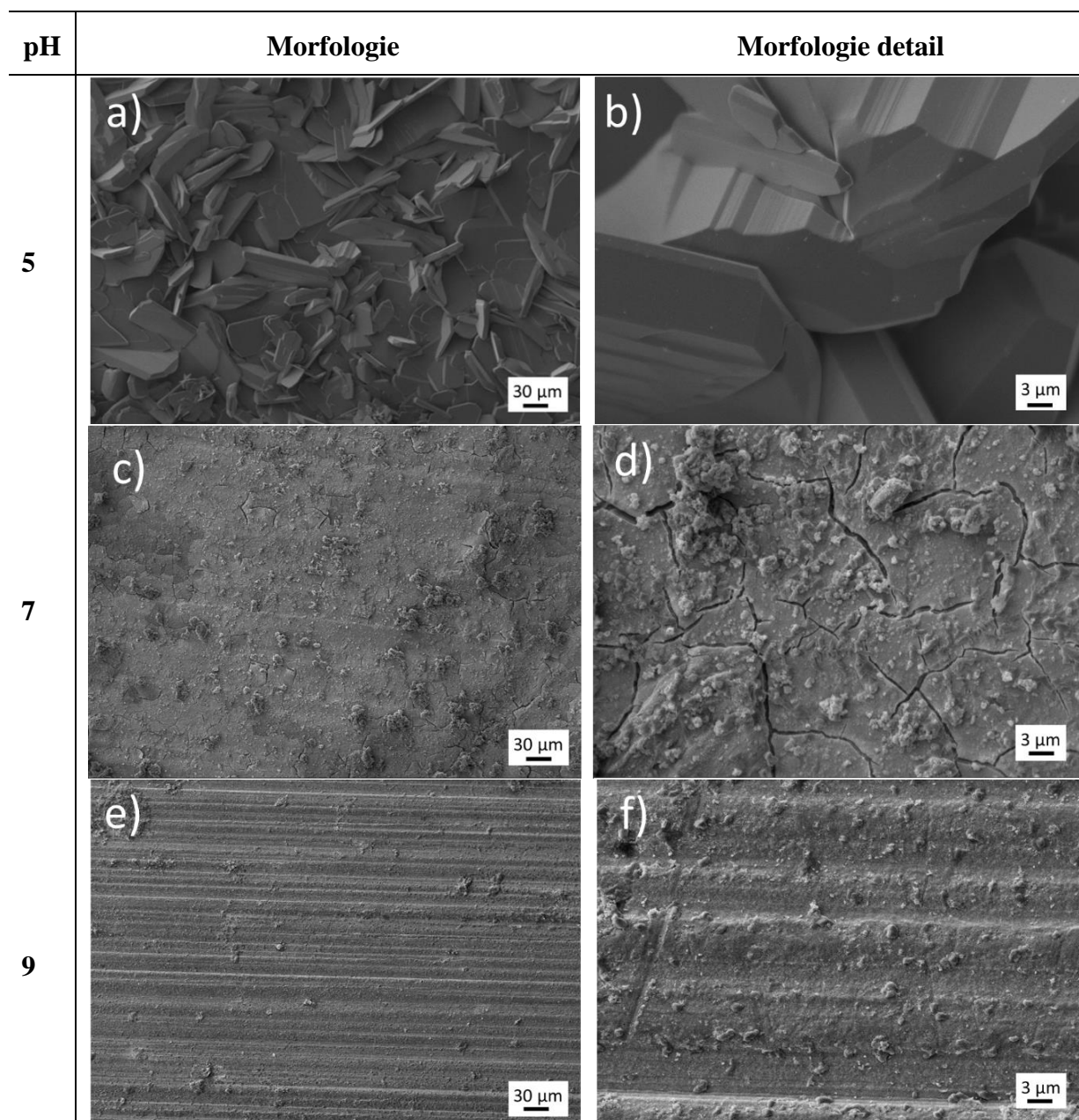
Deponovaný povlak při pH 7 vytvořil tenký homogenní povlak, který pokrýval velkou část substrátu. Na povrchu (Obr. 22 c) jsou pozorovatelné strukturální trhliny, které narušují homogenitu povlaku. Detailní pohled (Obr. 22 d) potvrdil strukturální trhliny, tvořící síť v rámci celého povlaku. Na povrchu jsou pozorovány cizorodé útvary, které se patrně zachytily z reakční směsi na povrchu povlaku.

Povlak nanosený při pH 9 tvořil velmi tenký film. Na snímcích (Obr. 22 e,f) jsou pozorovatelné rýhy, které vznikly při úpravě substrátu broušením, což poukazuje na nízkou tloušťku povlaku.

EDS analýza deponovaného vzorku při pH 5 při porovnání s teoretickým složením jednotlivých CaP fází nejvíce odpovídá CaP fázi DCPD. Výsledky EDS analýzy byly ověřeny na základě softwaru Hydra-Medusa (Obr. 23 žlutá vertikální čára), ve kterém byl vytvořen diagram za rovnovážných podmínek. Fáze DCPD by se za rovnovážných podmínek při pH měla teoreticky vylučovat v největší míře. Studie [20] provedla XRD analýzu deponovaného povlaku při pH 6 s přidavkem 5 mM EDTA, která potvrdila přítomnost DCPD fáze. Jak uvádí literatura [9], DCPD fáze se vytváří v rozmezí pH 3 až 6,5.

V případě vzorku povlakovaném při pH 7 prokázala EDS analýza přítomnost prvků Ca a P pouze v jednotkách at. %. Zvýšené detekované množství Mg a O, lze vysvětlit tím,

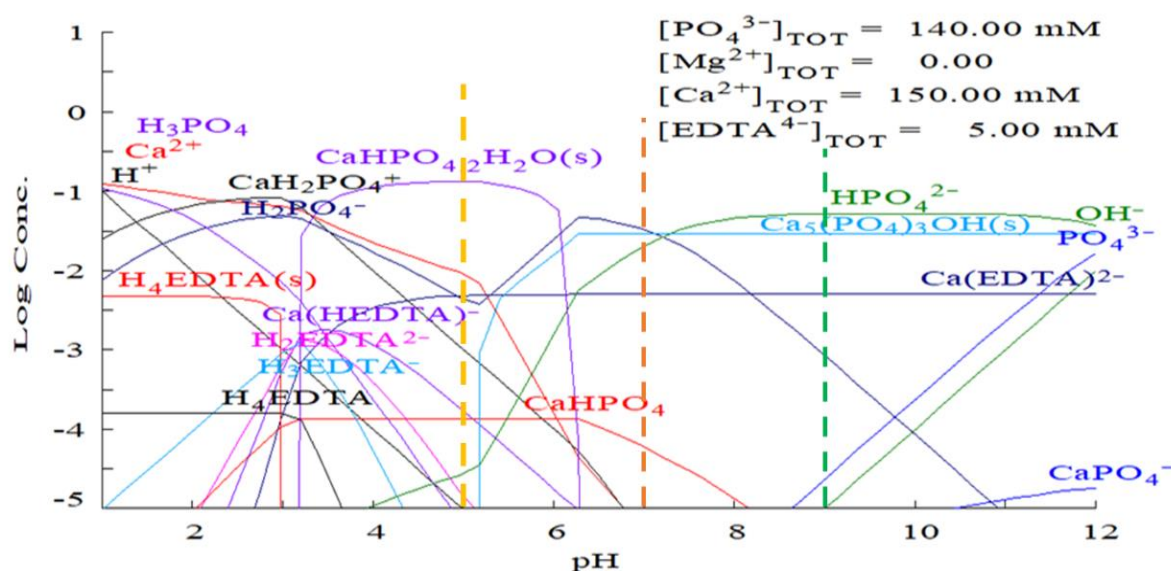
že CaP povlak byl tenký, a kromě tohoto povlaku došlo k detekci $Mg(OH)_2$ vrstvy, případně Mg substrátu pod tímto povlakem. Oproti CaP povlaku při pH 5 odhalila EDS analýza větší množství C. To lze vysvětlit tím, že se v reakční směsi vyskytovala organická složka (Chelaton III), která mohla ulpět na povrchu povlaku. Na základě softwaru Hydra-Medusa (Obr. 23 oranžová vertikální čára), se pravděpodobně mohlo jednat o sloučeninu typu Ca(EDTA). Dle diagramu níže (Obr. 23 zelená vertikální čára) by mělo k vytvoření stabilní fáze HAp, případně fáze OCP, jak je uvedeno v bodě 6.2 výše. EDS analýza deponovaného povlaku při pH 9 se velmi podobá atomovému složení CaP povlaku při pH 7. Na základě výsledků XRD, kterou provedla studie [20] by CaP povlak byl tvořený fází HAp, což potvrzuje diagram vytvořený v softwaru Hydra-Medusa (Obr. 23).



Obr. 22 SEM snímek povlaku s přidavkem 5 mM Chelatonu III při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

Tab. 11 EDS analýza pro deponované povlaky s přidavkem 5 mM Chelatonu III

Vzorek	Ca	P	O	Mg	C	Ostatní
5	15,06	12,56	72,38	0,00	0,00	0,00
7	1,91	4,96	39,65	33,23	15,74	4,51
9	1,21	2,79	33,01	38,58	12,53	11,88



Obr. 23 Závislost koncentrace iontů na pH

5.3.2 Přídavek Chelatonu III o koncentraci 50 mM

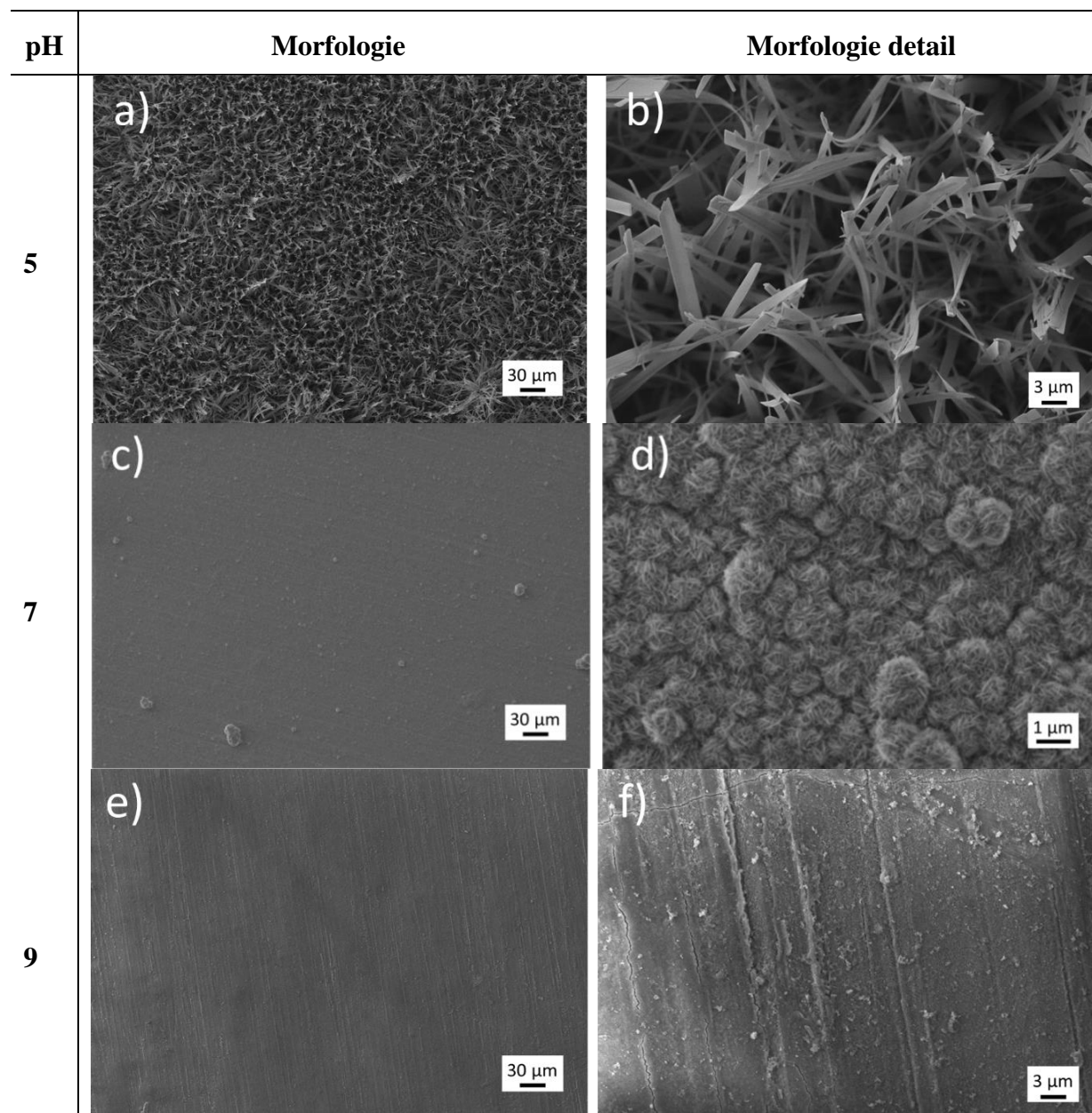
Po zvýšení koncentrace chelatačního činidla na 50 mM došlo k výrazné změně struktury deponovaných povlaků při pH 5 a 7 od povlaků připravených při koncentraci 5 mM. Pouze morfologie povlaku při pH 9 je u obou koncentrací velmi podobná.

Povlak nanesený při pH 5 (Obr. 24 a) je homogenní bez strukturních defektů. Při detailním pohledu (Obr. 24 b) je zjevná lamelární substruktura tvořená jemnými podlouhlými lamelami. Podobná struktura byla pozorována u deponovaného substrátu bez přidání chelatačního činidla (Obr. 20).

Z makroskopického měřítka vytvořil deponovaný povlak při pH 7 jemnou, tenkou a homogenní vrstvu (Obr. 24 c). Detailní mikrostruktura deponovaného povlaku, která není při makroskopickém měřítku pozorovatelná, je uvedena na Obr. 24 d. Mikrostruktura je tvořena globulárními útvary o velikosti 1 μm . Tyto globulární útvary přiléhají těsně vedle sebe, a tím vytvořily homogenní vrstvu bez viditelných strukturních defektů. Samotné globulární útvary jsou tvořeny jemnými, pravděpodobně lamelárními nanostrukturovanými CaP krystaly.

Morfologie povrchu vzorku povlakovaném při pH 9 je uveden na Obr. 24 e. Vzhledem k viditelným rýhám vzniklými předúpravou (broušením) substrátu, byl deponovaný povlak velmi tenký. Tenká vrstva je pozorovatelná při detailním pohledu (Obr. 24 e).

EDS analýza deponovaného povlaku při pH 5 (Tab. 12) při porovnání s teoretickým složením jednotlivých fází prokázala pravděpodobný výskyt fáze TCP, popřípadě se může jednat o směs fází TCP a DCPD. Výsledky EDS analýzy (Tab. 12) byly porovnány s diagramem vytvořeným v softwaru Hydra-Medusa (Obr. 25 žlutá vertikální čára), která vykreslila při pH 5 pouze přítomnost DCPD fáze. Detekovaná TCP fáze je metastabilní CaP fáze, která nevzniká za rovnovážných podmínek, a tudíž není v diagramu zakreslena. Literatura [41] uvádí, že při pH vyšším, než 4 je nejstabilnější fáze HAp následována námi detekovanou fází TCP.



Obr. 24 SEM snímek povlaku s přidavkem 50 mM Chelatonu III při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

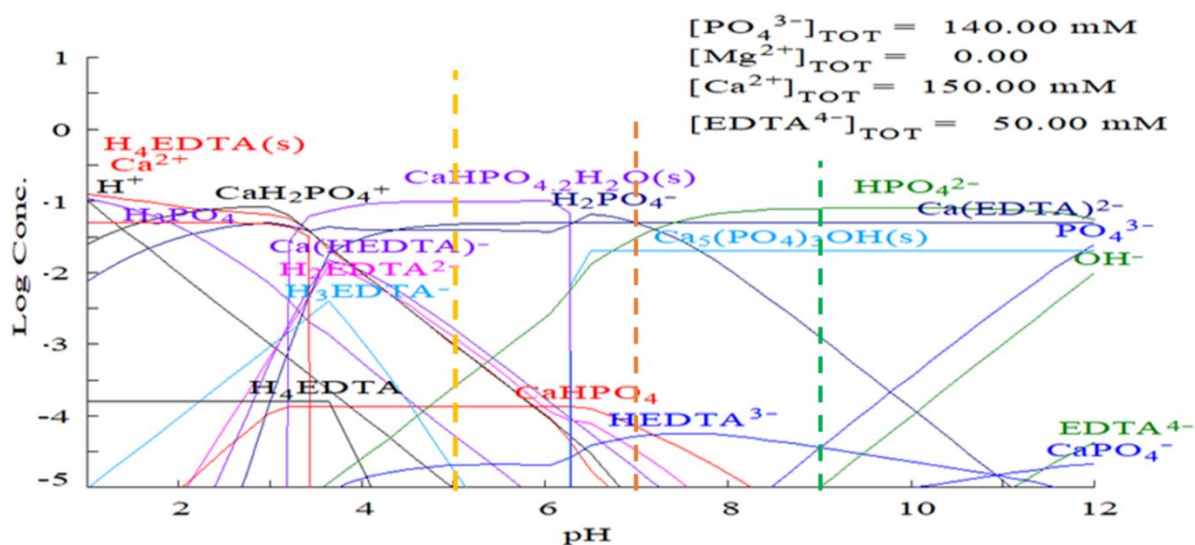
Pomocí EDS analýzy a následným porovnáním s teoretickým složením jednotlivých CaP fází bylo složení deponovaného povlaku při pH 7 pravděpodobně tvořeno fází OCP, popřípadě směsí OCP a HAp. Za rovnovážných podmínek, dle diagramu Hydra-Medusa (Obr. 25 oranžová vertikální čára) by povlak měl být tvořen převážně fází HAp. Vzhledem k silně

nerovnovážným podmínkám během syntézy došlo pravděpodobně k vytvoření metastabilní fáze OCP, jejíž vznik byl popsán výše.

EDS analýza detekovala na povrchu substrátu po úpravě při pH 9 převážně ochrannou vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Tab. 12). Dle diagramu Hydra-Medusa (Obr. 25 zelená vertikální čára) by za rovnovážných podmínek měla vznikat fáze HAp. Na základě pozorování docházelo ke srážení HAp při přípravě reakční směsi a nedocházelo k depozici na povrchu substrátu. Vzhledem k detekci prvků Ca a P v malém množství došlo k zachycení HAp precipitátů na povrchu substrátu.

Tab. 12 EDS analýza povlaku s přidavkem 50 mM Chelatonu III

Vzorek	Ca	P	O	Mg	Ostatní
5	23,46	15,91	60,62	0,00	0,01
7	19,51	15,19	62,49	2,81	0,00
9	5,90	5,31	59,93	22,85	6,01



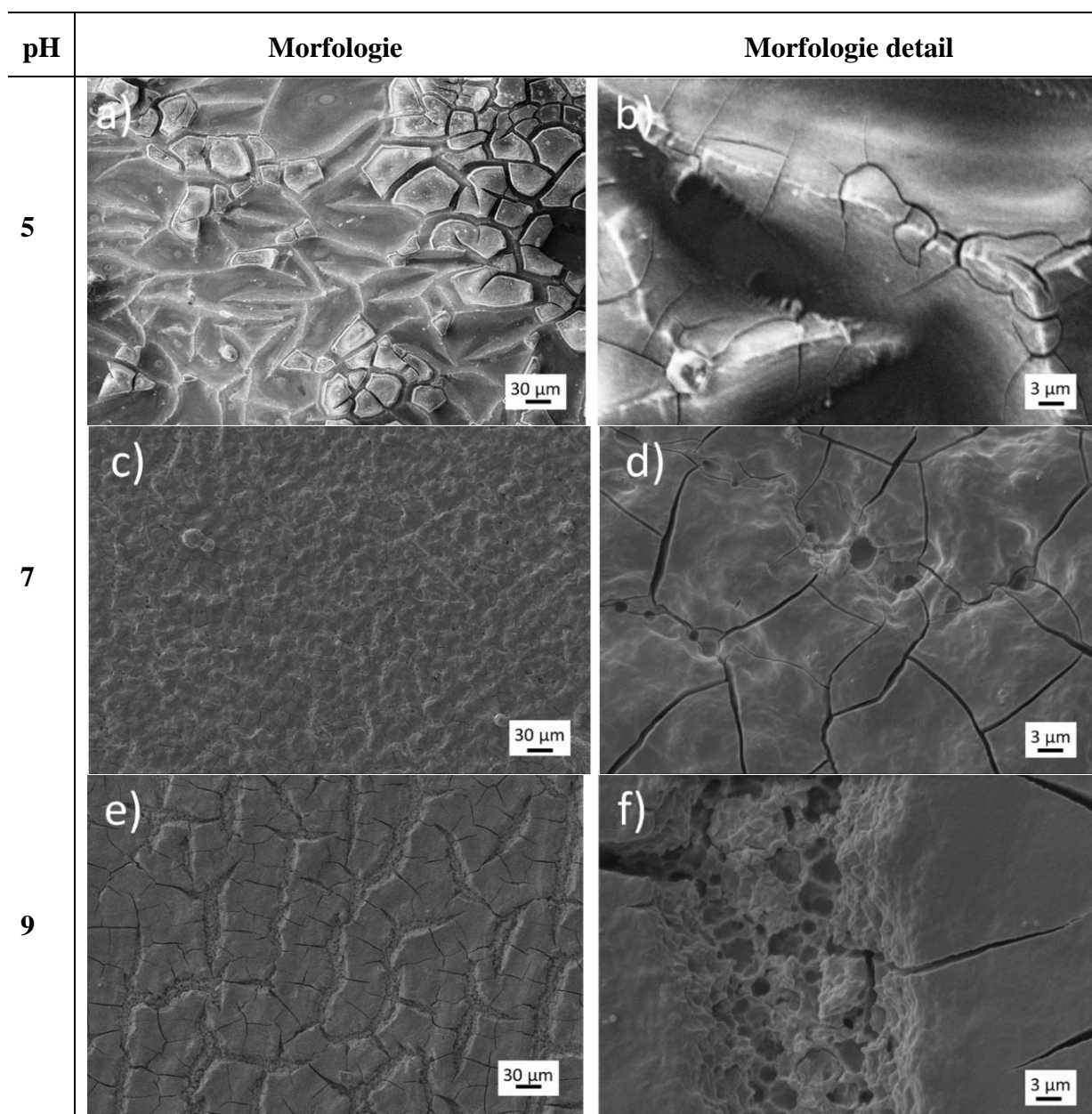
Obr. 25 Závislost koncentrace iontů na pH

5.3.3 Přídavek Chelatonu III o koncentraci 500 mM

Zvýšení koncentrace na 500 mM vedlo u pH 5, 7 a 9 ke vzniku velkých strukturních defektů, a degradaci samotné slitiny AZ31 (substrátu).

Při úpravě povrchu při pH 5 nedošlo ke vzniku pozorovatelného povlaku. Povlakovací směs obsahovala velké množství $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ iontů, které napadaly Mg substrát, což vedlo k výraznému narušení substrátu (Obr. 26 b).

Na povrchu substrátu při pH 7 pravděpodobně došlo zachycení velmi malých CaP částic. Na rozdíl od pH 5 nedošlo při pH 7 k tam výraznému narušení substrátu. Ale i při pH 7 jsou pozorovatelné strukturní deformace, nejčastěji se jedná o trhliny, popřípadě dutiny či kavity.



Obr. 26 SEM snímek povlaku s přidavkem 500 mM Chelatonu III při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

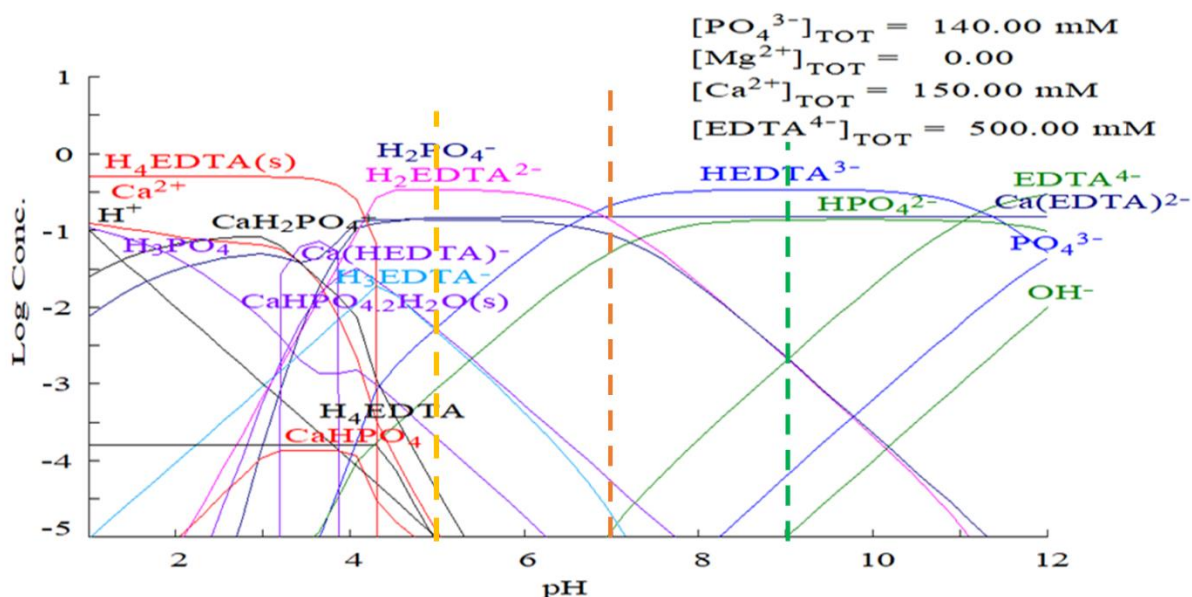
Při pH 9 opět nedošlo ke vzniku povlaku. Povrch substrátu je zdatelně degradovaný působením vysoké koncentrace chelatačního činidla. Povrch vzorku je pokrytý velkým množstvím trhlin.

Na základě snímku SEM bylo určeno, že se na povrchu substrátu při pH 5 nevytvořil žádný pozorovatelný povlak. Toto tvrzení potvrdila EDS analýza (Tab. 13), která detekovala výhradně přítomnost Mg, O a C. Dle literatury [38] se za nízkého pH vytváří protonová fáze H_6EDTA^{2+} , která pravděpodobně deformovala ochrannou vrstvu $Mg(OH)_2$ a EDS analýza detekovala až substrát. Dle diagramu Hydra-Medusa (Obr. 27 žlutá vertikální čára) by se v roztoku měly primárně vytvořit v roztoku fáze $H_2PO_4^-$ a H_2EDTA^{2-} , které mohou interagovat s povrchem Mg substrátu. Zvýšená koncentrace uhlíku (EDS analýza) mohla vést k vytvoření komplexu s Mg na povrchu vzorku.

Na základě diagramu Hydra-Medusa není pro deponované povlaky při pH 7 a 9 (Obr. 27 oranžová a zelená vertikální čára) vykreslen výskyt prakticky žádné CaP fáze, tudíž se povlak neměl z čeho vytvořit. Naopak je vykreslena přítomnost organických sloučenin typu HEDTA³⁻ a CA(EDTA)²⁻. Jejich přítomnost je možné prokázat zvýšenou koncentrací uhlíku na povrchu (Tab. 13).

Tab. 13 EDS analýza povlaku s přidavkem 500 mM Chelatonu III

Vzorek	Ca	P	O	Mg	C	Ostatní
5	1,82	5,31	35,82	25,32	24,09	7,64
7	0,82	0,00	43,22	9,95	30,18	15,83
9	0,54	0,00	45,96	15,87	25,26	12,37



Obr. 27 Závislost koncentrace iontů na pH

5.4 Povlaky s přidavkem kyseliny citronové

5.4.1 Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 5 mM

Ve třetí sérii byla jako chelatační činidlo použita kyselina citronová. Na snímcích ze SEM jsou pozorovány struktury deponovaných povlaků pro jednotlivá pH. Porovnáním jednotlivých struktur můžeme vidět, že pH ovlivnilo výslednou strukturu, protože struktury jsou znatelně odlišné. Na části povrchu substrátu se vytvořil povlak tvořený globulárními útvary o velikosti zhruba 30 μm , u kterých docházelo k „aglomeraci“. Podobné útvary byly pozorovány i u chelatačního činidla Chelatonu III při koncentraci 50 μM a pH 7, ale globulární útvary dosahovaly výrazně menších rozměrů. Tyto útvary v přítomnosti kyseliny citrónové vytvořily vrstvu, ale nedošlo k pokrytí celého povrchu. Na této vrstvě jsou z makroskopického pohledu

(Obr. 28 a) pozorovatelné strukturní defekty, nejčastěji trhliny. Z detailního snímku (Obr. 28 b) je zřejmé, že tyto globulární útvary byly tvořeny lamelárními částicemi.

Deponovaný povlak při pH 7 vytvořil velmi tenkou vrstvu (Obr. 28 c). Z makroskopického pohledu jsou patrné strukturní defekty, konkrétně povrchové trhliny a docházelo k lokálnímu odlupování částí povlaku. Z detailního snímku (Obr. 28 d) je zřejmé, že vrstva je tvořena jemnými lamelami, mezi kterými se ojediněle vyskytují velké globulární útvary o velikosti desítek μm . I z detailního snímku jsou patrné trhliny.

Z makroskopického pohledu není na substrátu při pH 9 pozorovatelný žádný vytvořený povlak (Obr. 28 e). Detailní snímek poukazuje velmi malé nanostrukturované útvary (Obr. 28 f).

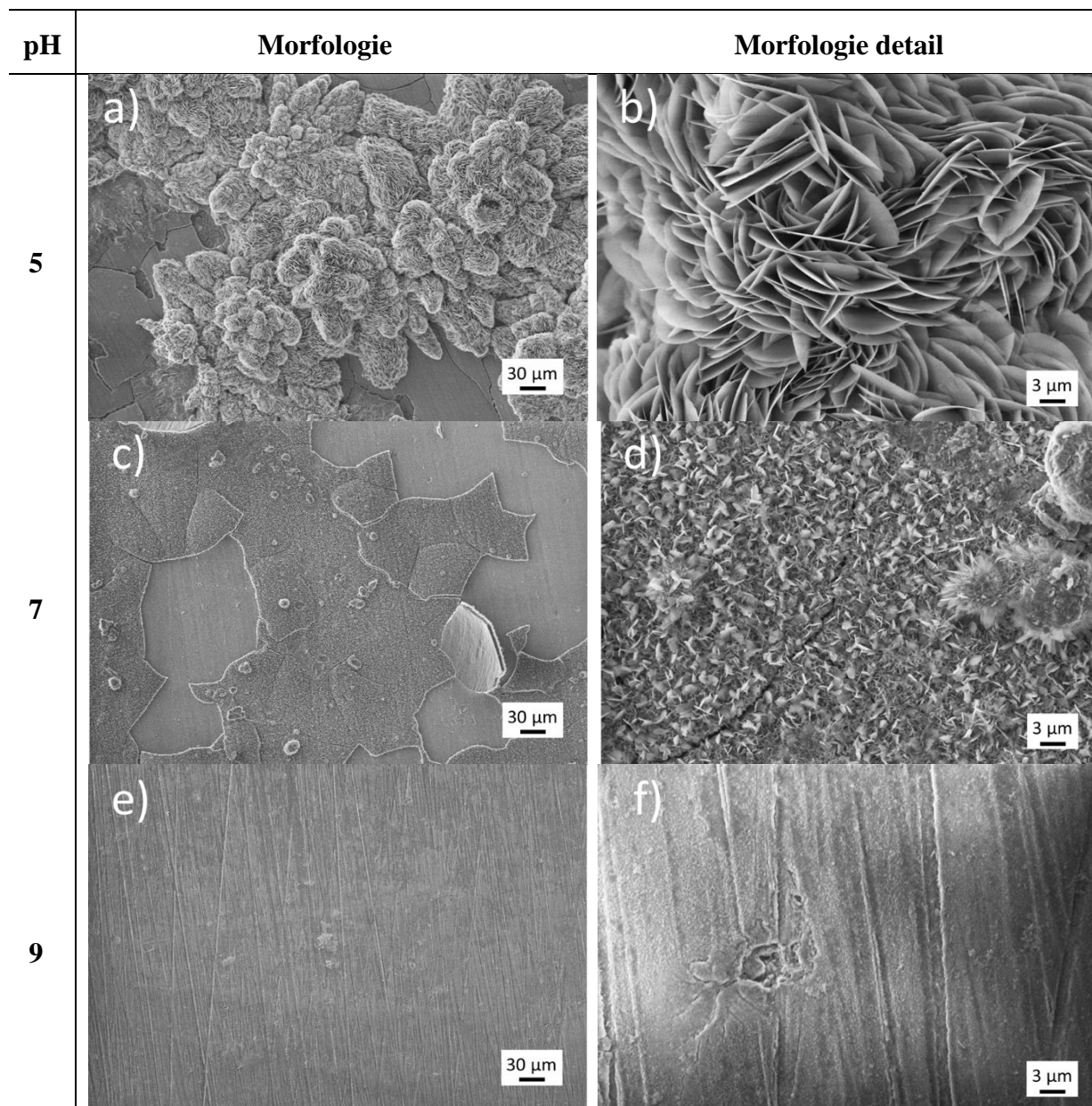
Porovnáním složením deponovaného povlaku při pH 5 s teoretickým složením jednotlivých CaP fází, lze soudit, že je povlak tvořený převážně OCP fází. Jak už bylo zmíněno výše fáze OCP je metastabilní fáze, které se vyskytuje na rozhraní fází DCPD a HAp. Dle diagramu Hydra-Medusa (Obr. 29 žlutá vertikální čára) by za rovnovážných podmínek měla být CaP vrstva tvořena fází DCPD. Při porovnání s dostupnou literaturou [9] by se DCPD fáze měla tvořit přibližně do pH 6,5. Vzhledem k nerovnovážným podmínkám při námi provedené syntéze je možné, že povlak je tvořený směsí DCPD a OCP. Případně za těchto nerovnovážných podmínek může přítomnost kyseliny citronové ovlivnit rovnováhu reakce.

Dle srovnání složení deponovaného povlaku při pH 7 a teoretického složení jednotlivých CaP fází je patrné, že deponovaný povlak je tvořený směsí fází OCP a HAp. Dle diagramu v softwaru Hydra-Medusa (Obr. 29 oranžová vertikální čára) by povlak měl být tvořen fází HAp. Jak bylo popsáno výše fáze OCP z důvodu rovnovážných podmínek není v diagramu zaznamenána. Na rozdíl od deponovaného povlaku při pH 5 je zde detekován Mg. To odpovídá snímku SEM (Obr. 28 c), kde deponovaná vrstva netvoří homogenní povlak a dochází k odhalení samotného substrátu. Vzhledem k diagramu Hydra-Medusa (Obr. 29 oranžová vertikální čára) se v povlakovací lázni vytvořilo více sloučenin, lze předpokládat, že povlak vytvoří poměrně tenkou vrstvu.

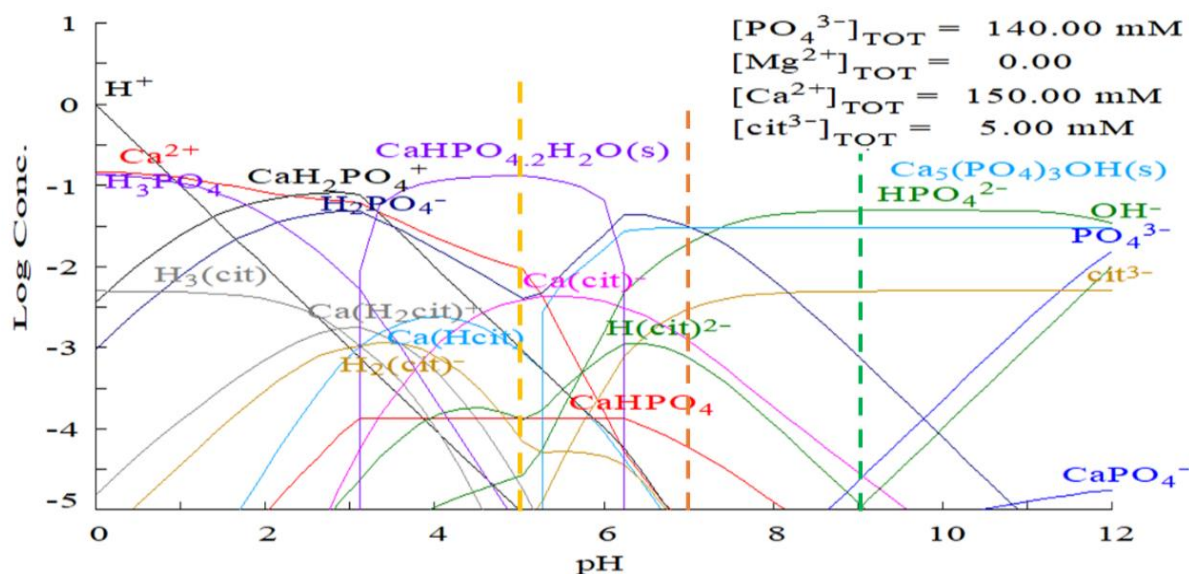
Tab. 14 EDS analýza povlaku s přidavkem 5 mM kyseliny citronové

Vzorek	Ca	P	O	Mg	C	Ostatní
5	20,88	18,70	60,42	0,00	0,00	0,00
7	19,36	15,09	61,78	3,22	0,00	0,55
9	0,00	0,29	62,56	33,09	3,85	0,21

EDS analýza prokázala, že na povrchu substrátu připraveným při pH 9 je pouze ochranná vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na základě diagramu Hydra-Medusa (Obr. 29 zelená vertikální čár) by za rovnovážných podmínek měla vznikat HAp fáze. Pravděpodobně však dochází ke srážení v reakční směsi (dochází k srážení v zásaditém prostředí) a nedochází k depozici na povrchu substrátu, což lze potvrdit na základě pozorování na Obr. 28, kdy se na povrchu zachytily pravděpodobně precipitáty HAp.



Obr. 28 SEM snímek povlaku s přidavkem 5 mM kyseliny citronové při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail



Obr. 29 Závislost koncentrace iontů na pH

5.4.2 Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 50 mM

Zvýšení koncentrace na 50 mM vedlo ke změně struktury nebo substruktury u jednotlivých pH. Deponovaný povlak při pH 5 (Obr. 30 a) vytvořil podobné globulární útvary těm, které se vytvořily u přídavku kyseliny citrónové při koncentraci 5 mM a pH 5. Globulární útvary nevytvořily povlak po celém povrchu substrátu. Povrch mezi globulárními útvary pokrývá tenký film, který je značně narušený trhlinami. Zde docházelo k částečnému odlupování vrstvy filmu. Na detailním snímku (Obr. 30 b) je patrná substrukturu globulárních útvarů. Tato substruktura je tvořena tenkými lamelami o šířce 1 až 3 μm . Z detailního pohledu je patrné, že substruktura globulárních útvarů se značně liší od substruktury vzniklých útvarů u přídavku kyseliny citrónové při koncentraci 5 mM a pH 5.

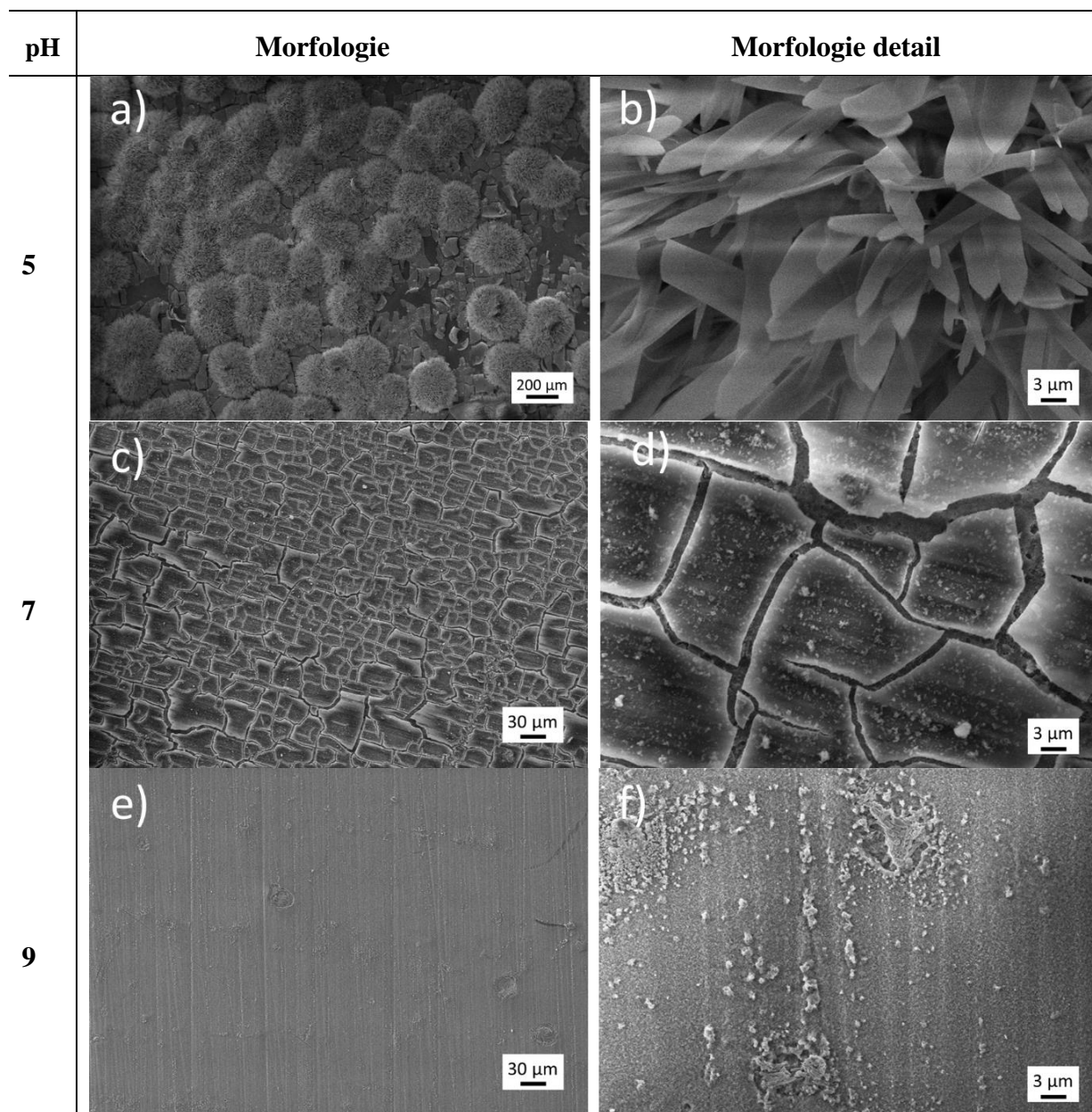
Deponovaný povlak při pH 7 vytvořil jemný, silně popraskaný, film, který pokrývá povrch substrátu (Obr. 30 c-d). Na povrchu vytvořeného filmu jsou z detailního snímku (Obr. 30 d) patrné velmi malé částice, které se zde zřejmě zachytily z reakční směsi.

Při pH 9 (Obr. 30 e-f) se stejně jako v předchozím případě nevytvořil žádný povlak.

Dle výsledků EDS analýzy substrátu při pH 5 (Tab. 15) není povlak tvořený CaP fází, protože analýza nedetekovala přítomnost P. Dle diagramu Hydra-Medusa by se při pH 5 v roztoku za rovnovážných podmínek mělo vytvářet větší množství sloučenin citrátů (pravděpodobně citráty vápníku), ale taky fáze DCPD. Tomu odpovídá i porovnání s výsledky EDS analýzy, která detekovala prvky Ca, C a O v desítkách at. %.

Na základě EDS analýzy deponovaného povlaku při pH 7 a při porovnání s teoretickým složením CaP fází byl stanoveno, že deponovaný povlak je tvořený fází DCPD, popřípadě směsí DCPD a OCP. Vzhledem k pozorovaným trhlinám (Obr. 30 c), byla detekována ochranná vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Diagram Hydra-Medusa (Obr. 31 oranžová vertikální čára) za rovnovážných podmínek vykreslil přítomnost pouze HAp fáze a citrátů. Vzhledem k detekci 10,80 at. % C

je pravděpodobné, že malé precipitáty zachycené na povrchu povlaku jsou tvořené právě sloučeninami citrátu.

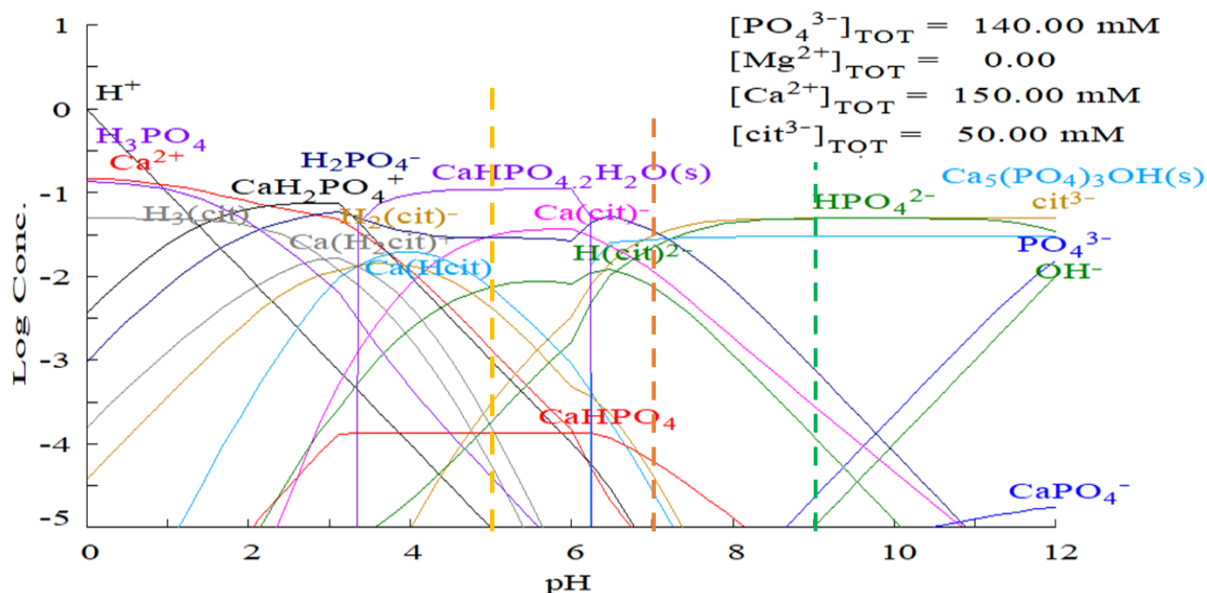


Obr. 30 SEM snímek povlaku s přidavkem 50 mM kyseliny citronové při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

Tab. 15 EDS analýza povlaku s přidavkem 50 mM kyseliny citronové

Vzorek	Ca	P	O	Mg	C	Ostatní
5	13,68	0,00	46,46	0,00	39,86	0,00
7	15,00	12,13	53,39	7,35	10,80	1,33
9	0,00	0,11	64,79	34,69	0,00	0,41

EDS analýza (Tab. 15) detekovala na povrchu substrátu upraveného při pH 9 pouze ochrannou vrstvu. Jak bylo popsáno výše, došlo pravděpodobně ke srážení v reakční směsi v zásaditém prostředí a nedocházelo k depozici na povrchu substrátu. Dle diagramu Hydra-Medusa (Obr. 31 zelená vertikální čára) by deponovaný povlak za rovnovážných podmínek měl být tvořen fází HAp.



Obr. 31 Závislost koncentrace iontů na pH

5.4.3 Přídavek kyseliny citrónové o koncentraci 500 mM

Zvýšení koncentrace přídavku chelatačního činidla kyseliny citrónové na 500 mM vedlo ke změně morfologie deponovaného povlaku. Povlak vytvořený při pH 5 vytvořil hladký film. Z detailního snímku (Obr. 32 b) není pozorovatelná výrazná substruktura deponovaného povlaku a povlak na základě vzhledu může být tvořen na organické bázi. Snímky ze SEM odhalily výrazné strukturální trhliny.

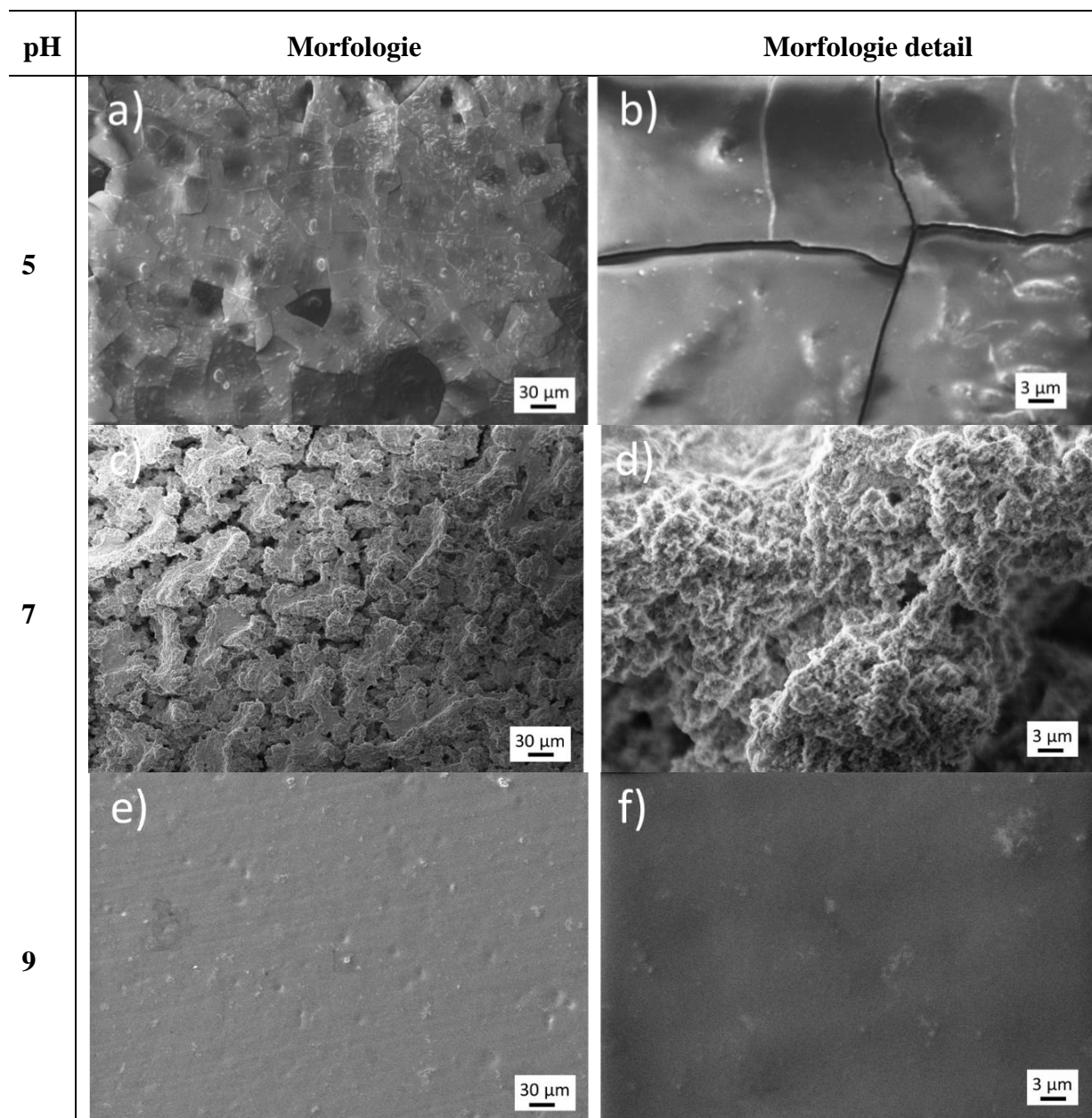
Při pH 7 (Obr. 32 c) se vytvořila nerovnoměrná vrstva tvořená velkým množstvím trhlín, popř. pórů, kavit. Detailní struktura je uvedena na obr. 30 d. Z detailu je patrné, že struktura vrstvy je tvořena nepravidelnými částicemi, které aglomerovali do větších útvarů.

Povlak vytvořený při pH 9 (Obr. 32 e) vytvořil velmi tenkou vrstvu na povrchu substrátu. Došlo k minimálnímu překrytí rýh z broušení.

Na základě EDS analýzy (Tab. 16) byl vzorek povlakovaný při pH 5 pokrytý pravděpodobně vrstvou na organické bázi, jelikož majoritní zastoupení tvořily prvky C a O. Pravděpodobně se mohlo jednat o některý komplex citrátu, což potvrdilo srovnání s diagramem Hydra-Medusa.

EDS analýza detekovala na povrchu substrátu upravovaným při pH 7 zvýšené zastoupení prvků C a O (Tab. 16). Z diagramu Hydra-Medusa (Obr. 33 oranžová vertikální čára) je patrné, že za rovnovážných podmínek budou v reakční směsi převažovat sloučeniny citrátu ($H(cit)^{2-}$, $Ca(cit)^{-}$ a cit^{3-}) společně se sloučeninou HPO_4^{2-} . Oproti těmto fázím se bude vyskytovat fáze HAp přibližně o 1,5 řádu méně, což znamená výskyt fáze HAp v jednotkách at. %. Na základě porovnání výsledků EDS analýzy s diagramem Hydra-Medusa (Obr. 33 oranžová vertikální

čára) bude povrch substrátu pravděpodobně tvořen komplexem citrátu, nejspíš se bude jednat o komplex citrátu vápníku (popř. sodného nebo draselného).

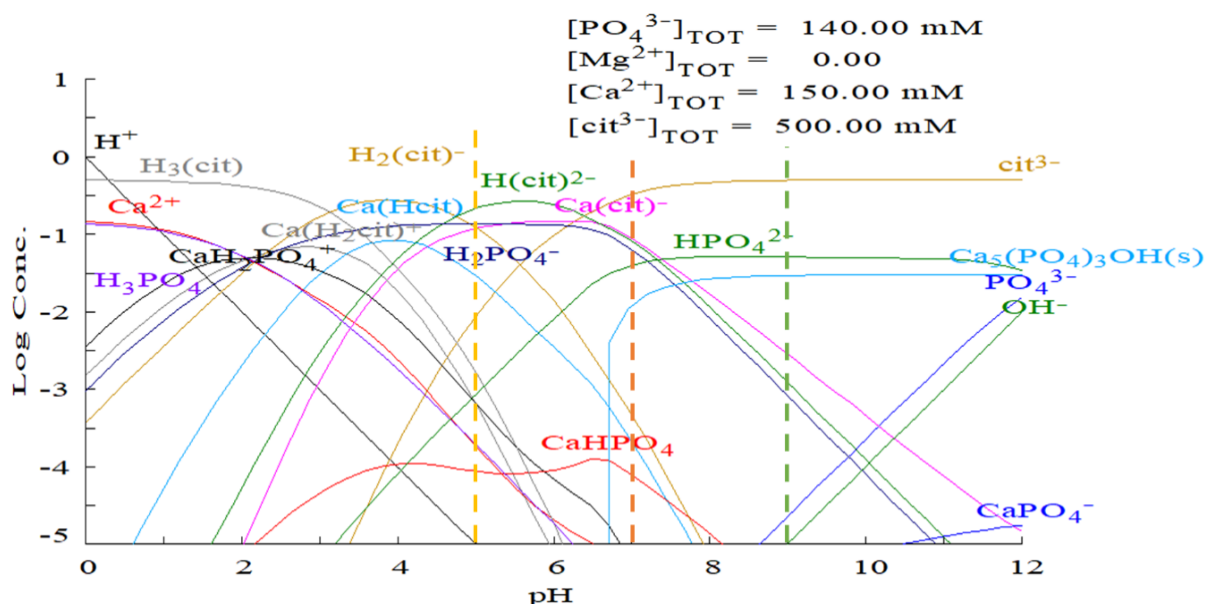


Obr. 32 SEM snímek povlaku s přidavkem 500 mM kyseliny citronové při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

Tab. 16 EDS analýza povlaku s přidavkem 500 mM kyseliny citronové

Vzorek	Ca	P	O	Mg	C	Ostatní
5	7,41	5,36	50,25	0,5	30,01	6,47
7	10,96	5,21	50,10	0,63	23,77	9,33
9	2,21	1,50	49,98	0,31	29,11	16,89

Dle diagramu Hydra-Medusa se při pH 9 (Obr. 33 zelená vertikální čára) bude v reakční směsi za rovnovážných podmínek převažovat sloučenina cit^{3-} a přibližně o 1,5 řádu méně se bude vylučovat fáze HAp společně s HPO_4^{2-} . Diagramu odpovídá námi provedená EDS analýza, která detekovala 49,98 at % O a 29,11 at. % C (Tab. 16). Toto složení odpovídá organické fázi, pravděpodobně sloučenině na bázi citrátu.



Obr. 33 Závislost koncentrace iontů na pH

5.5 Povlaky s přidavkem hydrátu glukonátu hořečnatého

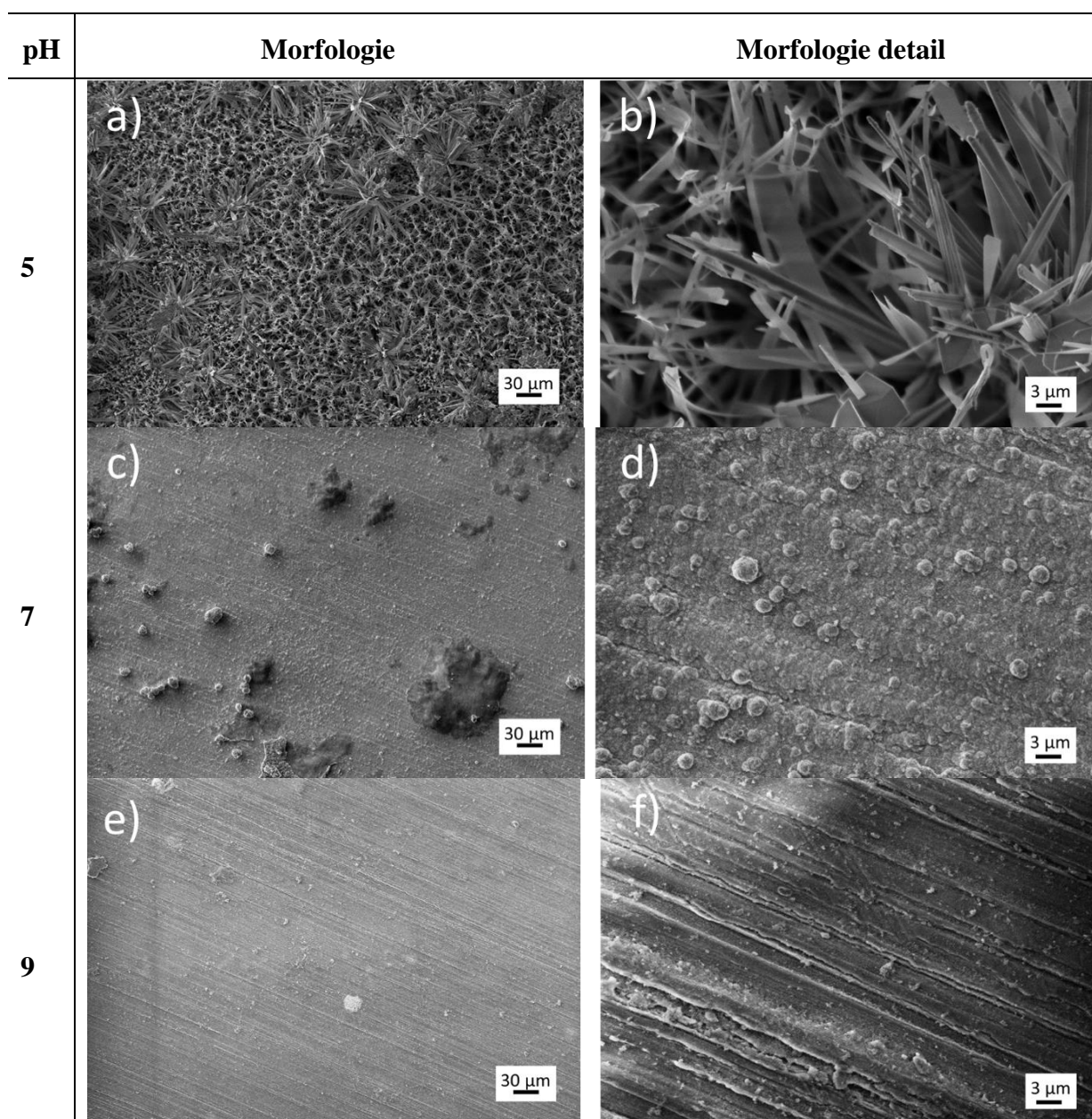
5.5.1 Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 5 mM

Ve čtvrté sérii byl připraven CaP povlak s přidavkem hydrátu glukonátu hořečnatého jako chelatačního činidla. Na snímcích ze SEM (Obr. 34) je vidět, že při pH 5 vznikl povlak, který se liší od povlaků při pH 7 a 9. Povlak nanesený při pH 5 (Obr. 34 a) vytvořil relativně homogenní vrstvu bez strukturních defektů. Při detailním pohledu je zjevná lamelární/jehlicovitá struktura tvořená jemnými lamelami/jehlicemi CaP.

Deponovaný povlak při pH 7 (Obr. 34 c) vytvořil velmi tenký film, který pokrývá povrch substrátu. Z makroskopického snímku jsou patrné různorodé útvary, které se zachytily na povrchu povlaku. Některé útvary dosahují velikosti až 30 μm . Na detailním snímku (Obr. 34 d) jsou patrné globulární útvary, které tvoří deponovaný povlak. Tyto globulární útvary jsou podobné těm, kterých bylo dosaženo v případě 50 mM Chelatonu III při pH 7.

Na snímku SEM deponovaného povlaku při pH 9 (Obr. 34 e) nebyla patrná žádná vrstva. Na detailním snímku (Obr. 34 f) jsou patrné malé částice, které se zachytily na povrchu z povlakovací lázně. Námi použité chelatační činidlo hydrát glukonátu hořečnatého není obvykle používané činidlo k úpravě povrchu hořčíkových slitin, proto není obsaženo v databázi softwaru Hydra-Medusa. Na základě podobnosti morfologie deponovaného povlaku při pH 5 s povlakem připraveným při pH 5 s přidavkem 50 mM Chelatonu III, lze předpokládat, že i fázové složení povlaku bude podobné. Porovnáním výsledků EDS analýzy deponovaného

povlaku při pH 5 (Tab. 17) s teoretickým složením jednotlivých CaP fází (Tab. 9) a EDS analýzy povlaku připraveným při pH 5 s přidavkem 50 mM Chelatonu III (Tab. 12) určilo, že povlak je pravděpodobně tvořený fází TCP, popřípadě směsí fáze TCP a DCPD.



Obr. 34 SEM snímek povlaku s přidavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

Tab. 17 EDS analýza povlaku s přidavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého

Vzorek	Ca	P	O	Mg	Ostatní
5	25,79	16,78	56,32	0,27	0,84
7	18,00	14,08	61,95	2,96	3,01
9	0,51	1,02	64,02	33,51	0,94

Na základě morfologické podobnosti a podobných výsledků EDS analýzy povlaku připraveného při pH 7 s povlakem připraveným při pH 7 s přídavkem 50 mM Chelatonu III, bylo určeno, že deponovaný povlak je tvořený fází OCP, popřípadě směsí fáze OCP a HAp.

Dle výsledků EDS analýzy (Tab. 17) je patrné, že povrch substrátu při pH 9 je tvořený pouze narušenou ochrannou vrstvou $Mg(OH)_2$.

5.5.2 Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 50 mM

Při koncentraci 50 mM a pH 5 vznikl téměř kompletně pokrytý povrch substrátu (Obr. 35 a). Vzniklý povlak má listovou až diskovou strukturu. Tato struktura již byla pozorována u kyseliny citronové při koncentraci 5 mM.

Prostředí o pH 7 (Obr. 35 c) způsobilo vznik tenké vrstvy, která pokryla velkou část povrchu substrátu. Stále opakujícím jevem je to, že při zvýšení pH se zhoršuje kvalita přilnutí povlaku k povrchu a dochází k jeho popraskání či dokonce k úplnému odloupení. Struktura povlaku při pH 7 je velmi podobná struktuře, která se vytvořila u hydrátu glukonátu hořečnatého při stejném pH o nižší koncentraci a u Chelatonu III při pH 7 a koncentraci 50 mM.

Syntéza povlaku při pH 9 nevedla k vytvoření požadovaného povlaku. Na povrchu se z povlakovací lázně zachytilo malé množství precipitátů.

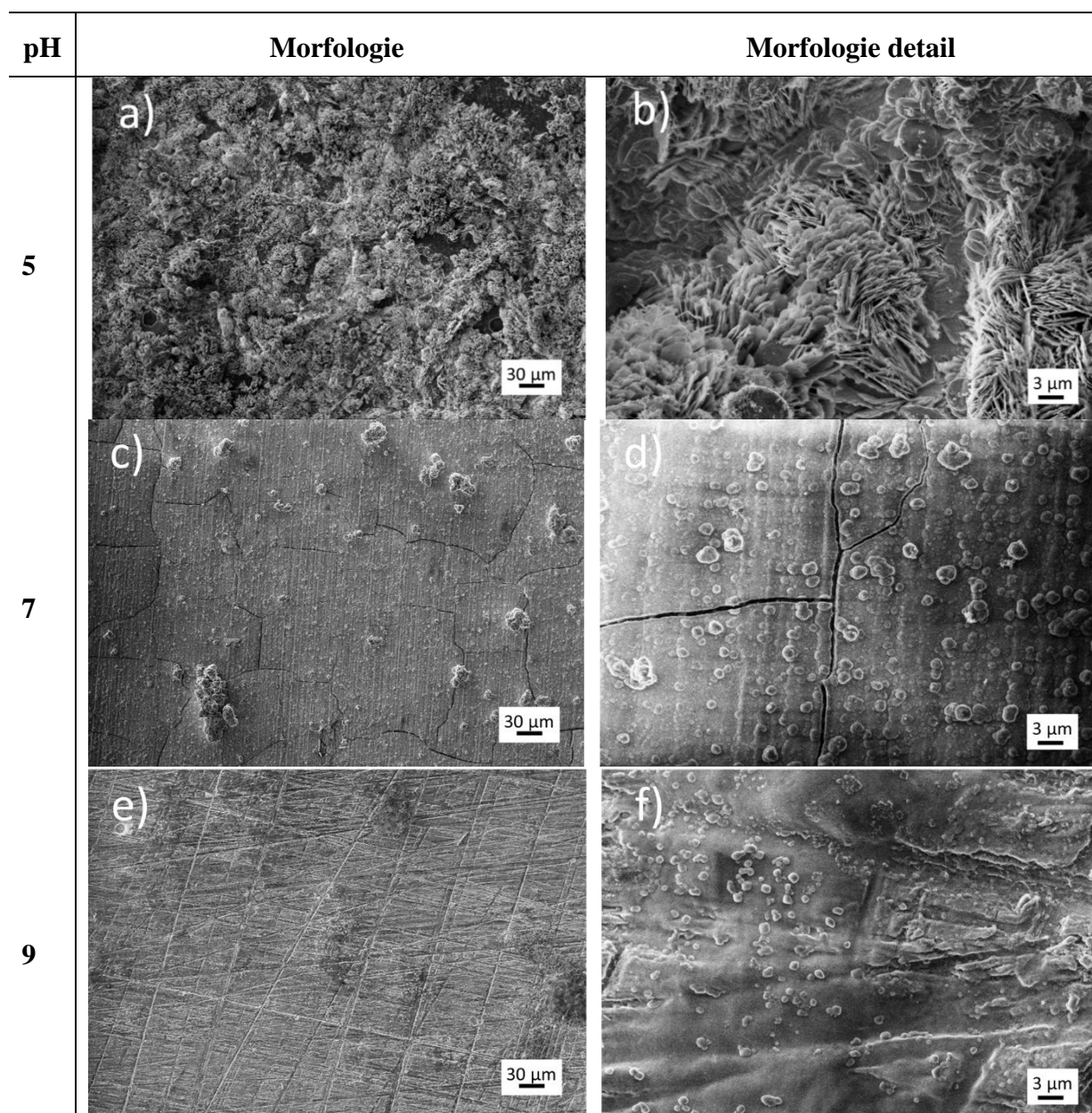
Z důvodu nedostatečné literatury a absence glukonátu v databázi softwaru Hydra-Medusa byl deponovaný při pH 5 povlak hodnocen pomocí EDS analýzy a následně na základě morfologické podobnosti s povlakem připraveným při pH 5 s přídavkem 5 mM kyseliny citronové. Výsledky EDS analýzy deponovaného povlaku při pH 5 (Tab. 18) detekovaly vznik CaP povlaku na povrchu substrátu. Dle srovnání výsledků EDS analýzy (Tab. 18) s teoretickým atomovým složením jednotlivých fází (Tab. 9) je pravděpodobně povlak tvořený fází OCP, jejíž vznik byl popsán v kapitole 5.2 výše. Fáze OCP byla detekována i v případě deponovaného povlaku při pH 5 s přídavkem 5 mM kyseliny citronové.

Výsledky EDS analýzy deponovaného povlaku při pH 7 (Tab. 18) při porovnání s teoretickým složením jednotlivých CaP fází (Tab. 9) nejvíce odpovídá fázi HAp (příp. směsi OCP a HAp).

EDS analýza prokázala, že povrch substrátu upravovaného při pH 9 nevedlo k vytvoření žádné CaP fáze a byla detekována pouze ochranná vrstva $Mg(OH)_2$.

Tab. 18 EDS analýza povlaku s přídavkem 50 mM hydrátu glukonátu hořečnatého

Vzorek	Ca	P	O	Mg	Ostatní
5	25,43	16,41	57,46	0,70	0,00
7	13,18	13,08	65,53	6,43	1,78
9	0,31	0,33	65,00	34,00	0,36



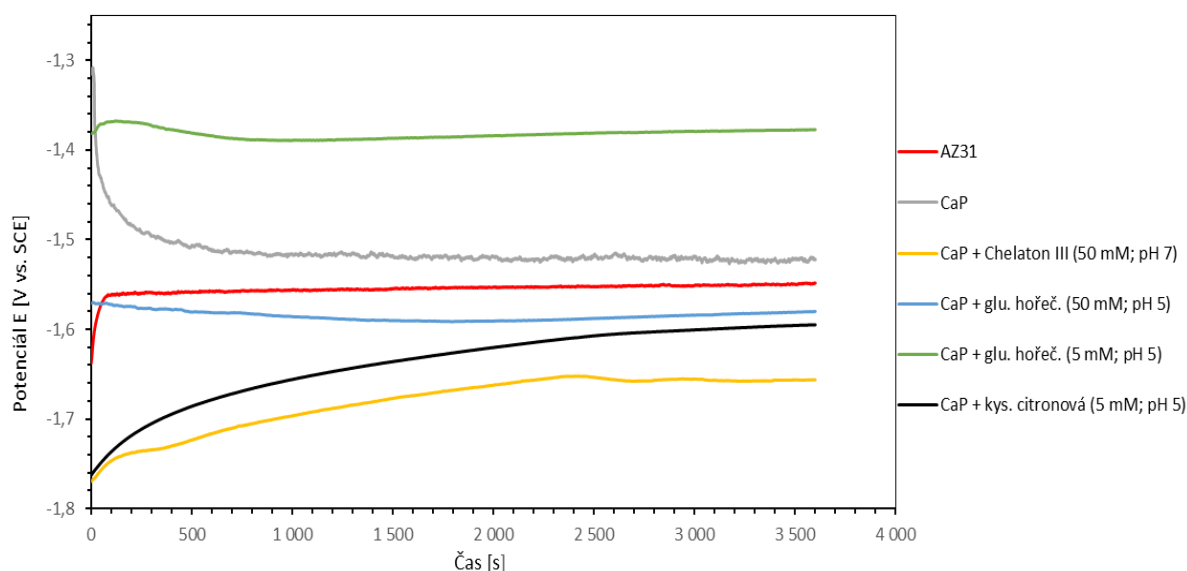
Obr. 35 SEM snímek povlaku s přídavkem 50 mM hydrátu glukonátu hořečnatého při a) pH 5 b) pH 5 detail; c) pH 7 d) pH 7 detail; e) pH 9 f) pH 9 detail

5.5.3 Přídavek hydrátu glukonátu hořečnatého o koncentraci 500 mM

Na základě získaných poznatků by nevedla příprava povlaků s přídavkem chelatačních činidel o koncentraci 500 mM ke vzniku požadovaného CaP povlaku, proto nebyla syntéza provedena. Výrazně lepších výsledků bylo dosaženo při 5 mM než při 50 mM glukonátu. Navíc s ohledem na vysokou cenu této látky bylo od experimentů upuštěno. Lze spíše očekávat, že při koncentraci 500 mM by docházelo k narušení ochranné $Mg(OH)_2$, a k narušení samotného substrátu.

5.6 Hodnocení připravených CaP povlaků

Korozní hodnocení pomocí potenciodynamických měření bylo provedeno vždy pro nejlepší vzorky z dané série na základě hodnocení morfologie povrchu (na základě pozorování morfologie na snímcích SEM a na základě výsledků EDS analýzy), množství strukturních defektů atd. Potenciodynamické zkoušky probíhaly v roztoku 0,15 M roztoku NaCl s využitím cel s klasickým tříelektrodovým zapojení. Měřený vzorek byl zapojený jako pracovní elektroda, referentní elektroda byla nasycená kalomelová elektroda a pomocnou elektrodou byl Pt síťka.



Obr. 36 OCP měření

Před samotným měření byly vzorky vystaveny roztoku NaCl po dobu 60 min bez polarizace elektrody (OCP) kdy došlo k ustálení potenciálu (Obr. 36). U většiny vzorků došlo k ustálení hodnoty po cca 500 s, pouze u vzorku s přidavkem Chelatonu III (pH 7, 50 mM) se hodnota OCP ustálila až po 2 500 s. Hodnoty ustálení jsou zaznamenány v Tab. 19.

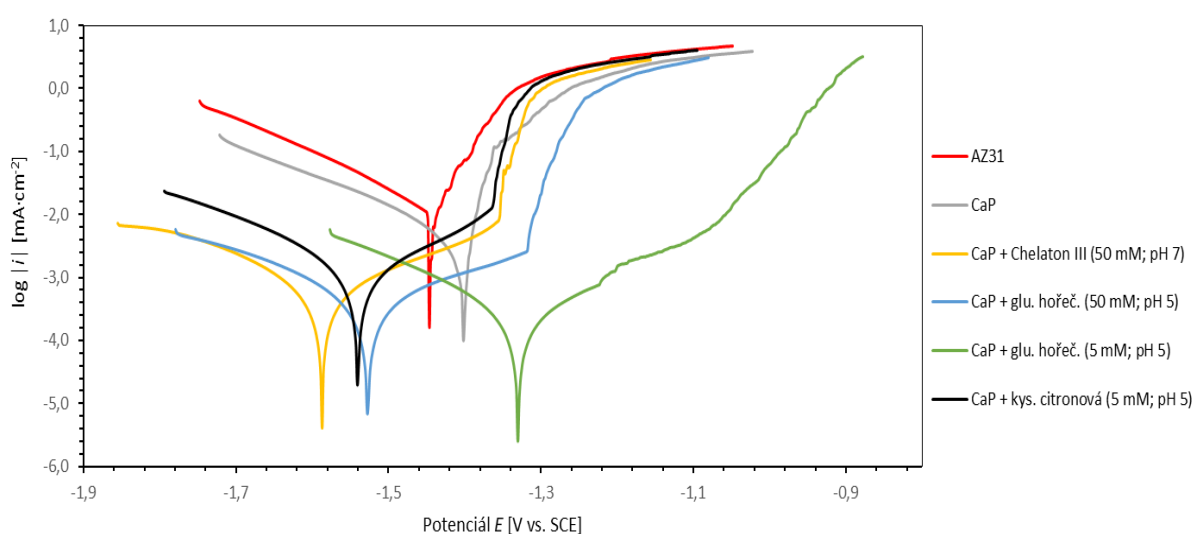
Tab. 19 Hodnoty E_{OCP} pro měřené vzorky

Vzorek	E_{OCP} [mV]
AZ31	-1545
CaP	-1505
CaP + Chelaton III (50 mM; pH 7)	-1665
CaP + glu. hořeč. (5 mM; pH 5)	-1381
CaP + glu. hořeč. (50 mM; pH 5)	-1585
CaP + kys. citronová (5 mM; pH 5)	-1605

Potenciodynamická měření byla provedena v rozsahu potenciálu -200 až 500 mV od E_{OCP} . V anodické části polarizační křivky vzorku AZ31 a vzorku bez přidavku chelatačního činidla

(Obr. 37 červená a šedá křivka) došlo okamžitě k strmému nárůstu proudové hustoty, což značí probíhající chemické reakce na povrchu zkoumaných vzorků, tedy probíhající korozi. U zbylých vzorků připravovaných s přidavkem cheletačního činidla bylo pozorováno, že anodická část křivky pomalu roste. Přibližně 250 až 300 mV od hodnoty E_{corr} dochází k prudkému nárůstu proudové hustoty. V tomto úseku patrně došlo k narušení deponovaného CaP povlaku a napadení Mg slitiny pod povlakem a koroze mohla rychleji probíhat. Tento jev nebyl v takové míře pozorován u vzorku s přidavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého.

Pomocí Tafelovy extrapolací metody byly z polarizačních křivek určeny hodnoty E_{corr} a i_{corr} , které jsou uvedeny v Tab. 20. Naměřená hodnota E_{corr} pro slitinu AZ31 byla porovnána s dostupnou literaturou [1], ve které byla naměřena hodnota -1,67 V.



Obr. 37 Polarizační křivky měřených vzorků

Tab. 20 Hodnoty E_{corr} a i_{corr} zkoumaných vzorků

Vzorek	E_{corr} [mV]	i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
AZ31	-1445	10,5
CaP	-1397	1,9
CaP + Chelaton III (50 mM; pH 7)	-1588	0,5
CaP + glu. hořeč. (5 mM; pH 5)	-1331	0,2
CaP + glu. hořeč. (50 mM; pH 5)	-1528	0,3
CaP + kys. citronová (5 mM; pH 5)	-1541	0,6

Naměřená hodnota E_{corr} pro vzorek s přidavkem Chelatonu III byla porovnána s literaturou [7]. Weng a kol. provedli měření za odlišných podmínek (4 h; 0,1 M Chelatonu III) než probíhala

naše syntéza, ale hodnota E_{corr} (-1,61 V), která byla naměřená během studie, je srovnatelná s námi naměřenou hodnotou (-1588 mV).

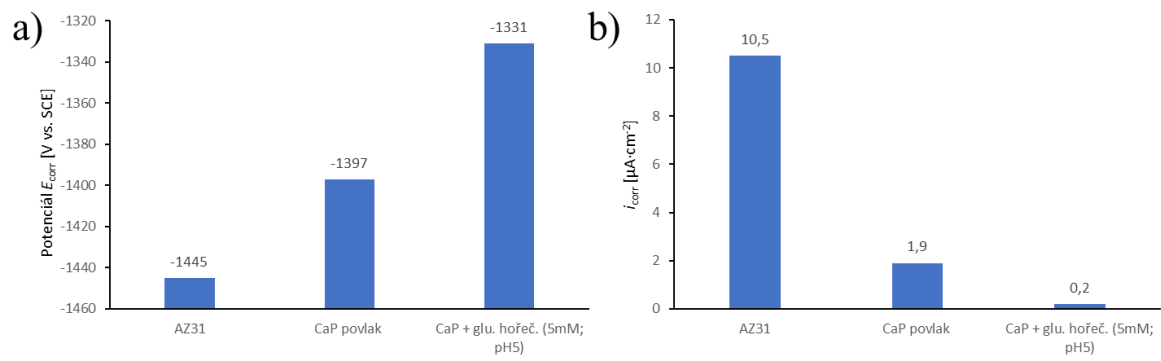
Na základě hodnot E_{corr} a i_{corr} (Tab. 20) vyplývá, že nejlepších elektrochemických vlastností dosahuje povlak s přídavkem 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého, jehož hodnoty E_{corr} jsou posunuty nejvíce do pozitivních hodnot a i_{corr} jsou ve srovnání se zbylými vzorky nejnižší.

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá hydrotermální syntézou a charakterizací deponovaných povlaků na bázi vápenatých fosfátů na Mg slitině AZ31. Teoretická část pojednává o hořčíku a jeho slitinách jakožto biodegradovatelném materiálu. Dále bylo pojednáno o biologicky vstřebatelných typech možných povlaků na Mg slitině se zaměřením na povlaky na bázi vápenatých fosfátů a vlivu chelatačních činidel v reakční směsi na deponované povlaky.

Experimentální část zahrnuje výsledky hodnocení morfologie povrchu, struktury, prvkového složení a korozního hodnocení CaP povlaků na hořčíkové slitině AZ31. Pro přípravu CaP povlaků bylo využito různých prostředí (pH, různá chelatační činidla o různých koncentracích). Na základě hodnocení bylo zjištěno následující:

- V případě vzorku bez přídavku chelatačního činidla byla při pH 5; 7 i 9 pozorována přítomnost jemně strukturovaného povlaku tvořeného lamelárními útvary. Povlak deponovaný při pH 5 je mírně odlišný od povlaku připraveného při pH 7 a 9.
- Přídavek kyseliny citronové v reakční směsi nevedl v žádném případě ke vzniku kvalitního povlaku. Povlaky byly nerovnoměrné, obsahovaly velké množství trhlin a docházelo k jejich odlupování. Při koncentraci 500 mM a při pH 9 nedošlo vůbec ke vzniku povlaků.
- Rovnoměrné, hutné a kvalitní vrstvy bylo dosaženo v případě depozice v reakční směsi při pH 7 obsahující 50 mM Chelatonu III a v případě reakční směsi při pH 5 obsahující 5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého.
- Přídavkem Chelatonu III docházelo při pH 5 ke vzniku hrubých krystalů, které by nevedly ke zlepšení korozní odolnosti.
- Jak v případě Chelatonu III, tak v případě glukonátu hořečnatého nedocházelo stejně jako v případě kys. citronové při pH 9 ani při koncentraci 500 mM ke vzniku povlaků.
- Z hlediska morfologie povrchu a kvality povlaku se jako **nejlepší jevil povlak** připravený ve směsi s přídavkem **50 mM Chelatonu III při pH 7** a s přídavkem **5 mM hydrátu glukonátu hořečnatého při pH 5**.
- Porovnáním hodnot E_{corr} a i_{corr} zkoumaných vzorků, které byly vyhodnoceny pomocí Tafelovy extrapolační metody byl jako **nejlepší stanoven vzorek s povlakem připraveným ve směsi s přídavkem 5 mM glukonátu hořečnatého při pH 5**.
- V porovnání s nepovlakovanou slitinou AZ31 a v porovnání s CaP povlakem bez přídavku chelatačního činidla došlo k posunu E_{corr} k více pozitivním hodnotám a poklesu i_{corr} o 1-2 řády, viz Obr. 38 níže:



Obr. 38 Hodnoty a) potenciálu E_{corr} zkoumaných vzorků b) i_{corr} zkoumaných vzorků

7 LITERATURA

- [1] CHAI, Hua, Lifei WANG, Xiaoqing CAO et al. The effects of chemical conversion parameters on morphology and corrosion performance of calcium phosphate coating on AZ31 alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2023, **296**. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2023.127338
- [2] YANG, Wei, Jianli WANG, Dapeng XU, Jinhua LI a Tao CHEN. Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2015, **283**, 281-285. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2015.10.065
- [3] HARTWIG, Andrea. Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2001, **475**(1-2), 113-121. ISSN 00275107. Dostupné z: doi:10.1016/S0027-5107(01)00074-4
- [4] ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*. 2017, **89**, 92-193. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.011
- [5] VOJTĚCH, Dalibor, Vítězslav KNOTEK, Jaroslav ČAPEK a Jiří KUBÁSEK. HOŘČÍK – KOV PRO MEDICÍNU I PRO SKLADOVÁNÍ VODÍKU. *Chemické listy* [online]. 678-683 [cit. 2023-03-31]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_09_678-683.pdf
- [6] KNOFLÍČKOVÁ, Lenka. *HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE POVLAKŮ NA BÁZI VÁPENATÝCH FOSFÁTŮ NA Mg SLITINĚ AZ31*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/204651/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Ing. Martin Buchtík Ph.D.
- [7] WEN, Shifeng, Xianglei LIU, Jiahui DING, Yulai LIU, Ziting LAN, Zimeng ZHANG a Guangmeng CHEN. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coating on the surface of medical magnesium alloy and its corrosion resistance. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2021, **31**(2), 324-333. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2020.12.013
- [8] YOU, Mingyu, Mónica ECHEVERRY-RENDÓN, Lei ZHANG, Jialin NIU, Jian ZHANG, Jia PEI a Guangyin YUAN. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of Mg alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 2021, **120**. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2020.111734

- [9] CHEN, X.B., N. BIRBILIS a T.B. ABBOTT. Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. *CORROSION*. 2011, **67**(3), 035005-1-035005-16. ISSN 0010-9312. Dostupné z: doi:10.5006/1.3563639
- [10] WANG, Lijun a George H. NANCOLLAS. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*. 2008, **108**(11), 4628-4669. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0782574
- [11] DUNNE, Conor F., Galit Katarivas LEVY, Orly HAKIMI, Eli AGHION, Barry TWOMEY a Kenneth T. STANTON. Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016, **289**, 37-44. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.01.045
- [12] CHEN, Junxiu, Yang YANG, Iniobong P. ETIM, Lili TAN, Ke YANG, R. D. K. MISRA, Jianhua WANG a Xuping SU. Recent Advances on Development of Hydroxyapatite Coating on Biodegradable Magnesium Alloys: A Review. *Materials*. 2021, **14**(19). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14195550
- [13] LIN, K. a J. CHANG. Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*. Elsevier, 2015, 3-19. ISBN 9781782420330. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-033-0.00001-8
- [14] BOSE, S., S. TARAFDER a A. BANDYOPADHYAY. Hydroxyapatite coatings for metallic implants. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*. Elsevier, 2015, 143-157. ISBN 9781782420330. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-033-0.00007-9
- [15] HARUN, W.S.W., R.I.M. ASRI, J. ALIAS, F.H. ZULKIFLI, K. KADIRGAMA, S.A.C. GHANI a J.H.M. SHARIFFUDDIN. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International*. 2018, **44**(2), 1250-1268. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.162
- [16] CHENG, Ying-liang, Hai-lan WU, Zhen-hua CHEN, Hui-min WANG a Ling-ling LI. Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, **16**(5), 1086-1091. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(06)60382-8
- [17] M., Eric. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*. InTech, 2011. ISBN 978-953-307-309-5. Dostupné z: doi:10.5772/19123
- [18] SADAT-SHOJAI, Mehdi, Mohammad-Taghi KHORASANI, Ehsan DINPANA-KHOSHARGI a Ahmad JAMSHIDI. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*. 2013, **9**(8), 7591-7621. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2013.04.012

- [19] KABIR, Shekh Md. Mamun a Joonseok KOH. Effect of chelating agent in disperse dye dyeing on polyester fabric. *Fibers and Polymers*. 2017, **18**(12), 2315-2321. ISSN 1229-9197. Dostupné z: doi:10.1007/s12221-017-7481-4
- [20] HENTRICH, Doreen, Klaus TAUER, Montserrat ESPANOL, Maria-Pau GINEBRA a Andreas TAUBERT. EDTA and NTA Effectively Tune the Mineralization of Calcium Phosphate from Bulk Aqueous Solution. *Biomimetics*. 2017, **2**(4). ISSN 2313-7673. Dostupné z: doi:10.3390/biomimetics2040024
- [21] ROCK, W P. Dental erosion: from diagnosis to therapy. *British Dental Journal*. 2006, **201**(9), 602-602. ISSN 0007-0610. Dostupné z: doi:10.1038/sj.bdj.4814216
- [22] KANNAN, M.B. Hydroxyapatite coating on biodegradable magnesium and magnesium-based alloys. *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*. Elsevier, 2015, 289-306. ISBN 9781782420330. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-78242-033-0.00013-4
- [23] WITTE, F., V. KAESE, H. HAFERKAMP, E. SWITZER, A. MEYER-LINDENBERG, C.J. WIRTH a H. WINDHAGEN. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. 2005, **26**(17), 3557-3563. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.049
- [24] DING, Yunfei, Cuie WEN, Peter HODGSON a Yuncang LI. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B*. 2014, **2**(14), 1912-1933. ISSN 2050-750X. Dostupné z: doi:10.1039/C3TB21746A
- [25] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [26] SHARMA, Sachin Kumar, Kuldeep Kumar SAXENA, Vinayak MALIK, Kahtan A. MOHAMMED, Chander PRAKASH, Dharam BUDDHI a Saurav DIXIT. Significance of Alloying Elements on the Mechanical Characteristics of Mg-Based Materials for Biomedical Applications. *Crystals*. 2022, **12**(8). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst12081138
- [27] UDDIN, M S, Colin HALL a Peter MURPHY. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2016, **16**(5). ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/16/5/053501
- [28] HERNÁNDEZ-MONTES, Vanessa, Claudia Patricia BETANCUR-HENAO a Juan Felipe SANTA-MARÍN. Titanium dioxide coatings on magnesium alloys for biomaterials: A review. *DYNA*. 2017, **84**(200), 261-270. ISSN 2346-2183. Dostupné z: doi:10.15446/dyna.v84n200.59664

- [29] HU, Yao Bo, Fu Sheng PAN, Jing Feng WANG a Jian PENG. The Anticorrosive Properties of Sol-Gel Coating on AZ31 Magnesium Alloy. *Materials Science Forum*. 2009, **610-613**, 899-904. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.610-613.899
- [30] BAKHSHEHI-RAD, H.R., E. HAMZAH, A.F. ISMAIL, M. AZIZ, M. DAROONPARVAR, E. SAEBNOORI a A. CHAMI. In vitro degradation behavior, antibacterial activity and cytotoxicity of TiO₂-MAO/ZnHA composite coating on Mg alloy for orthopedic implants. *Surface and Coatings Technology*. 2018, **334**, 450-460. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.027
- [31] ARRABAL, R., E. MATYKINA, T. HASHIMOTO, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2009, **203(16)**, 2207-2220. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2009.02.011
- [32] ZHAO, Quanming, Xiong GUO, Xiaoqian DANG, Jianmin HAO, Jianghua LAI a Kunzheng WANG. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013, **102**, 321-326. ISSN 09277765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2012.07.040
- [33] REMEŠOVÁ, Michaela. *Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin*. Brno, 2015. Dostupné také z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/41413/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Ing. Ladislav Čalko Ph.D.
- [34] BARAJAS, J.D., J.C. JOYA, K.S. DURÁN, C.A. HERNÁNDEZ-BARRIOS, A.E. COY a F. VIEJO. Relationship between microstructure and formation-biodegradation mechanism of fluoride conversion coatings synthesised on the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2019, **374**, 424-436. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.010
- [35] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Jakub TKACZ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2017, **64(6)**, 613-619. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-02-2017-1757

- [36] YAN, Tingting, Lili TAN, Dangsheng XIONG, Xinjie LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 2010, **30**(5), 740-748. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2010.03.007
- [37] HAHN, Byung-Dong, Dong-Soo PARK, Jong-Jin CHOI, Jungho RYU, Woon-Ha YOON, Joon-Hwan CHOI, Hyoun-Ee KIM a Seong-Gon KIM. Aerosol deposition of hydroxyapatite–chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2011, **205**(8-9), 3112-3118. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2010.11.029
- [38] ZHANG, Yue, Mohammed F. HAMZA, Thierry VINCENT, Jean-Claude ROUX, Catherine FAUR a Eric GUIBAL. Tuning the sorption properties of amidoxime-functionalized algal/polyethyleneimine beads for La(III) and Dy(III) using EDTA: Impact of metal speciation on selective separation. *Chemical Engineering Journal*. 2022, **431**. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.133214
- [39] ZAI, Wei, Xiaoru ZHANG, Yingchao SU, H.C. MAN, Guangyu LI a Jianshe LIAN. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate (MgP), zinc phosphate (ZnP) and calcium phosphate (CaP) conversion coatings on Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2020, **397**. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125919
- [40] CHEN, X.-B., N. BIRBILIS a T.B. ABBOTT. Effect of [Ca²⁺] and [PO₄³⁻] levels on the formation of calcium phosphate conversion coatings on die-cast magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*. 2012, **55**, 226-232. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2011.10.022
- [41] WANG, Lijun a George H. NANCOLLAS. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution. *Chemical Reviews*. 2008, **108**(11), 4628-4669. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0782574
- [42] ABU BAKAR, M.S., M.H.W. CHENG, S.M. TANG, S.C. YU, K. LIAO, C.T. TAN, K.A. KHOR a P. CHEANG. Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone–hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. *Biomaterials*. 2003, **24**(13), 2245-2250. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(03)00028-0

- [43] NASIRI-TABRIZI, B., Pezhman HONARMANDI, R. EBRAHIMI-KAHRIZSANGI a Peyman HONARMANDI. Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method. *Materials Letters*. 2009, **63**(5), 543-546. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2008.11.030
- [44] SADAT-SHOJAI, Mehdi, Mohammad-Taghi KHORASANI, Ehsan DINPANA-KHOSHARGI a Ahmad JAMSHIDI. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*. 2013, **9**(8), 7591-7621. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2013.04.012
- [45] CHEN, Yan, Wenjia GU, Haihua PAN, Shuqin JIANG a Ruikang TANG. Stabilizing amorphous calcium phosphate phase by citrate adsorption. *CrystEngComm*. 2014, **16**(10), 1864-1867. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/C3CE42274G
- [46] XIE, Baoquan a George H. NANCOLLAS. How to control the size and morphology of apatite nanocrystals in bone. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2010, **107**(52), 22369-22370. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1017493108
- [47] ABDELAZIM, Mohamed H., Ahmed H. ABDELAZIM, Wael F. ISMAIEL, Mahmoud E. ALSOBKY, Ahmed YOUNES, Abdelgawad M. HADEYA, Sherif RAMZY a Mohammed SHAHIN. Effect of intra-nasal nitrilotriacetic acid trisodium salt in lowering elevated calcium cations and improving olfactory dysfunction in COVID-19 patients. *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology*. 2022, **279**(9), 4623-4628. ISSN 0937-4477. Dostupné z: doi:10.1007/s00405-022-07424-5
- [48] HIROMOTO, Sachiko a Akiko YAMAMOTO. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*. 2009, **54**(27), 7085-7093. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2009.07.033
- [49] TOMOZAWA, Masanari a Sachiko HIROMOTO. Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values. *Acta Materialia*. 2011, **59**(1), 355-363. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2010.09.041
- [50] ALI, Asif, Farasat IQBAL, Akhlaq AHMAD, Fakhera IKRAM, Ansum NAWAZ, Aqif Anwar CHAUDHRY, Saadat Anwar SIDDIQI a Ihtesham REHMAN. Hydrothermal deposition of high strength calcium phosphate coatings on magnesium alloy for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*. 2019, **357**, 716-727. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2018.09.016
- [51] TOMOZAWA, Masanari a Sachiko HIROMOTO. Growth mechanism of hydroxyapatite-coatings formed on pure magnesium and corrosion behavior of the coated magnesium. *Applied Surface Science*. 2011, **257**(19), 8253-8257. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.087

- [52] ZHU, Yanying, Guangming WU, Yun-Hong ZHANG a Qing ZHAO. Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science*. 2011, **257**(14), 6129-6137. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.017
- [53] SHULHA, T. N., M. SERDECHNOVA, S. V. LAMAKA, D. C. F. WIELAND, K. N. LAPKO a M. L. ZHELUDKEVICH. Chelating agent-assisted in situ LDH growth on the surface of magnesium alloy. *Scientific Reports*. 2018, **8**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-34751-7