



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA A
CHARAKTERIZACE POVLAKŮ NA BÁZI
VÁPENATÝCH FOSFÁTŮ NA Mg SLITINĚ AZ31**

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATE-
BASED COATINGS ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lenka Knoflíčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1747/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Lenka Knoflíčková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Hydrotermální syntéza a charakterizace povlaků na bázi vápenatých fosfátů na Mg slitině AZ31

Zadání diplomové práce:

Cílem práce bude optimalizace, příprava a následná charakterizace povlaků na bázi vápenatých fosfátů na hořčíkové slitině AZ31. Povlaky budou vykazovat nejlepší hodnoty elektrochemických a korozních vlastností.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. Lenka Knoflíčková
studentka

Ing. Martin Buchtík, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce byla sumarizace podstatných poznatků potřebných k přípravě kvalitního CaP povlaku na tvářené hořčíkové slitině AZ31 a realizace jeho optimalizace pro použití v simulovaných tělesných tekutinách. V teoretické části je pojednáno o biomateriálech a jejich rozdělení. Následně je podrobně popsán potenciál hořčíkových slitin, jejich koroze a možnosti povrchových úprav v oblasti *in vivo* aplikací. Teoretická část je zakončena mechanismem depozice CaP povlaků na hořčíkové slitiny a metodami hodnocení jejich korozní odolnosti. Experimentální část zahrnuje proces optimalizace předúpravy Mg slitiny a optimalizaci přípravy CaP povlaků, kdy kritériem hodnocení kvality byl vzhled povlaku a jeho elektrochemické a korozní vlastnosti. Ty byly hodnoceny pomocí potenciodynamických zkoušek. Pomocí optické a elektronové mikroskopie byla pozorována mikrostruktura a chemické složení vyloučeného povlaku. U optimalizovaných CaP povlaků byly provedeny dlouhodobé korozní testy s využitím elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a tyto výsledky poté byly porovnány s korozními vlastnostmi nepovlakované slitiny AZ31.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíková slitina, AZ31, hydrotermální syntéza, CaP povlak, potenciodynamické zkoušky, EIS

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was to summarize all necessary knowledge needed for preparation of a quality CaP coating on AZ31 wrought magnesium alloys, and to implement its optimization for use in simulated body fluids. The theoretical part discusses biomaterials and their classification. Subsequently, the potential of magnesium alloys, their corrosion, and the possibility of surface treatment for *in vivo* applications are described in detail. The theoretical part concludes with the mechanism of deposition of CaP coatings on magnesium alloys and methods to evaluate their corrosion resistance. The experimental part includes the process of optimization of Mg alloy pretreatment and optimization of CaP coatings preparation, where the quality evaluation criteria were the appearance of the coating and its electrochemical and corrosion properties. These were evaluated by potentiodynamic tests. The microstructure and the chemical composition of deposited coating were observed and measured by optical and scanning electron microscopy. Long-term corrosion tests using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed on the optimized CaP coatings and these results were then compared with the corrosion properties of the uncoated AZ31 alloy.

KEYWORDS

Magnesium alloys, AZ31, hydrothermal synthesis, CaP coating, potentiodynamic measurements, EIS

KNOFLÍČKOVÁ, Lenka. *Hydrotermální syntéza a charakterizace povlaků na bázi vápenatých fosfátů na Mg slitině AZ31*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139366>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: *Hydrotermální syntéza a charakterizace povlaků na bázi vápenatých fosfátů na Mg slitině AZ31* vypracovala samostatně, a že veškeré literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Z hlediska obsahu je diplomová práce majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu Ing. Martinovi Buchtíkovi, Ph.D., za vstřícnost při konzultacích, cenné rady a pomoc při zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D., za pomoc s vyhodnocením XRD analýzy vzorků.

V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za podporu, povzbuzení a trpělivost.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	BIOMATERIÁLY	9
2.1	Kovové biodegradabilní materiály	10
2.1.1	Biomateriály na bázi železa (Fe)	11
2.1.2	Biomateriály na bázi zinku (Zn).....	13
2.1.3	Biomateriály na bázi hořčíku (Mg)	14
2.2	Biodegradabilní materiály na bázi hořčíku	14
2.2.1	Hořčík a jeho slitiny	14
2.2.2	Mg materiály s porézní strukturou	17
2.2.3	Kompozitní materiály	17
2.3	Mechanismus koroze Mg	18
2.3.1	Mechanismus koroze ve vodném prostředí	18
2.3.2	Mechanismus degradace <i>in vivo/in vitro</i>	19
2.4	Patofyziologie a toxikologie biodegradabilních materiálů na bázi Mg.....	24
2.5	Praktické aplikace materiálů na bázi Mg <i>in vivo</i>	25
2.6	Potenciální zlepšení korozních, mechanických a biologických vlastností Mg slitin pro aplikace <i>in vivo</i>	26
3	POVRCHOVÁ ÚPRAVA BIODEGRADABILNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI Mg.....	29
3.1	Povlaky na bázi fosfátů	31
3.1.1	Hydroxyapatit	32
3.1.2	Mechanismus depozice CaP povlaků	34
4	KOROZE	35
4.1	Klasifikace elektrochemických metod	35
4.1.1	Potenciodynamické zkoušky	36
4.1.2	Elektrochemická impedanční spektroskopie	37
5	CÍLE PRÁCE.....	39
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	40

6.1	Použitý materiál a chemikálie	40
6.2	Původní podmínky přípravy Mg(OH) ₂ a CaP.....	41
6.3	Optimalizace a příprava vzorků	41
6.4	Metody charakterizace vzorků	43
6.4.1	SEM-EDS analýza.....	43
6.4.2	Potenciodynamická měření	43
6.4.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie	43
6.4.4	Rentgenová difrakční spektroskopie	44
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
7.1	Hodnocení slitiny AZ31.....	45
7.2	Předúprava povrchu AZ31	46
7.3	Příprava CaP povlaku.....	47
7.3.1	Optimalizace CaP – 1.série experimentů.....	48
7.3.2	Optimalizace CaP – 2. série experimentu.....	54
7.3.3	Optimalizace CaP – 3. série experimentu.....	57
7.4	Charakterizace optimalizovaného CaP povlaku.....	58
7.5	Fázová XRD analýza	59
7.5.1	Fázová XRD analýza Mg(OH) ₂ vrstvy.....	59
7.5.2	Fázová XRD analýza CaP povlaku	60
7.5.3	Možnosti syntézy HAp.....	62
7.6	Dlouhodobá expozice v korozním prostředí – EIS měření	64
7.6.1	EIS měření slitiny AZ31.....	65
7.6.2	EIS měření CaP povlaku	68
8	ZÁVĚR	72
9	LITERATURA.....	74
10	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	85
11	PŘÍLOHY	86

1 ÚVOD

Hořčík jako lehký kov láká svými vlastnostmi průmysl už od 30. let minulého století, kdy se začal poprvé průmyslově vyrábět. V současnosti se ho vyrobí více než 360 tun ročně. Spolu s jeho slitinami se hořčík řadí mezi nejlehčí kovové konstrukční materiály. Jeho schopnost odbourání na netoxické produkty v biologických systémech zároveň umožňuje použití Mg materiálů v medicíně, zejména v ortopedii na implantáty a stenty. Jedním z největších omezení využití Mg v této oblasti je jeho příliš vysoká chemická reaktivita, která může zapříčinit vznik zánětlivé odezvy organismu a špatnou korozní odolnost spojenou s uvolňováním velkého množství plynného vodíku do bezprostředního okolí implantátu [1-3,6]. Aby se předešlo těmto nevýhodám a umožnilo se použití Mg materiálů v medicíně, bývají na jejich povrch nanášeny různé biokompatibilní povlaky nebo ochranné vrstvy. Pro tento účel se v posledních letech uplatňují povlaky na bázi fosfátů (CaP), nejčastěji ve formě hydroxyapatitu (HAp). Tyto povlaky účinně zvyšují korozní odolnost Mg slitin a současně jim poskytují skrze vazbu s kostní tkání lepší biokompatibilitu [4].

Příprava CaP povlaků může být realizována množstvím metod, mezi něž patří chemická depozice, precipitace z roztoku, metoda sol-gel atd. Jako velmi atraktivní se v současnosti jeví především hydrotermální syntéza. Tato metoda je technologicky i ekonomicky nenáročná, současně ale umožňuje vznik kvalitních vrstev. Avšak před samotným procesem depozice, musí být substrát vhodně předupraven tak, aby povlak na jeho povrchu dosahoval nejlepších vlastností (chemických, fyzikálních a mechanických) [3-6].

2 BIOMATERIÁLY

Biomateriál je označení pro látku, kterou lze použít ve fyziologickém prostředí k náhradě původní části těla (kosti, zuby a tkáně). Ačkoliv jsou celosvětově používány po tisíciletí, neustále podléhají výzkumu, který se zabývá zejména zvýšením jejich biokompatibility. Je na ně kladeno množství požadavků, jako jsou: vhodné mechanické vlastnosti nebo dostatečná únavová živostnost. Zároveň nesmí být toxické, alergenní, karcinogenní a imunogenní [5, 8].

Nejčastěji lze rozlišit biomateriály podle jejich složení. Rozlišujeme pak biomateriály na bázi kovů, keramiky, polymerů a kompozitů (viz tab. 1). Jak je z tabulky patrné, každá skupina biomateriálů umožňuje skrze specifické vlastnosti jedinečné využití v prostředí *in vivo* [6-8].

Tabulka 1: Příklady běžně používaných biomateriálů, jejich aplikací a vlastností [9]

Biomateriály	Materiály	Příklady aplikací	Výhody	Nevýhody
Polymery	Nylon, teflon, PMMA, PE	Náhrada uší, nosu, cév, vazů	Nižší cena, zpracovatelnost, snadná výroba	Špatné mechanické vlastnosti, deformace
Keramika	Al ₂ O ₃ , hydroxyapatit, karbidy, PSZ	Zubní náhrady, kyčelní náhrady	Biokompatibilita, ostekonduktivita, pevnost v tlaku	Složitější výroba, křehkost, nepružnost
Kompozity	Uhlík-uhlík	Srdeční chlopně, kloubní implantáty	Mechanická pevnost	Složitost výroby
Kovy	Titan, korozivzdorná ocel, zlato atd.	Šrouby, fixace kostí	Výborné mechanické vlastnosti, kujnost, odolnost proti opotřebení	Koroze, vyšší hustota

Biomateriály lze dále dělit dle jejich biologické aktivity ve fyziologickém prostředí na bioinertní a bioaktivní. Bioaktivní materiály posléze rozdělujeme na povrchově aktivní a bioresorbovatelné. Tyto biomateriály se implantují za účelem vzniku pevné vazby s obklopující tkání, jejich aplikaci ale stále limitují jejich špatné mechanické vlastnosti. Typickými zástupci bioaktivních biomateriálů jsou materiály na bázi keramiky.

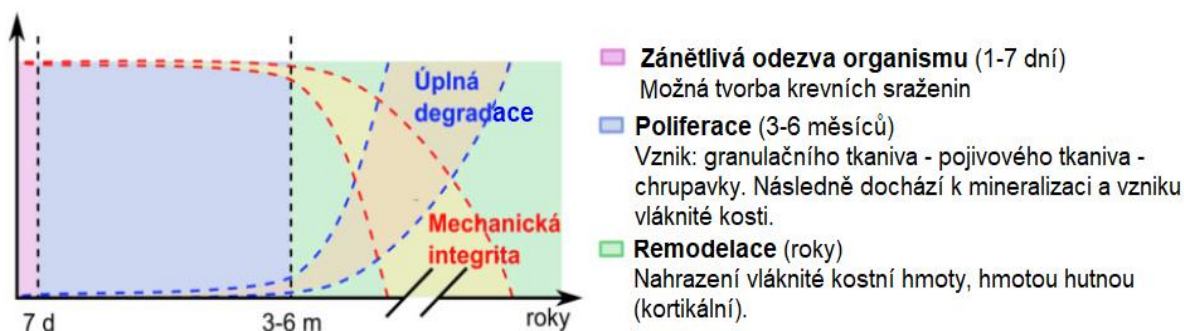
Bioinertní materiály slouží k mechanické fixaci. Nejrozšířenější skupinou těchto biomateriálů jsou kovové biomateriály nacházející v medicíně uplatnění již poměrně dlouho, zejména díky dobrým mechanickým vlastnostem [9, 13].

Do nedávna bylo možné bioinertní kovové materiály definovat jako kovy nebo jejich slitiny, které vykazují zvýšenou korozní odolnost ve fyziologickém prostředí. Tyto materiály jsou v současné době používané především při fixaci kostí (stenty, dráty, šrouby apod.), nebo ve formě kloubních implantátů [9, 10, 13].

2.1 Kovové biodegradabilní materiály

Schválené a běžně používané biomateriály na bázi kovů zahrnují korozivzdornou ocel, titan a slitiny na bázi chromu a kobaltu. Použití těchto materiálů s sebou nese jisté nevýhody. Především se jedná o možné uvolňování toxických kovových iontů a/nebo vznik neodbouratelných částic v důsledku opotřebení a koroze. Probíhající degradační procesy mohou vést i ke vzniku zánětů, které v konečném důsledku snižují biokompatibilitu implantátů a zapříčiňují ztrátu tkáně. Další podstatnou nevýhodou těchto materiálů je nutnost jejich chirurgického odstranění po dostatečném zahojení tkáně. Z těchto důvodů se v současnosti více než inertní biomateriály upřednostňují materiály rozložitelné v biologickém prostředí, které označujeme jako materiály biodegradabilní [11-12].

Kovové biodegradabilní materiály lze definovat jako kovy nebo jejich slitiny, které korodují *in vivo* za vzniku netoxických korozních produktů. Postupně vznikající korozní produkty jsou transportovány od postižené tkáně, metabolizovány definovatelnou korozní rychlostí a ve velké míře vyloučeny z lidského těla. Jelikož vynikají tyto materiály dobrými mechanickými vlastnostmi a schopností přenášet na sebe vysoká zatížení, nachází uplatnění při fixacích zlomenin nebo pro účely kloubních a kostních náhrad. V současnosti je lze klasifikovat dle prvkového složení a z něho vyplývajících mechanických a elektrochemických vlastností, kdy rozlišujeme biodegradabilní kovové materiály na bázi železa, zinku a hořčíku. Na obr. 1 je zobrazen schematický diagram degradačního chování a změn mechanické integrity implantátů z biodegradabilních materiálů během procesu hojení kostní tkáně [11-13].



Obrázek 1: Schematické zobrazení korozního chování a změn v mechanické integritě implantovaného kovového biomateriálu v závislosti na čase [33]

2.1.1 Biomateriály na bázi železa (Fe)

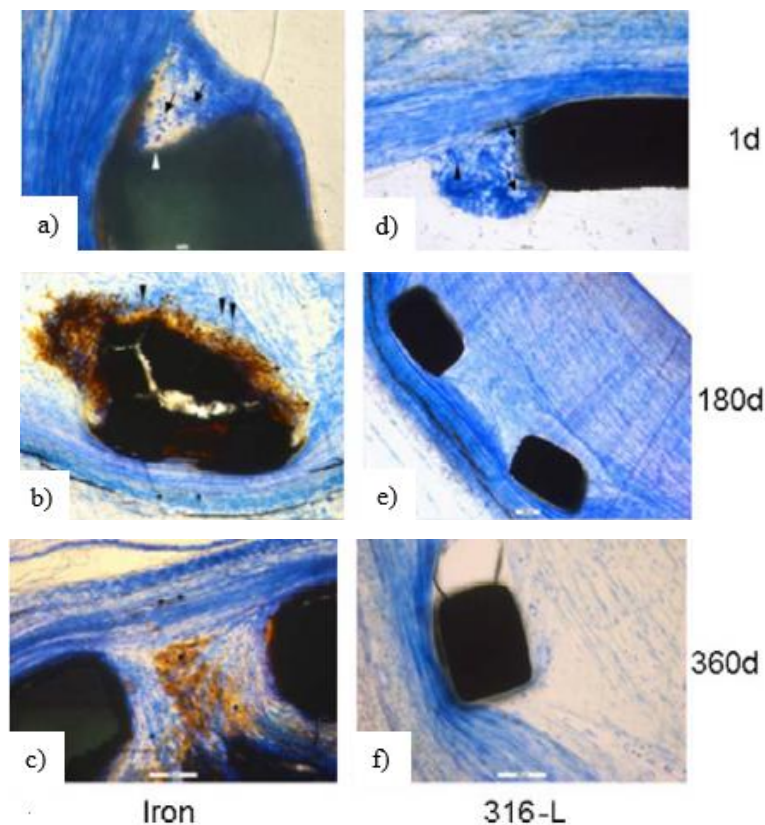
Tyto biomateriály mají vysokou pevnost ($\geq 1\,450$ MPa) a výborné mechanické vlastnosti, které předurčují jejich použití jako biodegradabilních stentů. Užitečná může být i jejich vysoká tažnost, umožňující deformovatelnost stentu při jeho implantaci. Hlavní nevýhodou těchto materiálu při použití jako biodegradabilních implantátů, avšak nadále zůstává jejich nižší korozní rychlost a vznik neodbouratelných korozních produktů [13, 14].

Mezi nejpoužívanější biomateriály na bázi železa patří čisté Fe nebo binární systémy Fe-Co, Fe-C, Fe-Mn, Fe-Al, a další. Biokompatibilita a biodegradabilita těchto materiálů byla, jak uvádí dostupná literatura [14, 15], hodnocena převážně *in vivo* na zvířatech.

Příkladem může být výzkum Peustera a kol. [15], ve kterém autoři implantovali stenty z čistého Fe a chirurgické oceli 316L do aorty prasat. Ačkoliv provedené krevní a laboratorní testy poukazovaly kvůli zvýšenému množství přítomných bílých krvinek na vznik zánětlivé reakce, provedené histopatologické vyšetření srdce, plic, sleziny a ledvin neprokázalo žádné abnormality, ani známky po toxicitě způsobené nadměrným vylučováním železa. Implantované stenty byly sledovány po dobu 6–18 měsíců. Jak je vidět na obr. 2, již první den po implantaci (obr. 2a) dochází u stentů z čistého Fe k akumulaci makrofágů¹ a lymfocytů². Po 180 dnech (obr. 2b) je stent z čistého Fe z velké části zdegradován a fragmentován. Po uplynutí 360 dní od zavedení implantátu (obr. 2c) lze na snímku pozorovat, že převážná část produktů degradace již byla vstřebána a vyloučena. Slitina 316L nevykazovala během sledované doby žádné změny (obr. 2d, 2e, 2f).

¹ Makrofágy jsou skupinou bílých krvinek. Zajišťují přirozenou imunitu skrze pohlcování a likvidaci cizorodých látek v organismu.

² Lymfocyty jsou skupinou (typem) bílých krvinek. Podílí se na imunologické obraně organismu.



Obrázek 2: Snímky z histologického vyšetření implantovaných stentů z čistého Fe a chirurgické slitiny 316-L.

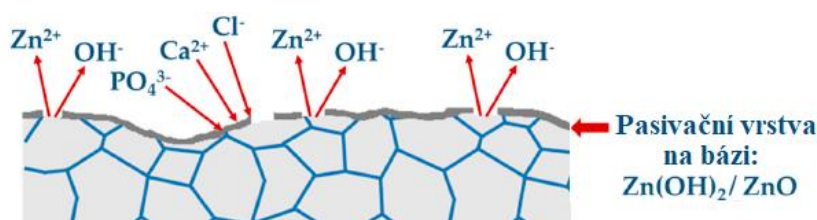
V závislosti na výsledcích *in vivo* testů byly materiály na bázi Fe legovány tak, aby došlo ke zrychlení jejich biodegradace za současného udržení dostatečných mechanických vlastností. K legování byly využity prvky Mn, Pd, W, Sn, B, C, S, Si apod. Bylo zjištěno, že při legování prvky Mn, Co, W, B, C a S došlo ke zvýšení pevnosti slitiny. Naopak, použití cínu vedlo k celkovému zhoršení mechanických vlastností [14, 15].

Jelikož mají biomateriály na bázi Fe vysokou pevnost a hustotu, zaměřili se Chou a kol. [16] na výrobu implantátu slitiny Fe-30Mn. Jako výrobní metodu zvolili autoři 3D tisk, díky němuž dosáhli otevřené pórovitosti o hodnotě 36,3 %. I přes vysokou hodnotu pórovitosti a přítomnost martenzitu vykazovaly vyrobené implantáty dobré mechanické vlastnosti v tahu. Elektrochemické korozní testy ukázaly, že implantát připravený metodou 3D tisku degradoval výrazně rychleji, než obdobný implantát z čistého železa zejména díky velkému měrnému povrchu a přítomnosti vícefázové struktury (martenzit, austenit). Zároveň dosahovala slitina Fe-30Mn lepších výsledků při testování cytotoxicity. Výsledky autorů tak naznačují možný přínos 3D tisku jako výrobního procesu kovových biomateriálů.

2.1.2 Biomateriály na bázi zinku (Zn)

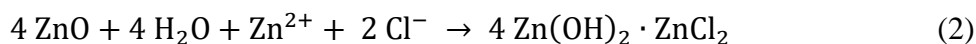
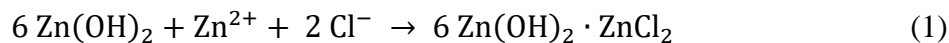
Zinek je pro lidský organismus nezbytný, neboť je enzymatickým kofaktorem a regulátorem proteinů. Na rozdíl od biomateriálů na bázi Fe nebo Mg vynikají biomateriály na bázi zinku optimální rychlostí degradace ve fyziologickém prostředí [18].

Podobně jako u hořčíku, i u zinku vzniká na povrchu tenká pasivační vrstva. Vrstva je na bázi hydroxidu zinečnatého $Zn(OH)_2$, nebo oxidu zinečnatého ZnO (obr. 3) a plní především ochrannou funkci [18].



Obrázek 3: Schéma možných interakcí zinku s běžně se vyskytujícími ionty ve fyziologickém prostředí [18]

Vznikající vrstva ale není stálá a ve fyziologických podmínkách bývá atakována chloridovými ionty, které způsobují v konečném důsledku změnu $Zn(OH)_2$ a ZnO na rozpustný $Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$. Reakce probíhá podle následujících rovnic (1, 2) [17-18]:



Zásadní nevýhodou těchto materiálů jsou horší mechanické vlastnosti (nízká pevnost a plasticita), kvůli kterým je nutné jejich legování vhodnými prvky. V současnosti se uplatňují systémy Zn-Ca, Zn-Li, Zn-RE, Zn-Fe a další. Výzkumy Zn biomateriálů probíhají zejména *in vitro*. Ve fyziologickém prostředí se výzkumy prakticky neprovádí kvůli podezření na neurotoxicitu zinku a stále probíhající optimalizace vlastností Zn slitin pro možné použití *in vivo* [17-19]. Jedna z mála *in vivo* studií byla založena na aplikaci Zn drátků o vysoké čistotě do krysích tepen, kde docházelo k jejich degradaci rychlostí $0,2 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$. Právě tato studie potvrdila optimální korozní rychlost těchto materiálů ve fyziologickém prostředí. Navíc výsledky ukázaly, že Zn vykazuje výbornou biokompatibilitu a také to, že po degradaci drátků došlo k úplnému uzdravení tkáně tepen. Výzkum se nicméně nezaobíral možnou toxicitou tohoto materiálu a důsledky jeho dlouhodobého působení na organismus [5, 17-19].

Nyní se výzkumy Zn biomateriálů zaměřují na hledání legujících prvků vhodných k modifikaci mechanických vlastností, použití Zn materiálů ve fyziologickém prostředí, nebo změně jejich mikrostruktury.

Bylo zjištěno, že slitina Zn se složením Zn₃₈Ca₃₂Mg₁₂Yb₁₈ dosahuje mnohem vyšší pevnosti (cca 600 MPa) a nižší korozní rychlosti než konvenční Mg (200 MPa). Zároveň slitina vykazuje dobrou cytocompatibilitu a v průběhu jejího zavedení *in vivo* nebyl zjištěn žádný vývoj plynného vodíku [18, 19].

2.1.3 Biomateriály na bázi hořčíku (Mg)

Původně byly materiály na bázi hořčíku z důvodu legování potenciálně toxickými prvky (Al, Cr, RE) navrženy pouze pro průmyslové aplikace (letecký, automobilový průmysl). Nicméně provedené studie [3, 20] ukázaly, že volba vhodných legujících prvků, popř. jejich obsahu ve slitině, vede k výrazné změně mechanických vlastností, mikrostruktury, korozního chování i biokompatibility těchto materiálů. Výsledky studií tedy poukázaly na možné využití Mg materiálů pro biomedicinské účely [21].

2.2 Biodegradabilní materiály na bázi hořčíku

Jak již bylo zmíněno, nové výzkumy v oblasti medicíny se ubírají k použití materiálů, které jsou biodegradabilní, biokompatibilní a netoxické. Protože materiály na bázi hořčíku zmíněná kritéria plně splňují, je jejich možnému využití v medicíně věnována velká pozornost. Díky jejich biodegradabilitě by nebylo nutné pacienty po zahojení tkáně opětovně operovat, neboť by implantáty v těle postupně degradovaly a vznikající netoxické korozní produkty by byly vyloučeny z organismu přirozenými cestami [22-25].

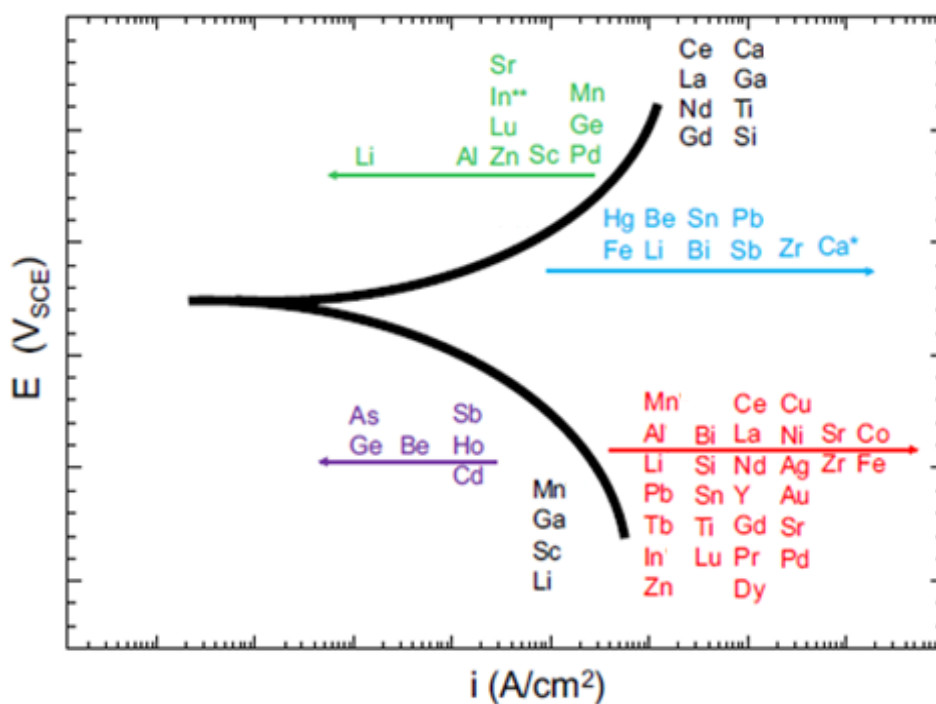
Biomateriály na bázi Mg lze rozlišit dle jejich struktury na čistý Mg a jeho slitiny, nebo jinak strukturované Mg biomateriály vyznačující se kompozitní, porézní, nanokrystalickou nebo skelnou strukturou [23-24].

2.2.1 Hořčík a jeho slitiny

Hořčík je lehký kovový materiál s hustotou 1,74 g·cm⁻³, který je zároveň osmým nejzastoupenějším prvkem zemské kůry, snadno se zpracovává a vyniká výbornou biologickou odbouratelností. Mimo jiné je ve formě Mg²⁺ čtvrtým nejzastoupenějším kationtem kovu v lidském těle. Přirozeně se nachází v kostech a je nezbytný pro správné fungování lidského metabolismu. Stabilizuje strukturu DNA, RNA a je kofaktorem mnoha enzymů [3, 26].

Čistý Mg bývá z důvodu špatných mechanicko-fyzikálních vlastností (pevnost, tažnost, korozní odolnost, slévatelnost) legován jinými prvky. Vznikající systémy slitin Mg se označují jako Mg-X (kde X = legující prvek. Jedná se např. o systémy Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Ca, Mg-Sr, Mg-Si, Mg-Mn, Mg-RE nebo Mg-Ag.) [23].

Obsah použitých legujících prvků zapříčiňuje vznik vícefázového systému a slitin s různými vlastnostmi, i různou biologickou přijatelností. V závislosti na druhu a obsahu legujících prvků tak Mg slitiny disponují širokým rozpětím možných mechanických vlastností, kdy např. rozsah pevnosti v tahu činí 86,5–300 MPa, prodloužení při porušení 3–30 % [23]. Vyjma mechanických vlastností ovlivňuje volba legujících prvků i elektrochemické vlastnosti výsledných Mg slitin. Např. legující prvky jako jsou mangan a zinek se do Mg slitin přidávají za účelem zvýšení korozní odolnosti skrze navázání Fe a Ni. Tím snižují negativní dopad těchto prvků na probíhající korozní děj. Přehled nejčastějších legujících prvků a jejich vliv na elektrochemické vlastnosti výsledných Mg slitin je zobrazen na obr. 4. Pro použití Mg jako biomateriálu je přitom vyžadováno legování prvky, které jsou netoxické a poskytují slitinám výhodné mechanické vlastnosti [23].



Obrázek 4: Schematická ilustrace zobrazující vliv legujících prvků v Mg na elektrodový potenciál a proudovou hustotu [23]

Nejběžnějším legujícím prvkem hořčkových slitin je hliník. Jeho přidávkem do hořčkové slitiny dochází ke vzniku diskontinuálního precipitátu ve formě intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, která způsobuje zvýšení pevnosti a tvrdosti slitiny. Na druhou stranu přidavek Al zhoršuje plastické vlastnosti Mg slitin a jejich odolnost vůči tečení (creepu). Při použití Mg-Al slitin v bioaplikacích je navíc nutné obsah hliníku kontrolovat, protože jeho akumulace v organismu je spojená s negativními dopady na nervový systém (narušení motorických, kognitivních

funkcí, změny chování apod.) a funkčnost ledvin (selhání ledvin, snížení absorpce vápníku, železa a dalších prvků) [3, 23].

Legování zinkem (max. 1 hm. %) vede ke zlepšení pevnosti Mg slitin při pokojové teplotě. Při přidavku Zn vyšším, než je 1 hm. % dochází v Mg slitinách při změně teploty ke vzniku mikropórů a vnitřního pnutí. Vyšší přídavek může způsobit i zvýšení teplotního intervalu krystalizace slitin, mající za následek jejich vyšší náchylnost k růstu zrn [20, 23].

Vznikající slitiny na bázi Mg-Zn mají v důsledku vysoké elektronegativity zinku vyšší korozní potenciál. Ačkoliv je jejich rychlost degradace nižší, než je tomu u čistého hořčíku, s rostoucí koncentrací Zn klesá jejich korozní odolnost. Důvodem snížené korozní odolnosti Mg-Zn slitin je precipitace sekundární fáze v průběhu tuhnutí taveniny. Přítomný precipitát vykazuje odlišné elektrochemické chování než tuhý roztok α -Mg. Na druhou stranu obsah zinku, konkrétně Zn^{2+} iontů má stimulační účinky na poliferaci buněk, tvorbu kostní tkáně a adhezi proteinů mezibuněčné hmoty na povrch slitin. Jeho nadbytek v organismu ale způsobuje křeče, nevolnosti a snížení schopnosti vstřebávání mědi trávicím traktem [20, 23, 27].

Dalším legujícím prvkem Mg slitin bývá mangan (Mn), který vytváří s Fe a těžkými kovy stabilní sloučeniny. Mangan zvyšuje korozní odolnost Mg slitin, zlepšuje jejich slévatelnost a zjemňuje zrno. Ačkoliv je v organismu stopovým prvkem, jeho nadměrný obsah v krevním séru může vést k propuknutí manganismu, který se projevuje neuropsychickými poruchami (nechutenství, ospalost, výkyvy nálad), neurologickými poruchami (nesrozumitelnost řeči, poruchy zraku, křeče), ale i poruchami štítné žlázy, nebo selháváním funkce ledvin [20, 23, 27]. Často používaným legujícím prvkem Mg slitin bývá i vápník, jehož přídavek vede ke zjemnění zrna a současně k precipitaci fází $Ca_2Mg_6Zn_3$ a $Ca_2Mg_5Zn_{13}$. Bylo zjištěno, že přídavek Ca do 0,5 hm. % výrazně zvyšuje pevnost slitin v tahu, avšak po jeho překročení pevnost zpětně klesá. Zároveň vede vyšší obsah Ca (> 0,5 hm. %) k precipitaci fází Mg_2Ca , $Ca_2Mg_6Zn_3$ a $Ca_2Mg_5Zn_{13}$, jejichž narůstající podíl snižuje korozní odolnost Mg slitin. Nadbytek vápníku může podobně jako zinek vyvolat nevolnosti, bolesti hlavy a snížení schopnosti vstřebávání některých prvků (Zn, Fe a Mg) [20, 23, 27].

Legujícími prvky Mg slitin jsou i prvky vzácných zemin RE (La, Ce, Pr, Nd). Legování těmito prvky přispívá ke snížení míry difúze, a tím zvýšení odolnosti výsledných slitin vůči tečení (creepu). Nicméně vznikající intermetalické sloučeniny (např. $Mg_{12}Ce$ a $Mg_{12}La$) urychlují korozi slitiny prostřednictvím vzniku mikročlánků. Problémový je i jejich vliv na organismus, protože toxicita kovů vzácných zemin není stále dostatečně prozkoumána. Uvažuje se jejich možný nežádoucí vliv na krvetvorbu, udržování homeostázy vápníku a stav sliznic [20, 23, 27].

2.2.2 Mg materiály s porézní strukturou

Porézní struktura je klíčovou součástí tkáňového inženýrství při regeneraci kostí. Umožňuje transport tělesných tekutin a potenciálně i transport léků [28]. Příprava porézní Mg slitiny je realizována převážně technikou práškové metalurgie. K přípravě práškových kovů je ovšem možné použít i množství jiných technik, jejichž volba závisí na vlastnostech připravovaného kovu. Mezi nejpoužívanější techniky patří, atomizace, drcení a mletí [29].

Připravený práškový kov (např. Mg) bývá homogenizován a posléze mechanicky legován. Během mechanického legování je prášek kovu mlet s mlecím médiem. Vzniká prášková směs, ze které se následně zhutňováním připravuje výrobek o požadovaném tvaru a velikosti. Při procesu zhutňování se zároveň snižuje porozita materiálu (spojená s objemovými změnami) a zvyšuje se pevnost konečného výrobku. Chceme-li řídit velikost pórů ve výsledném výrobku, je možné smísit práškovou směs kovu s částicemi materiálu, který bude během tepelného zpracování (slinování) odstraněn. Nejčastěji bývá práškový materiál zhutňován lisováním za studena, lisováním za tepla, izostatickým lisováním nebo extruzí [29, 30].

Nicméně pórovité struktury lze, jak uvádí Tan a kol. [30], dosáhnout např. i technikou laserové perforace. Autoři použili k přípravě porézního Mg materiálu Nd:YAG pulzní laser.

Široce používanou metodou zhutňování je lisování za studena, využívající přípravy předlisků a jejich následného tepelného zpracování. Metoda spočívá v lisování práškové směsi v lisovnici, mezi dvěma písty stlačovanými lisem [28-29].

Posledním krokem přípravy těchto materiálů je slinování, během něhož dochází k řadě chemických reakcí mezi práškem a okolním prostředím slinovací komory. Slinování tudíž může způsobit deformace, praskání výrobku, nebo oxidaci jeho povrchu v důsledku absorpce plynů z okolní atmosféry [28-30].

2.2.3 Kompozitní materiály

Uplatnění nachází převážně kompozity hořčíku s keramickou výztuží (na bázi CaP), s bioaktivním sklem, oxidem zinečnatým, nebo s vápníkem ve formě částic. Všechny tyto materiály jsou připravovány metodou lití s promícháním. Nicméně častěji bývají z důvodu lepších mechanických vlastností výsledných výrobků připravovány metodou práškové metalurgie [32].

Touto metodou bývají připravovány i perspektivní kompozity na bázi Mg-HAp, obsahující nejčastěji 10–30 % HAp [32].

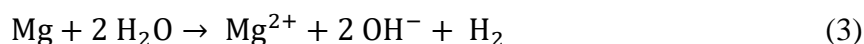
Jak ovšem uvádí např. Gu a kol. [31] při obsahu HAp vyšším než 10 % může docházet ke vzniku aglomerátů HAp částic, a tím k negativnímu ovlivnění mechanických vlastností výsledného materiálu [31, 32].

2.3 Mechanismus koroze Mg

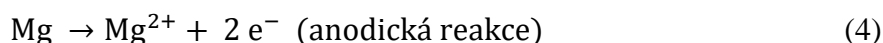
Ačkoliv je biodegradabilita Mg slitin v medicínských aplikacích žádoucí, příliš vysoká reaktivita způsobená negativním elektrodoým potenciálem hořčíku (-2,36 V) jejich aplikace doposud limituje. Další nevýhodou je složitý mechanismus koroze Mg slitin, lišící se v závislosti na tom, v jakém prostředí degradace probíhá [5, 23].

2.3.1 Mechanismus koroze ve vodném prostředí

Ve vodném prostředí dochází k elektrochemické reakci vyjádřené uvedenou rovnicí (3).



Koroze hořčíku je elektrochemický děj skládající se z anodické (oxidační) a katodické (redukční) reakce. Anodickou reakcí je ve vodném prostředí rozpouštění Mg dle rovnice (4):



Stabilitu hořčíku ve vodném prostředí a oblast pH, při kterém vznikají Mg^{2+} a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ uvádí Pourbaixův diagram (kap. 11, obr. 48). Tento diagram nicméně neuvažuje tvorbu hydridů MgH_2 a iontů Mg^+ (z důvodu jejich nižší termodynamické stability). Vznik těchto korozních produktů ovšem není ojedinělý a je závislý na rozdílném lokálním složení povrchu Mg a jeho slitin [34-36].

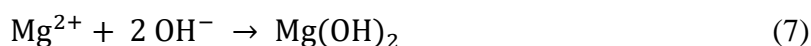
V kyselém prostředí dochází na katodě dle rovnice 5 pouze ke vzniku plynného vodíku. Jak je možné z rovnic 4 a 5 pozorovat, nedochází ke vzniku ochranné $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy, která by vedla k poklesu korozní rychlosti. Vzniká pouze plynný vodík a ve vodě rozpustné soli Mg.



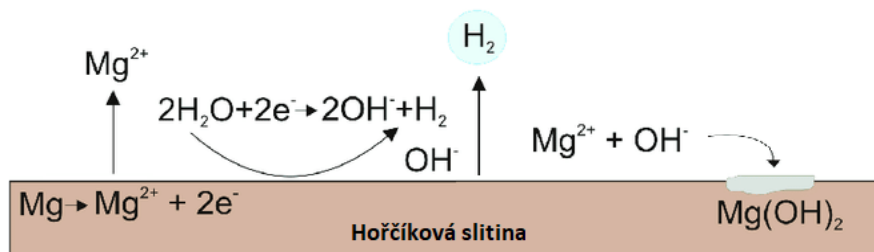
V neutrálním nebo zásaditém prostředí dochází k anodickému rozpouštění hořčíku, na katodě dochází k reakci plynného vodíku a OH^- iontů – rovnice 6.



Vznikající ionty Mg^{2+} a OH^- spolu reagují za vzniku vrstvy hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na povrchu (viz obr. 5).



Vznik vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na povrchu Mg při vyšším pH potvrzuje i Pourbaixův diagram (obr. 48). Vytvořená vrstva je slabá, nerovnoměrná a náchylná ke tvorbě trhlin. Trhliny pak mohou dále narušovat kinetickou bariéru bránící přesunu iontů od roztoku k povrchu kovu (substrátu) a umožňovat tak další průběh koroze Mg materiálu [34-36].



Obrázek 5: Schematické znázornění koroze Mg ve vodné prostředí [35]

Jak bylo zmíněno výše, na korozní průběh Mg a jeho slitin ve vodném prostředí má velký vliv obsah legujících prvků, popř. množství přítomných nečistot. Tyto látky zapříčiňují kvůli jejich vyššímu elektrodovému potenciálu vznik mikrogalvanických článků, čímž urychlují proces koroze. Vliv na korozní chování Mg mají mj. i rozložení a tvary přítomných intermediálních fází v tuhém roztoku (s vyšší neuspořádaností systému dochází k degradaci rychleji) [35-36].

2.3.2 Mechanismus degradace *in vivo/in vitro*

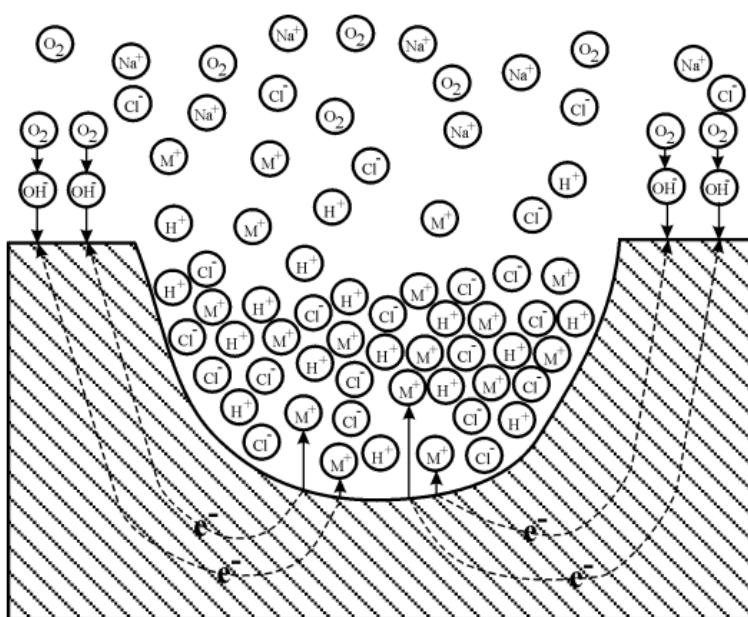
Aby byly co nejvíce zachovány podmínky biokoroze ve fyziologickém prostředí (teplota, pH, obsažené ionty apod.) je degradace Mg a jeho slitin zkoumána v simulovaných tělesných tekutinách. V prostředí *in vivo* může docházet při použití Mg a jeho slitin k velkému množství reakcí s okolním prostředím (ionty, buňky, makromolekuly atd.) [37].

V přítomnosti vody oxiduje Mg za vzniku hořčičnatých iontů, plynného vodíku a současné alkalizace okolního prostředí. Vlivem zásaditého prostředí posléze dochází k tvorbě vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zpomalujícího další korozní průběh [37, 38].

Problematikou se zabývali autoři Wang a kol. [39], kteří studovali korozi Mg v simulovaných tělesných tekutinách (SBF). Potvrdili, že po ponoření Mg do SBF dochází k rozpouštění hořčíku na Mg^{2+} ionty a uvolňování OH^- a H_2 . Při jejich experimentu docházelo k důlkové korozi a praskání Mg substrátu. Tyto projevy korozního napadení narůstaly s časem expozice. Autoři poukázali také na to, že po 21 dnech od ponoření Mg do SBF byl celý povrch Mg pokrytý filmem (vrstvou) $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tato vrstva se ale začala působením agresivních iontů SBF roztoku rozkládat a byla detekována i přítomnost MgO. Ochranná vrstva vznikající na Mg není tedy dle autorů složena pouze z $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ale její složení lépe vystihuje systém $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$.

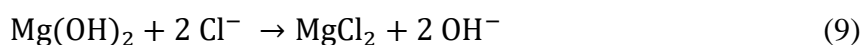
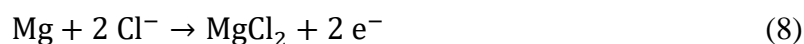
Protože umožňuje vrstva i absorpci vápníku a fosforu z SBF roztoku, je její přítomnost stěžejní pro další precipitaci hydroxyapatitu, nebo jiných CaP sloučenin na povrchu Mg substrátu.

Korozi Mg potvrzuje i další literatura [40], která uvádí, že ve vodném roztoku s přítomností halogenidů (obzvláště chloridů) dochází ke vzniku lokálního napadení substrátu ve formě důlkové koroze. Napadené místo se stává anodou, okolní povrch katodou. K propagaci korozního napadení (trhliny, jamky) může docházet i autokatalyticky viz obr. 6 [40]. Autor zároveň upozorňuje na nebezpečnost vznikající lokální koroze (důlková, štěrbinová), spočívající v rychlém a nepředvídatelném prostupu do hloubky materiálu implantátu a jeho možnému praskání.



Obrázek 6: Schematické zobrazení autokatalytického procesu při lokální důlkové korozi kovového substrátu ve vodném roztoku NaCl [40]

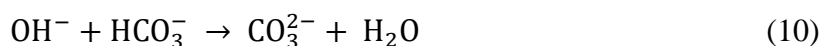
V prostředí tělních tekutin jsou Mg a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ napadány chloridovými anionty (Cl^-), které atakují povrch substrátu v závislosti na pH již při koncentraci $2\text{--}20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tyto ionty vedou v konečném důsledku k rychlému poškození slabé a nestálé vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na substrátu a ke vzniku dobře rozpustného chloridu hořečnatého (MgCl_2) viz rovnice 8 a 9. Současně usnadňují rozpouštění Mg, a tím urychlují degradaci Mg slitin.



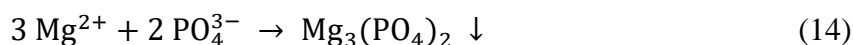
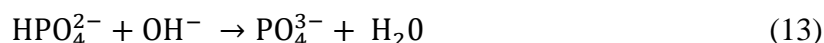
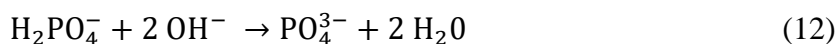
Ke stejným závěrům došli i Hyung-Seop a kol. [42]. Z jejich výsledků vyplývá, že vysoká koncentrace Cl^- oslabuje ochrannou vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a urychluje tak proces degradace.

Během tohoto procesu vede přítomnost vápenatých a fosforečnanových iontů k depozici těchto iontů na oxidovaný povrch Mg. Nově vznikající vrstva umožňuje adhezi buněk k povrchu a tvorbu nové tkáně, nezbytné k urychlení procesu hojení. Autoři ale upozorňují, že v prostředí tělních tekutin obsahující Cl^- , OH^- probíhá rozpouštění této vrstvy rychleji nežli její tvorba.

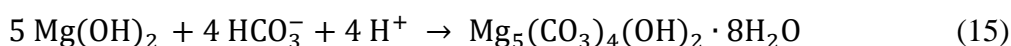
Obavu tedy vzbuzuje zejména povrchová alkalizace Mg implantátů v důsledku rozpouštění Mg, kdy v nepufrovaných roztocích pH narůstá až k hodnotám pH 10–12. V lidském těle ovšem působí pufrční systémy $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ a další. Největší význam přitom zaujímá bikarbonátový pufrční systém s obsahem iontů $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ o koncentraci $\sim 27 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, které jsou schopny zachycovat část uvolněných hydroxylových iontů (OH^-) a tím zapříčiňují precipitaci uhličitanu hořečnatého (MgCO_3). Vznikající uhličitan hořečnatý přispívá k tvorbě a stabilitě vrstvy na povrchu Mg a snižuje hodnotu pH v okolí implantátu (10, 11).



Stále přítomné OH^- skupiny v okolí implantátu způsobují i další doprovodné reakce. Hydroxylové skupiny mohou reagovat s fosforečnanovými ionty ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$), které tvoří hlavní složku fosfátového pufru. Koncentrace tohoto pufru je ale v krevním séru a mezibuněčné hmotě nízká a má tudíž pouze malý vliv na homeostázu (tj. udržování stálosti vnitřního prostředí organismu). Nicméně na povrchu hořčikového materiálu se reakcí fosforečnanových iontů s OH^- tvoří nerozpustný fosforečnan hořečnatý ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), který účinně chrání povrch před další korozí (12–14) [43, 47].



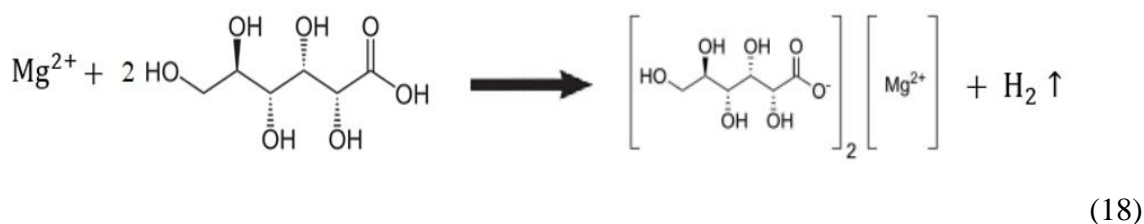
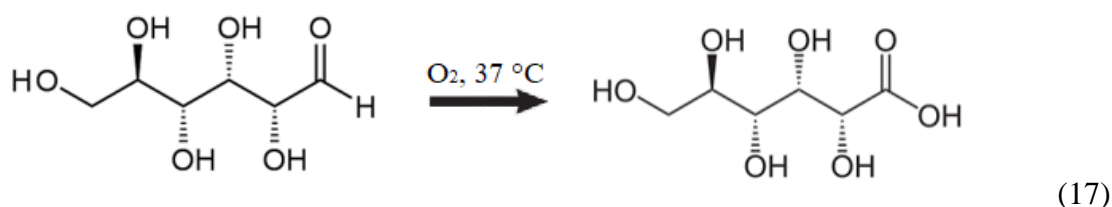
Vrstva nerozpustných solí ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ a MgCO_3) současně stabilizuje pasivační vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, která může dále reagovat s přítomnými hydrogenuhličitanem za vzniku stabilnější hydratované komplexní soli $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ viz rovnice 15 [47].



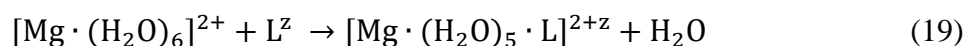
Při vyšším pH a přítomnosti iontů Mg^{2+} , Ca^{2+} a PO_4^{3-} v okolí implantátu (hlavně na povrchu $\text{Mg}(\text{OH})_2$) dochází i k precipitaci nerozpustné vrstvy fosfátu na bázi hydroxyapatitu (16).



Významná je i přítomnost biomolekul např. aminokyselin a bílkovin v okolí implantátu. Jak ve své studii prokázali Esmaily a kol. [23], obsah aminokyselin může ovlivnit korozní rychlost (Mg i dalších kovů) chelatační reakcí s kovovými kationty. Autoři uvádí, že aminokyseliny způsobují redukci ochranné bariéry nerozpustných solí na povrchu Mg zabraňující jeho rozpouštění. K podobným výsledkům dospěli i Yan a kol. [43], kteří studovali vliv glukózy na korozi Mg. Pomocí SEM a metod energiově disperzní spektroskopie (EDS) a infračervené spektroskopie (FTIR) prokázali, že při interakci glukózy s Mg ionty (za fyziologických podmínek) dochází k její přeměně na kyselinu glukonovou (17). Vznikající kyselina dále reaguje s hořečnatými ionty z ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$ na povrchu substrátu. Tuto vrstvu porušuje a vede k tvorbě rozpustného glukonátu hořečnatého (18).



Vliv bílkovin na korozní chování Mg v prostředí *in vivo* studovali i autoři Dudev a Lim [44]. Prokázali, že dochází k navázání polární (hydrofilní) částí proteinů prostřednictvím vazby s H_2O na kovové ionty za vzniku komplexních sloučenin a tvorby vody (19). Vznikající sloučeniny přitom vytváří na povrchu kovu (Mg) vrstvu, která brání povrch substrátu před dalším průběhem koroze.

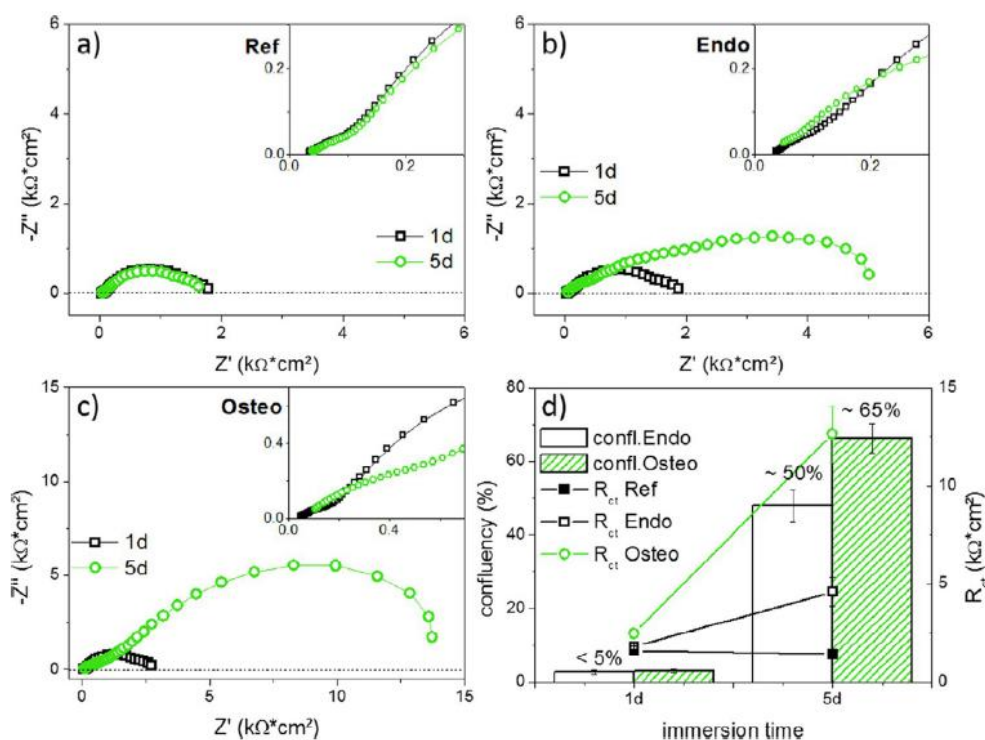


Kde L bývá nejčastěji HCOO^- , HCONH_2 , nebo imidazol³, z označuje oxidační číslo a nabývá hodnot (0 nebo -1).

Nicméně jak uvádí Esmaily a kol. [23], vrstva bílkovin, ale zejména pak buněk na povrchu kovu účinně brání povrch před korozi pouze v počáteční fázi degradace. Tvrzení dokládají autoři měření metodou elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) *in vitro*, při němž

³ Imidazol je dusíkatá aromatická heterocyklická sloučenina, která bývá součástí důležitých aminokyselin, bílkovin, hormonů atd.

po ponoření substrátu s vrstvou vybraných buněk do elektrolytu došlo k dramatickému urychlení degradace vrstvy i substrátu. Měření bylo provedeno 1. den a 5 dní od ponoření do elektrolytu viz obr. 7.



Obrázek 7: Křivky z měření elektrochemické impedanční spektrometrie po 1, 5 denní expozici *in vitro* [23]. a) Nyquistovy diagramy Mg vzorků bez přítomnosti buněk, b) Nyquistovy diagramy Mg s buňkami endotelu⁴, c) Nyquistovy diagramy Mg s osteoklasty⁵, d) srovnání celkových odporů přenosu náboje v závislosti na době ponoření a přítomnosti vybraných buněk

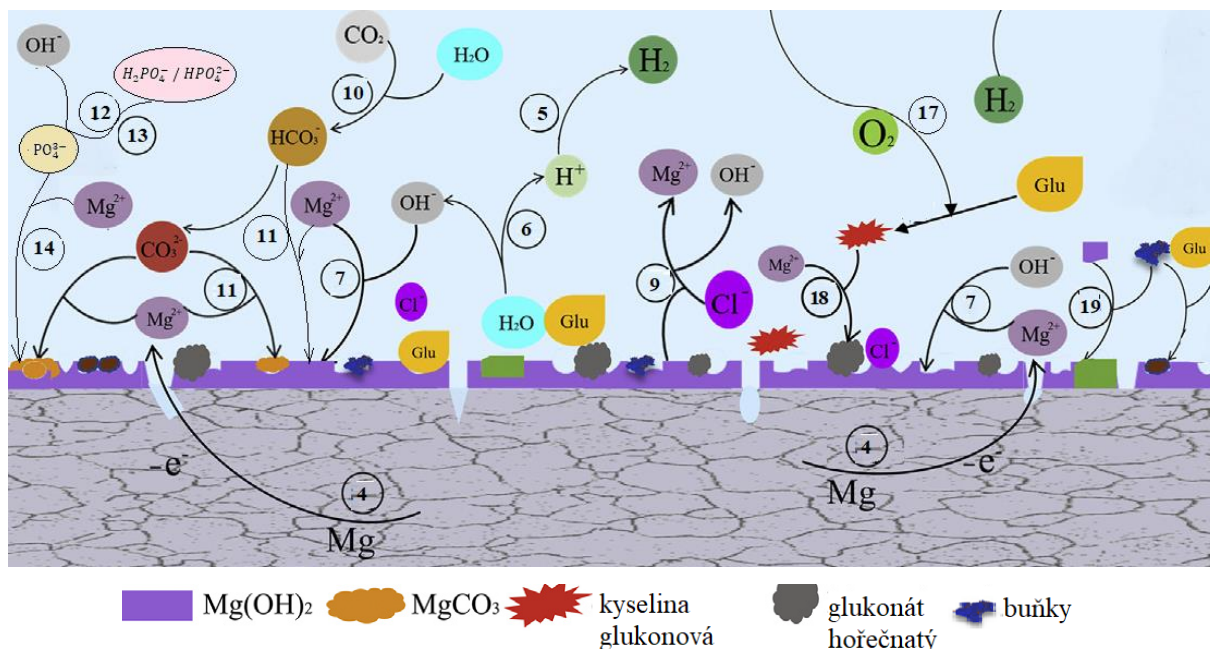
Protože tělní tekutiny obsahují živé buňky, u nichž mohou korozní produkty ovlivnit jejich proliferaci (dělení buněk) a adhezi k povrchu Mg, je nutné věnovat pozornost i jejich možným interakcím s Mg biomateriály. Při studiích růstu buněk na substrátu obohaceném o Mg byla zjištěna zvýšená exprese kolagenu dokazující přínos Mg pro růst a adhezi buněk. Studie [43, 47] potvrdily, že přítomnost buněk a extracelulární matrice⁶ se taktéž významně podílí na zpomalení korozní rychlosti, protože velké množství buněk a složek matrice zpomaluje přenos náboje a aktivně tím blokuje elektrochemické rozhraní kov/prostředí. Na druhou stranu vyvolané změny pH mohou souviset i s tvorbou produktů buněčného metabolismu ve formě kyseliny mléčné, reaktivních forem kyslíku a se vznikem infekce.

⁴ Endotel označuje výstelku krevních, lymfatických cév nebo srdečních dutin.

⁵ Osteoklasty jsou rozvětvené, mnohоядерné kostní buňky.

⁶ Extracelulární matrice (matrix) je označení pro mezibuněčnou hmotu, vyplňující prostor mezi buňkami různých tkání. Obsahuje velké množství proteinů, iontů a glykoproteinů.

Detailní mechanismus interakcí mezi povrchem Mg a živými buňkami ovšem stále není dostatečně objasněn. Schéma vybraných interakcí mezi Mg biomateriálem a fyziologickým prostředím je uvedené na obr. 8 [43, 47].



Obrázek 8: Schéma vybraných interakcí mezi povrchem Mg biomateriálu a fyziologickým prostředím (čísla reprezentují rovnice 4–19) [43, 47].

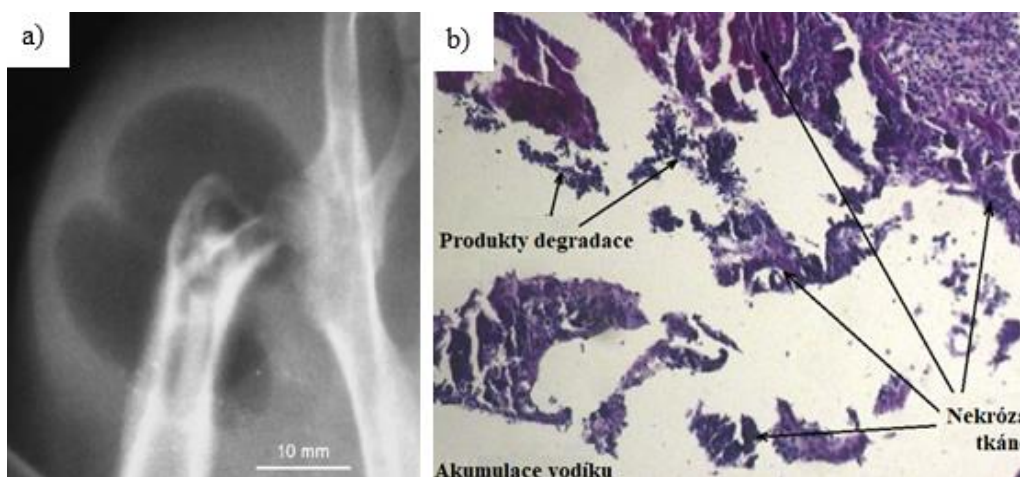
Podstatná je i interakce Mg implantátů s krví, při níž probíhají elektrostatické interakce s vodou způsobující v konečném důsledku degradaci Mg. Během těchto interakcí dochází ke změnám pH a k tvorbě korozních produktů, které se rozpouští nebo srážejí v závislosti na podmínkách prostředí. Vzniká relativně tenká degradační vrstva, která zpomaluje korozi implantátu a reaguje dále s okolní tkání. Soubor interakcí mezi kovovým implantátem, degradační vrstvou a tkání je vysoce dynamický a v současnosti není možné tento systém kvantifikovat. Mimo jiné může tok krve (elektrolytu) kolem Mg implantátu zapříčinit smykové napětí a ovlivnit depozici vrstvy korozních produktů, nebo může vést k lokální tvorbě hydroxylových iontů [43, 45, 47].

2.4 Patofyziologie a toxikologie biodegradabilních materiálů na bázi Mg

Ortopedické použití Mg materiálů je možné, nicméně ho stále limituje především nízká odolnost těchto materiálů vůči korozi a s ní spojená vysoká reaktivita tzn. vysoká rychlost rozpadu. Při fyziologickém pH (7,4–7,6) a přítomnosti vysoké koncentrace chloridových iontů ($100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) je rychlost koroze hořčíku a jeho slitin navíc umocněna velkým množstvím probíhajících interakcí [46, 51].

Ačkoliv jsou vznikající korozní produkty Mg netoxické, vedlejší účinky jeho rozpouštění jsou znepokojivé. Jedná se zejména o vývoj velkého množství plynného vodíku, který tělo nestíhá efektivně absorbovat (obr. 9a). Vodík se hromadí v okolí implantátu a může způsobit vznik kráterů a trhlin v kostní tkáni. Současně probíhající alkalizace tělesné tekutiny spojená s inhibicí hojení ran vede v konečném důsledku až k nekróze tkáně v okolí viz obr. 9b. Neméně nebezpečná může být i degradací způsobená ztráta mechanické integrity před zahojením tkáně nebo zvýšená úroveň hořčíku v extracelulární matici [46, 51].

Hladina Mg v krevním séru se pohybuje v rozmezí $0,70\text{--}1,05\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a jeho homeostáza je udržována ve střevech a ledvinách. Překročení limitní koncentrace Mg v krevním séru může vést ke svalové paralýze, hypotenzi a dechové tísní. Ojedinele, převyšuje-li jeho hladina $7\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, může dojít i k srdeční zástavě. Vysoké hladiny hořčíku ovšem bývá dosaženo vzácně, protože je jeho nadbytek efektivně vylučován močí [46].

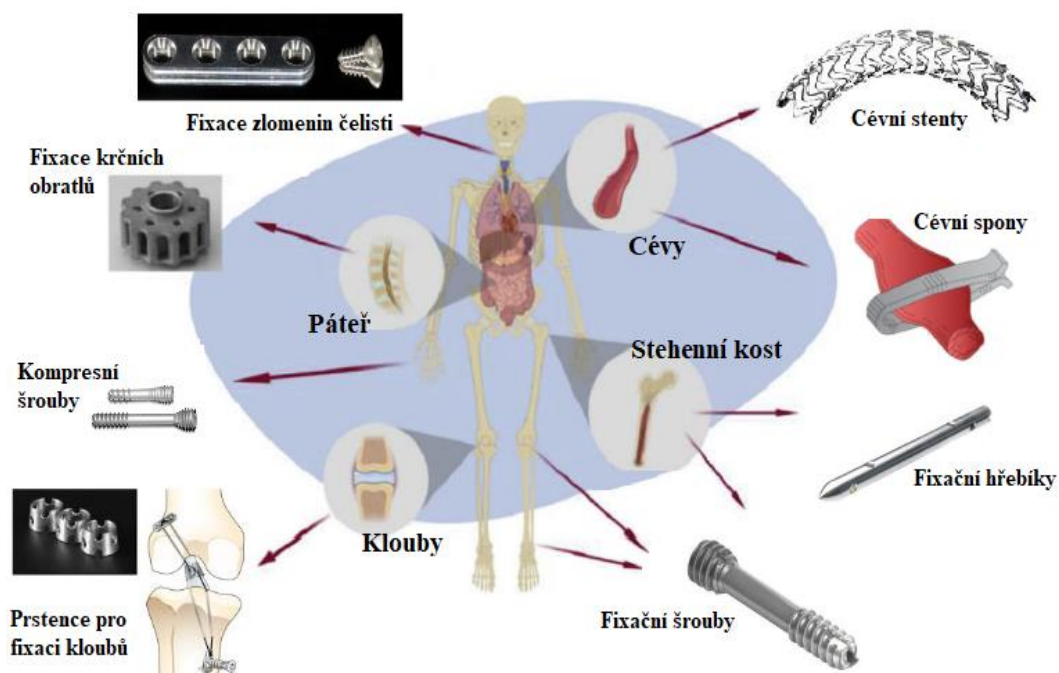


Obrázek 9: a) rentgenový snímek zachycující bubliny vodíku v okolí implantátu z Mg slitiny (4 týdny po jeho aplikaci); b) histologický snímek zobrazující nekrózu tkáně a akumulaci vodíku v okolí implantátu [46, 51]

2.5 Praktické aplikace materiálů na bázi Mg *in vivo*

V současnosti mezi schválená použití Mg biomateriálů patří vybrané aplikace zejména v ortopedii. Implantáty z Mg a jeho slitin se vyrábí ve formě šroubů, stentů, destiček, drátů i svorek. Jejich možné aplikace jsou zobrazeny na obr. 10. Využití již nachází např. při fixaci zlomeniny krčku stehenní kosti, náhradě kloubní hlavice stehenní kosti, nebo ošetření vybočeného palce. Mg implantáty lze aplikovat i v chirurgii ve formě klipů (svorek) při zastavování akutního krvácení nebo při léčbě strikce (zúžení) střev a jícnu [48-49].

Aplikovány mohou být i ve formě endovaskulárních stentů při kardiovaskulárních zákrocích. Avšak z důvodu špatných mechanických vlastností Mg a jeho vysoké elektrochemické aktivity je jejich uplatnění v těchto aplikacích stále významně limitováno. Umožněno je pouze tehdy, je-li Mg legován vhodnými prvky (např. kovy vzácných zemin, zirkonium). V tom případě dochází k podstatnému zjemnění zrna a k precipitaci sekundárních fází s elektrochemickými vlastnostmi podobnými tuhému roztoku. Vznik těchto fází vede k potlačení vzniku mikro-galvanických článků a v konečném důsledku ke zpomalení korozní rychlosti materiálu [49-50].



Obrázek 10: Chirurgické aplikace biomateriálů na bázi Mg [49]

2.6 Potenciální zlepšení korozních, mechanických a biologických vlastností Mg slitin pro aplikace *in vivo*

Jak bylo zmíněno výše, hořčíkové slitiny se vyznačují výhodnými vlastnostmi pro jejich použití jako biomateriálů. Nejdůležitější mechanické vlastnosti Mg slitin jsou srovnány s vlastnostmi běžně používaných materiálu v bioaplikacích (titanové slitiny, korozivzdorná ocel) a s vlastnostmi kostí (tab. 2) [3, 53-55].

Tabulka 2: Srovnání hustoty a vybraných mechanických vlastností Mg slitin a biomateriálů [3]

	Hořčíkové slitiny	Titanové slitiny	Korozivzdorné oceli	Kost
Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	~2	~4,5	~8	~2
Pevnost v tahu [MPa]	150–450	600–1100	600–1000	30–280
Modul pružnosti [GPa]	45	110	200	5–20

Na rozdíl od inertních kovových materiálů používaných v biologických aplikacích může přítomnost Mg jako biogenního prvku podpořit růst kostních tkání a jejich pevnost. Zároveň je hořčík lidským tělem dobře vstřebatelný a předávkování jím je vzácné, neboť jeho nadbytek tělo snadno vyloučí. Limitujícím faktorem pro použití Mg biomateriálů tak zůstává především jejich vysoká reaktivnost [3, 55].

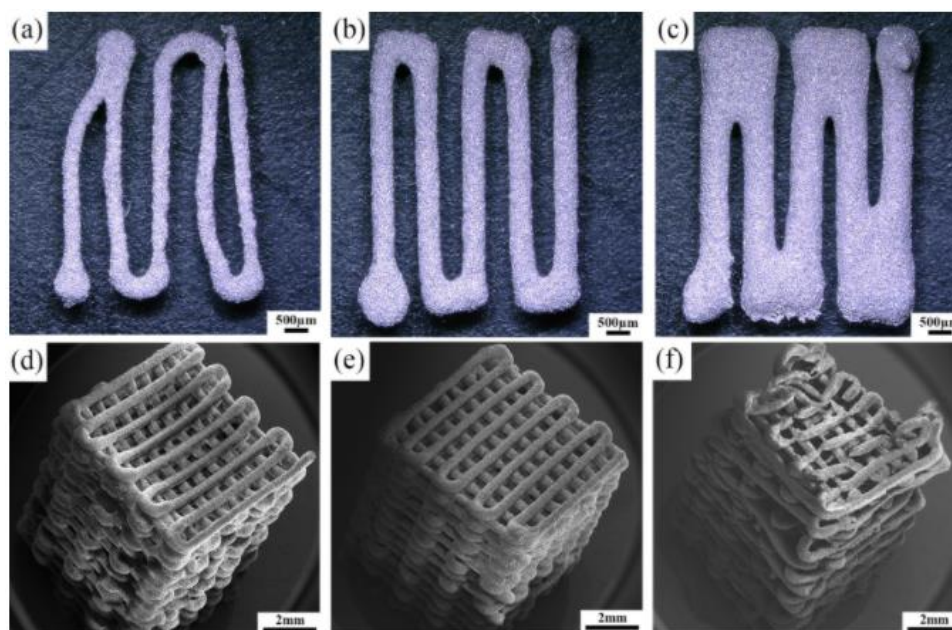
Tento nedostatek Mg slitin lze potlačit jejich povlakováním, úpravou jejich povrchu, mechanickým a tepelným zpracováním nebo přidavky dalších legujících prvků [3]. Jak uvádí některé výzkumy, k optimalizaci korozní rychlosti Mg slitin dochází hlavně při přidání malého množství legujících prvků ve formě kovů vzácných zemin (< 4 %).

Stroganov a kol. [51] dokázali, že při přidání 0,4–4 hm. % kovů vzácných zemin, 0,05–1,0 hm. % vápníku a < 0,8 hm. % hliníku, manganu, stříbra, zirkonia a křemíku dochází k výraznému zpomalení degradace implantátu. Ačkoliv nebyly poskytnuty záznamy o době udržení mechanické integrity implantátů, nebo potenciální toxicitě, k celkovému odbourání došlo v prostředí *in vivo* v rozmezí 5 až 11 měsíců.

Změnou biokompatibility Mg legováním se zabývali i Witte a kol. [52]. Autoři porovnávali *in vivo* degradaci Mg slitin AZ31, AZ91 a Mg slitin s prvky vzácných zemin (WE43, LAE442). Zkušební vzorky byly ve formě tyčinek o délce 20 mm a průměru 1,5 mm. Jako kontrolní vzorek byla použita tyčinka z polylaktidu (PLA) o stejných rozměrech. Vzorky byly implantovány do stehenních kostí morčat. Autoři pravidelně snímaly rentgenové snímky. Degradace vzorků byla sledována i pomocí radiační mikro-tomografie, pomocí níž byla odhalena po 18 týdnech jejich úplná degradace. Ve srovnání s kontrolním vzorkem došlo u všech vzorků po 6 a 8 týdnech k nezanedbatelnému nárůstu kostní tkáně na implantátech. Současně na nich došlo již po 1 týdnu ke tvorbě plynových kapes (bublin), které autoři odstraňovali pomocí podkožní jehly. Pro posouzení prvkového složení implantátu a jeho okolí bylo využito EDS analýzy. Ze získaných prvkových map bylo patrné, že kovy vzácných zemin byly detekovány v korozní vrstvě a materiálu implantátu, na druhou stranu v okolí kostní tkáně detekovány nebyly. Provedená XRD analýza prokázala na povrchu implantátů také vrstvu na bázi fosforečnanů vápníku.

Biologickou aktivitu a korozní rychlost Mg slitin lze řídit i změnou mikrostruktury a porozity, zapříčínující např. nižší hustotu, změny v mechanických vlastnostech a změny v chování implantátů. Výsledkem optimalizace velikosti pórů může být výrazně lepší integrace biomateriálu s tkání [53].

Pórovitost pozitivně ovlivňuje biologickou integraci materiálu, protože umožňuje efektivnější prorůstání materiálu nově vznikající kostní tkání. Na druhou stranu příliš velké množství pórů ovlivňuje negativně mechanické vlastnosti implantátů, mezi které patří především jejich pevnost, nosnost apod. Jak je vidět na obr. 11, v případě Mg biomateriálu získaného metodou 3D tisku lze porozitu, a z ní vyplývající vlastnosti implantátu ovlivnit i nastavenou šířkou filamentu [53-54].



Obrázek 11: Příklad Mg mřížky připravené pomocí 3D tisku při různých šířkách filamentu [53]

Atraktivní možnost řízení biokompatibility a bioaktivity Mg nicméně stále tkví zejména v povrchových úpravách, např. v použití netoxických ochranných povlaků. Mezi používané povlaky na Mg slitinách patří konverzní povlaky. Lze je charakterizovat jako vrstvy nerozpustných anorganických solí, případně amorfní kompaktní filmy na povrchu kovu. Tyto povlaky (filmy) tvoří bariéru mezi kovem a korozním prostředím, což může přispívat ke zvýšení korozní odolnosti implantátů. Zmíněné požadavky splňují např. některé konverzní povlaky na bázi fosforečnanů nebo fluoridů [53-55].

3 POVRCHOVÁ ÚPRAVA BIODEGRADABILNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI Mg

Depozice povlaků, filmů, nátěrů apod. je jednou z nejčastějších metod zvýšení korozní odolnosti Mg slitin. Slouží k řízení rychlosti degradace Mg slitin a zlepšení jejich biokompatibility. Používané povlaky (popř. nátěry, filmy) mají funkci fyzické bariéry mezi korozivním prostředím a kovovým substrátem. V závislosti na přípravě se kategorizují na konverzní a depoziční [56-57].

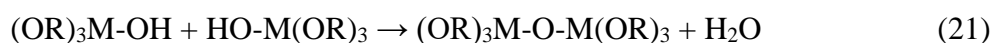
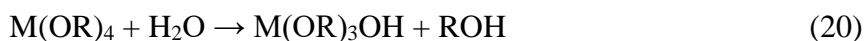
Aby byly povlaky a vrstvy v biologickém prostředí použitelné, musí být netoxické, biokompatibilní, vstřebatelné a současně musí mít schopnost optimalizovat korozní rychlost substrátu. Mezi nejznámější a nejpoužívanější konverzní povlaky, které jsou perspektivní pro použití *in vivo* patří [57].:

TiO₂ povlaky

Povlaky na bázi oxidu titaničitého (TiO₂) mohou sloužit k mechanické a biologické fixaci zejména ortopedických implantátů s okolní kostní tkání. Oxid titaničitý krystalizuje ve třech modifikacích: rutilu, anatasu a brookitu. Je netoxický, antibakteriální a vykazuje vysokou katalytickou aktivitu. Někteří autoři [57-59] poukázali i na to, že by bylo možné použít TiO₂ povlaky pro dodávání medikace přímo do místa určení. Povlaky je možné deponovat metodou PVD, MAO, avšak nejčastěji bývají připravovány metodou sol-gel, která je upřednostňovaná zejména pro nízké náklady a dobrou adhezi vzniklých vrstev [58-59].

Metoda sol-gel spočívá v tvorbě koloidní suspenze ve vhodném organickém rozpouštědle a v následné tvorbě oxidické sítě. Nejdříve dochází k hydrolýze (20), při které rozkladem alkoxidů vodou vzniká sol. Sol se nanáší na vhodný substrát a poté reakcí dvou částečně hydrolyzovaných molekul kondenzuje za zpětného vzniku vody nebo alkoholu (21, 22) [60].

Neustálé opakování způsobuje polykondenzační reakci, která vede ke vzniku trojrozměrné sítě TiO₂ (gelu), z níž se nakonec tepelnou úpravou odstraní veškeré rozpouštědlo a vzniká povlak. Účinnost metody a vlastnosti vzniklých povlaků (vrstev) jsou dány koncentrací prekurzorů, množstvím vody, syntézní teplotou a hodnotou pH [60].



MAO, PEO povlaky

Mikrooblouková oxidace (MAO) a plazmatická elektrolytická oxidace (PEO) jsou procesy, které vychází z konvenční anodické oxidace, od níž se liší podmínkami depozice a použitým elektrolytem. Tyto technologie slouží k depozici keramických povlaků převážně na slitiny hořčíku a další neželezné kovy. Podstatou metody je vytváření mikroplazmových výbojů průchodem elektrického proudu na rozhraní kovu a elektrolytu. V závislosti na podmínkách nanášení dosahují oxidické vrstvy tloušťky 5–100 μm a jejich porozita se pohybuje v rozmezí 5–50 %. Velkou výhodou těchto technologií je zpracování tvarově složitých součástí, protože vrstva se deponuje v dutinách i otvorech rovnoměrně [61-62, 64].

Chemické složení a kvalita připravených povlaků jsou dány vlastnostmi elektrolytu, substrátu a parametry depozice (doba depozice, velikost potenciálu atd.). Povlaky poskytují substrátu značnou odolnost vůči koroznímu působení, vynikají vysokou tvrdostí a odolností vůči cyklickému namáhání. V současné době se těchto povlaků využívá jako mezivrstev vhodných pro zlepšení vazebných sil při nanášení kompozitních povlaků [54, 64-66].

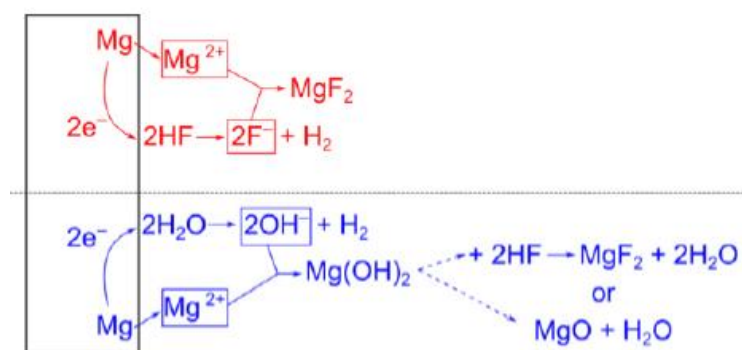
Kompozitní povlaky

Kompozitní povlaky využívají převážně vrstevné nebo smíšené struktury. V současnosti se jeví jako atraktivní zejména kombinace keramických a polymerních materiálů, které je možné nanášet na substrát i za laboratorní teploty pomocí aerosolové depozice [67-68].

Kompozitními povlaky se zabýval např. Hahn a kol. [68], který připravoval kompozitní povlak z hydroxyapatitu a chitosanu na hořčíkovou slitinu AZ31. Chemické složení povlaku bylo možné regulovat koncentrací HAp a chitosanu v práškové směsi. Autor uvedl, že připravené povlaky vykazovaly vysokou přilnavost (24,6–27,7 MPa) a lepší korozní odolnost než čistá slitina AZ31. Současně došlo ke zvýšení biokompatibility a osteokonduktivity implantátu.

Fluoridové povlaky

Na rozdíl od povlaků fosfátových se fluoridové povlaky vyznačují lepší kompaktností a biokompatibilitou. Tyto povlaky je možné připravovat různými metodami, avšak konvenční způsob jejich přípravy spočívá v ponoření Mg slitin do roztoků kyseliny fluorovodíkové o různých koncentracích. Hořčík reaguje s kyselinou fluorovodíkovou a vodou za vzniku MgF_2 , případně $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vrstva hydroxidu hořečnatého je v prostředí kyseliny fluorovodíkové nestabilní a okamžitě s ní reaguje za vzniku MgF_2 , nebo se v její přítomnosti rozkládá na MgO a H_2O . Předpokládaný mechanismus reakcí mezi Mg slitinou a HF je zobrazen na obr. 12 [69-70].



Obrázek 12: Předpokládaný mechanismus vzniku konverzního fluoridového povlaku [70]

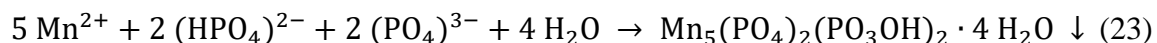
Fosfátové povlaky

Tyto povlaky rozlišujeme dle povlakotvorného kationtu kovu na MgP, ZnP, CaP, FeP, MnP a další. Díky rozdílnému složení se liší strukturou, morfologií zrna, mechanickými vlastnostmi, ale i jejich tloušťkou nebo barvou. Nejčastěji používané jsou povlaky ZnP a MnP, neboť vykazují nevyšší korozní odolnost. Obecně se používají ke zlepšení korozní odolnosti a zvýšení adheze substrátu pro různé nátěry [71].

3.1 Povlaky na bázi fosfátů

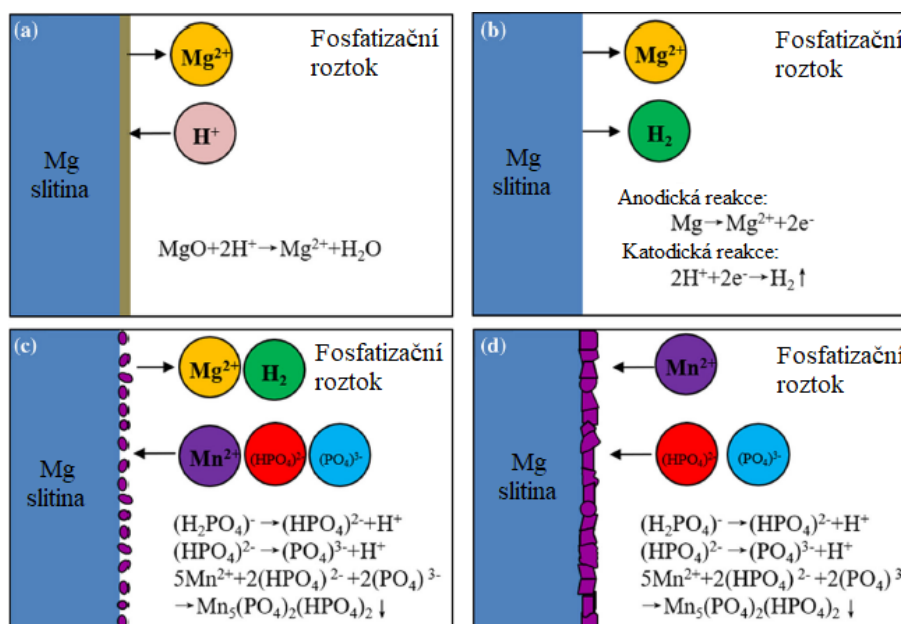
Jak již bylo zmíněno výše, mezi fosfátové povlaky lze zařadit povlaky na bázi MnP, ZnP a další. Aplikace těchto konverzních povlaků spočívá v tzv. fosfátování, jehož podstatou je přeměna rozpustného dihydrogenfosforečnanu (H_2PO_4^-) daného kovu na jeho nerozpustný hydrogenfosforečnan (HPO_4^{2-}) případně fosforečnan (PO_4^{3-}). Fosfátování probíhá především ponorem substrátu do roztoku s kyselinou fosforečnou, dihydrogenfosforečnany vhodných kovů a urychlovači, popř. tenzidy [71-74].

Reakci vzniku MnP fosfátového povlaku na hořčíkové slitině zobrazuje následující rovnice 23.



Fosfátování probíhá ve dvou po sobě jdoucích fázích: elektrochemické a krystalizační. Při elektrochemické fázi vzniká na povrchu substrátu v důsledku probíhajících katodických a anodických reakcí tenká amorfní vrstva fosfátu. Anodická reakce způsobuje rozpouštění kovu (substrátu) a uvolňování kationtů kovu do fosfatizačního roztoku. Katodická reakce probíhá pouze lokálně na nehomogenitách (vměstky, dislokace atd.) a vede ke vzniku krystalizačních zárodků. Následuje fáze krystalizační, při které dochází k růstu krystalického povlaku ze vzniklých krystalizačních zárodků (center). Tvorbu tohoto povlaku lze popsat na základě vodíkové depolarizace, která vyvolává zvýšení pH [73-74].

Vytvořený krystalický povlak je tvořen kationty kovů uvolněnými ze substrátu a kovu obsaženého ve fosfatizačním roztoku. Schéma fosfatizace Mg slitiny povlakem na bázi MnP zobrazuje obr. 13 [73-74].

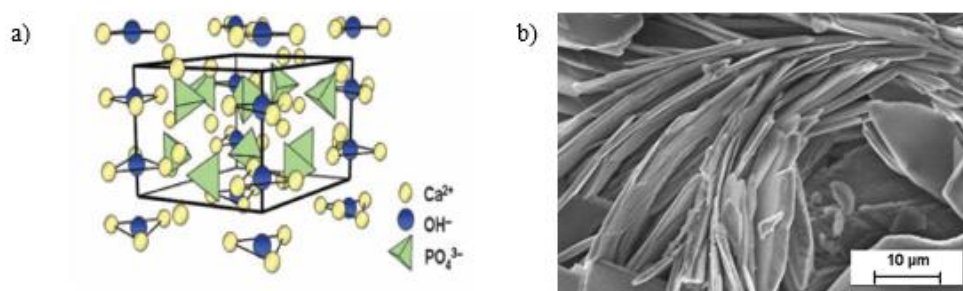


Obrázek 13: Schéma fosfatizace Mg slitiny fosfatizačním roztokem na bázi MnP; a) rozpouštění oxidické vrstvy na povrchu slitiny, b) elektrochemické korozní reakce na povrchu, c) precipitace krystalizačních zárodků, d) krystalizační fáze – růst povlak [74].

V posledním desetiletí, kdy byly fosfátové povlaky připravovány i za účelem zlepšení korozní odolnosti biomateriálů na bázi Mg, se jako perspektivní jeví povlaky na bázi CaP, které vynikají svou biokompatibilitou, netoxicitou a schopností podporovat růst kostní tkáně [8, 72].

3.1.1 Hydroxyapatit

Nejvýznamnějším zástupcem CaP materiálů je hydroxyapatit (HAp), z chemického hlediska $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Na obr. 14 je zobrazena krystalická struktura HAp a příklad morfologie jeho syntetizovaných částic. Díky své strukturální a chemické podobnosti s minerálními složkami v kostech je HAp velmi důležitým biomateriálem. Vyniká excelentní biokompatibilitou a bioaktivitou. Protože se jedná o nejstabilnější krystalickou fází sloučenin na bázi fosforečnanu vápenatého, jeví se jako velmi vhodný pro použití v kostních implantátech. HAp je netoxický a schopný tvořit fyzikálně-chemické vazby s okolní kostní tkání. Dále umožňuje podporu jeho integrace a růst nové tkáně [75-76].



Obrázek 14: a) krystalová struktura HAp; b) SEM snímek destičkovité struktury syntetizovaného HAp povlaku [76]

Mezi nedostatky HAp (biokeramiky obecně) patří špatné mechanické vlastnosti. Příkladem může být nízká tažnost, která nedosahuje parametrů zdravé kosti. Další nedostatky připravovaného HAp vychází z odchylek od atomového poměru Ca/P. Tyto odchylky vedou ke změnám ve struktuře a vlastnostech hydroxyapatitu. Při poměru Ca/P nižším než 1,60–1,67 dochází k poklesu mechanické pevnosti. Z tohoto důvodu mají HAp implantáty menší rozměry a používají se zejména na místech s nízkým mechanickým zatížením nebo ve formě kompozitu s kovovou maticí [75].

Navzdory limitujícím mechanickým vlastnostem nachází HAp široké uplatnění v medicínských aplikacích. Vzhledem ke své schopnosti srůstu s kostní tkání, biologické kompatibilitě a dalším vlastnostem je hydroxyapatit vhodný pro tvorbu povlaků na kovových implantátech včetně Mg slitin [75, 77].

Jak je vidět v tab. 3, podstatnou výhodou prášků i povlaků HAp je široké spektrum metod jejich přípravy. Metody přípravy lze rozlišit na suché, mokré a metody přípravy za vysoké teploty. V závislosti na vybrané metodě a jejich podmínkách se jednotlivé prášky/povlaky liší svou strukturou, velikostí částic, stupněm krystalinity a mechanickými vlastnostmi [77-78].

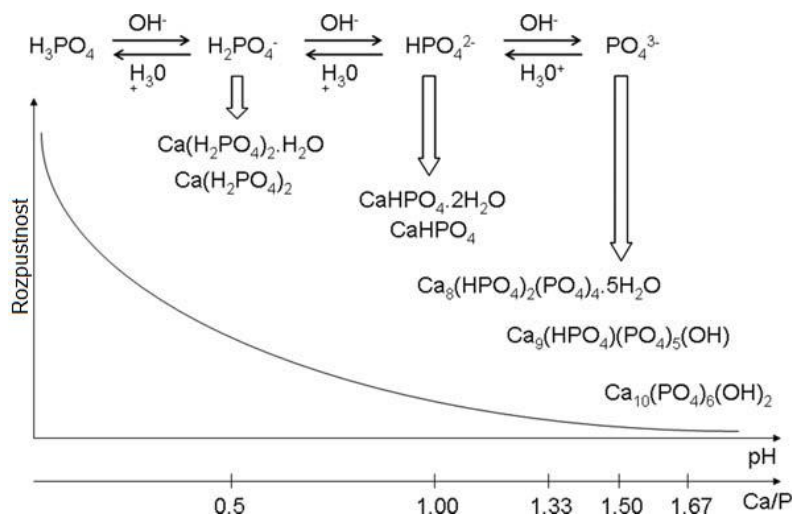
Tabulka 3: Srovnání základních metod přípravy HAp prášků a povlaků

Suché metody	Mokré metody	Metody za vysoké teploty (HT)
Metoda pevného stavu Mechano-chemická metoda	Chemická precipitace Sol-gel, emulzní metoda Hydrolyza Hydrotermální metoda	Spalování Pyrolýza Kombinovaná metoda Syntéza z biogenních zdrojů
Vlastnosti HAp připraveného jednotlivými metodami		
Velké částice, nepravidelný tvar, nižší čistota.	Nanostrukturovaný prášek, pravidelná morfologie, vysoká čistota.	Vysoká krystalinita, čistota a homogenita prášku.

Ideální CaP a HAp povlaky pro bioaplikace by měly být vysoce krystalické, porézní, chemicky i fázově stabilní a měly by vykazovat silnou kohezní i adhezní pevnost a dobrou přilnavost k substrátu [77-78].

3.1.2 Mechanismus depozice CaP povlaků

Povlaky na bázi CaP obsahují bioodbouratelné β -trikalcium fosfáty (zejména β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), které jsou vhodné pro povlakování Mg biomateriálů chemickou depozicí, a vedou k výraznému zvýšení jejich korozní odolnosti. Zároveň CaP povlaky pozitivně ovlivňují bioaktivitu Mg slitin v prostředí *in vivo* [78].



Obrázek 15: Závislost rozpustnosti sloučenin vznikajících z ortofosforečnanu vápenatého na poměru Ca/P. S narůstajícím poměrem Ca/P drasticky klesá rozpustnost sloučenin, nejstabilnější a zároveň nejméně rozpustnou sloučeninou je hydroxyapatit (HAp) [78]

Atraktivní metodou přípravy CaP povlaků je v současné době zejména hydrotermální syntéza. Vznikající CaP povlak obsahuje částice o velikosti jednotek až stovek nanometrů a poskytuje výhodné vlastnosti, mezi které patří vysoký specifický povrch, dobrá vstřebatelnost v biologickém prostředí a chemicko-fyzikální podobnost s kostními minerály. Další výhodou metody hydrotermální syntézy je umožnění dosažení požadovaného stechiometrického poměru Ca/P, výběrem specifických reakčních podmínek a použitých výchozích látek [78].

Mezi rozhodující faktory hydrotermální syntézy ovlivňující strukturu, potažmo kvalitu finálního povlaku patří především teplota, pH, doba depozice atd. [78].

Jak dokazují studie [77, 86-89], mezi stěžejní parametry pro výsledné vlastnosti povlaku patří i správný výběr prekurzorů a jejich koncentrace, nebo předúprava povrchu substrátu. Vliv těchto proměnných na kvalitu CaP povlaku je podrobněji diskutován v kap. 7.3.

4 KOROZE

Rychlost degradace Mg biomateriálů je rozhodující pro posouzení použitelnosti v biologických systémech, ve kterých se uplatňuje tzv. elektrochemická koroze. Tuto korozi lze definovat probíhajícími redoxními ději, zahrnujícími oxidaci kovu (anodická reakce) a redukci některé ze složek korozního prostředí (katodická reakce) [79].

Obecně při anodické reakci (24) dochází k uvolňování elektronů z valenční vrstvy kovu a k polarizaci anody.



Naopak při katodické reakci dochází ke spotřebování elektronů vzniklých při anodické reakci (25) a k depolarizaci anody. V závislosti na prostředí, ve kterém ke korozi dochází rozlišujeme depolarizaci způsobenou redukcí vzdušného kyslíku, vodou nebo kationty H_3O^+ .



Termodynamický popis probíhajících elektrodoých reakcí lze vyjádřit pomocí Nernst-Petersonova vztahu, který definuje elektrodoý potenciál kovu (kovové elektrody) ponořeného do roztoku svých iontů (26):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (26)$$

kde E^0 je standartní elektrodoý potenciál, R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, z je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta, a je aktivita oxidové/redukované formy.

Hodnota elektrodoého potenciálu slouží obecně hlavně k posouzení redoxního systému. Ušlechtilější kovy mají kladný elektrodoý potenciál a lepší korozní odolnost než kovy méně ušlechtilé (s menší, nebo zápornou hodnotou elektrodoého potenciálu). Termodynamika udává pouze informaci o tendenci kovu ke korozi, ale ne o rychlosti koroze. Protože rychlost probíhající elektrochemické reakce obecně silně závisí na pohybu elektronů přes mezifázovou oblast, poskytuje informace o korozní rychlosti kinetika elektrochemických reakcí [79-81].

4.1 Klasifikace elektrochemických metod

Elektrochemické metody slouží k identifikaci korozích mechanismů, predikci životnosti kovových materiálů v různých korozních prostředích a k určení jejich korozní rychlosti. Standartně se do těchto metod zařazuje elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamické zkoušky [80].

Mezi další používané metody korozního měření patří potenciostatické, galvanostatické zkoušky a metody elektrochemického šumu (ENM) [80, 82].

Nejčastěji bývají korozní měření prováděna prostřednictvím potenciostatu v tří elektrodovém zapojení s pracovní (work electrode – WE), pomocnou (counter electrode – CE) a referenční např. kalomelovou elektrodou (saturated calomel electrode SCE) [80-82].

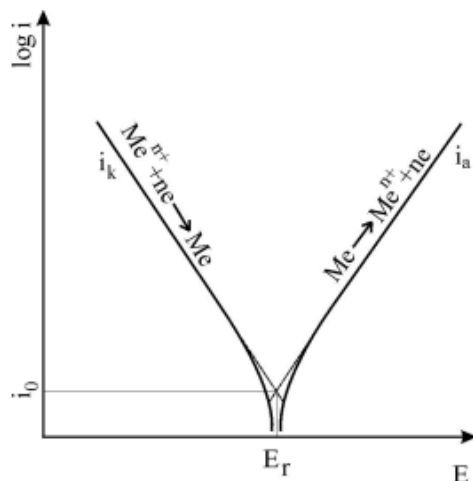
4.1.1 Potenciodynamické zkoušky

Podstatou potenciodynamických zkoušek je získání informací o průběhu korozních procesů prostřednictvím měření závislosti proudové hustoty na potenciálu zkoumané látky v elektricky vodivém prostředí. Potenciodynamické zkoušky bývají používány pro elektrochemickou charakterizaci kovových vzorků s vodivým povrchem v elektricky vodivých elektrolytech. Jestliže je vzorek upraven nevodivým nátěrem nebo vrstvou nevodivých korozních produktů, nelze měření provést [79-80].

Ponořením vzorku kovu do elektrolytu (korozního prostředí) dochází vzhledem k referenční elektrodě k ustálení hodnoty potenciálu. Hodnota potenciálu odpovídá tzv. koroznímu potenciálu, při němž vykazuje vzorek katodické i anodické proudy. Tyto proudy mají v případě rovnováhy mezi vzorkem a prostředím stejnou hodnotu. Vkládáním vnějšího napětí dochází k polarizaci a změně v hodnotě katodického/anodického proudu [80-81].

Při určité hodnotě vloženého potenciálu dosáhne proudová hustota svého minima, které odpovídá koroznímu potenciálu E_{corr} a korozní proudové hustotě i_{corr} . Tyto hodnoty lze poté stanovit pomocí Tafelovy analýzy semilogaritmického i-E diagramu viz obr. 16 [82].

V přiloženém i-E diagramu jsou přítomné Tafelovy přímky anodické reakce kovu (vpravo) a katodické reakce vodíku (vlevo). Při určité hodnotě vloženého potenciálu dosáhne proudová hustota svého minima. V tomto místě vznikne průsečík anodické přímky (kovu) a katodické přímky (vodíku), který určuje korozní potenciál (E_{corr}) a zároveň proudovou korozní hustotu (i_{corr}) [79-82].



Obrázek 16: Korozní diagram katodicky a anodicky polarizovaného systému [83]

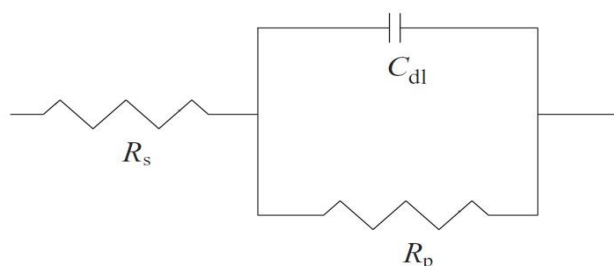
Korozní proudovou hustotu lze přepočítat na rychlost úbytku materiálu (vzorku) v_{corr} dle vztahu:

$$v_{corr} = \frac{C \cdot M \cdot i_{corr}}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (27)$$

kde C je konstanta, M je molární hmotnost, ρ je hustota, n je počet elektronů účastnících se reakce a F je Faradayova konstanta.

4.1.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Principem elektrochemické impedanční spektroskopie je vkládání střídavého napětí o různých frekvencích, které se mohou pohybovat od stovek kHz až po jednotky mHz. Díky tomu je narozdíl od potenciodynamických testů možné proměřit i vzorky s nízkou vodivostí [80-82]. K vyhodnocení experimentálních dat se vybírá nejjednodušší možný model obvodu, který ale charakterizuje rozhraní vzorek/elektrolyt v maximální možné míře. Klasické schéma jednoduchého obvodu je zobrazeno na obr. 17 [83].



Obrázek 17: Jednoduchý ekvivalentní obvod k měření EIS (Randlesova cela) [82]

Instrumentace EIS je podobná potenciodynamickým zkouškám, neboť se zde opět využívá tříelektrodového zapojení.

V obvodu se střídavým proudem je faktorem úměrnosti mezi napětím a proudem impedance. Na vzorek je přiváděn sinusoidní potenciál o různých frekvencích ω a pro každou frekvenci je průběh měřené proudové hustoty posunutý oproti vkládanému signálu o určitý fázový úhel θ . Fázový úhel θ přitom závisí na parametrech rozhraní mezi vzorkem a prostředím ve kterém dochází ke korozi. Elektrochemická impedance $Z(\omega)$ potom udává závislost proudové odezvy na napěťovém signálu (28) [80, 82-83]:

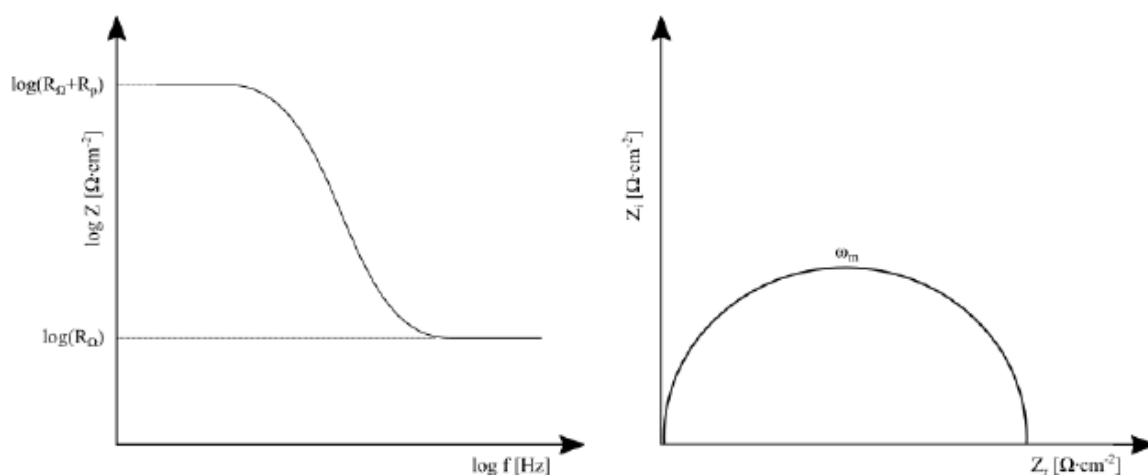
$$Z(\omega) = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{i_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta)} \quad (28)$$

kde E_0 je amplituda napětí a i_0 je amplituda proudové hustoty.

Experimentální uspořádání pro charakterizaci rozhraní vzorek/korozní prostředí zahrnuje tři základní parametry. Jedná se o odpor roztoku (R_s), polarizační odpor (R_p) a kapacitu elektrické dvojvrstvy (C_{dl}) viz rovnice (29) a obr. 18 [80, 82-83]:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j \cdot \omega \cdot C_{dl}} \quad (29)$$

Výstupem měření jsou Bodeho nebo častěji používané Nyquistovy diagramy, které vyjadřují závislost imaginární složky impedance (Z_i) na reálné složce impedance (Z_r). Korozní odolnost je vyjádřena polarizačním odporem vzorku, kterému odpovídá průměr půlkružnice Nyquistova diagramu.



Obrázek 18: Graf frekvenční (logaritmické) charakteristiky korozního systému (vlevo) a příslušný Nyquistův diagram stejného obvodu (vpravo) [80, 83].

5 CÍLE PRÁCE

Na hořčíkové slitině AZ31 bude připravena ochranná mezivrstva Mg(OH)_2 . Následně bude provedena rozsáhlá optimalizace podmínek (teplota, pH, koncentrace prekurzorů a doba předúpravy) přípravy CaP povlaku hydrotermální syntézou. Výsledkem optimalizace bude povlak, vykazující nejlepší hodnoty elektrochemických vlastností.

Substrát, ochranná mezivrstva Mg(OH)_2 i připravený CaP povlak budou následně charakterizovány z hlediska prvkového, strukturního a fázového složení. Dále budou provedeny potenciodynamické testy a měření elektrochemické impedanční spektroskopie, které poslouží ke zhodnocení korozních procesů probíhajících na substrátu AZ31 i CaP povlaku.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použitý materiál a chemikálie

Materiál

Jako substrát pro přípravu CaP povlaků byla použita tvářená hořčíková slitina AZ31, jejíž složení bylo stanoveno pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem GDOES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) (Spectrumat GDS 750). Zjištěné složení bylo porovnáno se složením slitiny AZ31 daným normou ASTM B90M viz tab. 4.

Tabulka 4: srovnání normovaného a pomocí GDOES naměřeného složení slitiny AZ31 (v hm. %)

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu
Norma	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2–1,0	< 0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,05
GDOES	3,60	1,34	0,28	0,03	0,002	0,00	0,00

Chemikálie

Demineralizovaná voda (FCH VUT v Brně),

isopropylalkohol (Nanobala s.r.o., 99,9%),

hydroxid sodný (Lach-ner, p.a.),

tetrahydrát dusičnanu vápenatého (Lach-ner, p.a.),

dihydrogenfosforečnan amonný (Lach-ner, p.a.),

Hankův sterilní fyziologický roztok, bez Ca a Mg (Hanks' BSS – balanced salt solution; GE Healthcare, PAA).

Složení použitého fyziologického Hankova roztoku, včetně porovnání koncentrace obsažených iontů s obsahem iontů v krevní plazmě je zobrazeno v tab. 5.

Tabulka 5: Koncentrace iontů v Hankově roztoku a v krevní plazmě [90-91]

Obsažené ionty	Hankův roztok [mmol·l ⁻¹]	Krevní plazma [mmol·l ⁻¹]
Na ⁺	142	142
K ⁺	5,8	5,0
Mg ²⁺	8,1	1,5
Cl ⁻	145	103,8
HPO ₄ ²⁻	0,8	1,0
SO ₄ ²⁻	0,8	0,5

6.2 Původní podmínky přípravy Mg(OH)₂ a CaP

a) Příprava Mg(OH)₂ vrstvy

Jak ve své práci uvádí Tomozawa a Hiromoto [84], před samotnou depozicí CaP povlaků je vhodné provést předúpravu Mg substrátu pomocí stabilní Mg(OH)₂ vrstvy na povrchu. Tato vrstva zajišťuje mj. lepší ochranu Mg substrátu vůči koroznímu působení a současně zvyšuje soudržnost a plošnou hustotu následně deponovaného CaP povlaku.

Pro experimenty byly vzorky slitiny AZ31 broušeny brusným papírem SiC #1200. Následně byly očištěny v demineralizované vodě, isopropanolu a byly vysušeny v proudu vzduchu. Dále byly takto vybroušené a očištěné vzorky umístěny do teflonových nádob (250 ml) s obsahem 150 ml připraveného 2 mol·l⁻¹ roztoku NaOH. Teflonové nádoby byly uzavřeny a vloženy do ocelového autoklávu, udržovaného po dobu 24 hod při teplotě 120 °C.

b) Depozice CaP povlaku

Pro depozici a nastavení optimálních vlastností připravovaného CaP povlaku na vzorcích Mg slitiny AZ31 bylo využito poznatků z předešlých studií [85-87] zabývajících se danou problematikou. Původní podmínky byly nastaveny následovně.:

Pro depozici CaP povlaků byl použit roztok Ca(NO₃)₂·4H₂O o koncentraci 0,145 mol·l⁻¹ (tj. 6 g/175 ml) a roztok NH₄H₂PO₄ o koncentraci 0,14 mol·l⁻¹ (tj. 2 g/125 ml). Do připraveného roztoku dusičnanu vápenatého byl za intenzivního míchání přikapáván roztok fosforečnanu amonného. pH výsledného roztoku bylo nastaveno pomocí 1 mol·l⁻¹ roztoku NaOH na hodnotu 4,7–5,0.

Vzorky slitiny AZ31 s vrstvou Mg(OH)₂ byly umístěny do teflonových nádob (250 ml), posléze naplněných připraveným roztokem obsahujícím složky NH₄H₂PO₄ a Ca(NO₃)₂. Nádoby byly uzavřeny a vloženy do autoklávu, který byl po dobu 24 hod udržován při teplotě 120 °C. Po ochlazení byly vzorky vyjmuty, očištěny v demineralizované vodě, isopropanolu a osušeny v proudu vzduchu.

6.3 Optimalizace a příprava vzorků

Na metalografické pile Discotom-6 byly z původního vzorku slitiny AZ31 připraveny výřezy o velikosti 20×20×5 mm. Takto připravené vzorky byly vybroušeny na metalografické brusce MTH Hrazdil brusným papírem SiC #1200 a očištěny pomocí destilované vody a isopropanolu. Nakonec byly vzorky slitiny AZ31 osušeny proudem vzduchu.

Na rozdíl od experimentů autorů [84, 87] nedocházelo k získání soudržného CaP povlaku o požadovaných vlastnostech.

Na základě prvotních zjištění byla tedy provedena série experimentů, sloužících k nastavení podmínek depozice povlaku. Podmínky byly nastaveny s ohledem na to, aby vlastnosti povlaku splňovaly požadovaná kritéria (optimální korozní odolnost z krátkodobého hlediska, rovnoměrné krytí substrátu, morfologie povlaku atd.).

Podmínky depozice první série experimentů (počáteční podmínky) byly nastaveny tak, aby proměnným parametrem bylo pH. Měření bylo provedeno při konstantní koncentraci prekurzorů C1 (tj. $0,29 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,29 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a byly proměřeny vzorky série č. 1. Shrnutí podmínek 1. série experimentu zobrazuje tab. 6.

Tabulka 6: Nastavené podmínky 1. série experimentu

Série 1 (S1)					
pH 2		pH 3		pH 5	
pH 7		pH 5		pH 3	
Veškeré experimenty pro jednotlivá pH byla provedena v časech:					
0,25 hod	0,5 hod	1 hod	2 hod	3 hod	5 hod

Jednotlivé experimenty jsou v práci dále uváděny následujícím zápisem: *S1_pH2_3hod*. Ze zápisu je zřejmé, že se jedná o vzorek z 1. série měření, provedeného při pH 2, kdy doba depozice činila 3 hod. Obdobným způsobem byly značeny všechny provedené experimenty.

V druhé sérii experimentů, tj. při nalezení optimální hodnoty pH, byla za proměnnou vybrána koncentrace složek roztoků a doba předúpravy – tj. doba přípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Byly testovány tři odlišné koncentrace prekurzorů – viz tab. 7. Tyto koncentrace byly optimalizovány (viz kap. 7.3.3) s ohledem na dobu přípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Tabulka 7: vybrané koncentrace prekurzorů⁷, včetně jejich označení

Označení	Prekurzory	Koncentrace prekurzorů
C1	$0,29 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,29 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12 g/175 ml a 4 g/125 ml
C2	$0,145 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,14 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6 g/175 ml a 2 g/125 ml
C3	$0,0725 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,07 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3 g/175 ml a 1 g/125 ml

V rámci optimalizace byly zvoleny čtyři časy předúpravy, konkrétně: 3 hod, 6 hod, 12 hod a 24 hod. S ohledem na značení 1. série byly provedené experimenty 2. série (S2) značeny následujícím způsobem: *S2_C1_Mg(OH)₂_12hod_100°C*.

⁷ Pro lepší přehlednost tabulky je molární koncentrace prekurzorů ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) označena písmenem M.

Ve třetí sérii experimentů byl testován vliv teploty na vlastnosti CaP povlaků při optimalizovaném pH (z 1. série), koncentraci prekurzorů a době předúpravy (z 2. série). Příprava vzorků probíhala při teplotách 100, 120 a 140 °C.

Komplexní hodnocení vlastností připravených vrstev i ochranného filmu Mg(OH)₂ bylo realizováno pomocí potenciodynamických měření, SEM, SEM-EDS analýzy, elektrochemické impedanční spektroskopie a rentgenové difrakční spektroskopie.

6.4 Metody charakterizace vzorků

6.4.1 SEM-EDS analýza

SEM-EDS analýza byla provedena za účelem mikroskopické a prvkové analýzy povrchu připravených povlaků a samotného substrátu. Měření bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu Zeiss EVO LS10 s detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm². Před analýzou byly vzorky z důvodu zvýšení vodivosti pokryty vrstvou zlata pomocí zlatičky Polaron.

6.4.2 Potenciodynamická měření

Potenciodynamické zkoušky byly provedeny pomocí potenciostatu/galvanostatu VSP-300 (Bio-Logic). Jako korozní médium byl použit Hankův roztok, který simuluje tělesné tekutiny (složení uvedeno výše v tab. 5). Potenciodynamické měření bylo uskutečněno v tříelektrodovém zapojení (1. Pracovní elektroda byl vzorek, 2. referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a 3. pomocná elektroda byla v podobě platinové mřížky). Měření bylo provedeno s využitím softwaru EClab po ustálení potenciálu (15 min OCP). Byla nastavena korekce na potenciálový spád v důsledku odporu roztoku. Samotné potenciodynamické měření bylo provedeno v rozsahu vždy -200 mV až 200 mV od E_{corr} . Součástí výstupu měření byly grafy závislosti $\log|i|=f(E)$. Pomocí Tafelovy metody byly stanoveny hodnoty korozní proudové hustoty i_{corr} a korozního potenciálu E_{corr} .

6.4.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Pro hodnocení korozních procesů použitého substrátu i povlakovaného substrátu byla využita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie. Měření bylo uskutečněno s využitím potenciostatu VSP-300 (Bio-Logic). Vzorek byl vložen do korozní cely, jež byla posléze naplněna 250 ml korozního roztoku (Hankův roztok). Měření bylo provedeno v časech: 5 min, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 79, 96 a 168 hod.

Po provedení korozních testů byly analyzovány povrchy všech vzorků pomocí stereomikroskopu Stemi 2000-C (Zeiss) a SEM. Následně byly z exponovaných částí připraveny výřezy pomocí laboratorní pily Discotom-6. Výřezy byly zality do pomalu tuhnoucí pryskyřice AkaResin. U takto připravených vzorků byl proveden metalografický výbrus standardním metalografickým způsobem s využitím laboratorní brusky a leštičky Tegamin-25 (Struers). Kolmý výbrus vzorků byl analyzován pomocí světelné mikroskopie (LM) a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) s EDS analyzátozem.

6.4.4 Rentgenová difrakční spektroskopie

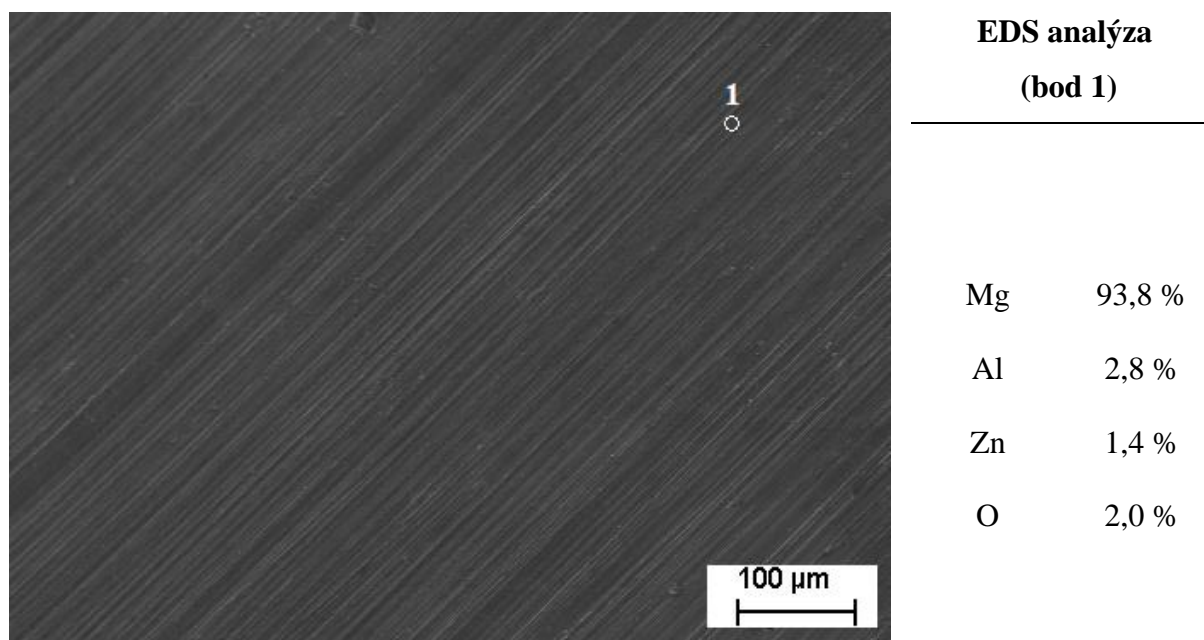
Metoda rentgenové difrakce (XRD) sloužila k analýze přesného fázového složení mezivrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CaP povlaku. Analýza byla provedena na rentgenovém difrakčním spektrometru Empyrean (Pananalytical) s Cu anodou ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ nm}$, $K_{\alpha 2} = 1,5444 \text{ nm}$) a s velikostí kroku $0,0131^\circ$. Měření bylo provedeno při laboratorní teplotě.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Hodnocení slitiny AZ31

Na obr. 19 je zobrazen povrch tvářené hořčikové slitiny AZ31, analyzovaný pomocí SEM mikroskopie. Z makroskopického hlediska je mikrostruktura povrchu homogenní, bez viditelně zoxidovaných oblastí. Patrné jsou jednosměrné rýhy vzniklé při metalografické úpravě vzorků (proces broušení, leštění).

Prvkové složení slitiny bylo hodnoceno pomocí SEM-EDS. Výsledky bodové analýzy (bod 1) zobrazují zvýšené hodnoty kyslíku na povrchu vzorku. Jak uvádí Feliu a kol. [92], toto zvýšení je možné přisoudit vznikajícímu $Mg(OH)_2$, případně $MgCO_3$. Autoři zmiňují fakt, že uvedené sloučeniny nemusí vznikat pouze v důsledku přítomnosti vlhkosti při povrchu vzorku, ale i vlivem atmosféry v níž se vzorek nachází.



Obrázek 19: SEM snímek povrchu hořčikové slitiny AZ31, EDS analýza bodu 1, obsah prvků je vyjádřen v hm. %, zvětšení 200×

Fázové složení AZ31 hodnotí ve své práci Lunder [94], který uvádí, že je mikrostruktura tvářené slitiny AZ31 tvořena zrny substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku (fáze α) a fází Al_xMn_y (nejčastěji Al_8Mn_5). Autor současně uvádí, že mezi nejčastěji pozorované heterogenity patří právě fáze Al_8Mn_5 , případně fáze $Al_{11}Mn_4$. Tyto fáze vznikají v důsledku legování hořčikové slitiny manganem, který se do slitiny přidává pro zlepšení její korozní, tepelné odolnosti a svařitelnosti.

7.2 Předúprava povrchu AZ31

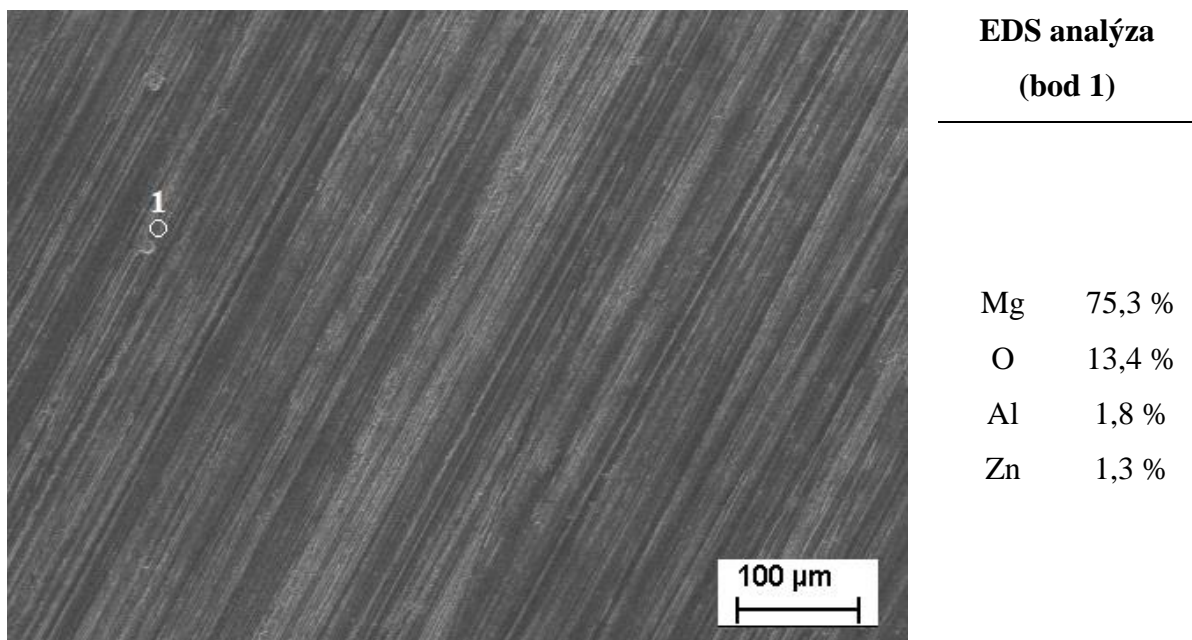
V návaznosti na předchozí studie [84-85, 88, 93] bylo nutné před depozicí CaP povlaků povrch Mg slitiny ošetřit ochrannou vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Příprava $\text{Mg}(\text{OH})_2$ byla provedena dle postupu uvedeném v kap. 6.2.

Proces tvorby vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je řízený difuzí kyslíku narůstající vrstvou produktu. Aby bylo možné vytvořit silnější vrstvu ($> 1 \mu\text{m}$), je nutná její příprava za vyšších teplot. Proces růstu lze experimentálně sledovat měřením závislosti tloušťky vrstvy produktu, v našem případě vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na čase. Závislost vystihuje tzv. parabolický zákon (30) [95]:

$$h^2 = 2kt, \quad (30)$$

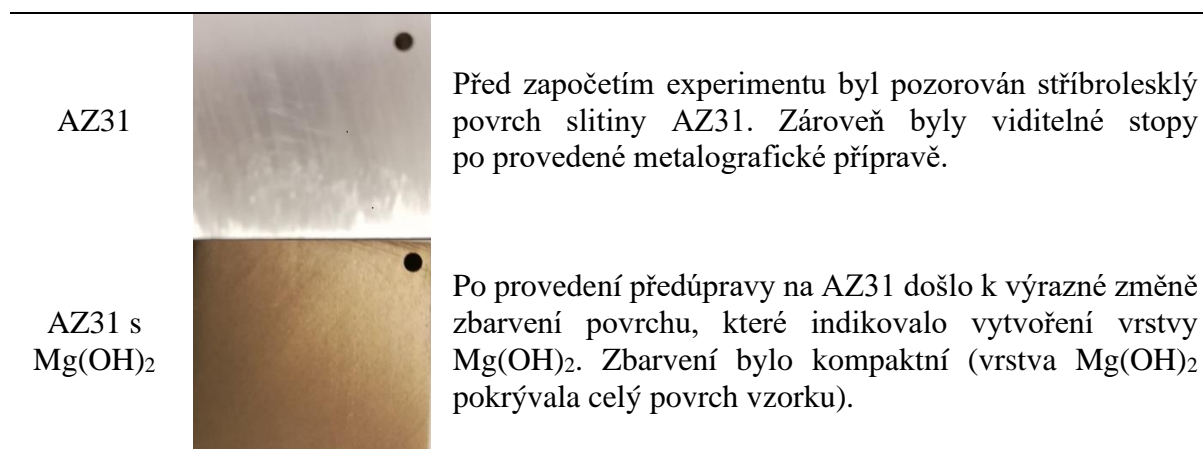
kde h je tloušťka vrstvy produktu, t je doba růstu vrstvy a k vyjadřuje rychlostní konstantu probíhajícího děje.

Na obr. 20 je zobrazen SEM snímek předupraveného povrchu hořčíkové slitiny AZ31. Povrch je ošetřen vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, zajišťující adekvátní kvalitu povrchu pro následnou deponaci CaP povlaku. Ze snímku pořízeného na SEM nebyl patrný rozdíl v morfologii povrchu v porovnání s broušenou slitinou AZ31. Přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy bylo možné prokázat (EDS analýzou) detekcí většího obsahu kyslíku na povrchu. Tloušťka vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ byla určena z kolmého výbrusu vzorku (dále kapitola 7.4, obr. 31), která činila přibližně $3 \mu\text{m}$.



Obrázek 20: SEM snímek povrchu hořčíkové slitiny AZ31 s ochrannou vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, EDS analýza bodu 1, obsah prvků je vyjádřen hm. %, zvětšení 200×

Vytvoření kompaktní vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na celém povrchu substrátu nasvědčovala i změna zbarvení vzorků. Z obr. 21 je patrné, že vlivem předúpravy došlo k rovnoměrné změně v zbarvení vzorků na jejich celém povrchu.

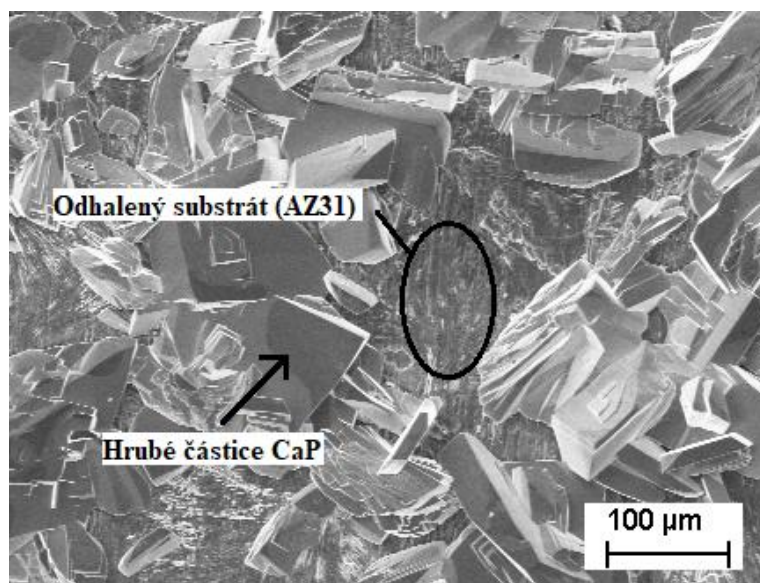


Obrázek 21: změna barvy vzorků substrátu před a po přípravě vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Růstem a charakterizací vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na AZ31 se zabývali i autoři Zhu a kol. [89], kteří připravovali vrstvu v 5,66% roztoku NaOH při teplotě 160 °C po dobu 1–4 hod. Z výsledků jejich studie vyplývá, že se při době přípravy 2 hod vytvořila vrstva o šířce 12,66 μm . Tato tloušťka byla tedy přibližně 4× vyšší než tloušťka vrstvy získaná v našem experimentu. Srovnáním podmínek lze konstatovat, že rychlost růstu vrstvy a s ní spojená výsledná tloušťka vrstvy výrazně závisí především na koncentraci použitého prekurzoru (NaOH) a teplotě syntézy.

7.3 Příprava CaP povlaku

Pro prvotní přípravu povlaku se při výběru výchozích látek vycházelo z dostupné literatury [87], kdy byl připraven vzorek CaP povlaku bez použití předúpravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (diskutováno v kap. 6.2). Povrch a strukturu takto připraveného CaP povlaku zobrazuje obr. 22. Přípravu povlaku nicméně nebylo možné zreprodukovat a snímek dokazuje, že depozice CaP přímo na substrát nevedla k rovnoměrné tvorbě. Povrch substrátu AZ31 byl místy obnažený, zoxidovaný nebo pokrytý hrubými částicemi CaP, které neumožňovaly souvislé krytí substrátu AZ31, a tím i jeho dostatečnou korozní odolnost.



Obrázek 22: CaP povlak připravený na AZ31 bez mezivrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH 5, $t = 2$ hod)

Z výše uvedených důvodů bylo nutné připravit na substrát ochranný film $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který dle předchozích studií [89-90] výrazně zlepšuje korozní vlastnosti substrátu a umožňuje rovnoměrnou tvorbu povlaků na bázi CaP.

7.3.1 Optimalizace CaP – 1.série experimentů

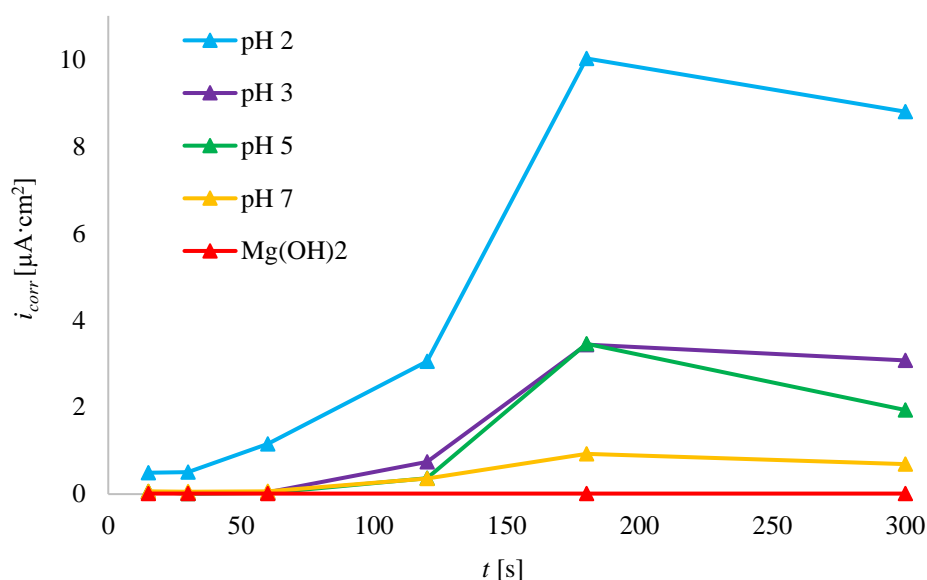
V rámci 1. série experimentu bylo optimalizováno pH reakční směsi pro depozici CaP, které bylo zpočátku nastaveno na hodnoty 2, 3, 5 a 7. Doba depozice CaP povlaků byla nastavena na 15, 30, 60, 120, 180 a 300 min. Kritériem pro posouzení kvality povlaku bylo zhodnocení morfologie povrchu povlaku a provedení potenciodynamických testů v prostředí Hankova roztoku.

Z grafické závislosti korozní proudové hustoty CaP povlaků na době přípravy $i_{corr}=f(t)$ (obr. 23) je vidět, že během nízkého času depozice byla nízká i hodnota korozní proudové hustoty (i_{corr}). U delších depozičních časů bylo pozorováno, že dochází k nárůstu i_{corr} pravděpodobně v důsledku porušení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy. Současně bylo pozorováno, že s rostoucím pH reakční směsi dochází při stejných časech depozice k poklesu i_{corr} .

V případě vzorků připravovaných při pH 2 a 3 docházelo převážně k rozpouštění ochranné vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a ke koroznímu napadení Mg slitiny díky kyselému prostředí a nestabilitě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v kyselém prostředí [103].

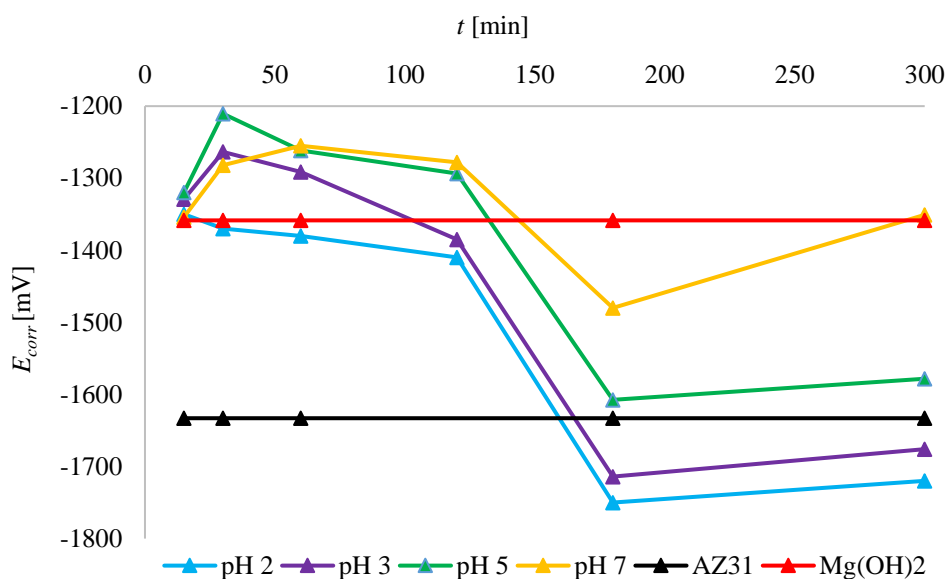
S nárůstem pH na hodnotu 5 docházelo k výraznějšímu poklesu i_{corr} . Na druhou stranu, hodnota i_{corr} s vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a povlakem CaP připraveným při pH 5 dosahovala v porovnání s Mg slitinou pokrytou pouze vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ přibližně o řád vyšší hodnoty.

V grafu (obr. 23) není z důvodu přehlednosti vynesena závislost i_{corr} substrátu AZ31 na čase depozice. Hodnota i_{corr} substrátu AZ31 činila $29,709 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$. Jednotlivé hodnoty naměřených korozních proudových hustot jsou uvedeny v příloze viz tab. 13.



Obrázek 23: Závislost $i_{corr}=f(t)$ vzorků AZ31 s Mg(OH)₂ a CaP povlaku připraveném při vybraných pH

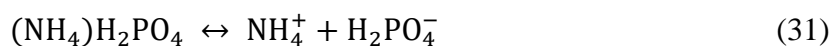
Sledována byla i závislost korozního potenciálu CaP povlaků na době přípravy $E_{corr}=f(t)$. Z grafu (obr. 24) je vidět, že nejnižší hodnoty E_{corr} (-1633 mV) dosahoval substrát AZ31 bez předúpravy Mg(OH)₂. Po přípravě Mg(OH)₂ se hodnota E_{corr} zvýšila na -1359 mV. Jak je vidět, depozicí CaP povlaku při pH reakční směsi 3, 5 a 7 došlo k dalšímu nárůstu hodnoty E_{corr} . Nicméně, se zvyšující se dobou expozice v korozním médiu (a u vzorků připravovaných při pH 2) docházelo k postupnému snižování hodnoty E_{corr} . Nejvýraznější snížení hodnoty korozního potenciálu bylo pozorováno mezi 120. a 180. minutou, ke kterému docházelo pravděpodobně v důsledku částečného porušení CaP povlaku, mezivrstvy Mg(OH)₂ a korozního napadení Mg substrátu (AZ31) [112].



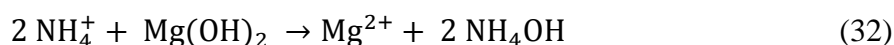
Obrázek 24: Závislost $E_{corr}=f(t)$ vzorků AZ31, AZ31 s $Mg(OH)_2$ a CaP povlaku připraveném při vybraných pH

Tento jev si lze vysvětlit následovně. V průběhu expozice hořčíkové slitiny s vrstvou $Mg(OH)_2$ dochází v reakční směsi CaP ke dvěma vzájemně protichůdným reakcím.

První (nežádoucí) reakcí je v tomto případě rozpouštění $Mg(OH)_2$ vrstvy vlivem kyselého prostředí a přítomných amonných iontů. Tyto amonné ionty vznikají ve vodném prostředí přirozenou disociační reakcí dihydrogenfosforečnanu amonného $(NH_4)_2HPO_4$, který byl vybrán jako prekurzor pro hydrotermální syntézu CaP povlaku [113, 115-116].

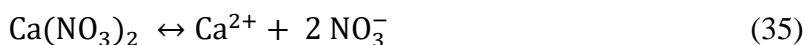


Při přítomnosti ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$ na substrátu (AZ31) způsobují vznikající amonné ionty NH_4^+ napadání vrstvy za vzniku hydroxidu amonného NH_4OH , který dále ve vodném prostředí zpětně disociuje na NH_4^+ , případně na amoniak. Dochází tak k neustálému rozpouštění $Mg(OH)_2$ vrstvy a jejímu napadání NH_4^+ ionty dle reakcí [113-115]:

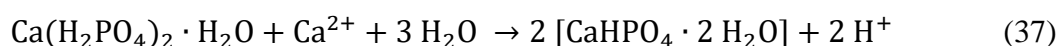
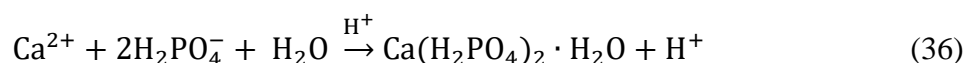


K podobnému efektu může docházet i v prostředí *in vivo*, protože se v něm uplatňuje pufrční systém NH_3/NH_4^+ [43, 47].

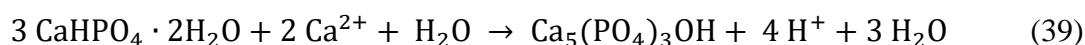
Druhým konkurenčním dějem je vznik samotné CaP vrstvy, který probíhá složitým mechanismem. Může tak docházet v závislosti na reakčních podmínkách k různým reakcím přítomných iontů. Nejdříve probíhá disociace $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dle reakce (35) [112-116].:



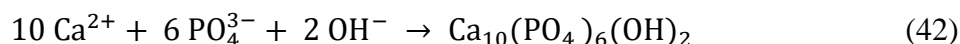
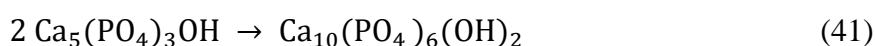
Ionty Ca^{2+} reagují ve vodném prostředí s přítomnými H_2PO_4^- ionty. Vzniklý monohydrát dihydrogenfosforečnanu vápenatého následně reaguje s dalšími vápenatými ionty a s vodou za vzniku $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a H^+ (37). Vzniklé kyselé vodíky dále reagují s disociovanými hydroxidovými anionty za vzniku vody (38) [43, 111, 114, 116].



Dihydrát hydrogenfosforečnanu vápenatého může reagovat s vápenatými ionty dvěma způsoby viz níže (rovnice 39-40), přičemž okolí povrchu bohaté na tyto ionty podporuje další krystalizaci CaP sloučenin (převážně HAp) [47, 111, 114].



Hydroxyapatit vzniká reakcí dvou molekul $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, případně reakcí jednotlivých iontů. Oba způsoby přípravy jsou uvedeny v rovnicích (41, 42) níže [111, 114].:

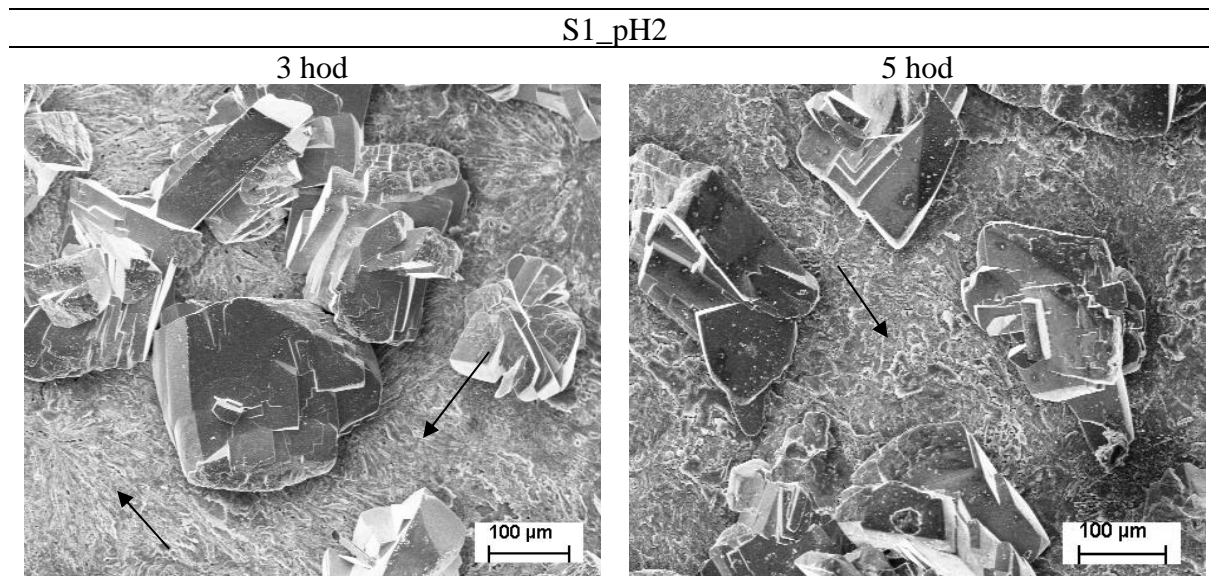


Charakter připraveného CaP povlaku byl posouzen pomocí SEM analýzy. Morfologie povlaků připravených v první sérii experimentů při vybraných pH tak jsou zobrazeny na SEM snímcích viz obr. 25–27.

Při nízkých časech depozice (do 60 min) nedocházelo u všech vzorků (všechna pH) k rovnoměrnému a kompletnímu pokrytí Mg substrátu. Pozorována byla obnažená místa substrátu (slitiny AZ31 s ochranným filmem $\text{Mg}(\text{OH})_2$), pokrytá velkými, nestejnými krystaly CaP.

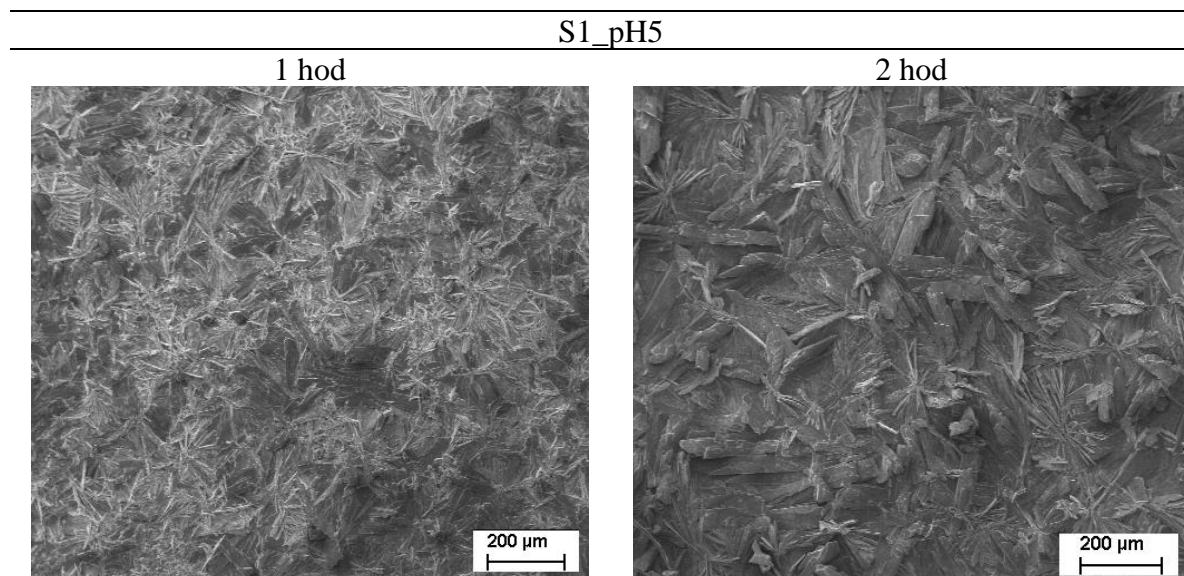
Jak je patrné z obr. 25, při pH 2 nebylo dosaženo rovnoměrné vrstvy povlaku ani při dlouhé době depozice. Dokonce byl povrch místy výrazně korozně napadený. Z důvodu tvorby velkých krystalů, vznikajících pouze lokálně vykazoval povlak velkou drsnost.

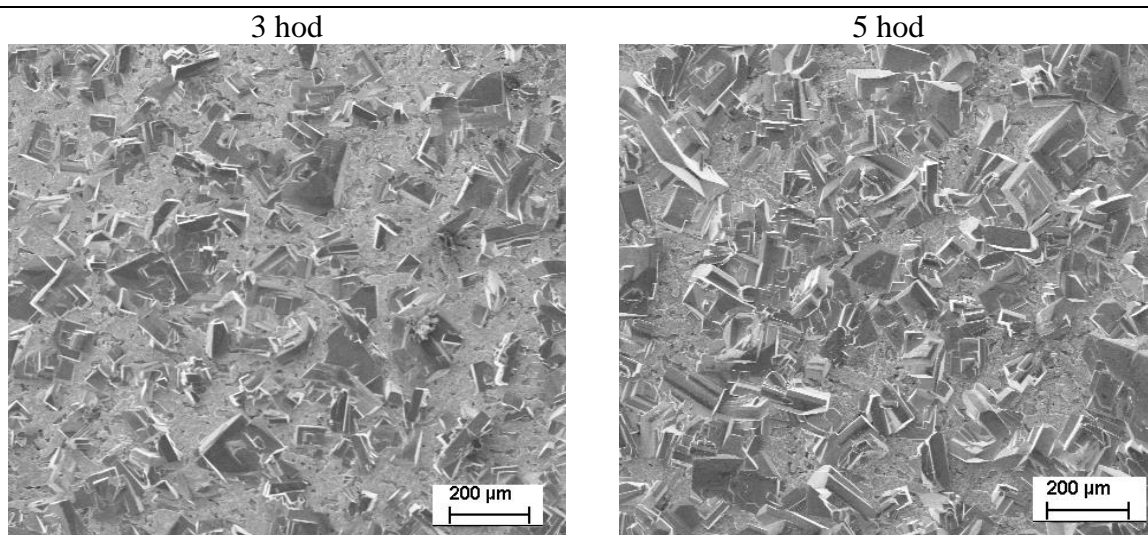
Stejných výsledků přípravy povlaku bylo dosaženo i při pH 3, kdy opětovně vznikala nerovnoměrná a zoxidovaná vrstva.



Obrázek 25: Vzorky CaP – série S1, pH 2 a vybrané časy depozice, zvětšeno 200×

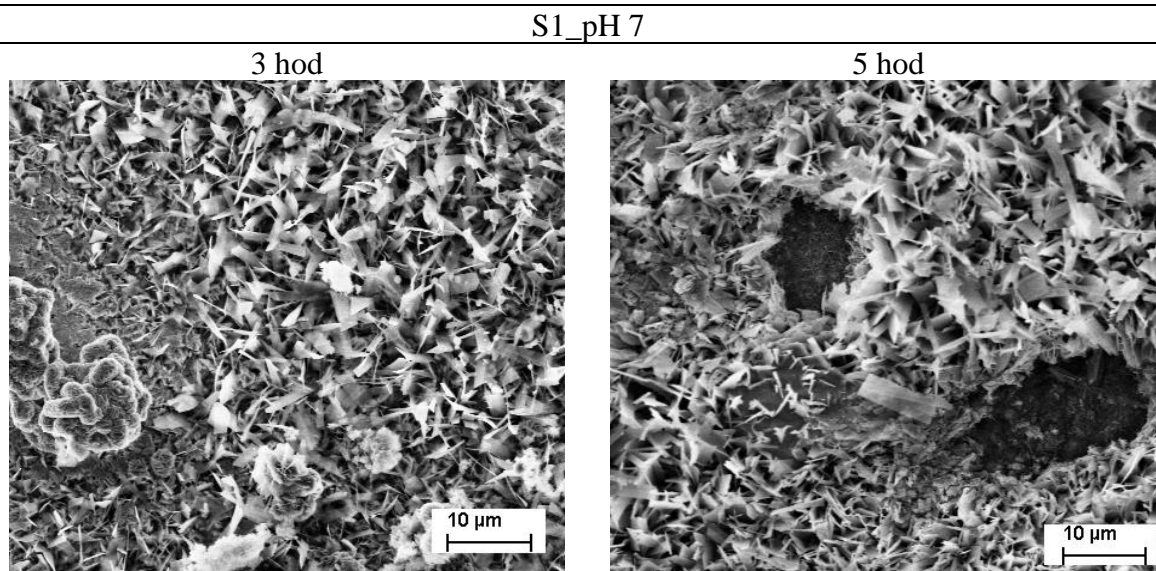
Na snímcích povlaku připraveném při pH 5 (obr. 26) je vidět, že vlivem rozdílné doby přípravy docházelo k tvorbě krystalů s odlišnou mikrostrukturou. Při nízkých časech depozice (1, 2 hod) byl CaP povlak tvořen velmi jemnými krystalky s náhodnou orientací. S prodlužováním reakční doby docházelo ke hrubnutí krystalů povlaku a částečnému koroznímu napadení Mg substrátu amonnými ionty. Lokace korozního napadení povlaku (k němuž docházelo při všech pH) je pro lepší přehlednost zobrazena šipkami na obr. 25.





Obrázek 26: Vzorky CaP – série S1, pH 5 a vybrané časy depozice, zvětšeno 100×

Při pH 7 (obr. 27) docházelo narozdíl od povlaků deponovaných při nižším pH k tvorbě CaP vrstvy/povlaku s rozličnou morfologií. Povlak byl tvořen velmi jemnými krystalickými útvary. Díky tomu, že reakční směs měla vyšší pH docházelo k precipitaci jemných částic v celém reakčním objemu. Vznikající částice ulpívaly na povrchu vznikajícího CaP povlaku, čímž se zvyšovala jeho heterogenita. Ke strukturální heterogenitě a tím i snížení ochrany povlaku vůči koroznímu napadení přispívala i lokální separace povlaku od substrátu. Tato separace byla způsobena pravděpodobně nedostatečnou přilnavostí CaP povlaku k základnímu materiálu (AZ31) a projevovala se jeho odlupováním.



Obrázek 27: Vzorky CaP – série S1, pH 7 a vybrané časy depozice, zvětšeno 2000×

Shrnutí výsledků 1. série

Na základě provedených experimentů první série lze konstatovat, že nejlepších výsledků bylo dosaženo v případě vzorků pokrytých vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ za následného použití reakční směsi při pH 5 a době přípravy povlaku rovné 2 hod.

Při nižších hodnotách pH byl CaP povlak nesouvislý, s přítomností hrubých částic a docházelo ke koroznímu napadení. Naopak vysoké pH zapříčinilo tvorbu povlaku s odlišnou morfologií, povlak se odlupoval od substrátu a obsahoval velké množství strukturních defektů.

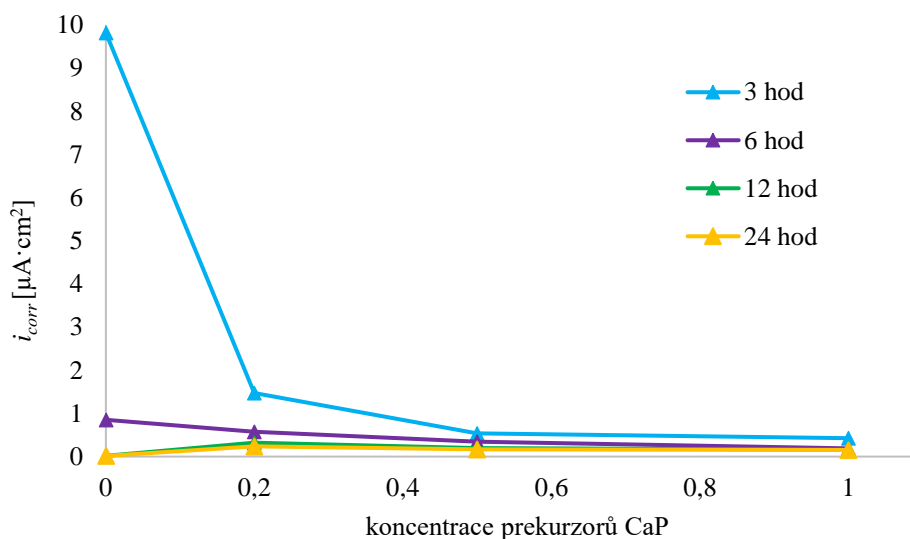
7.3.2 Optimalizace CaP – 2. série experimentu

Druhá série experimentů byla stěžejní pro správný výběr koncentrace CaP prekurzorů a doby předúpravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Doba předúpravy byla v návaznosti na předchozí studie nastavena na 3, 6, 12 a 24 hod. Vybrané koncentrace prekurzorů byly nastaveny dle tab. 7 viz kap. 6.3.

V rámci optimalizace doby předúpravy, provedené za účelem vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy, byly při vybraných časech (tj. při době předúpravy 3, 6, 12 a 24 hod) provedeny potenciodynamické testy (PD). Během PD testů byl sledován průběh korozní proudové hustoty i_{corr} (obr. 28) a korozního potenciálu E_{corr} (obr. 29) v závislosti na uvažované koncentraci CaP prekurzorů. K tomuto účelu byly v návaznosti na předchozí studie vybrány tři koncentrace prekurzorů (tab. 7), které byly pro lepší přehlednost označeny jako C1–C3.

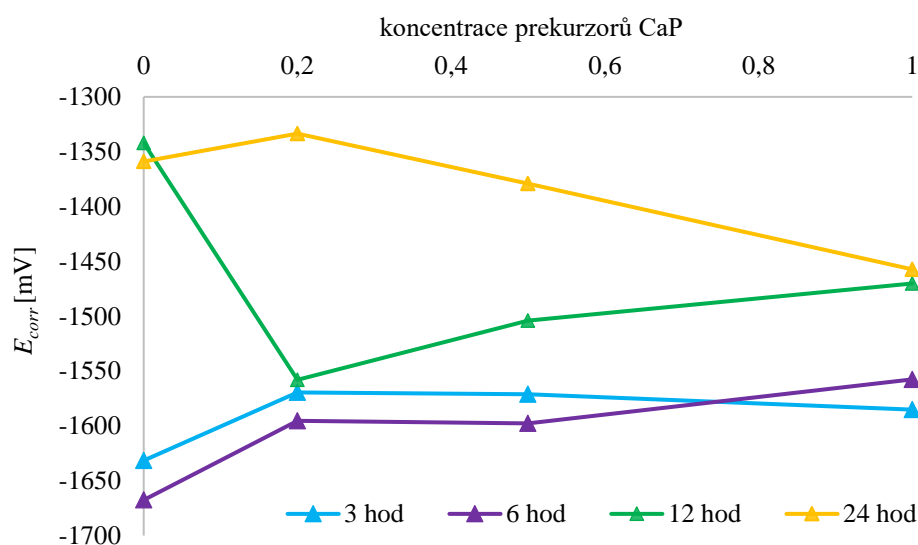
Výsledné hodnoty elektrodového potenciálu a proudové hustoty vzorků CaP povlaku připravených při vybraných koncentracích prekurzorů byly graficky zhodnoceny a srovnány s hodnotami E_{corr} , i_{corr} srovnávacího vzorku ošetřeného pouze ochrannou vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bez využití prekurzorů CaP (C0). Hodnoty E_{corr} , i_{corr} vzorku C0 jsou k nahlédnutí v tab. 14 a hodnoty E_{corr} , i_{corr} $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy v závislosti na koncentraci prekurzorů jsou přiloženy v tab. 15 viz přílohy.

Z hlediska proudové hustoty (a tím i korozní odolnosti) se jako nejhorší jevil vzorek předupravovaný po dobu 3 hod. Se zvyšující se koncentrací prekurzorů docházelo k výraznému poklesu naměřené proudové hustoty. Naopak nejlepších (nejnižších) hodnot bylo dosaženo při časech předúpravy 12 a 24 hod, kdy byl pozorován téměř konstantní průběh proudové hustoty (i_{corr}) bez ohledu na dobu předúpravy nebo koncentraci použitých CaP prekurzorů.



Obrázek 28: Grafické zobrazení závislosti proudové hustoty (i_{corr}) v závislosti na době předúpravy a koncentraci použitých CaP prekurzorů C0–C3 (viz tab. 7).

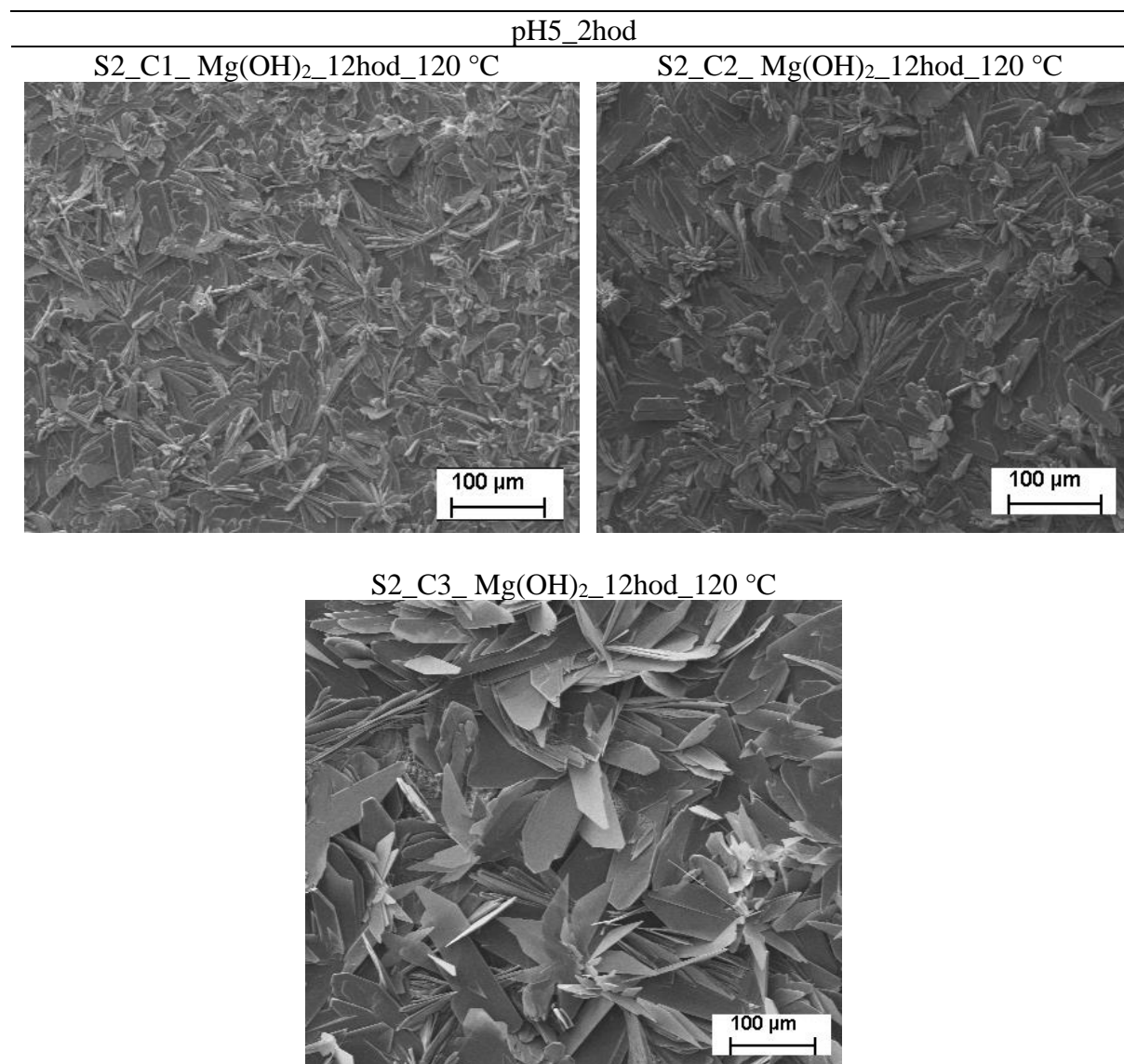
Jak je následně patrné na obr. 29, z hlediska korozního potenciálu (E_{corr}) se velmi zajímavě jevila doba přípravy 24 hod. Časy 3 a 6 hod nebyly brány v úvahu pro nízké hodnoty potenciálů, což, jak je částečně patrné i na obr. 28, vedlo k vyšším hodnotám proudové hustoty, tzn. rychlejší korozi.



Obrázek 29: Grafické zobrazení elektrodového potenciálu (E_{corr}) v závislosti na době předúpravy a koncentraci použitých CaP prekurzorů (C0–C3 viz tab. 7).

Mezi dobou předúpravy 12 a 24 hod nebyl pro koncentrace prekurzorů C2 pozorován výrazný rozdíl v naměřených hodnotách E_{corr} a i_{corr} . Zároveň, s ohledem na ekonomický aspekt a srovnatelnou kvalitu vrstvy, byla jako optimální zvolena doba předúpravy o délce trvání 12 hod.

Analýza povlaků pomocí SEM (obr. 30) prokázala, že u povlaků dochází s klesající koncentrací prekurzorů v reakční směsi k hrubnutí krystalů CaP. Nejzřetelnější nárůst velikosti lamel byl pozorován mezi koncentracemi prekurzorů C2 a C3. Současně docházelo ke zdatelnému zvětšení prostoru mezi nimi. Tento zvyšující se prostor mezi lamelami vede k jevu, kdy dochází ke snazšímu prostoupení korozního média k povrchu substrátu. To se poté projeví na poklesu korozní odolnosti [93]. Tento fenomén lze pozorovat i z obr. 28, kdy při totožné době předúpravy rovné 12 hodinám byla naměřena korozní proudová hustota pro koncentraci C1 $0,322 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$, pro koncentraci C2 $0,199 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ a pro koncentraci C3 $0,158 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$.



Obrázek 30: Vzoroký CaP – série S2, pH 5, doba depozice 2 hod, vybrané koncentrace prekurzorů, předúprava Mg(OH)₂, zvětšeno 200×

Shrnutí výsledků 2. série

S ohledem na získané hodnoty elektrochemických testů, SEM analýzy a na ekonomicko-technologické aspekty byla zvolena jako optimální doba předúpravy povrchu AZ31 (tj. doba

přípravy ochranné vrstvy $Mg(OH)_2$ rovna 12 hod a koncentrace prekurzorů pro přípravu CaP povlaku s označením C2 (tj. $0,145 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $0,14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

7.3.3 Optimalizace CaP – 3. série experimentu

Nakonec byl posouzen vliv teploty při depozici CaP na kvalitu výsledného povlaku. Měření bylo provedeno pro optimalizovaný vzorek CaP (pH 5, doba přípravy 2 hod, 12 hod předúprava $Mg(OH)_2$) a koncentraci prekurzorů C2.

Na základě dostupných publikací [88, 96-98] byly zvoleny teploty přípravy v rozmezí 100–140 °C. K jejich posouzení bylo provedeno PD měření elektrodového potenciálu a proudové hustoty, jehož výsledky jsou zobrazeny v tab. 8.

Tabulka 8: Hodnoty E , i optimalizovaného CaP povlaku při depozici za vybraných teplot

T [°C]	E [mV]	i [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$]
100	-1604	0,327
120	-1504	0,221
140	-1584	0,236

Na základě PD výsledků lze konstatovat, že teplota depozice 100 °C způsobila mírně zhoršení korozních vlastností výsledného povlaku. Mezi teplotou 120 °C a 140 °C nebyl z korozního hlediska pozorován výrazný rozdíl. Pro ověření byla provedena SEM analýza, která neprokázala zjevný rozdíl v morfologii povlaků připravených při jednotlivých pH. V návaznosti na výsledky PD měření, použitou technologii a ekonomické hledisko byla jako vhodná zvolena teplota přípravy rovna 120 °C.

Shrnutí výsledků 3. série a konečné podmínky optimalizace

Výsledný povlak ($S2_C2_Mg(OH)_2_12hod_120$ °C) byl souvislý a bez defektů. Pro lepší přehlednost jsou konečné podmínky předúpravy povrchu AZ31 pomocí $Mg(OH)_2$ a depozice CaP povlaku zobrazeny v tab. 9.

Tabulka 9: Výsledné podmínky přípravy mezivrstvy $Mg(OH)_2$ a CaP povlaku na Mg slitině AZ31

Proces	Složení	Podmínky
Broušení	-	SiC #1200
Příprava ochranné $Mg(OH)_2$ mezivrstvy	$2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaOH}$	Autokláv 120 °C, 12 hod
Příprava CaP povlaku	$0,145 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Autokláv 120 °C, 2 hod $\text{pH}^8 = 4,9\pm 0,1$

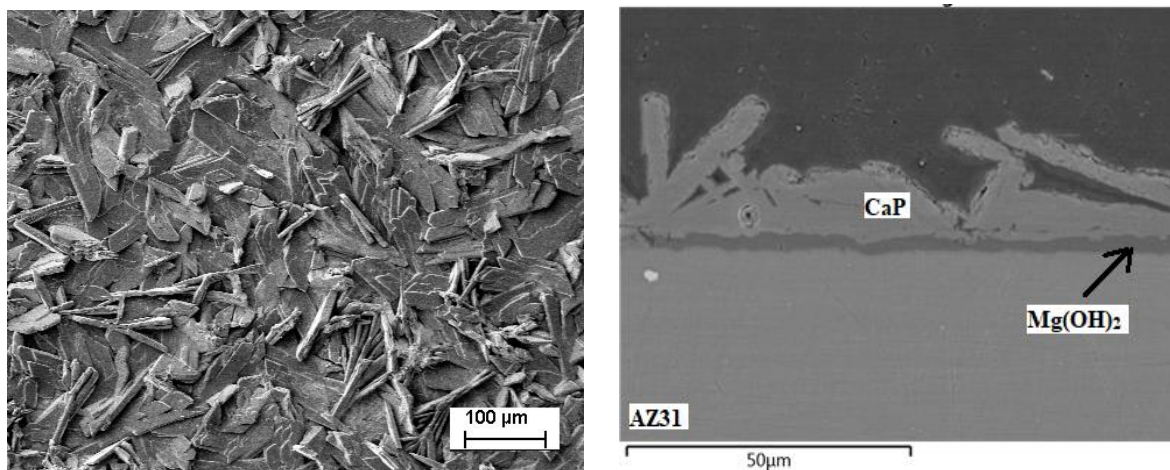
⁸ Nastavením hodnoty pH nad hodnotu 5 docházelo k částečné precipitaci HAp v roztoku, která zapříčinila další pokles pH roztoku. Z tohoto důvodu byla jako maximální přípustná nastavovaná hodnota pH = 5.

7.4 Charakterizace optimalizovaného CaP povlaku

Výsledná mikrostruktura a morfologie povrchu optimalizovaného CaP povlaku deponovaného na substrátu AZ31 s ochranným filmem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ byly hodnoceny pomocí rastrovací elektronové mikroskopie.

Na SEM snímku (obr. 31) optimalizovaného CaP povlaku byly pozorovány stejně jako u [99] shluky náhodně orientovaných vločkovitých částic s různě dlouhými lamelami/krystaly, přičemž autoři identifikovali připravenou CaP sloučeninu jako $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, neboli DCPD (z ang. dibasic calcium phosphate dihydrate). Jedná se o sloučeninu, která je v současnosti podobně jako hydroxyapatit (HAp) díky její podobnosti s kostními minerály atraktivní pro povlakování implantátů.

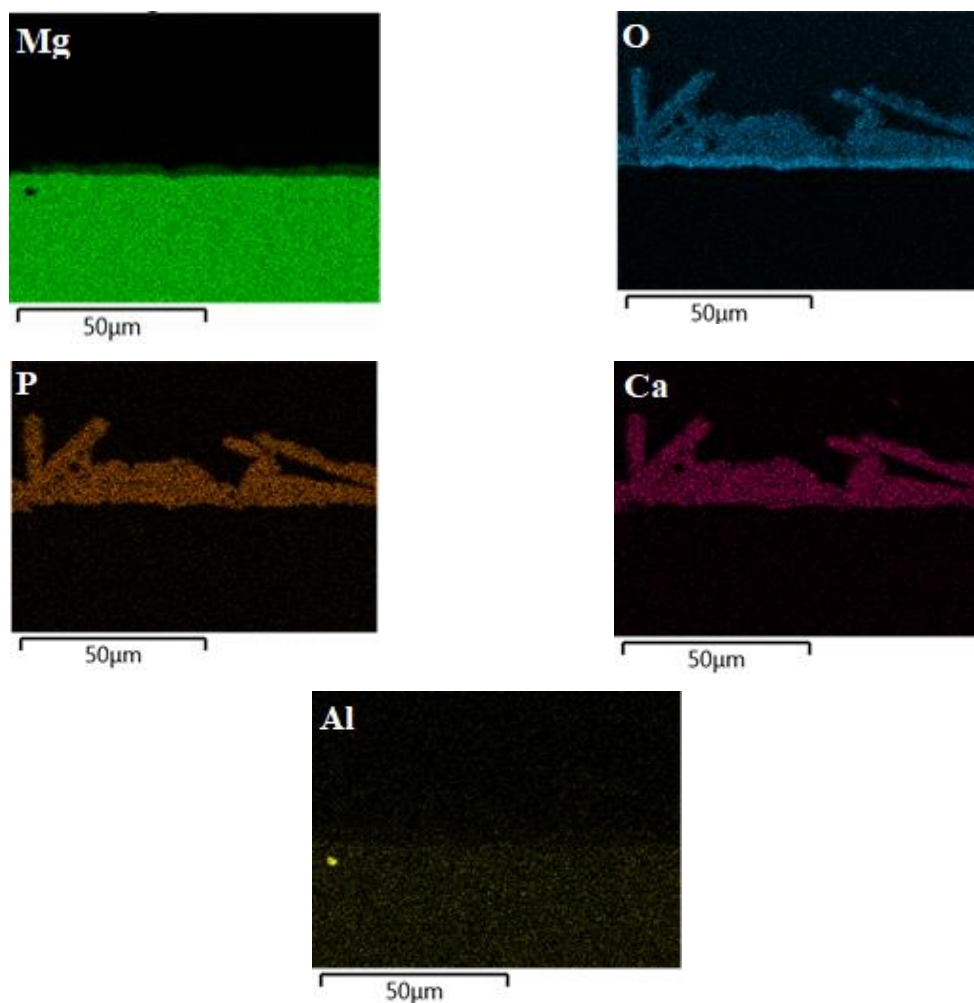
Na základě EDS analýzy bylo u optimalizovaného CaP povlaku zjištěno, že rozložení prvků Ca, P a O je rovnoměrné. EDS analýzou bylo současně zjištěno, že povlak obsahuje 46,6 hm. % kyslíku, 30,9 hm. % vápníku a 22,5 hm. % fosforu. Ze SEM snímku ale nebylo možné s jistotou určit, o jakou fázi CaP se jedná, neboť růst a orientace krystalů byly ovlivněny množstvím faktorů (teplota, čas, pH, koncentrace atd.). Yanovska a kol. [100], zjistili, že na vzhled a orientaci krystalů fází DCPD, ale i HAp připravených pomocí prekurzorů $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ má vliv mj. i působící magnetické pole.



Obrázek 31: SEM snímek povrchu optimalizovaného CaP povlaku (zvětšeno 200×) a kolmý výbrus CaP povlaku a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy na slitině AZ31 pořízený pomocí SEM mikroskopu, (zvětšeno 2000×)

Kolmý výbrus zobrazuje substrát ošetřený ochrannou vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o tloušťce přibližně 3 μm, na níž je deponovaný povlak CaP. Na rozdíl od ochranné vrstvy nebyl CaP povlak rovnoměrný. Jeho tloušťka se v jednotlivých místech analýzy výrazně lišila. Průměrná tloušťka připraveného povlaku se však pohybovala v rozmezí 15 a 20 μm.

Provedený prvkový mapping (obr. 32) prokázal v celé vrstvě CaP povlaku rovnoměrné rozložení prvků Ca, P a O. Současně bylo hodnoceno i složení ochranného filmu (vrstvy) na AZ31, které dominoval vysoký obsah hořčíku a kyslíku, odpovídající fázi $\text{Mg}(\text{OH})_2$. V substrátu (AZ31) bylo pozorováno rovnoměrné rozložení Mg, Al. Viditelnou heterogenitu na snímku zobrazujícím rozložení Al ve vzorku lze pravděpodobně přičíst fázi Al_xMn_y diskutované v kapitole 7.1.



Obrázek 32: SEM EDS analýza (prvkový mapping) finálního CaP povlaku a ochranné vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na hořčíkové slitině AZ31

7.5 Fázová XRD analýza

Rentgenová difrakční analýza byla provedena u mezivrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CaP povlaku.

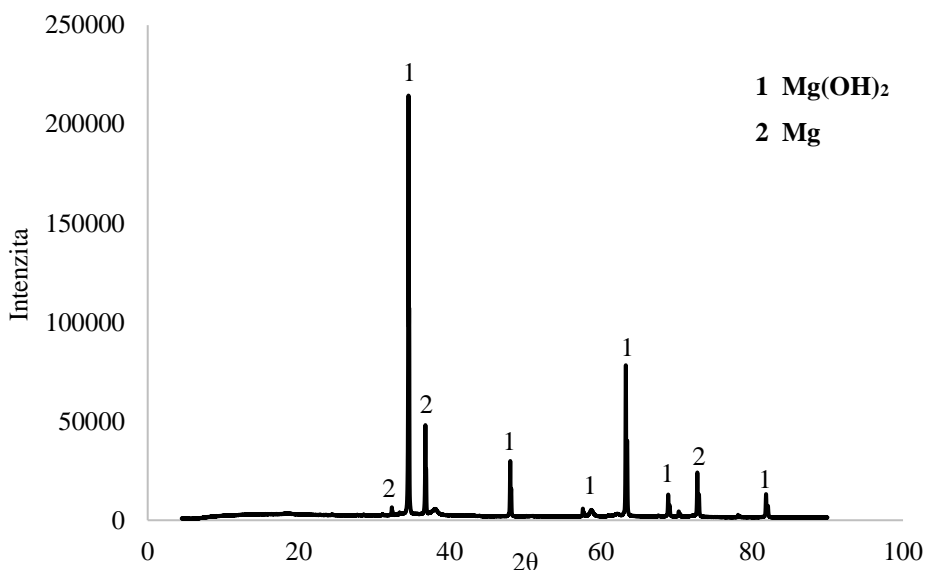
7.5.1 Fázová XRD analýza $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy

Z obr. 33 je evidentní, že ochranná vrstva na AZ31 je tvořena převážně $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucitem). XRD analýzou byly ovšem detekovány i méně intenzivní píky čistého hořčíku, vyskytujícího se pod vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Obdobných výsledků dosáhl i Tang a kol. [90], kteří připravovali vrstvu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na AZ31 pomocí $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku NaOH po dobu 3, 6 a 12 hod. Z jejich výsledků jednoznačně vyplývá, že s narůstající dobou přípravy vrstvy se zvyšuje množství detekovaného $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Přítomnost fáze MgO nebyla na rozdíl od prací jiných autorů [96, 98] prokázána. Wang a kol. [101] ve své práci předkládají, že fáze MgO vzniká na slitině AZ31 při vyšší teplotě, zejména v důsledku např. plazmové elektrolytické oxidace (PEO) nebo podobných technologických procesů. Autoři Song a Liu [102] tento fakt potvrzují tím, že fáze MgO vzniká až při teplotě vyšší než $300 \text{ }^\circ\text{C}$ konverzí z fáze $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

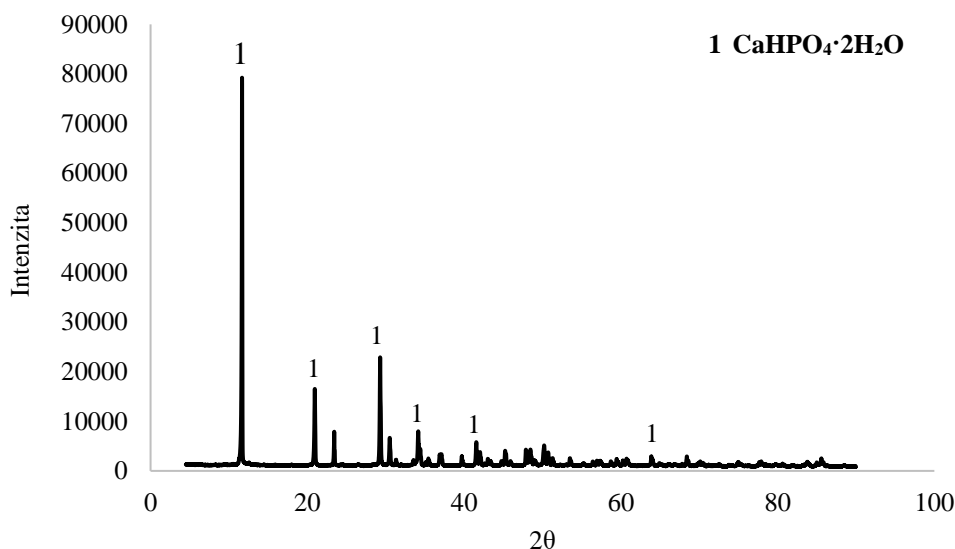
Nebyla potvrzena ani přítomnost fáze $\text{MgAl}_{26}\text{O}_{40}$, kterou analyzoval Feng [103] při hydrotermální syntéze ochranného filmu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na Mg slitině AZ91. Feng ovšem poukazuje na to, že intenzita naměřených píků rostla úměrně s dobou přípravy $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Obrázek 33: XRD graf složení ochranného filmu z $\text{Mg}(\text{OH})_2$

7.5.2 Fázová XRD analýza CaP povlaku

V závislosti na získaných výsledcích z předchozích studií [75, 78, 104] bylo očekáváno, že připravený povlak bude složen převážně z hydroxyapatitu (HAp). Provedenou XRD analýzou povlaku (obr. 34) byly nicméně identifikovány pouze píky $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Detekovaná fáze se označuje jako DCPD, nebo také mineralogicky jako Brushit. Jak uvádí ve své práci Eliaz a Metoki [105], na rozdíl od HAp, bývá DCPD stabilnější při nižších pH a vykazuje menší hustotu (tab. 10).



Obrázek 34: XRD graf stanovení CaP povlaku

Jak uvádí autoři [77-78, 106], DCPD je jednou z nejčastěji syntetizovaných CaP sloučenin s monoklinickou strukturou, kvůli níž je možná její záměna s HAp krystaly, které mohou krystalizovat v monoklinické, nebo hexagonální soustavě. Jedná se o biokompatibilní, biodegradabilní a osteokonduktivní látku, která je schopná konvertovat se *in vivo* při $\text{pH} > 7$ na HAp. Nicméně při této reakci může v důsledku zvýšení acidity v prostředí tělních tekutin dojít k zánětlivé odezvě organismu. V současnosti se prášek DCPD používá např. v zubních pastách, nebo pro jemné leštění [77].

Tabulka 10: Srovnání vlastností CaP fází (DCPD, HAp) pro biomedicinské aplikace [77, 106]

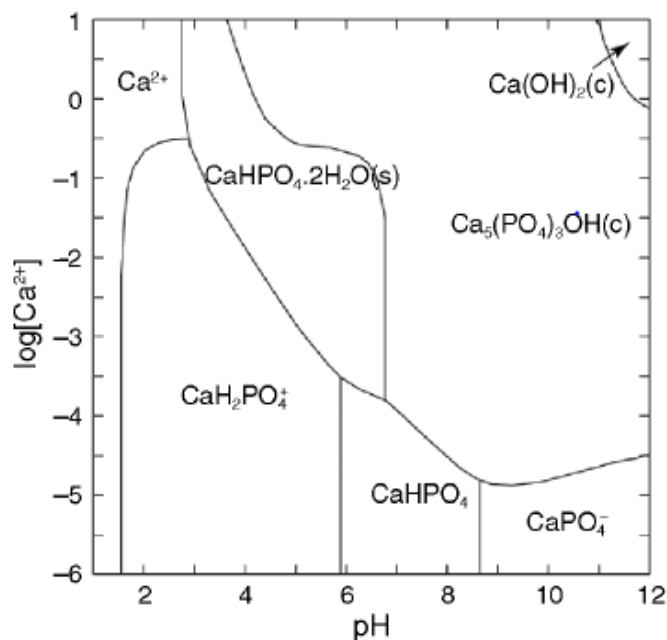
Název	vzorec	Poměr Ca/P	pH stabilita	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Rozpustnost při 25 °C, g/l
DCPD	$\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	5,5–7,0	2,319	~0,0880
HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	9,5–12,0	3,155	~0,0003

Přípravou CaP biomateriálů se zabývalo množství autorů, mezi nimi i Earl a kol. [87], kteří připravovali HAp ve formě prášku. Autoři použili stejné výchozí látky (tzn. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), které podrobili při 200 °C po dobu 24, 48 a 72 hodin za stálého míchání hydrotermální syntéze. Rentgenovou difrakční analýzou (XRD) následně detekovali píky HAp a CaHPO_4 . Množství detekované sekundární fáze CaHPO_4 (monetitu) narůstalo se zvyšující se dobou přípravy (hydrotermální syntézy). Nicméně fázi DCPD autoři neidentifikovali.

Pro posouzení procesu hydrotermální syntézy byly provedeny i experimenty, jejichž cílem byla příprava povlaku obsahujícího očekávanou HAp fázi.

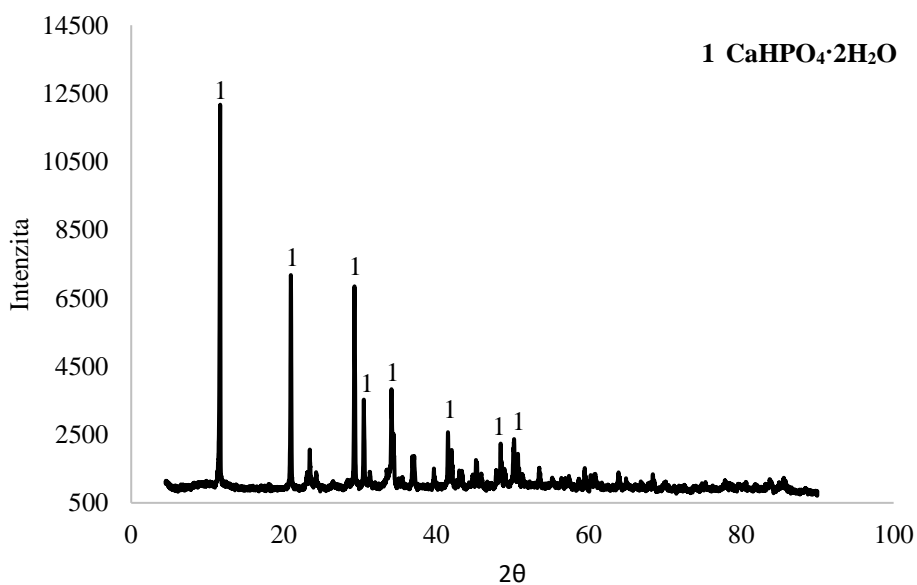
7.5.3 Možnosti syntézy HAp

Aby bylo možné připravit povlak na bázi HAp, bylo nutné na základě diagramu CaP (obr. 35) při zachování konstantního pH upravit koncentraci prekursoru s obsahem Ca^{2+} iontů [107].



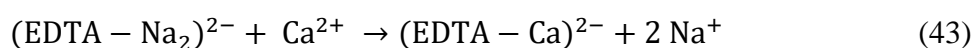
Obrázek 35: Fázový diagram stabilních CaP povlaků při vybraných koncentracích Ca^{2+} iontů v závislosti na pH [107]

Navzdory použití zvýšené koncentrace Ca^{2+} iontů (z původních $0,145 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ na $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) neprokázala XRD analýza povlaku přítomnost fáze $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ odpovídajícího HAp. Opětovně byly identifikovány pouze píky odpovídající fázi $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ viz obr. 36.



Obrázek 36: XRD graf stanovení CaP povlaku po zvýšení koncentrace Ca^{2+} iontů ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

Pro simulaci vzniku HAp byl dále připraven vzorek povlaku s koncentrací Ca^{2+} iontů $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ v roztoku EDTA (chelatonu 3 – disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové) o koncentraci $0,036 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, protože jak uvádí ve své práci Khireddine a kol. [108], EDTA ovlivňuje strukturu, složení a morfologii syntetizovaných HAp krystalů skrze tvorbu chelatonů. Použití EDTA způsobuje možnost aniontových a kationtových substitucí, měnících vlastnosti HAp. Podle [109] dochází při použití $(\text{EDTA}-\text{Na}_2)^{2-}$ k substituci za sodné ionty, případně použití čistého EDTA a substrátu na bázi Mg vede k disociaci EDTA a adici Mg^{2+} iontů viz rovnice 43 a 44.



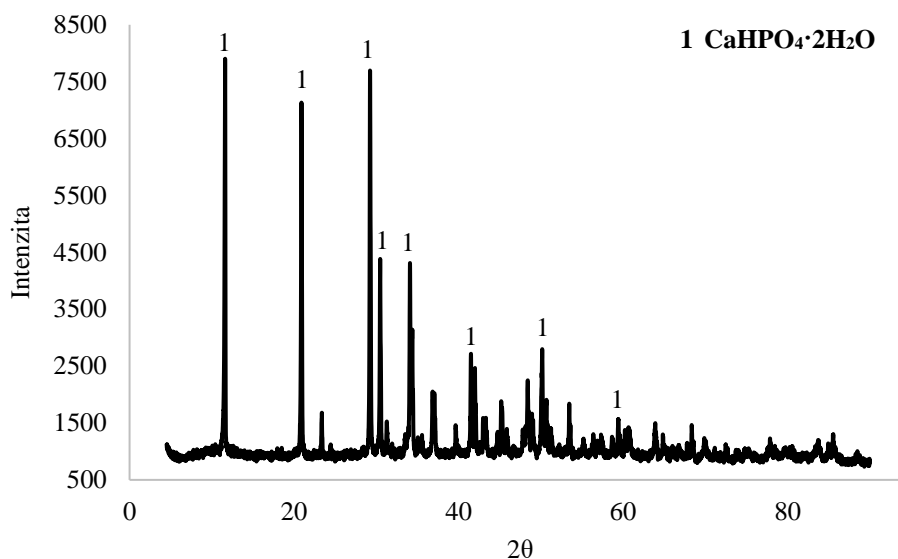
Autoři [109] uvádí, že použití EDTA vede při hydrotermální syntéze k produkci hexagonálních HAp krystalů. Podobných výsledků dosáhli i Arce a kol. [110], kteří nicméně použili při hydrotermální syntéze HAp jako prekurzor Ca^{2+} iontů dihydrát chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Zároveň autoři poukazují na to, že použití prekurzorů ve formě dusičnanů a chloridu vápenatého výrazně ovlivňuje strukturu HAp.

Nicméně i přes použití EDTA v experimentální části, nebylo dosaženo s ohledem na výsledky XRD analýzy odlišného složení připraveného povlaku.

Z difraktogramu (obr. 37) je v porovnání s povlakem bez použití EDTA (obr. 34 a 36) patrná pouze výrazná změna v intenzitě naměřených píků odpovídajících fázi DCPD ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pro vznik HAp by bylo pravděpodobně nutné upravit i pH směsi prekurzorů, na hodnotu pH stability HAp (9,5–12). Na druhou stranu vyšší hodnota pH při přípravě CaP povlaku způsobovala precipitaci částic (pravděpodobně HAp) před depozicí a jejich sedimentaci v depoziciční nádobě. Současně docházelo k tvorbě nekvalitních povlaků s množstvím strukturních defektů. Lokálně docházelo i k odlupování povlaku. Pro zajištění precipitace na substrátu AZ31 by tak bylo nutné najít zároveň vhodný, netoxický stabilizátor.

Autoři Tomozawa a Hiromoto [84] ve své práci uvádí, že je obtížné vytvořit HAp na povrchu hořčíku ve vodných roztocích. Hořčík totiž ve vodných roztocích při pH nižším než 11 koroduje a uvolněné Mg^{2+} ionty brání krystalizaci HAp. Dochází k záměně atomu Mg za atom Ca, případně ke vzniku nižších fosfátů. Autoři ve své práci uvádí, že ke vzniku HAp krystalů je nutné při hydrotermální syntéze dodržet rozsah pH 5,9–11,9. Dále zdůrazňují potřebu použití Ca-EDTA, případně podobného stabilizátoru umožňujícího zvyšování koncentrace Ca^{2+} iontů u povrchu substrátu. Vysoká koncentrace Ca^{2+} iontů může umožnit rychlou tvorbu HAp vrstvy.

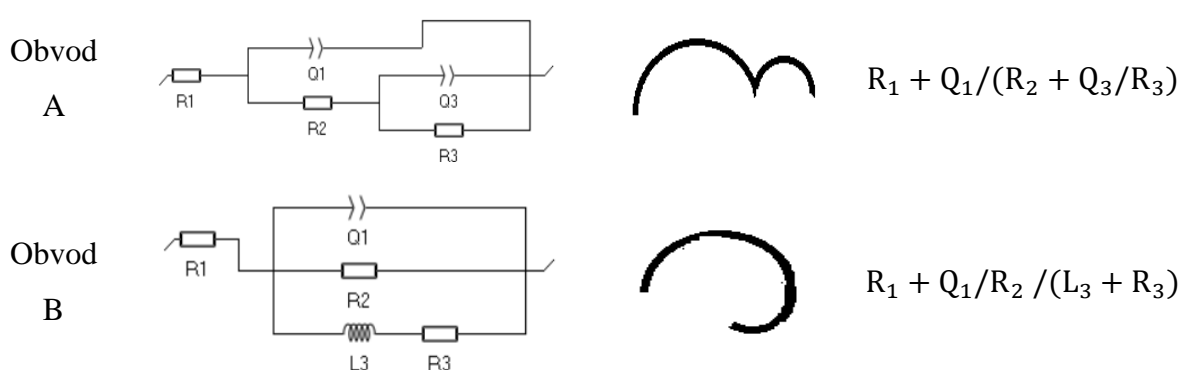
Současně je i nezbytné eliminovat rozpouštění Mg/Mg(OH)₂. Toho je možné docílit záměnou amonných iontů za např. ionty draselné (použitím KH₂PO₄).



Obrázek 37: XRD graf stanovení CaP povlaku po zvýšení koncentrace Ca²⁺ iontů (1 mol·l⁻¹) a přidavku 0,036 mol·l⁻¹ roztoku EDTA

7.6 Dlouhodobá expozice v korozním prostředí – EIS měření

Výsledný, optimalizovaný CaP povlak (s obsahem DCPD) byl podroben měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Pro vyhodnocení dat naměřených pomocí EIS byly použity dva obvody, které charakterizují rozhraní povrchu vzorku/elektrolytu. Schémata použitých obvodů jsou zobrazena na obr. 38.



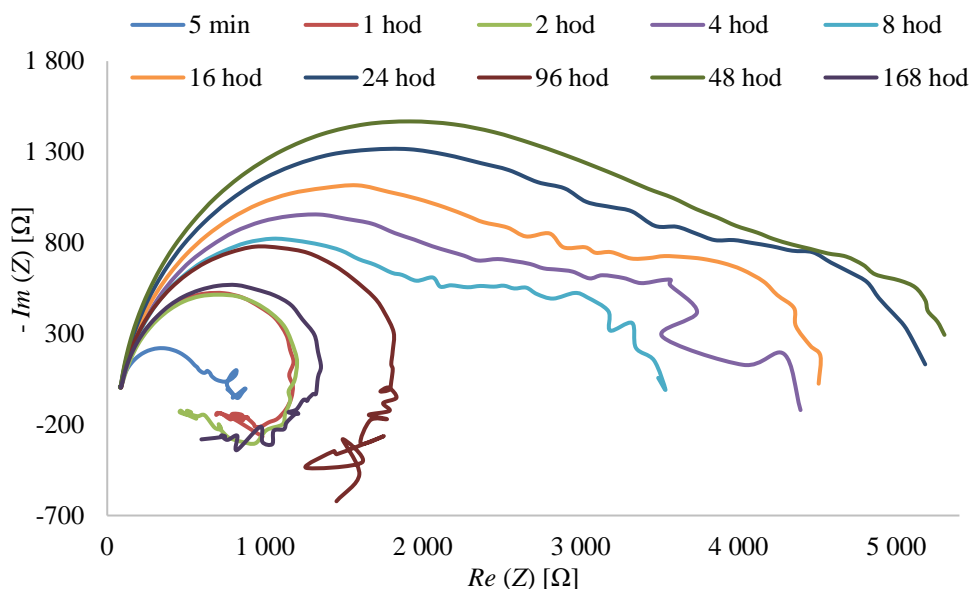
Obrázek 38: EIS obvody použité k vyhodnocení experimentálních dat

V obvodech odpovídá člen R_1 odporu roztoku, tj. odporu přenosu náboje v elektrolytu. Člen R_2 a R_3 popisuje odpor přenosu náboje v důsledku polarizace elektrody neboli polarizační odpor (R_p). V případě obvodu A je mírou přenosu elektronů povrchem elektrody z důvodu sériového zapojení součet hodnot odporů R_2 a R_3 .

V případě obvodu B (paralelní zapojení) odpovídá hodnotě R_p suma obrácených hodnot odporů R_2 a R_3 (tzn. $1/R_2$ a $1/R_3$). Člen Q_1 a Q_3 vyjadřují konstantní fázový posun CPE (Constant phase element). Tento prvek se používá k zohlednění heterogenity povrchu elektrody (porozity, možnými dislokacemi, nečistotami atd.) Prvek L_3 reprezentuje indukanci (induktivní reaktanci) a obecně odpovídá odporu součástky s indukčností vůči průchodu střídavého el. proudu.

7.6.1 EIS měření slitiny AZ31

Jak je patrné z odlišného průběhu Nyquistových diagramů naměřených v prostředí Hankova roztoku (obr. 39), byly během měření vzorku k vyhodnocení dat použity oba obvody (A, B). Obvod A se aplikuje, jestliže dochází například ke vzniku nové elektrické dvojvrstvy vlivem porušení vrstvy stávající (tj. vrstvy $Mg(OH)_2$).



Obrázek 39: Nyquistovy diagramy AZ31 v prostředí Hankova roztoku

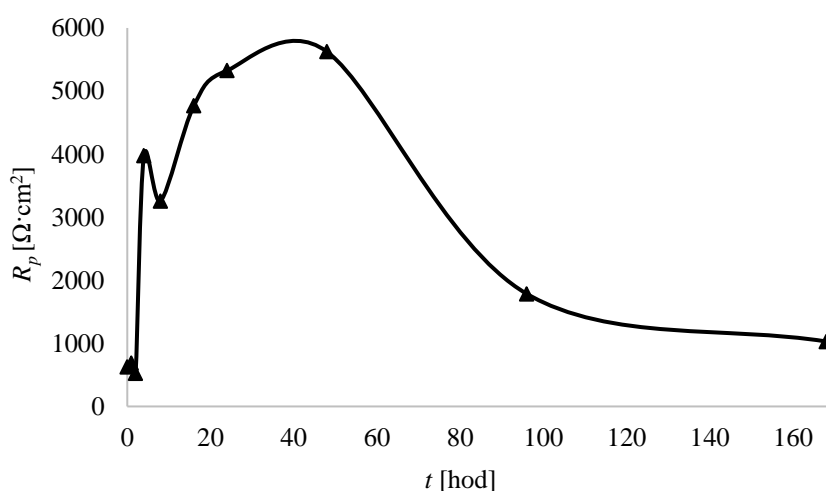
Hodnocením EIS dat pomocí obvodů A, B pro vzorek AZ31 byly získány hodnoty polarizačního odporu (R_p) pro jednotlivé časy měření (0–168 hod). Získané hodnoty R_p jsou zobrazeny v tab. 11

Tabulka 11: Použité modely obvodu EIS, zjištěné polarizační odpory R_p při analýze AZ31

t [hod]	Použitý model obvodu	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	t [hod]	Použitý model obvodu	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0	B	627,6	16	B	4767
1	A	689,7	24	B	5325
2	A	523,7	48	B	5623
4	B	3977	96	A	1785,5
8	B	3257	168	A	1029,5

Pro lepší přehlednost průběhu byla závislost R_p na čase vynesena v grafu viz obr. 40. Z grafické závislosti polarizačního odporu substrátu na čase expozice v Hankově roztoku je patrné, že během prvních 2 hod měření nedocházelo k výrazné změně R_p . Po uplynutí 4 hod došlo k prudkému nárůstu polarizačního odporu (přibližně o řád). Toto zvýšení lze pravděpodobně přisoudit tvorbě stabilní vrstvy $Mg(OH)_2$, která mohla tvořit bariéru před korozi (ochrannou vrstvou) [90, 103]. Hodnota R_p se zvyšovala až do doby expozice 48 hod, kdy dosáhla svého maxima ($5623 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Rostoucí polarizační odpor R_p , tedy odpovídá tvorbě vrstvy korozních produktů na povrchu AZ31 (převážně $Mg(OH)_2$). Vlivem přítomnosti dalších iontů v Hankově roztoku se mohly tvořit také oxidy, hydroxidy, chloridy nebo fosforečnany. Z toho vyplývá, že do doby odpovídající přibližně 48 hod docházelo k nevýraznější tvorbě korozních produktů [82]. Po delší expozici vzorku začala hodnota R_p prudce klesat pravděpodobně v důsledku porušení $Mg(OH)_2$ ochranné vrstvy v agresivním prostředí simulujícím tělní tekutiny.

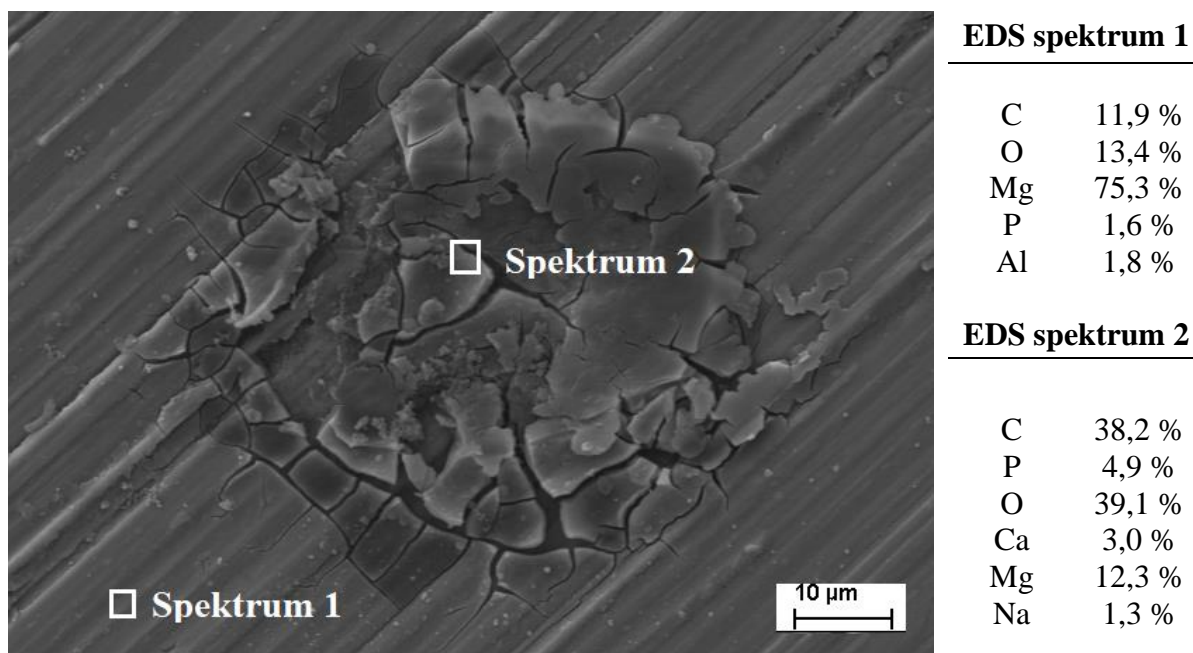


Obrázek 40: Časová závislost změny polarizačního odporu (R_p) slitiny AZ31 vystavené působení Hankova roztoku

Pro lepší pochopení chování AZ31 v prostředí tělních tekutin byla její expozice v Hankově roztoku po 1. měření zopakována ve vybraných časech (30 min, 168 hod), při kterých byly pozorovány nejvýraznější změny v morfologii povrchu substrátu.

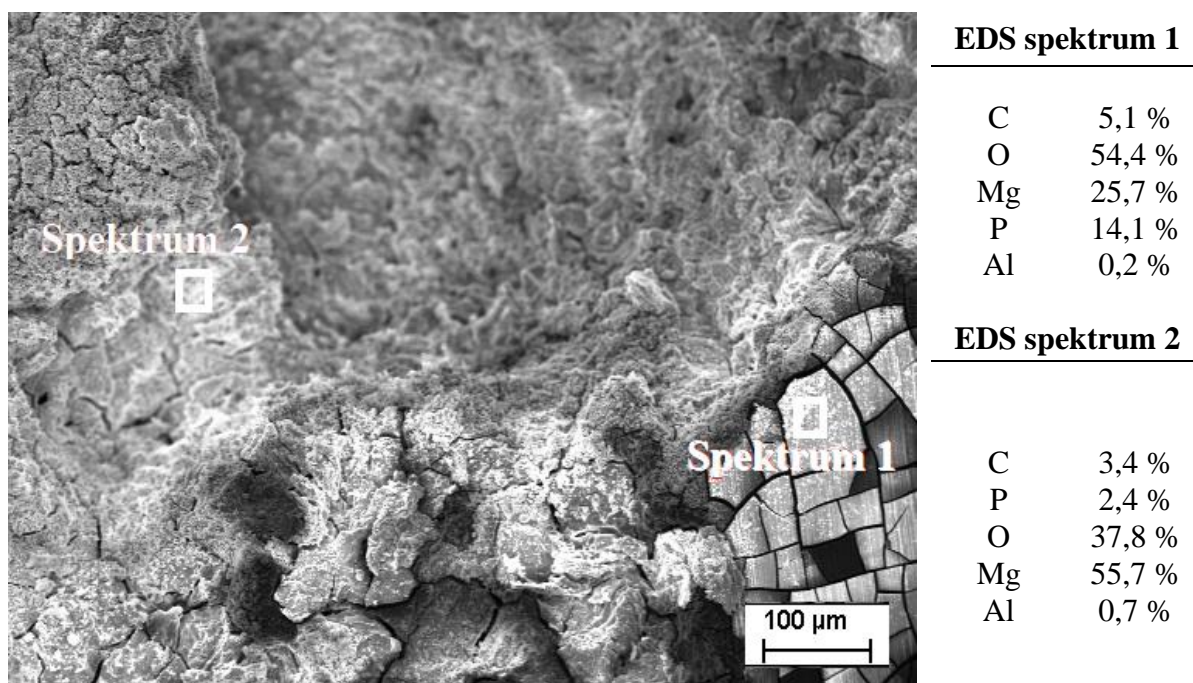
Již po 30 min vystavení Hankově roztoku byly v povrchu AZ31 sledovány vizuální změny spojené s korozním napadením (obr. 41). Expozice způsobila lokální korozní napadení a praskání přítomných/vznikajících oxidických vrstev na povrchu. Zároveň, jak dokazuje EDSanalýza spekter 1 i 2, v oblasti korozního napadení byl detekován vyšší obsah kyslíku a uhlíku, který lze přisoudit vznikající ochranné vrstvě $Mg(OH)_2$ (případně vrstvě uhličitanu) [39].

Analýza spektra 1 nasvědčuje tomu, že na povrchu docházelo k adsorpci a interakci s fosforečnany a uhličitany z Hankova roztoku.



Obrázek 41: SEM EDS substrátu (AZ31) po 30 min EIS měření, zvětšeno 2000×

Jak zobrazuje obr. 42 s narůstající dobou expozice vzorku AZ31 v korozním médiu, bylo zřetelnější popraskání povrchu a tvorba důlků v důsledku korozního napadení.



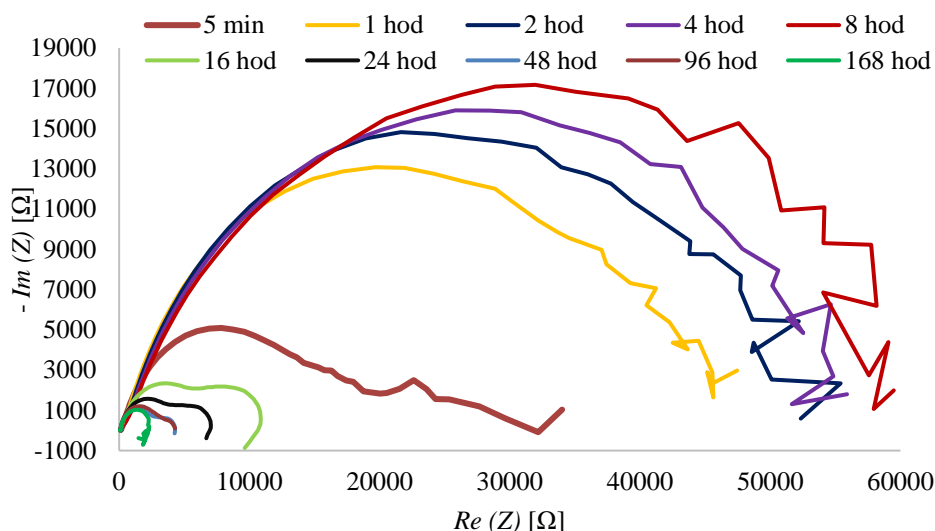
Obrázek 42: SEM EDS AZ31 po 168 hod EIS měření, zvětšeno 200×

Na snímku je dále viditelné, že po uplynutí 168 hod byla napadena celá plocha substrátu, na které docházelo ke vzniku porézní vrstvy korozních produktů. EDS analýza potvrdila vyšší

obsah Mg a O, který lze opětovně připsat tvorbě vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Zároveň, jako uvádí [39], může detekovaný obsah P, O a C souviset se vznikem uhličitánů a fosforečnanů na povrchu vzorku. Vznikající sloučeniny se dle [39] tvoří na již existující vrstvě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a mohou fungovat jako bariéra Mg substrátu. Tyto sloučeniny mohou zapříčinit i další adsorpci Ca a P iontů z korozního média (Hankova roztoku), čímž zvyšují korozní odolnost povlaku.

7.6.2 EIS měření CaP povlaku

Stejně jako v případě nepovlakovaného substrátu AZ31 bylo provedeno EIS měření za využití totožných obvodů, tj. obvodu A a B. Pomocí experimentálních dat byly získány Nyquistovy diagramy CaP povlaku (obr. 43), naměřené v prostředí Hankova roztoku.



Obrázek 43: Nyquistovy diagramy vzorku CaP povlaku v prostředí Hankova roztoku

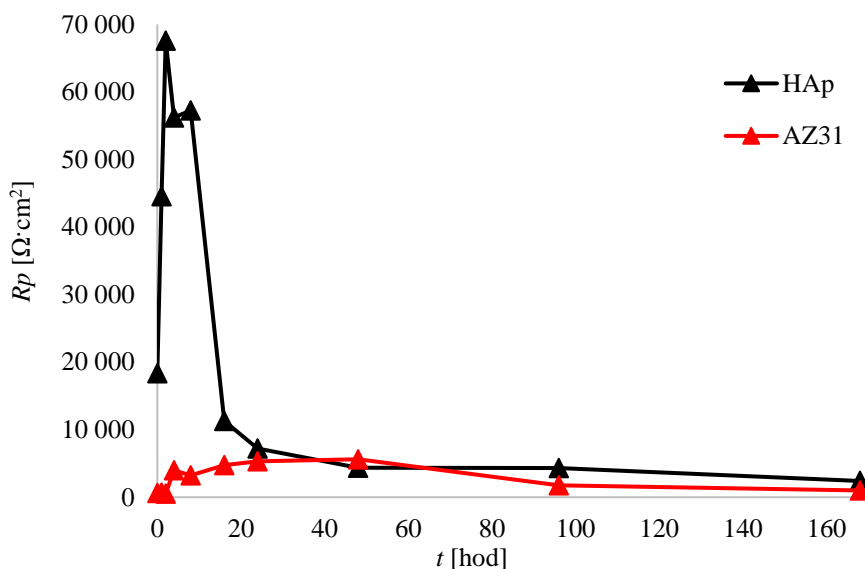
Při analýze CaP povlaků metodou EIS byly pro jednotlivé časy měření (0–168 hod) získány hodnoty polarizačního odporu R_p viz tab. 12. Z tabulky je patrný pokles hodnoty polarizačního odporu R_p povlaku se zvyšující se dobou jeho expozice v Hankově roztoku. V tabulce je také vidět, že byl použit převážně model obvodu B, ve kterém vystupuje prvek indukce. Lze tedy usuzovat, že s největší pravděpodobností docházelo k lokálnímu napadení CaP povlaku a k pittingu.

Tabulka 12: Použité modely obvodu EIS, polarizační odpory R_p při analýze CaP povlaku

t [hod]	Použitý model obvodu	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	t [hod]	Použitý model obvodu	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0	B	18 348	16	B	11 312
1	B	44 564	24	B	7236
2	B	67 584	48	B	4385
4	B	56 183	96	B	4347
8	B	57 258	168	A	2410,3

Grafická závislost polarizačního odporu na čase (obr. 44) dokazuje, že R_p povlaku narůstal do doby 2 hod, kdy dosáhl svého maxima ($67\,183\ \Omega\cdot\text{cm}^2$). Mezi 8 a 16 hod je viditelný jeho mírný pokles, zapříčiněný asi částečným rozpouštěním CaP povlaku ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a proniknutím korozního média skrze prostor mezi CaP krystaly/lamelami k substrátu.

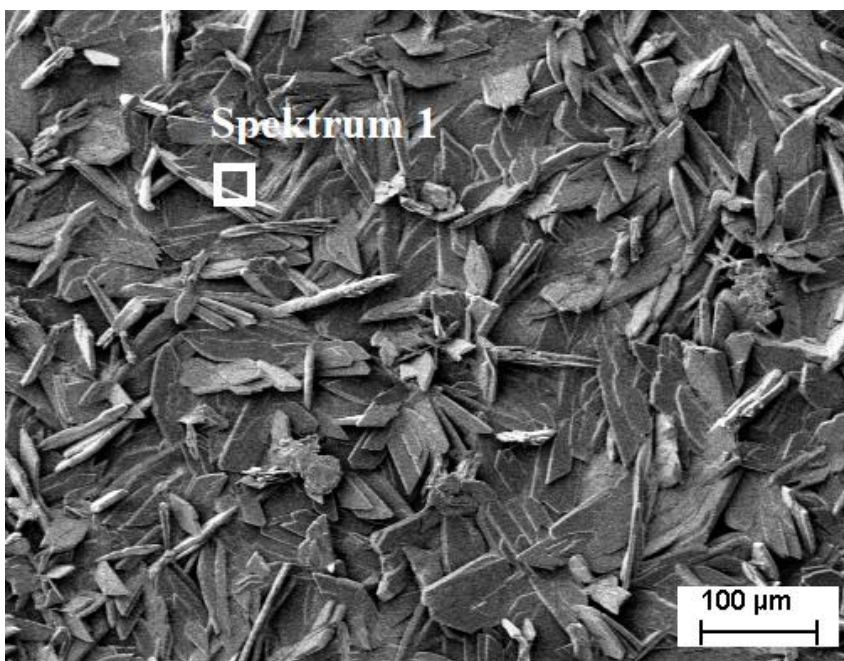
Mezi 24 a 48 hodinami došlo k výraznému poklesu R_p až na hodnotu přibližně jednotek tisíců ohmů. Pravděpodobně tedy došlo k rozpuštění (případně rekrystalizaci) CaP povlaku a ke koroznímu napadení samotné Mg slitiny AZ31.



Obrázek 44: Časová závislost změn polarizačního odporu (R_p) CaP povlaku a AZ31 na čase expozice v Hankově roztoku

Obdobně jako v případě čisté slitiny AZ31 byl i CaP povlak opětovně vystaven vlivům agresivního prostředí Hankova roztoku a bylo sledováno korozní chování v jednotlivých časech expozice. Vizualně byly vzorky pozorovány a porovnávány pomocí LM a SEM z důvodu možných změn v morfologii povrchu vždy v čase 30 min, 24 hod a 168 hod. Zároveň bylo při vybraných časech expozice v Hankově roztoku EDS měřením zhodnoceno prvkové složení povlaku viz obr. 45–47.

Jak ukázala SEM analýza, v čase expozice 30 min, tj. po prvním měření (obr. 45) byl povrch oproti neexponovanému vzorku stále pokrytý rovnoměrnou vrstvou povlaku bez výrazných vizuálních změn. Lamely rovnoměrně pokrývaly celý povrch vzorku a nebylo pozorováno žádné korozní napadení.

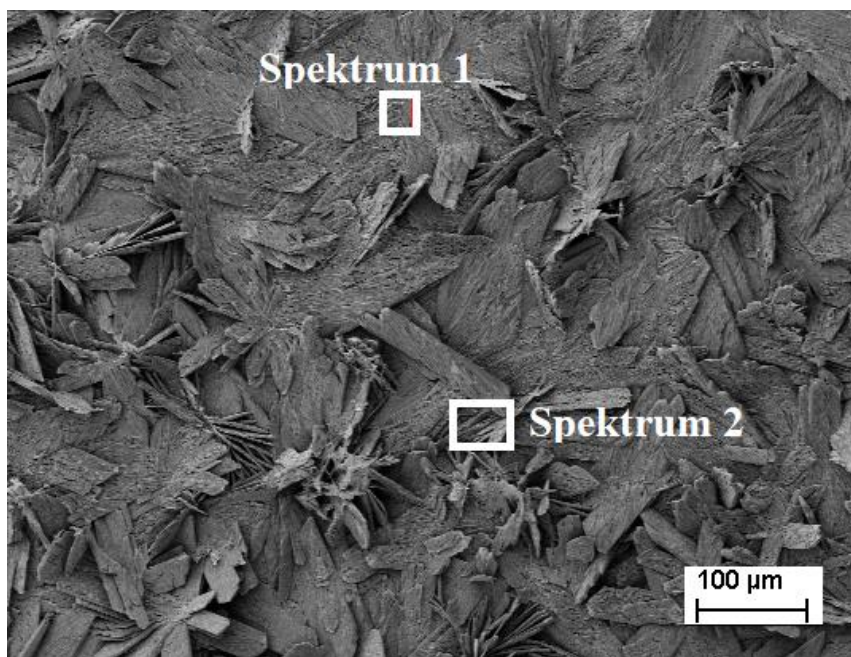


EDS spektrum 1

O	54,0 %
Mg	3,0 %
P	18,7 %
Al	24,3 %

Obrázek 45: SEM EDS analýza CaP povlaku po 30 min EIS měření

Na snímku 46 je vidět, že v čase 24 hod byly pozorovány výraznější změny struktury povlaku. Na povrchu bylo viditelné korozní napadení a rozpouštění lamel CaP přítomným korozním médiem. Provedená EDS měření ovšem neprokázala znatelnou změnu v detekovaném obsahu kyslíku a fosforu.



EDS spektrum 1

O	48,8 %
Mg	8,9 %
P	18,2 %
Al	1,4 %
Ca	22,6 %

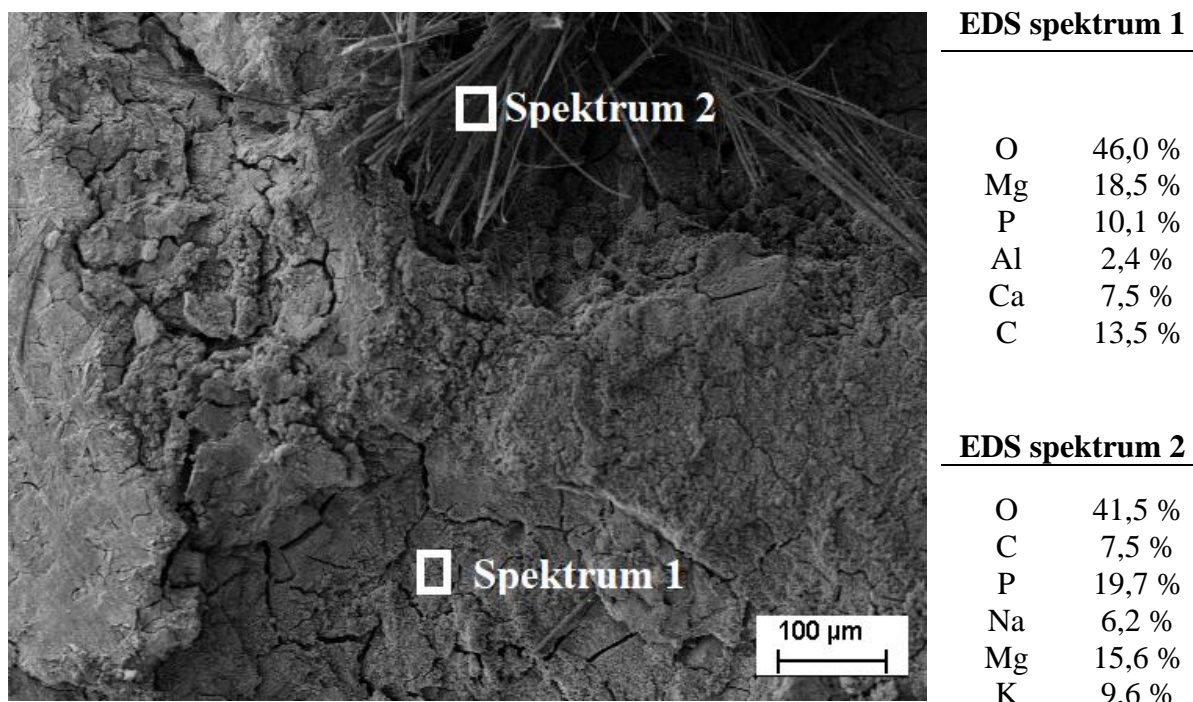
EDS spektrum 2

O	54,2 %
P	19,4 %
Ca	25,9 %
Mg	0,4 %

Obrázek 46: SEM EDS analýza CaP povlaku po 24 hod EIS měření

Na rozdíl od měření při 30 min bylo ovšem lokálně naměřeno vysoké množství Mg (obr. 46, Spektrum 1). To může poukazovat na tenčí vrstvu CaP, díky níž v důsledku interakčního objemu primárního svazku došlo i k detekci Mg z ochranné mezivrstvy/substrátu.

Po 168 hod došlo ke korozi celého povrchu vzorku, na němž jsou viditelné markantní změny. Nejsou již rozeznatelné jednotlivé lamely CaP. Na snímku (obr. 47) jsou zobrazeny oblasti s odlišnou mikrostrukturou i prvkovým složením. Nerovnoměrně po povrchu byly detekovány dlouhé krystaly CaP s rozdílnou morfologií a strukturou, které byly podrobeny EDS analýze (spektrum 2). Pravděpodobně docházelo k rekrystalizaci na povrchu. Mimo jiné docházelo k praskání povlaku a vzniku dutin mezi lamelami. Popraskání povlaku mělo za následek snazší proniknutí korozního média k vrstvě $Mg(OH)_2$, případně substrátu AZ31.



Obrázek 47: SEM EDS analýza CaP povlaku po 168 hod EIS měření, zvětšeno 200×

Podobnou problematikou se zabývali i Sasikumar a kol. [99], kteří zkoumali vliv doby expozice SBF roztoku na korozní chování připraveného DCPD povlaku (o tloušťce 15 μm). Případné změny na vzorku byly analyzovány po 3, 5, 7, 14 a 21 dnech. Po 3 dnech expozice nedošlo k výrazné změně, povlak tvořil stále kompaktní vrstvu pokrývající celý povrch vzorku. Po 6 dnech bylo zřetelné rozpouštění povlaku a tvorba nové fáze, kterou signalizovala i změna v atomovém poměru Ca/P. Z původní hodnoty poměru 0,82, došlo po expozici SBF roztoku ke zvýšení Ca/P poměru na hodnotu 1,52. Autoři uvádí, že pravděpodobně docházelo k postupné změně DCPD na CDHA (Ca – deficitní hydroxyapatit). Toto zjištění odpovídá i tezi autora [111], která tvrdí, že přítomnost CDHA *in vivo* (poměr Ca/P 1,33–1,55) značí růst nové kosti.

8 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá hydrotermální syntézou a charakterizací povlaků na bázi vápenatých fosfátů na Mg slitině AZ31. V teoretické části práce je pojednáno o materiálech určených pro medicínské aplikace a biomateriálech na bázi hořčíku. Dále je diskutován mechanismus koroze Mg biomateriálů, jejich toxikologie a praktické aplikace v prostředí *in vivo*. V teoretické části je proto kladen důraz na možnosti jejich povrchových úprav a problematiku depozice vybraných povlaků se zaměřením na CaP povlaky.

Experimentální část shrnuje nejdůležitější poznatky a postupy týkající se hydrotermální syntézy CaP povlaků na Mg slitině AZ31. Z prvotních testů a výsledků depozice povlaku bez použití předúpravy je zřejmé, že povlak netvořil souvislou vrstvu a nezpůsobil zlepšení korozní odolnosti substrátu. Z tohoto důvodu byla slitina AZ31 ošetřena ochrannou mezivrstvou $Mg(OH)_2$, na níž byl následně deponován CaP povlak.

Na základě optimalizace a procesu depozice bylo zjištěno, že nejvíce rovnoměrná vrstva dosahující nejlepších korozních vlastností (hodnoceno pomocí potenciodynamických zkoušek) byla připravena za následujících podmínek:

Proces	Složení	Podmínky
Broušení	-	SiC #1200
Příprava ochranné $Mg(OH)_2$ mezivrstvy	$2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$	Autokláv $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 hod
Příprava CaP povlaku	$0,145 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ $0,14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Autokláv $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 hod pH = $4,9 \pm 0,1$

Předúprava způsobila vznik odlišně zbarvené, rovnoměrné a tenké $Mg(OH)_2$ vrstvy. Pomocí SEM bylo zjištěno, že tato vrstva dosahuje tloušťky přibližně $3 \mu\text{m}$. Optimalizovaný, deponovaný povlak tvořil vrstvu o tloušťce $15\text{--}20 \mu\text{m}$.

Prvkovou (EDS) analýzou bylo pozorováno, že koncentrace prvků v celém průřezu CaP povlaku byla konstantní a nedocházelo k lokální segregaci prvků. Z výsledků XRD analýzy vyplývá, že CaP povlak byl tvořen fází $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD). Případně bylo detekováno malé množství $Mg(OH)_2$ (brucitu) z ochranné mezivrstvy. Následnou úpravou složení reakční směsi (zvýšením koncentrace prekurzoru či přidavkem EDTA) nedošlo k žádné změně ve fázovém složení a povlak byl i nadále tvořen fází $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Z elektrochemických testů bylo patrné, že deponovaný CaP povlak (DCPD) v krátkodobém měřítku (tj. do $24\text{--}48$ hod) výrazně zvýšil korozní odolnost substrátu, protože došlo k nárůstu polarizačního odporu.

Z expozice povlaku v Hankově roztoku bylo zřejmé, že nejvyšší odolnost vůči korozi poskytoval povlak do dosažení 8 hod. Posléze docházelo pravděpodobně k narušování/rozpuštění CaP povlaku případně $Mg(OH)_2$, způsobujícího v konečném důsledku proniknutí korozního média až k substrátu AZ31. Od 24 hodin expozice byla u povlakovaného vzorku hodnota polarizačního odporu konstantní, nebo docházelo k mírnému poklesu. Tato hodnota polarizačního odporu však byla vyšší než v případě nepovlakované slitiny AZ31. To může být způsobeno přítomností korozních produktů na povrchu a vzniklých produktů reakce mezi Mg a prostředím Hankova roztoku. Provedenou prvkovou analýzou bylo zjištěno, že se s nejvyšší pravděpodobností jedná o korozní produkty na bázi $Mg(OH)_2$ a na bázi uhličitanů, nebo fosforečnanů.

Na základě naměřených výsledků lze konstatovat, že cíle práce byly splněny v plném rozsahu.

V návaznosti na poznatky a závěry získané při řešení této práce, může být další výzkum zaměřen na.:

- Použití KH_2PO_4 v reakční směsi při přípravě CaP. Posouzení jeho vlivu na strukturu a korozní vlastnosti výsledného povlaku.
- Vliv komplexotvorných složek na strukturu a korozní vlastnosti CaP povlaků v kombinaci s draselnými ionty.
- Aplikaci povlaků na povrch Mg slitin s mezivrstvou na bázi PEO.
- Hydrofobizaci CaP povlaků.

9 LITERATURA

1. CZERWINSKI, F. Magnesium Alloys- Design, *Processing and Properties*. 2011.
2. JANOVEC, J. a kol. Perspektivní materiály. Vyd.3., přeprac. Praha: *České vysoké učení technické*, 2008. ISBN 978-80-01-04167-3.
3. VOJTĚCH, D. a kol. HOŘČÍK – KOV PRO MEDICÍNU I PRO SKLADOVÁNÍ VODÍKU (Referát). *Chem. Listy* 105, 678-683. 2011.
4. TAN, L. a kol. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy. 2010. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 20, s 648-654. [cit. 2022-02-22]. ISSN 10036326.
5. KNOFLÍČKOVÁ, L. *Charakterizace žárově stříkaného kovokeramického WC-CoCr povlaku na hořčíkové slitině AZ91*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113384>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Buchtík.
6. PARIDA, P. a kol. Classification of Biomaterials used in Medicine. *International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS)*. 2012. **1**(3), s. 31-35. ISSN: 2252-8814
7. BIBER, R. a kol. Bioabsorbable metal screws in traumatology: A promising innovation. *Trauma Case Reports* [online]. 2017, **8**, 11-15 [cit. 2022-02-14]. ISSN 23526440.
8. HENESS, G., BEN-NISSAN, B. Innovative Bioceramics. *Materials Forum*. 2003. vol. 27, 104-114. [online]. [cit. 2022-02-20]. Dostupné na: https://www.researchgate.net/publication/267403594_Innovative_Bioceramics
9. TAPPA, K. a kol. Novel Biomaterials Used in Medical 3D Printing Techniques. *Journal of Functional Biomaterials* [online]. 2018, **9**(1) [cit. 2022-02-14]. ISSN 2079-4983.
10. BAI L. a kol. Additive Manufacturing of Customized Metallic Orthopedic Implants: Materials, Structures, and Surface Modifications. *Metals* [online]. 2019, **9**(9) [cit. 2022-02-14]. ISSN 2075-4701.
11. LI, H. a kol. Progress of biodegradable metals. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2014, **24**(5), 414-422 [cit. 2022-02-14]. ISSN 10020071.
12. ZHENG, Y.F. a kol. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2014, **77**, 1-34 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0927796X.
13. NARAYAN, R., ed. *Biomedical Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2021 [cit. 2022-02-20], str. 1-49. ISBN 978-3-030-49205-2.

14. **LIU, B. a Y.F. ZHENG.** Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron. *Acta Biomaterialia* [online]. 2011, **7**(3), 1407-1420 [cit. 2022-02-14]. ISSN 17427061.
15. **PEUSTER, M. a kol.** Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. *Biomaterials* [online]. 2006, **27**(28), 4955-4962 [cit. 2022-02-14]. ISSN 01429612.
16. **CHOU, D-T. a kol.** Novel processing of iron–manganese alloy-based biomaterials by inkjet 3-D printing. *Acta Biomaterialia* [online]. 2013, **9**(10), 8593-8603 [cit. 2022-02-14]. ISSN 17427061.
17. **LOVAŠI, T. a kol.** Zinc-based Degradable Biomaterials - Limitations and Enhancements. *Manufacturing Technology* [online]. 2019, **19**(4), 632-636 [cit. 2022-02-14]. ISSN 12132489.
18. **KATARIVAS L. a kol.** The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants—A Review Paper. *Metals* [online]. 2017, **7**(10) [cit. 2022-02-14]. ISSN 2075-4701.
19. **ZHANG, S. a kol.** Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia* [online]. 2010, **6**(2), 626-640 [cit. 2022-02-14]. ISSN 17427061.
20. **DING, Y. a kol.** Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B* [online]. 2014, **2**(14), 1912-1933 [cit. 2022-02-14]. ISSN 2050-750X.
21. **WANG, J-L. a kol.** Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics—A General Review and Perspectives. *Advanced Science* [online]. 2020, **7**(8) [cit. 2022-02-20]. ISSN 2198-3844.
22. **SONG, Y. a kol.** Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2009, **29**(3), 1039-1045 [cit. 2022-02-14]. ISSN 09284931.
23. **ESMAILY, M. a kol.** Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **89**, 92-193 [cit. 2022-02-14]. ISSN 00796425.
24. **KIRKLAND, N-T. a kol.** Magnesium Biomaterials [online]. Cham: Springer International Publishing, 2014 [cit. 2022-02-14]. *SpringerBriefs in Materials*, str. 73-90. ISBN 978-3-319-02122-5.

25. **BIBER, R. a kol.** Magnesium-Based Absorbable Metal Screws for Intra-Articular Fracture Fixation. *Case Reports in Orthopedics* [online]. 2016, 1-4 [cit. 2022-02-14]. ISSN 2090-6749.
26. **HARTWIG, A.** Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* [online]. 2001, **475**(1-2), 113-121 [cit. 2022-02-20]. ISSN 00275107.
27. **SIGEL, A. a kol.** Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013 [cit. 2022-02-14]. *Metal Ions in Life Sciences*. ISBN 978-94-007-7499-5.
28. **VAHIDGOLPAYEGANI, A. a kol.** Production methods and characterization of porous Mg and Mg alloys for biomedical applications. *Metallic Foam Bone* [online]. Elsevier, 2017, s. 25-82 [cit. 2022-02-14]. ISBN 9780081012895.
29. **TAN, L. a kol.** Study on compression behavior of porous magnesium used as bone tissue engineering scaffolds. *Biomedical Materials* [online]. 2009, **4**(1) [cit. 2022-02-14]. ISSN 1748-6041.
30. **YAZDIMAMAGHANI, M. a kol.** Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2017, **71**, 1253-1266 [cit. 2022-02-14]. ISSN 09284931
31. **GU, X. a kol.** Microstructure, mechanical property, bio-corrosion and cytotoxicity evaluations of Mg/HA composites. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2010, **30**(6), 827-832 [cit. 2022-02-14]. ISSN 09284931.
32. **CASAS LUNA, M.** *Struktura a vlastnosti kompozitů na bázi hydroxyapatitu a hořčíku, připravovaných metodou proudem asistované slinovací infiltrace*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/128705>.
33. **GOREJOVÁ, R. a kol.** Recent advancements in Fe-based biodegradable materials for bone repair. *Journal of Materials Science* [online]. 2019, **54**(3), 1913-1947 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0022-2461.
34. **SONG, G.-L.** Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys. *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys* [online]. Elsevier, 2013, s. 3-37 [cit. 2022-02-14]. ISBN 9780857094377.
35. **WAIZY, H. a kol.** In vitro corrosion of ZEK100 plates in Hank's Balanced Salt Solution. *BioMedical Engineering OnLine* [online]. 2012, **11**(1) [cit. 2022-02-14]. ISSN 1475-925X.

36. **SINGH, I.B., SINGH M. a DAS S.** A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2015, 3(2), 142-148 [cit. 2022-02-22]. ISSN 22139567.
37. **WILLUMEIT-RÖMER, R.** The Interface Between Degradable Mg and Tissue. *JOM* [online]. 2019, 71(4), 1447-1455 [cit. 2022-02-14]. ISSN 1047-4838.
38. **VIRTANEN, S.** Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2011, 176(20), 1600-1608 [cit. 2022-02-14]. ISSN 09215107.
39. **WANG, Y. a kol.** Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid. *Materials Letters* [online]. 2008, 62(14), 2181-2184 [cit. 2022-02-20]. ISSN 0167577X.
40. **HADZIMA, B.** *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina: Žilinská Univerzita v Žiline. Strojnícká fakulta, katedra materiálového inžinierstva. Dizertačná práca. 123 stran.
41. **CORREIA, M.J. a kol.** *Smart & green structural and repair materials: TR 6.3 – Stainless steel rebars*. Technical report, DURATINET. [online]. 2012. [cit. 2022-02-20].
Dostupné na:
https://www.researchgate.net/publication/268800391_Smart_green_structural_and_repair_materials_TR_63_-_Stainless_steel_rebars
42. **HAN, H-S. a kol.** Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals. *Materials Today* [online]. 2019, 23, 57-71 [cit. 2022-02-14]. ISSN 13697021
43. **YAN, W. a kol.** In vitro degradation of pure magnesium—the synergetic influences of glucose and albumin. *Bioactive Materials* [online]. 2020, 5(2), 318-333 [cit. 2022-02-14]. ISSN 2452199X.
44. **DUDEV, T. a LIM, C.** Principles Governing Mg, Ca, and Zn Binding and Selectivity in Proteins. *Chemical Reviews* [online]. 2003, 103(3), 773-788 [cit. 2022-02-14]. ISSN 0009-2665.
45. **LAVENUS, S. a kol.** Nanotechnology and Dental Implants. *International Journal of Biomaterials* [online]. 2010, 1-9 [cit. 2022-02-14]. ISSN 1687-8787.
46. **DOBATKIN, S. a kol.** Mechanical Properties, Biodegradation, and Biocompatibility of Ultrafine Grained Magnesium Alloy WE43. *Materials* [online]. 2019, 12(21) [cit. 2022-02-14]. ISSN 1996-1944.
47. **WANG, L. a kol.** Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials & Design* [online]. 2010, 31(2), 857-863 [cit. 2022-02-14]. ISSN 02613069.
48. **STAIGER, M P. a kol.** Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* [online]. 2006, 27(9), 1728-1734 [cit. 2022-02-14]. ISSN 01429612.

49. **SUN, Y. a kol.** Translational status of biomedical Mg devices in China. *Bioactive Materials* [online]. 2019, **4**, 358-365 [cit. 2022-02-14]. ISSN 2452199X.
50. **WITTE, F. a kol.** In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials* [online]. 2005, **26**(17), 3557-3563 [cit. 2022-02-14]. ISSN 01429612.
51. **STROGANOV, G. B.** 1969. MAGNESIUM-BASE ALLOY FOR USE IN BONE SURGERY. USA. 3 687 135, 858,149. Uděleno 29.8.1972. Zapsáno 15.9.1969.
52. **WITTE, F. a kol.** Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2008, **12**(5-6), 63-72 [cit. 2022-02-14]. ISSN 13590286.
53. **EVERETT, H.** 3D PRINTED POROUS MAGNESIUM SCAFFOLDS SHOW POTENTIAL AS BONE-SUBSTITUTING MATERIAL. [online]. 3dprintingindustry.com: 2020. [cit. 2022-02-20]. Dostupné na: <https://3dprintingindustry.com/news/3d-printed-porous-magnesium-scaffolds-show-potential-as-bone-substituting-material-175403/>
54. **HORNBERGER, H., VIRTANEN S. a BOCCACCINI A.R.** Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia* [online]. 2012, **8**(7), 2442-2455 [cit. 2022-02-15]. ISSN 17427061.
55. **SHADANBAZ, S. a DIAS G. J.** Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review. *Acta Biomaterialia* [online]. 2012, **8**(1), 20-30 [cit. 2022-02-15]. ISSN 17427061.
56. **YIN, Z-Z. a kol.** Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2020, **8**(1), 42-65 [cit. 2022-02-15]. ISSN 22139567.
57. **UDDIN, M. S. a kol.** Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2016, **16**(5) [cit. 2022-02-15]. ISSN 1468-6996.
58. **HERNÁNDEZ-MONTES, V. a kol.** Titanium dioxide coatings on magnesium alloys for biomaterials: A review. *DYNA* [online]. 2017, **84**(200), 261-270 [cit. 2022-02-15]. ISSN 2346-2183.
59. **BAKSHSHESI-RAD, H.R. a kol.** In vitro degradation behaviour, antibacterial activity and cytotoxicity of TiO₂-MAO/ZnHA composite coating on Mg alloy for orthopedic implants. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, **334**, 450-460 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.

60. **PŘÍPRAVA VRSTEV METODOU SOL-GEL.** Ústav skla a keramiky. Vysoká škola chemicko-technologická. [online]. 2022. [cit. 2022-02-20]. Dostupné na: <https://docplayer.cz/108669603-Priprava-vrstev-metodou-sol-gel.html>
61. **REMEŠOVÁ, M.** *Technologie galvanické anodizace neželezných kovů a slitin.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Čelko, Ph.D.
62. **YANG, W. a kol.** Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **283**, 281-285 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
63. **SHANG, W. a kol.** Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **474**(1-2), 541-545 [cit. 2022-02-15]. ISSN 09258388.
64. **RAZAVI, M. a kol.** In vivo biocompatibility of Mg implants surface modified by nanostructured merwinite/PEO. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2015, **26**(5) [cit. 2022-02-20]. ISSN 0957-4530.
65. **ZHUANG, J. J. a kol.** Effect of current density on microstructure and properties of PEO ceramic coatings on magnesium alloy. *Surface Engineering* [online]. 2016, **33**(10), 744-752 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0267-0844.
66. **ARRABAL, R. a kol.** Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2009, **203**(16), 2207-2220 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
67. **ZHANG, M. a kol.** Preparation and corrosion resistance of magnesium phytic acid/hydroxyapatite composite coatings on biodegradable AZ31 magnesium alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 2017, **28**(6) [cit. 2022-02-15]. ISSN 0957-4530.
68. **HAHN, B-D. a kol.** Aerosol deposition of hydroxyapatite-chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2011, **205**(8-9), 3112-3118 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
69. **CHIU, K.Y. a kol.** Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2007, **202**(3), 590-598 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.

70. **DRÁBIKOVÁ, J. a kol.** Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2017, **64**(6), 613-619 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0003-5599.
71. **NOVÁKOVÁ, B.** *Fosfátové konverzní povlaky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
72. **ZAI, W. a kol.** 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* [online]. 2020, **397** [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
73. **JAŠKOVÁ, V. a KALEDOVÁ, A.** Anticorrosive coatings containing modified phosphates. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, **75**(4), 328-334 [cit. 2022-02-15]. ISSN 03009440.
74. **LI, T. a kol.** Improved corrosion resistance of Mg alloy by a green phosphating: insights into pre-activation, temperature, and growth mechanism. *Journal of Materials Science* [online]. 2021, **56**(1), 828-843 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0022-2461.
75. **RIVERA-MUÑOZ, E. M.** Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization. FAZEL, Reza, ed. *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges* [online]. InTech, 2011, [cit. 2022-02-20]. ISBN 978-953-307-309-5.
76. **ŽOFÁKOVÁ, M.** *Medicínální aplikace hydroxyapatitu*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2020. 44 s. Bakalářská práce.
77. **SADAT-SHOJAI, M. a kol.** Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia* [online]. 2013, **9**(8), 7591-7621 [cit. 2022-02-15]. ISSN 17427061.
78. **LEÓN, B. a kol.** Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants [online]. New York, NY: Springer New York, 2009 [cit. 2022-02-15]. ISBN 978-0-387-77718-4.
79. **HADZIMA, B., LIPTÁKOVÁ, T.** *Základy elektrochemickej korózie kovov*. EDIS. 2008.
80. **SLOUKOVÁ, K.** *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 81 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
81. **STEPHEN D., CRAMER AND BERNARD, S. COVINO, JR.** ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. *ASM International*. 2003. 1135 s. ISBN: 978-0-87170-705-5

82. **TKACZ, J. a kol.** Corrosion behavior of wrought magnesium alloys AZ31 and AZ61 in Hank's solution. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2016, **60**(4), 101-106 [cit. 2022-02-15]. ISSN 1804-1213.
83. **REVIE, R. W.** Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th Edition. *Wiley*. 2008. 512 s. ISBN: 978-0-471-73279-2.
84. **TOMOZAWA, M. a HIROMOTO, S.** Growth mechanism of hydroxyapatite-coatings formed on pure magnesium and corrosion behavior of the coated magnesium. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(19), 8253-8257 [cit. 2022-02-15]. ISSN 01694332.
85. **ALI, A. a kol.** Hydrothermal deposition of high strength calcium phosphate coatings on magnesium alloy for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2019, **357**, 716-727 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
86. **CHUPRUNOV, K. a kol.** *The pH Level Influence on Hydroxyapatite Phase Composition Synthesized with Hydrothermal Method*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering [online]. 2020, **731**(1) [cit. 2022-02-15]. ISSN 1757-8981.
87. **EARL, J. S. a kol.** *Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite*. Journal of Physics: Conference Series [online]. 2006, **26**, 268-271 [cit. 2022-02-15]. ISSN 1742-6588.
88. **JEONG, H. a YOO, Y.** Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **284**, 26-30 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02578972.
89. **ZHU, Y. a kol.** Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(14), 6129-6137 [cit. 2022-02-15]. ISSN 01694332.
90. **TANG, H.** Fabrication and Characterization of Mg(OH)₂ Films on AZ31 Magnesium Alloy by Alkali Treatment. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2017, 1377-1388 [cit. 2022-02-15]. ISSN 14523981.
91. **TKACZ, J. a kol.** Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys. *Metals* [online]. 2017, **7**(11) [cit. 2022-02-15]. ISSN 2075-4701.
92. **FELIU, S. a LLORENTE, I.** Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **347**, 736-746 [cit. 2022-02-15]. ISSN 01694332.
93. **CHEN, X.-B. a kol.** A simple route towards a hydroxyapatite–Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium. *Corrosion Science* [online]. 2011, **53**(6), 2263-2268 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0010938X.

94. **LUNDER, O. a kol.** *Effect of Mn Additions on the Corrosion Behavior of Mould-Cast Magnesium ASTM AZ91*. *Corrosion* [online]. 1987, roč. 43, č. 5, str. 291-295 [cit. 2022-02-05]. Dostupné na: <http://corrosionjournal.org/doi/10.5006/1.3583151>
95. **PTÁČEK, P.** Přednáška IX.: *Procesy významné v technologii výroby materiálů III. Přenosové jevy v materiálovém inženýrství*. *Chemie, technologie a vlastnosti materiálů*. Fakulta chemická. 2022.
96. **XUE, D. a kol.** Production of specific Mg(OH)₂ granules by modifying crystallization conditions. *Powder Technology* [online]. 2009, **191**(1-2), 98-106 [cit. 2022-02-15]. ISSN 00325910.
97. **WANG, Q. a kol.** Hydrothermal synthesis of hexagonal magnesium hydroxide nanoflakes. *Materials Research Bulletin* [online]. 2014, **51**, 35-39 [cit. 2022-02-15]. ISSN 00255408.
98. **DING, Y. a kol.** Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis. *Chemistry of Materials* [online]. 2001, **13**(2), 435-440 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0897-4756.
99. **SASIKUMAR, Y. a kol.** Fabrication of Brushite Coating on AZ91D and AZ31 Alloys by Two-Step Chemical Treatment and Its Surface Protection in Simulated Body Fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2019, **28**(6), 3803-3815 [cit. 2022-02-15]. ISSN 1059-9495
100. **YANOVSKA, A., V. KUZNETSOV, A. STANISLAVOV, S. DANILCHENKO a L. SUKHODUB.** Calcium–phosphate coatings obtained biomimetically on magnesium substrates under low magnetic field. *Applied Surface Science* [online]. 2012, **258**(22), 8577-8584 [cit. 2022-02-15]. ISSN 01694332.
101. **WANG, S. a kol.** Comparison of Corrosion Resistance and Cytocompatibility of MgO and ZrO₂ Coatings on AZ31 Magnesium Alloy Formed via Plasma Electrolytic Oxidation. *Coatings* [online]. 2018, **8**(12) [cit. 2022-02-15]. ISSN 2079-6412.
102. **SONG, G-L. a M. LIU.** The effect of surface pretreatment on the corrosion performance of Electroless E-coating coated AZ31. *Corrosion Science* [online]. 2012, **62**, 61-72 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0010938X.
103. **FENG, J. a kol.** In-situ hydrothermal crystallization Mg(OH)₂ films on magnesium alloy AZ91 and their corrosion resistance properties. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2013, **143**(1), 322-329 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02540584.

104. **SHEN, S. a kol.** Microwave aqueous synthesis of hydroxyapatite bilayer coating on magnesium alloy for orthopedic application. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **309**, 278-287 [cit. 2022-02-15]. ISSN 13858947.
105. **ELIAZ, N.a N. METOKI.** Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications. *Materials* [online]. 2017, **10**(4) [cit. 2022-02-15]. ISSN 1996-1944.
106. **CHU, X. a kol.** Unique Roles of Acidic Amino Acids in Phase Transformation of Calcium Phosphates. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2011, **115**(5), 1151-1157 [cit. 2022-02-15]. ISSN 1520-6106.
107. **CHEN, X.B., BIRBILIS, N., ABBOTT, T.B.** Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. *CORROSION* [online]. 2011, **67**(3), [cit. 2022-02-20]. ISSN 0010-9312.
108. **KHIREDDINE, H.** Effect of EDTA (Acid and Salt) on The Formation of Hydroxyapatite by Sol Gel Processing: A Comparative Study. *Asian Journal of Chemistry*. [online]. 2009. **21**(5):3885-3891. [cit. 2022-02-20].
Dostupné na: https://www.researchgate.net/publication/279552637_Effect_of_EDTA_Acid_and_Salt_on_The_Formation_of_Hydroxyapatite_by_Sol_Gel_Processing_A_Comparative_Study
109. **PARK, M.Y. a kol.** Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Using Ammonium Hydroxide and Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [online]. 2015, **36**(7), 1806-1811 [cit. 2022-02-15]. ISSN 12295949.
110. **ARCE, H. a kol.** Effect of pH and temperature on the formation of hydroxyapatite at low temperatures by decomposition of a Ca–EDTA complex. *Polyhedron* [online]. 2004, **23**(11), 1897-1901 [cit. 2022-02-15]. ISSN 02775387.
111. **DOROZHKIN, S.V.** Calcium orthophosphate cements for biomedical application. *Journal of Materials Science* [online]. 2008, **43**(9), 3028-3057 [cit. 2022-02-15]. ISSN 0022-2461.
112. **SU, Y. a kol.** Enhancing the corrosion resistance and surface bioactivity of a calcium-phosphate coating on a biodegradable AZ60 magnesium alloy via a simple fluorine post-treatment method. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(69), 56001-56010 [cit. 2022-03-02]. ISSN 2046-2069.
113. **ZHANG, S.** Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications. *Advances in Materials Science and Engineering Series*. 2013. ISBN 978-1-4398-8693-9.

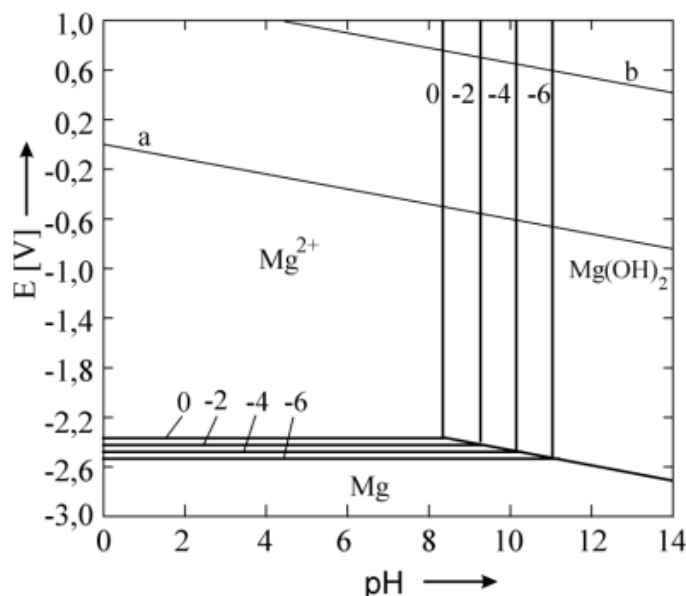
114. **KIM, S-Y. a kol.** Corrosion resistance and bioactivity enhancement of MAO coated Mg alloy depending on the time of hydrothermal treatment in Ca-EDTA solution. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2022-03-14]. ISSN 2045-2322.
115. **CAO, F. a kol.** The corrosion of pure Mg accelerated by haze pollutant ammonium sulphate. *Corrosion Science* [online]. 2019, **150**, 161-174 [cit. 2022-03-14]. ISSN 0010938X.
116. **KAABI FALAHIEH ASL, S. a kol.** Hydrothermally deposited protective and bioactive coating for magnesium alloys for implant application. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2014, **258**, 931-937 [cit. 2022-03-14]. ISSN 02578972.
117. **GUANG-LING SONG.** Corrosion of magnesium alloys. Oxford: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 978-085-7091-413

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AZ31	Hořčíková slitina s 3 hm % hliníku a 1 hm % zinku
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály
BSE	Zpětně odražené elektrony (back scattered electrones)
BSF	Simulované tělesné tekutiny (simulated body fluid)
CE	Srovnávací elektroda (Counter Electrode)
DCPD	Hydrogenfosforečnan vápenatý dihydrát (Brushit)
E_{corr}	Korozní potenciál
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová (Chelaton 2)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
GDOES	Emisní spektrometrie s doutnavým výbojem
HAp	Hydroxyapatit
hm %	Hmotnostní procenta
i_{corr}	Proudová hustota
LM, OM	Světelná mikroskopie (Light microscopy/Optical microscopy)
MAO	Mikrooblouková oxidace (Micro-Arc Oxidation)
Nd:YAG	Laser využívající izotropní krystal Yttrium Aluminium Granátu
OCP	Potenciál elektrody bez přítomnosti polarizace z vnějšího zdroje
PEO	Plazmová elektrolytická oxidace
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
PD	Potenciodynamická zkouška
R_p	Polarizační odpor
SCE	Referenční kalomelová elektroda (Saturated Calomel Electrode)
SEM	Elektronový rastrovací mikroskop
WE	Pracovní elektroda (Work Electrode)
XRD	Rentgenová difrakce

11 PŘÍLOHY

Pourbaixův diagram



Obrázek 48: Pourbaixův diagram Mg

Pourbaixův (E-pH) diagram zobrazuje stabilitu elementárního hořčíku ve vodě za standardních podmínek. Oblast termodynamické stability vody je v diagramu vyznačena mezi čarami (a) a (b). Diagram rozlišuje tři základní oblasti – aktivity, pasivity a imunity. V oblasti aktivity dochází k oxidaci kovu na rozpustné ionty, v oblasti pasivity vznikají nerozpustné korozní produkty, zabraňující další korozi. Oblast imunity udává podmínky, při kterých je kov termodynamicky stabilní [117].

Optimalizace CaP – 1. série experimentu

Výsledné hodnoty (E_{corr}) a (i_{corr}) vzorku čistého substrátu AZ31, substrátu ošetřeného ochrannou vrstvou Mg(OH)₂ a substrátu s Mg(OH)₂ a CaP povlakem jsou zobrazeny v tab. 13.

Tabulka 13: Naměřené korozní potenciály a proudové hustoty AZ31, AZ31 s Mg(OH)₂ a CaP povlaků připravených při vybraných pH v závislosti na času měření

t [min]	E_{corr} [mV]					
	AZ31	Mg(OH) ₂	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7
15	-1633	-1358,5	-1350	-1329,0	-1319,5	-1354
30	-1633	-1358,5	-1370	-1263,5	-1210,5	-1282
60	-1633	-1358,5	-1380	-1291,5	-1261,5	-1255
120	-1633	-1358,5	-1410	-1385,0	-1293,5	-1278
180	-1633	-1358,5	-1750	-1714,0	-1607,5	-1480
300	-1633	-1358,5	-1720	-1676,0	-1578,0	-1351

<i>t</i> [min]	<i>i</i> _{corr} [μA·cm ²]					
	AZ31	Mg(OH) ₂	pH 2	pH 3	pH 5	pH 7
15	29,709	0,0125	0,492	0,0495	0,0535	0,0624
30	29,709	0,0125	0,505	0,0315	0,0090	0,0550
60	29,709	0,0125	1,154	0,0450	0,0305	0,0620
120	29,709	0,0125	3,052	0,7450	0,3625	0,3550
180	29,709	0,0125	10,021	3,4390	3,4585	0,9260
300	29,709	0,0125	8,795	3,0775	1,9335	0,6925

Optimalizace CaP – 2. série experimentu

Výsledky PD měření s konkrétními hodnotami elektrochemických ukazatelů vzorků CaP povlaku připravených při vybraných koncentracích prekurzorů a srovnávacího vzorku ošetřeného pouze ochrannou vrstvou Mg(OH)₂ bez využití prekurzorů CaP (C0) shrnuje tab. 14 a 15.

Tabulka 14: Hodnoty *E*, *i* srovnávacího vzorku s označením C0, bez použití CaP prekurzorů

Doba přípravy Mg(OH) ₂	C0	
<i>t</i> [h]	<i>E</i> [mV]	<i>i</i> [μA·cm ²]
3	-1631,6	9,816
6	-1667,6	0,852
12	-1342	0,018
24	-1359	0,016

Tabulka 15: Optimalizace předúpravy Mg(OH)₂ v závislosti na koncentraci prekurzorů

Předúprava Doba přípravy Mg(OH) ₂	koncentrace					
	C1		C2		C3	
<i>t</i> [hod]	<i>E</i> [mV]	<i>i</i> [μA·cm ²]	<i>E</i> [mV]	<i>i</i> [μA·cm ²]	<i>E</i> [mV]	<i>i</i> [μA·cm ²]
3	-1585,2	0,426	-1571,1	0,535	-1569,5	1,470
6	-1557,6	0,190	-1597,8	0,342	-1595,3	0,574
12	-1470,3	0,158	-1504,0	0,199	-1558,0	0,322
24	-1457,3	0,156	-1379,0	0,165	-1333,5	0,237