

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jakub Vertal

Plazmová elektrolytická oxidace biodegradabilních hořčíkových slitin

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Peter Minárik, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Týmto by som rád vyjadril úprimnú vďaku všetkým, ktorí mi pri tvorbe tejto bakalárskej práce pomáhali. V prvom rade môjmu konzultantovi doc. RNDr. Petrovi Minárikovi, PhD. za jeho čas, ochotu a odborné vedenie. Rovnako by som rád poďakoval Ing. Danielovi Kajánkovi, PhD. za výrobu vzoriek, konzultácie a pomoc pri meraní. V poslednom rade patrí veľká vďaka mojej rodine a priateľom za ich neoceniteľnú podporu a trpezlivosť. Ich povzbudenie a radosť z môjho úspechu pre mňa boli najväčšou motiváciou naprieč štúdiom.

Název práce: Plazmová elektrolytická oxidace biodegradabilních hořčkových slitin

Autor: Jakub Vertal

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Peter Minárik, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: Predložená bakalárska práca je zameraná na analýzu vplyvu prípravného času plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) na degradačnú odolnosť čistého horčíku a zliatin WE43, Z1 a ZX10 pre ich potenciálnu aplikáciu v biomedicíne. Metódami optickej mikroskopie bola pozorovaná mikroštruktúra zliatin v počiatočnom stave. Pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie bola skúmaná morfológia a priečne rezy PEO vrstiev. Koróznna odolnosť PEO povlaku bola analyzovaná metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Štruktúra PEO vrstiev sa ukázala byť veľmi pórovitá, najhomogénnejšie sa javili vrstvy s časom prípravy 10 minút. Tieto vrstvy dosahovali najlepšie výsledky aj pri meraní korózie, výnimkou bol čistý horčík s prípravným časom 15 minút. Ich korozivzdornosť bola porovnaná so zliatinami bez úpravy PEO, ktoré, až na zliatinu Z1, dosahovali výrazne nižšiu odolnosť. Povrchová úprava materiálu metódou plazmovej elektrolytickej oxidácie teda zlepšila odolnosť vybraných hořčkových zliatin, pre dosiahnutie želaných výsledkov je však potrebná optimalizácia tohto procesu.

Klíčová slova: biodegradabilné hořčkové zliatiny, plazmová elektrolytická oxidácia, korózia

Title: Plasma electrolytic oxidation of biodegradable magnesium alloys

Author: Jakub Vertal

Department: Department of physics of materials

Supervisor: doc. RNDr. Peter Minárik, Ph.D., Department of physics of materials

Abstract: Presented bachelor thesis is focused on the analysis of plasma electrolytic oxidation (PEO) preparation time effect on degradation resistance of pure Mg and WE43, Z1 and ZX10 alloys for its potential application in biomedicine. With the use of optical microscopy methods, the microstructure of the alloys in the initial state was studied. Morphology and cross sections of PEO coatings were observed using scanning electron microscopy. Corrosion resistance of PEO coating was analysed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. Structure of the PEO coatings has showed very porous, coatings with 10 minute preparation time seemed to be the most homogenous. These coatings achieved best results at corrosion measurements as well, the pure magnesium was the only exception with 15 minute preparation time. Its corrosion resistance was compared with the alloys without PEO modification, which apart from Z1 achieved far lower resistance. Surface treatment method in the form of plasma electrolytic oxidation improved resistance of chosen magnesium alloys, while to achieve desired results the optimization of the process is necessary.

Keywords: biodegradable Mg alloys, plasma electrolytic oxidation, corrosion

Obsah

Úvod	6
1 Teoretický úvod	7
1.1 Horčík	7
1.2 História využitia horčíku	7
1.3 Aplikácia v biomedicíne	7
1.4 Korózia horčíkových zliatin	8
1.5 Plazmová elektrolytická oxidácia	10
1.6 Biodegradabilné zliatiny horčíku	10
2 Ciele bakalárskej práce	12
3 Experimentálne metódy	13
3.1 Použitý materiál	13
3.2 Plazmová elektrolytická oxidácia	13
3.3 Optická mikroskopia	14
3.4 Skenovacia elektrónová mikroskopia	14
3.5 Korózna odolnosť	15
4 Výsledky merania	18
4.1 Mikroštruktúra zliatin	18
4.2 Analýza PEO vrstiev	19
4.2.1 Základná charakteristika vrstvy	19
4.2.2 Vplyv času prípravy na charakter vrstvy	20
4.2.3 Analýza hrúbky vrstiev PEO	23
4.3 Korózna odolnosť	25
4.3.1 Zliatina Z1	27
4.3.2 Zliatina ZX10	27
4.3.3 Zliatina WE43	27
4.3.4 Čistý horčík	28
5 Diskusia	30
Záver	33
Literatúra	34

Úvod

V priebehu posledných rokov sa z horčíkových zliatin stal obľúbený materiál pre množstvo aplikácií. Predovšetkým nízka hmotnosť, dobré mechanické vlastnosti a recyklovateľnosť tvoria z horčíku perspektívny materiál pre využitie v automobilovom aj leteckom priemysle, či elektronike. Okrem toho je však výhodou horčíka jeho biodegradabilita, vďaka ktorej nachádza svoje uplatnenie čoraz viac aj v biomedicínskych aplikáciách.

Jednou z hlavných motivácií výskumu horčíkových zliatin pre aplikáciu v biomedicíne je snaha o nahradenie titánových, ocelových či kobalt-chrómových implantátov, ktoré sa používajú ako dočasné podporné jednotky pri liečbe zlomenín, ortopedických fixáciách alebo zavádzaní kardiovaskulárnych stentov. Nevýhodou týchto materiálov je uvoľňovanie toxických kovových iónov, ktoré je súčasťou korózneho procesu, a implantát je preto potrebné po kompletnej regenerácii pacienta z tela vybrať. Narozdiel od zliatin vyššie spomenutých kovov, horčíkové implantáty je schopné ľudské telo prirodzene odbúrať, čo tvorí veľkú úľavu nielen pre komfort pacienta, ale aj zdravotnícky systém.

Najväčšou prekážkou pre rozšírenie aplikácií horčíkových implantátov je ich odolnosť voči korózii. V dnešnej dobe stále nedokážeme dostatočne kontrolovať rýchlosť a homogenitu korózneho procesu, ktorý môže viesť k nevyžiadanej strate celistvosti a mechanických vlastností implantátu skôr, než dôjde k úplnej rekonvalescencii pacienta. Zároveň, vedľajším produktom korózneho procesu je vodík, ktorého nadmerná kumulácia v ľudskom tele môže byť nežiadúca. Výskum horčíkových zliatin v oblasti biomedicíny je preto zameraný najmä na zvýšenie odolnosti implantátov voči degradácii.

Jednou z perspektívnych metód, ktoré môžu byť využité na zvýšenie odolnosti horčíkových implantátov je plazmová elektrolytická oxidácia (PEO). Ide o typ povrchovej úpravy kovu, kedy sa na jeho povrchu vytvorí tenká biodegradabilná vrstva s vlastnosťami podobnými keramike. Vďaka vrstvám PEO je možné optimalizovať rýchlosť korózneho procesu, pričom po úplnej rekonvalescencii budú implantát spolu s vrstvou ľudským organizmom prirodzene odbúrané. Mechanické aj korózne vlastnosti týchto vrstiev závisia na mnohých faktoroch. Cieľom tejto práce preto bude analýza vplyvu času prípravy vrstvy PEO na degradačnú odolnosť vybraných horčíkových materiálov.

1 Teoretický úvod

1.1 Horčík

Horčík je chemický prvok s atómovým číslom 12, ktorého značka je Mg. Jedná sa o ľahký striebrolesklý kov s teplotou topenia $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, ktorého hustota je $\rho = 1738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Okrem toho sa jedná o tretí najrozšírenejší prvok v morskej vode a tvorí približne 2% zemskej kôry [1], čo z neho tvorí pomerne dostupný materiál. Ďalšou výhodou horčíku je jeho biokompabilita, nezaťažuje teda životné prostredie. Jedná sa aj o dôležitý prvok v ľudskom tele, ktorý zabezpečuje správny chod pohybového aparátu a nervovej sústavy. Nakoľko sa jedná o kov alkalických zemín, je horčík pomerne reaktívny prvok, a preto sa v prírode vyskytuje len vo forme zlúčenín.

Zliatiny horčíku patria k veľmi obľúbeným konštrukčným materiálom. Dôvodom je predovšetkým ich nízka hmotnosť a hustota, no zároveň vysoká pevnosť, dobrá odlievateľnosť a jednoduchá opracovateľnosť. Vďaka týmto vlastnostiam horčík nachádza uplatnenie v leteckom a automobilovom priemysle, kde sa používa napríklad na výrobu kolies, blokov motora, plechových dielov, palivových nádrží, alebo krídel. Jedná sa takisto o materiál, ktorý vynikajúco tlmí vibrácie, čo je želaná vlastnosť v mnohých inžinierskych aplikáciách [2].

Ďalšou typickou charakteristikou horčíku je jeho vysoká reaktivita, táto vlastnosť je však často nežiadúca. Horľavosť horčíku obmedzuje rozšírenie jeho aplikácií v priemysle. Medzi ďalšie nevýhody tohto kovu, spojené s vysokou reaktivitou, patrí nízka odolnosť voči korózii. Pre svoju pomerne nízku hodnotu teploty topenia nie sú zliatiny horčíka vhodné na aplikácie do vysokých teplôt.

1.2 História využitia horčíku

História horčíku siaha až do roku 1775, kedy bol za chemický prvok prvýkrát uznaný škótskym fyzikom a chemikom Josephom Blackom [3]. Neskôr, na počiatku 18. storočia, sa Sir Henry Davy stal prvým, kto dokázal horčík izolovať, a to zo zmesi oxidu horečnatého (MgO) a ortuťnatého (HgO). Jeho asistentom bol známy Michael Faraday, ktorému sa o pár rokov neskôr podarilo horčík získať pomocou elektrolýzy roztaveného chloridu horečnatého MgCl_2 . Táto metóda získavania horčíku patrí dodnes k najčastejšie používaným [4].

1.3 Aplikácia v biomedicíne

Spočiatku nachádzal horčík svoje uplatnenie ako zápalný prvok v pyrotechnike, alebo na vyvolanie svetla v rozbiehajúcim sa fotografickom priemysle [5]. Avšak už koncom 19. storočia boli horčíkové zliatiny predmetom pozorovania za účelom ich aplikácie v medicíne. Jeden z prvých záznamov ich aplikácie v tomto odvetví pochádza z roku 1878, kedy fyzik Edward C. Huse použil horčíkove drôty na zastavenie krvácania troch pacientov [5]. Posledné roky zaznamenal výskum

horčíkových implantátov značný posun. Jednou z hlavných motivácií výskumu je náhrada tých nerozložiteľných implantátov, ktoré sa používajú ako dočasné podporné jednotky pri liečení zlomenín, alebo zavádzaní stentov. Po istom čase, keď ich podporná funkcia v ľudskom organizme už stráca na význame, je nevyhnutné implantát z tela vybrať. To vyžaduje ďalší chirurgický zákrok alebo operáciu, čo predstavuje komplikáciu pre komfort pacienta a zároveň nadbytočne zatažuje zdravotnícky systém po personálnej i ekonomickej stránke [6].

Nerozložiteľné implantáty sa zväčša vyrábajú z korozivzdornej oceli, kobalt-chrómových, či titánových zliatin. Narozdiel od titánových, ocelových, či kobalt-chrómových implantátov, implantáty zložené z horčíku je schopné ľudské telo prirodzene odbúrať, keďže sa jedná o biokompatibilný materiál. Chirurgický zákrok na odstránenie implantátu tým pádom už nie je potrebný, vďaka čomu sa okrem iného znižuje doba rekonvalescencie pacienta. Keďže sa jedná o dôležitý minerál potrebný pre správne fungovanie ľudského organizmu, kontrolované uvoľnenie horčíkových iónov nespôsobí organizmu žiadnu neprirodzenú záťaž, či komplikáciu. Podľa [7] neexistuje evidencia o žiadnych limitoch, resp. nežiadúcich účinkoch spojených s množstvom iónov, ktoré sú počas degradácie materiálu z implantátu uvoľnené. Horčík je zároveň vhodnou alternatívou pre minimalizovanie rizika spojeným s rednutím kostí, keďže modul pružnosti horčíku je podobný modulu pružnosti kostí.

Už pri počiatkoch používania horčíku v biomedicíne sa narážalo na problém s jeho nízkou odolnosťou voči korózii. V minulosti boli preto preferované korozivzdornejšie materiály ako napríklad nerezová oceľ. Obmedzením horčíkových implantátov je rýchlosť ich degradácie v biologickom prostredí. V ľudskom organizme prichádzajú implantáty do kontaktu so soľami rozpustenými v krvi, či mnohými bioorganickými molekulami a makromolekulami (proteíny, vitamíny, amino kyseliny, glukóza atď.). Za koróziu Mg je rovnako tak zodpovedné aj množstvo chemických procesov odohrávajúcich sa v bunkách organizmu [8]. Navyše, podľa [9] je úroveň pH v ľudskom tele pre väčšinu tkanív v rozmedzí 7 - 7,4, čo rýchlosť degradácie materiálov na horčíkovej báze značne urýchľuje.

V dnešnej dobe sa z horčíku vyrábajú predovšetkým implantáty menších objemov (doštičky, stenty, skrutky, ap.). Jedným z dôvodov je aj vylučovanie vodíku ako dôsledok degradácie materiálu. Vodík má tendenciu sa v tele kumulovať a vytvárať plynové bubliny. V prípade malých implantátov (stenty, skrutky atď.) dokáže ľudské telo tento prvok prostredníctvom krvi transportovať do pľúc. V prípade väčšieho objemu implantátu, a teda aj väčšieho objemu vodíkových bublín, sa tento prvok stáva pre ľudský organizmus nežiadúcim.

1.4 Korózia horčíkových zliatin

Výskum v oblasti biomedicíny sa v posledných rokoch sústreďuje na zvýšenie koróznej odolnosti horčíkových zliatin. Pod pojmom korózia rozumieme chemickú reakciu medzi materiálom a prostredím, ktorej výsledkom je trvalá chemická zmena kovu. Týmto kov výrazne zmení svoje chemické, fyzikálne i mechanické vlastnosti

[10]. Ide de facto o prirodzenú tendenciu kovu dostať sa do termodynamicky stabilného stavu.

Korózia sa delí podľa prostredia, v ktorom sa daný oxidačno-redukčný dej odohráva. Ak sa jedná o nevodivé prostredie, hovoríme o chemickej korózii, ak sa naopak jedná o prostredie vodivé, nazýva sa tento typ korózie elektrochemická.

Horčíkové zliatiny sú, narozdiel od zlatin iných kovov, vo všeobecnosti veľmi limitované slabou koróznou odolnosťou. Môže za to predovšetkým nízka termostabilita Mg. Odolnosť voči korózii ovplyvňuje mnoho činiteľov, medzi hlavné patrí zloženie roztoku, v ktorom sa zliatina nachádza, teplota a pH prostredia, prímiesy v zliatinách, atď. Zároveň existuje mnoho faktorov, ktoré odolnosť materiálu voči korózii rapídne znižujú, ako napríklad nečistoty v zliatine, alebo sekundárne a intermetalické fázy [11].

Pri kontakte horčíku s vodivým prostredím nastáva oxidačná (1.1) a redukčná reakcia (1.2), ktoré sú podľa [12] popísané vzťahmi



Mieru korózie stupňuje aj fakt, že ochranné vrstvy MgO, resp. Mg(OH)₂ pôsobiace ako kinetická bariéra pred koróziou, sa na povrchu horčíku vytvárajú len v alkalickom prostredí, bez prítomnosti agresívnych iónov. Ľudský organizmus je ale prostredie obsahujúce mnoho chloridov a síranov, ktoré degradáciu materiálu iba urýchľujú [8].

Degradácia materiálu postupne vedie k vytvoreniu malých zárezov a dier na povrchu, ktoré znižujú mechanickú pevnosť implantátu. To môže viesť ku predčasnej strate jeho celistvosti predtým, než je tkanivo v ľudskom tele kompletne zahojené. Ako už bolo vyššie spomenuté, horčík je zároveň v prítomnosti vody veľmi náchylný k oxidácii, pričom z vody uvoľňuje H₂ podľa chemickej rovnice (1.2). V menších množstvách je vodík pre ľudské telo neškodný, avšak uvoľnenie nadmerného množstva tohto prvku môže spôsobovať viacero komplikácií pre organizmus, ako bolo ukázané napríklad v [13].

Vo všeobecnosti existujú dve metódy, ako zvýšiť odolnosť horčíkového implantátu voči korózii.

Za prvé sa jedná o metalurgickú modifikáciu materiálu, teda úpravu jeho zloženia, mikroštruktúry alebo výrobných metód. V súčasnosti sú populárne najmä zliatiny horčíku s hliníkom a vzácnymi zeminami (Y, Gd, La, Nd) vďaka ich nízkej rýchlosti korózie. Nevýhodou tejto metódy je, že vzácne zeminy, ako aj hliník, môžu viesť k nežiadúcim účinkom pri odbúravaní implantátu v ľudskom tele. Rovnako rozšírené prímiesové prvky sú aj zinok a vápnik, ktoré sú narozdiel od vyššie spomenutých prvkov netoxické a biokompatibilné. Tieto zliatiny Mg-Zn-Ca avšak vykazujú pomerne nízku koróznou odolnosť zapríčinenú sekundárnymi fázami [14].

Nakoľko prostredie ľudského organizmu prichádza najskôr do kontaktu s povrchom implantátu, ide práve o modifikácie povrchov, ktoré sú ďalšou metódou

na zvýšenie odolnosti materiálu voči korózii. Pod pojmom modifikácia povrchu rozumieme jednak rôzne povrchové úpravy (mechanické brúsenie, elektroštenie, balotínovanie, atď.) alebo vytvorenie ochranných vrstiev na povrchu materiálu.

1.5 Plazmová elektrolytická oxidácia

V tejto práci bude pozornosť špeciálne venovaná plazmovej elektrolytickej oxidácii (PEO). Jedná sa o typ povrchovej úpravy, kedy sa na povrchu materiálu vytvorí tenký povlak s vlastnosťami podobnými keramike. Táto oxidová vrstva býva zvyčajne hrubá niekoľko mikrometrov, je odolná voči korózii, aj celkovému opotrebovaniu, vykazuje vysokú pevnosť, a je biokompatibilná. Jej priliehavosť na materiál je takisto dobrá a to vďaka silnej chemickej väzbe, ktorá sa medzi vrstvou a kovom vytvára.

Princíp PEO je podobný princípu eloxovania (anodizácie), hlavným rozdielom medzi týmito dvoma procesmi je vyššie napätie, ktoré PEO vyžaduje. Pri anodizácii sa obvykle používa napätie pod hodnotou 100 V, zatiaľ čo pri PEO hovoríme o napätí v rozmedzí 150-600 V [15]. Počas procesu slúži upravovaný kov ako anóda, na ktorú je privádzané vysoké napätie. Ako katóda sa využíva kovový pliešok, prípadne stena nádoby. Pri ponorení nabitej vzorky do elektrolytu vzniká medzi elektródami napätie, vďaka čomu dochádza k oxidácii anódy. Zväčšovanie oxidovej vrstvy zabráňuje toku prúdu, čo vedie k dielektrickému prerazu (dielectric breakdown), dôsledkom čoho sa na povrchu vzorky vytvoria plazmové výboje. Roztopený oxid pomocou kanálikov vytvorených vnútri vrstvy opúšťa materiál a prichádza do kontaktu so studeným elektrolytom, čím sa výboj uhasí a naprieč celým povrchom materiálu tak vzniká tvrdá, pórovitá vrstva [15].

Na rozdiel od mnohých povlakov iných typov, PEO vrstva vzniká chemickou konverziou substrátu na príslušný oxid. To je jeden z hlavných dôvodov silnej priliehavosti, ktorá je pre vrstvy pripravené pomocou PEO špecifická. Kombinovaním rôznych parametrov a podmienok prípravy PEO, ako je napätie, zloženie roztoku, či doba prípravy vrstvy, je možné pomerne jednoducho kontrolovať morfológiu a vlastnosti vrstvy. Medzi ďalšie výhody tejto metódy patrí jej minimálny dopad na životné prostredie a relatívne nízka nákladnosť.

Slabou stránkou vrstiev pripravených pomocou PEO sú ich defekty v podobe pórov a prasklín. Jedným z hlavných predmetov výskumu zaoberajúcich sa PEO je preto štúdium vplyvu rôznych parametrov (napätové parametre, príprava vzorky pred procesom PEO, zloženie elektrolytu, čas prípravy, atď.) na pórovitosť vrstvy.

1.6 Biodegradabilné zliatiny horčíku

Existuje niekoľko materiálov, ktoré sa ukazujú byť perspektívne na výrobu bio-implantátov. Hlavnými požiadavkami sú biokompatibilita, vhodný degradačný pomer zliatiny a zároveň jej dostatočná pevnosť. K najobľúbenejším prímesovým prvkom, používaným na výrobu horčíkových zliatín, patrí v dnešnej dobe predovšetkým zinok, vápnik, hliník, či rôzne vzácne zeminy.

Oblúbenými zliatinami používanými na biomedicínske aplikácie sú zliatiny na báze Mg-Zn-Ca, nakoľko zinok aj vápnik sú biokompatibilné prvky. Zinok dokáže zlepšiť mechanické vlastnosti zliatiny pomocou spevňovania tuhým roztokom a spevňovania hranicami zrn. Jedným z príkladov zliatiny horčíka a zinku je Z1, ktorá obsahuje Mg + 1 wt%Zn.

Rovnako ako zinok, aj vápnik ako prímesový prvok dokáže podstatne zlepšiť pevnosť čistého horčíku. Okrem toho ide o základný stavebný prvok kostí a zubov, hrá kľúčovú úlohu pri zrážaní krvi a zabezpečuje správnu funkciu nervov. Pri degradácii vápnika navyše vznikajú ióny Ca^{2+} , ktoré sú zapojené do rôznych bunkových procesov, ako je uvoľňovanie hormónov alebo fungovanie svalov [16].

Typickým príkladom zliatin na báze Mg-Zn-Ca je ZX10. Hlavným cieľom pri jej vývoji bola zvýšená pevnosť, ktorá mala byť docielená pridaním malej koncentrácie Zn a Ca. Táto zliatina vykazuje v porovnaní s čistým horčíkom dobré mechanické vlastnosti, vysokú pevnosť a zároveň pomalšiu a homogénnu degradáciu, ktorá nie je sprevádzaná nadmerným uvoľňovaním vodíku [17].

Ďalším typom zliatin skúmaným v oblasti biomedicíny sú zliatiny typu WE, ktoré sa *in vivo* odbúravadajú bez negatívnych vedľajších účinkov, pretože neobsahujú hliník [18]. Ide o zliatiny obsahujúce Ytrium (W) a prvky vzácnych zemín (E), ktoré sú typické skvelými korozivzdornými vlastnosťami v porovnaní s inými zliatinami horčíku. Zvyčajne sa využívajú vzácne prvky ako Nd, Gd. Medzi najrozšírenejšie patria zliatiny WE54 alebo WE43.

Zliatina WE43, vďaka svojim vynikajúcim mechanickým vlastnostiam, nízkej hustote a koróznej odolnosti, nachádza využitie v automobilovom aj leteckom priemysle. Jej chemické zloženie tvoria okrem horčíku Y (3,5%), Nd (2,3%), Zr (0,5%). Prítomnosť ytria zlepšuje odolnosť voči korózii [19], neodýmium zvyšuje mechanické vlastnosti zliatiny [20].

2 Ciele bakalárskej práce

Predmetom tejto práce je štúdium vrstiev PEO pripravených na vybraných biokompatibilných horčíkových zliatinách. Hlavnými cieľmi práce je

- Štúdium mikroštruktúry zliatin v počiatočnom stave.
- Analýza vplyvu času prípravy vrstvy PEO na degradačnú odolnosť vybraných horčíkových zliatin.
- Štúdium vrstiev PEO pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie.
- Diskusia nameraných výsledkov pre zliatiny ZX10 a Z1 s referenčnou zliatinou WE43 a čistým horčíkom.

3 Experimentálne metódy

3.1 Použitý materiál

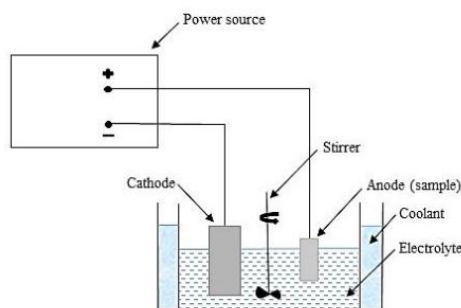
V tejto práci boli skúmané nasledujúce štyri zliatiny: Mg, Z1, ZX10 a WE43. Zliatiny Z1, ZX10 a Mg boli odliate v spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Prahe, WE43 bola komerčne kúpená v extrudovanom stave. Všetky zliatiny prešli následne procesom žihania po dobu 16 h pri teplote 530 °C, aby sa homogenizovalo zloženie a rozpustili sekundárne fázy v materiáli.

O čistom horčíku a zliatine WE43 existuje mnoho štúdií ([21], [22], [23]), ich mechanické a korózne vlastnosti sú detailne preskúvané a v tejto práci preto budú slúžiť ako referencie pre porovnanie s ostatnými dvoma zliatinami. Zliatina WE43 pozostávala z horčíku, 4%wt yttria, 2,35%wt neodýmia a 0,5% zirkónia. Zliatiny Z1 a ZX10 patria do skupiny Mg-Zn-Ca zliatin. ZX10 obsahovala okrem horčíku 1%wt zinku a 0.4%wt vápniku, zliatina Z1 1%wt zinku.

3.2 Plazmová elektrolytická oxidácia

Pred úpravou vzoriek pomocou PEO boli všetky vzorky brúsené SiC papiermi po zrnitosť P2400. Nasledovalo leštenie diamantovou suspenziou s hrúbkou zrna 3 μm a 1 μm . Ako chladivo bola pri brúsení použitá voda, pri leštení bolo nutné chladit kotúč etanolom, aby nedošlo k nevyžiadanej oxidácii povrchu vzoriek. Na záver tieto vzorky podstúpili elektrochemické leštenie elektrolytom Struers-AC2.

Experimentálne usporiadanie procesu PEO je znázornené na obrázku 3.1. Ako anóda boli použité jednotlivé vzorky, funkciu katódy plnil pliešok z nerezovej ocele. Pre zabezpečenie čo najväčšej homogenity elektrolytu bolo do nádoby umiestnené rotujúce miešadlo. Ako elektrolyt bol použitý roztok 12 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH. V rámci práce bola expozičná doba vzoriek nastavená na tri rôzne časy.



Obr. 3.1 Experimentálne usporiadanie pre prípravu PEO vrstiev. [24]

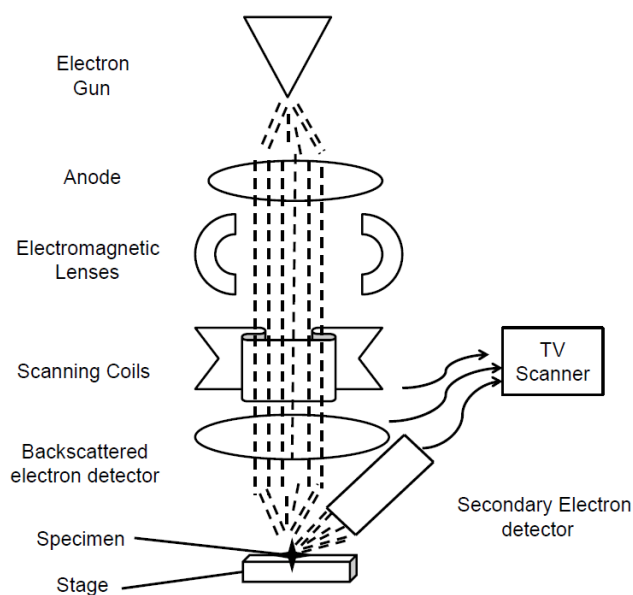
3.3 Optická mikroskopia

Pre štúdium mikroštruktúry skúmaných materiálov bola použitá optická mikroskopia. Vzorky boli pred pozorovaním zaliate do epoxidu, a to kvôli ich lepšej manipulácii a možnosti automatizovaného brúsenia. Následná príprava povrchu materiálu bola identická k príprave vzoriek pred procesom PEO. Pre zvýraznenie mikroštruktúry a hraníc zŕn jednotlivých zliatín boli zaliate vzorky naleptané roztokom obsahujúcim 10 ml kyseliny octovej, 4,2g kyseliny pikrovej, 10 ml H₂O a 70 ml etanolu. Mikroštruktúra takto pripravených vzoriek bola nakoniec pozorovaná optickým mikroskopom ZEISS LSM 700.

3.4 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Pre štúdium morfológie a priečnych rezov PEO vrstiev bol použitý skenovací elektrónový mikroskop (SEM). Ten používa na vyobrazenie vzorky, narozdiel od optického mikroskopu, zväzok elektrónov urýchlených vysokým napätím až do 30 keV. Elektrónový mikroskop nám tak dokáže zväčšiť rozlíšenie v porovnaní s optickým mikroskopom až o 5 rádov.

Princíp fungovania SEM je znázornený na obrázku 3.2. Elektróny, emitované katódou, sú anódou urýchľované a elektromagnetickými šošovkami fokusované do úzkeho primárneho zväzku, ktorý dopadá na povrch vzorky. Tento zväzok je zároveň pomocou vychyľovacích cievok usmerňovaný tak, aby snímal povrch vzorky riadok po riadku. Dopadajúce elektróny s látkou silno interagujú, pričom hĺbka ich vniknutia je väčšinou niekoľko mikrometrov. Interakciou elektrónov s atómami vzorky sa generujú rôzne druhy signálu, ktoré dokážu poskytnúť o materiáli rôzne informácie. Typickými signálmi, ktoré sa analyzujú sú napríklad sekundárne elektróny (SE), späťne odrazené elektróny (BSE), brzdné a charakteristické RTG žiarenie, či Augerove elektróny.



Obr. 3.2 Usporiadanie skenovacieho elektrónového mikroskopu. 25

Pre účel práce bola primárne použitá detekcia sekundárnych elektrónov. Sú to nízkoenergetické elektróny, ktorých energia je maximálne 50 eV. Vznikajú neelastickým odrazom, kedy dopadajúci elektrón vyrazí elektrón z atómového obalu vzorky. Kvôli ich nízkej energii detekujeme iba elektróny vzniknuté v hĺbke len niekoľko jednotiek až desiatok μm . Preto sa používajú najmä na získanie informácií o morfológii a povrchu materiálu.

Zároveň bola použitá metóda detekovania spätne odrazených elektrónov (BSE). Ide o vysokoenergetické elektróny emitované z väčších hĺbok materiálu, než sekundárne elektróny. Ich kinetická energia môže dosahovať až hodnoty urýchľovacieho napätia. Ich trajektória sa mení vplyvom príťažlivých síl atómových jadier, preto pravdepodobnosť toho, že sa odrazia zo vzorky naspäť, závisí na atómovom čísle prvku. Prvky s ťažšími atómami zvyšujú intenzitu BSE elektrónov. Preto sa oblasti s vyššími koncentraciami ťažších prvkov javia na snímkach svetlejšie. Táto metóda sa používa predovšetkým na určenie kvalitatívneho zloženia materiálu.

Na analýzu morfológie a priečných rezov PEO vrstiev použitý mikroskop ThermoFischer APREO 2. Z dôvodu nevodivého charakteru PEO vrstiev bola použitá kombinácia vysokého vákua a veľmi nízkych napätí. Predtým, než boli vzorky vložené do mikroskopu, museli opäť prejsť sériou úprav.

Vzorky určené na pozorovanie topografie už po procese plazmovej elektrolytickej oxidácie upravované neboli. V prípade štúdia priečných rezov boli vzorky, pokryté vrstvami PEO, zatavené do vodivého epoxidu. Následne prešli procesom brúsenia papiermi až do zrnitosti P2400. Potom boli leštené diamantovou pastou o hrúbke 3 μm , 1 μm a aluminovou zmesou o hrúbke 60 nm.

3.5 Korózna odolnosť

Korózna odolnosť všetkých vzoriek bola skúmaná metódou elektrochemickej impedačnej spektroskopie (EIS). Princíp tejto techniky spočíva v sledovaní odozvy systému na sinusoidálne perturbácie striedavého potenciálu v závislosti na frekvencii [26].

Jedným z využití tejto metódy je práve aj odozva systému na korózne procesy. Striedavé napätie aj prúd sú reprezentované dvoma periodickými funkciami

$$U_{ss} + \delta U \sin(2\pi ft) \quad (3.1)$$

$$I_{ss} + \delta I \sin(2\pi ft + \Phi) \quad (3.2)$$

s určitým fázovým posuvom Φ , pre ktorý platí

$$\Phi = \frac{2\pi \Delta t}{T} \quad (3.3)$$

kde t značí čas a $T = 1/f$ periódu. Tieto vlnové funkcie majú periódy rovnaké, pretože sa vzájomne generujú. Môžeme tak definovať absolútnu hodnotu impedancie systému, pod ktorou rozumieme pomer amplitúdy napätia a prúdu

$$|Z| = \frac{\delta U}{\delta I}. \quad (3.4)$$

Impedancia je teda reprezentovaná komplexným číslom, ktoré vieme vyjadriť v polárnych súradniciach, kde Z bude veľkosť vektoru a Φ uhol. Tieto polárne súradnice avšak vieme pomocou trigonometrických vzorcov reprezentovať v kartézskych súradniciach, pričom pre jednotlivé koordináty dostávame vyjadrenie

$$\operatorname{Re} Z = |Z|\cos\Phi \quad (3.5)$$

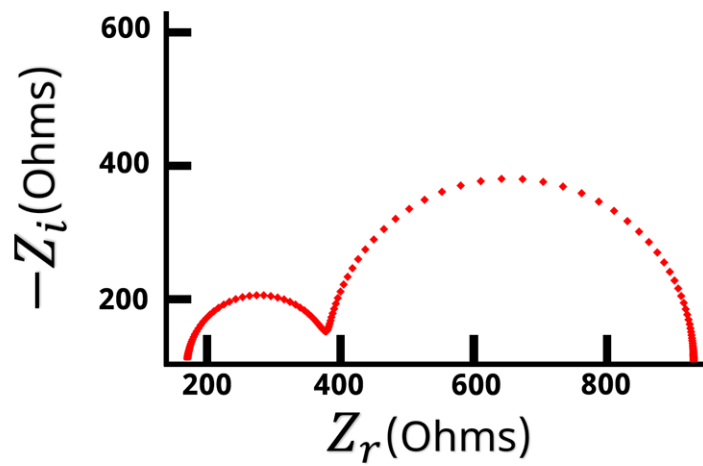
$$\operatorname{Im} Z = |Z|\sin\Phi. \quad (3.6)$$

Existujú potom dva základné spôsoby, ako dáta z EIS zobrazit. Jednou z možností je Bodeho krivka, ktorá vyjadruje závislosť veľkosti impedancie systému $|Z|$, respektíve fázy Φ na frekvencii systému f . V tejto práci bola ale použitá druhá možnosť spracovania dát, a to pomocou Nyquistovej krivky. Ide o závislosť negatívnej hodnoty imaginárnej zložky impedancie $-\operatorname{Im} Z$ na jej kladnej reálnej zložke $\operatorname{Re} Z$.

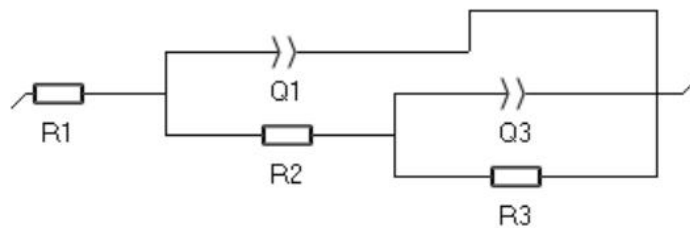
Elektrochemická impedančná spektroskopia ponúka v porovnaní s inými metódami viaceru výhod. Ide o veľmi citlivú a nedeštruktívnu metódu, ktorá v priebehu merania výrazne vzorku neovplyvní. Vďaka tomu je možné ju použiť opakovane pre meranie vo väčších časových oknách.

Na interpretáciu dát sa zvyčajne používajú náhradné elektrické obvody, ktoré reprezentujú pozorovaný elektrochemický systém. Na identifikáciu vplyvu jednotlivých elementov sa následne používa fit odpovedajúci danému obvodu, ktorý najlepšie kopíruje charakter korózneho procesu. Získané parametre potom odpovedajú jednotlivým fyzikálnym veličinám daného systému. Veličina, ktorá charakterizuje rezistivitu materiálu voči korózii je polarizačný odpor R_{sum} , ktorý je rovný súčtu parciálnych odporov. Tieto parciálne odpory sú znázornené jednotlivými polkružnicami v Nyquistových diagramoch. Typické znázornenie krivky sa nachádza na obrázku 3.3. Význam týchto veličín sa líši od prípravy, ktorou materiál pred nanesením vrstiev PEO prešiel. Diagramy boli analyzované pomocou ekvivalentného elektrického obvodu, znázorneného na obrázku 3.4.

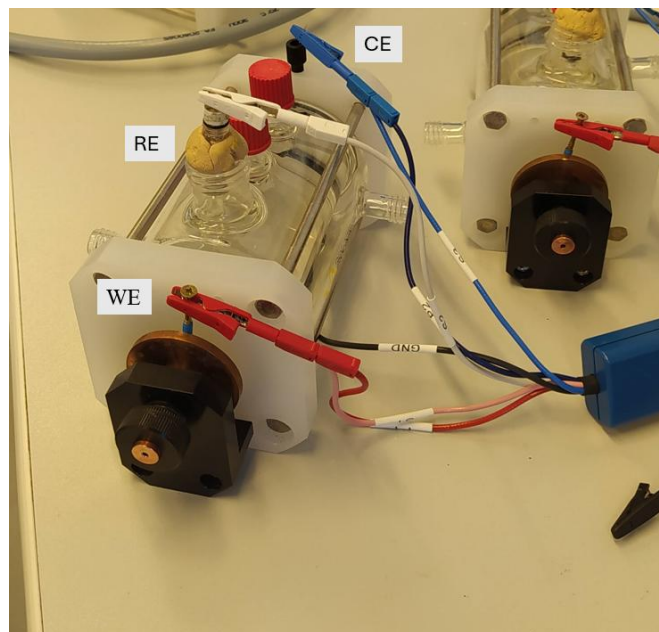
K meraniu pomocou EIS boli vzorky pripravené pomocou rôzneho času procesu PEO, a rovnako tak vzorky bez PEO. Pre meranie bol použitý potenciostat Biologic SP 300 a korózna cela zapojená v trojelektrodovom systéme, pričom funkciu pracovnej elektródy (WE) zastávala vzorka, druhou elektródou bola polarizačná elektróda (CE) a tretou elektróda referenčná (RE) (3.5). Ako polarizačná elektróda bola použitá platina, ako referenčná bola použitá kalomelová elektróda. Rozpätie frekvencie bolo nastavené na interval 100 kHz - 10 MHz. Jednotlivé vzorky boli privedené do kontaktu s roztokom 0,1 M NaCl pri izbovej teplote. Kruhová plocha, ktorou boli vzorky v kontakte s roztokom, mala rozmer 1 cm².



Obr. 3.3 Typický tvar Nyquistovej krivky pri použití náhradného elektrického obvodu s dvoma rezistormi. [27]



Obr. 3.4 Elektrický obvod pre Nyquistov diagram.



Obr. 3.5 Experimentálne trojelektrodové usporiadanie pre meranie koróznej odolnosti zliatin.

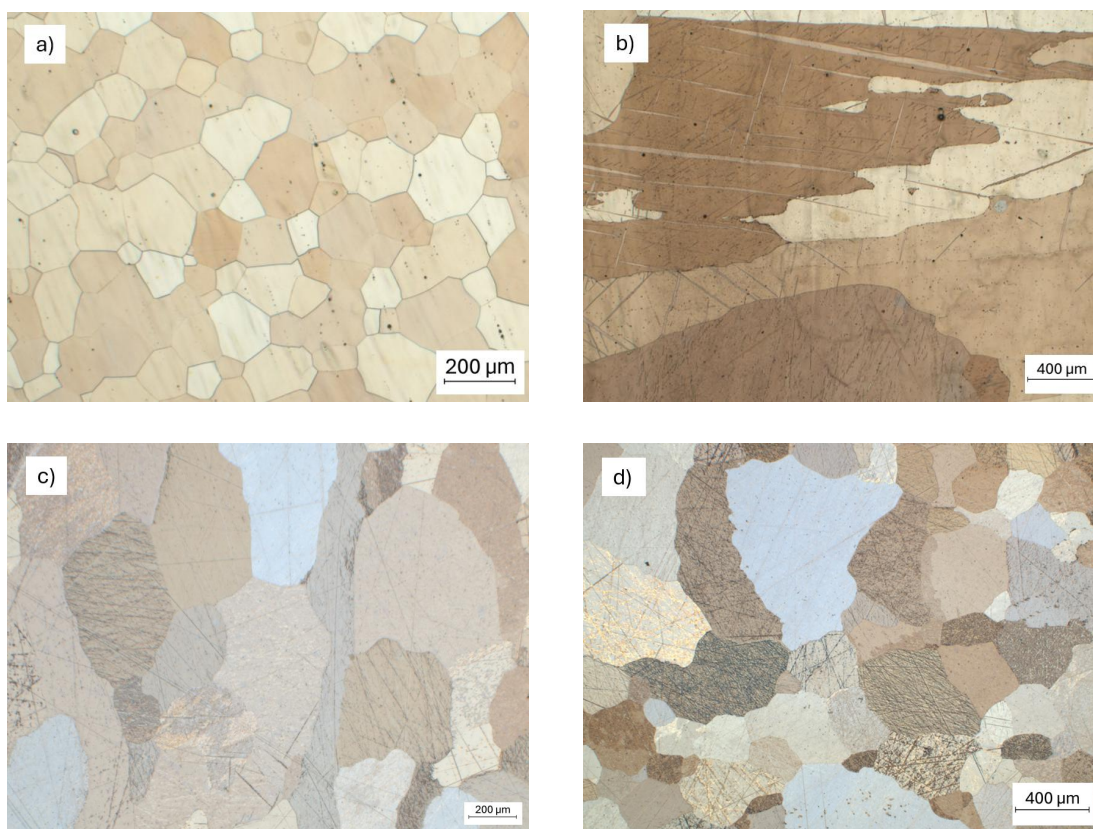
4 Výsledky merania

4.1 Mikroštruktúra zliatin

Počiatkový stav mikroštruktúry zliatin bol skúmaný optickým mikroskopom. Pre zviditeľnenie zŕn bol povrch vzoriek pred pozorovaním naleptaný. Na snímkach mikroštruktúr (4.1) nie sú viditeľné sekundárne fázy, ktoré by tvorili zliatinové prvky. Vzorky totižto prešli pri výrobe procesom rozpúšťacieho žihania, tým pádom sú všetky zliatinové prvky rozpustené v matici materiálu.

Zliatina WE43 (4.1c) pozostáva z polyhedrických zŕn. Je evidentné, že v porovnaní s ostatnými zliatinami má WE43 najmenšie zrná, dosahujú veľkosti maximálne niekoľkých stoviek mikrometrov. Mikroštruktúra Mg (4.1b) na druhej strane vykazovala silne pretiahnuté zrná s nepravidelným tvarom. Zrná tu dosahovali najväčšie rozmery, konkrétne šlo až o niekoľko jednotiek milimetrov.

Mikroštruktúry zliatin ZX10 a Z1, rovnako ako aj čistého horčíku sú charakteristické nepravidelne veľkými zrnami rôznych tvarov. Tieto vzorky, narozdiel od WE43, neboli pri výrobe extrudované, prešli iba procesom homogenizačného žihania. Na snímkach 4.1c a 4.1d vidieť, že zrná sú tvarom aj veľkosťou v oboch prípadoch podobné a dosahujú v priemere niekoľko stoviek mikrometrov.



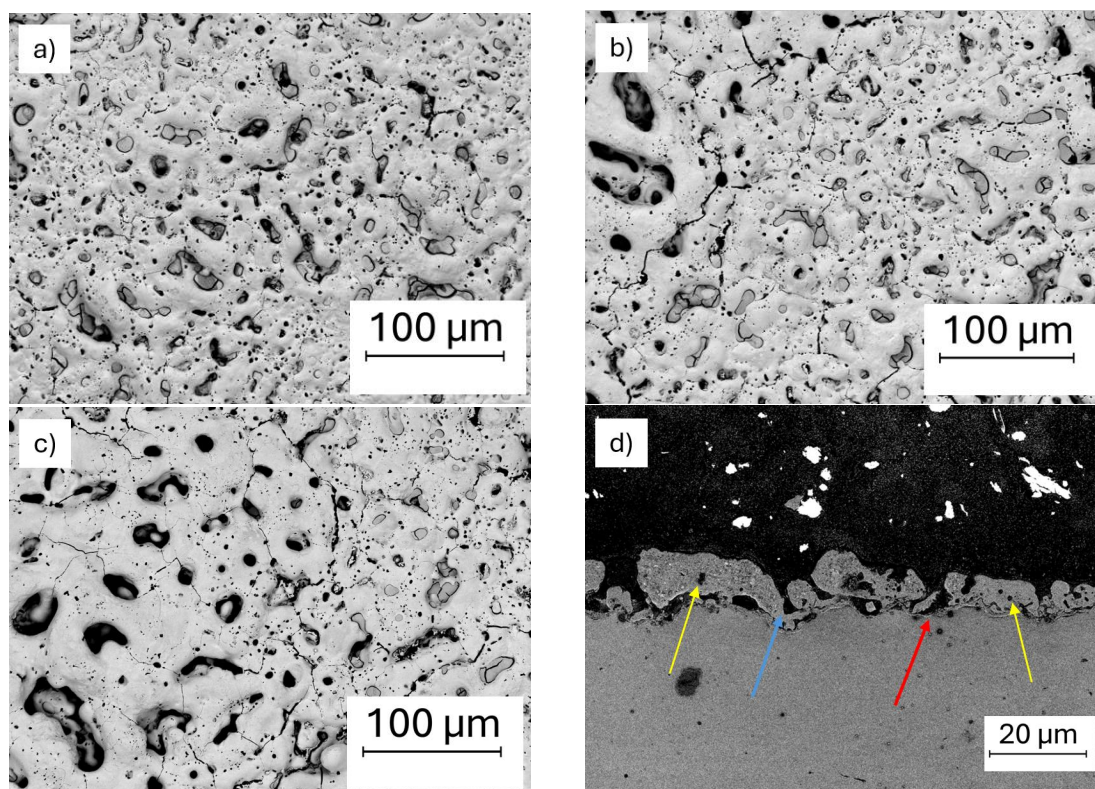
Obr. 4.1 Mikroštruktúra zliatin a) WE43, b) Mg, c) Z1 a d) ZX10.

4.2 Analýza PEO vrstiev

4.2.1 Základná charakteristika vrstvy

Vrstvy PEO sú typické pórovitou štruktúrou. Tieto póry sa vytvárajú dôsledkom rapidného ochladenia roztaveného oxidu, ktorý sa dostane do kontaktu so studeným elektrolytom [28]. Pri kontakte taveniny s elektrolytom zároveň dochádza k naakumulovaniu napätia, ktoré spôsobuje mikropraskliny v štruktúre vrstvy. Na snímkach 4.2a-c sa nachádza vývoj pórov a prasklín vo vrstve PEO s rôznymi časmi prípravy.

Tvorba pórov je však celkovo veľmi náhodný proces. Ich množstvo a vplyv na odolnosť vrstvy je pomerne zložité presne charakterizovať, nakoľko dosahujú rôznych veľkostí a tvarov. Na snímke priečného rezu 4.2d je napríklad možné vidieť póry siahajúce do polovice hrúbky vrstvy (modrá šípka), ale aj miesta, kde pór prenikol celou vrstvou až k materiálu (červená šípka). Zároveň sú na snímkach viditeľné aj dutiny nachádzajúce sa vnútri vrstvy (žlté šípky).



Obr. 4.2 Morfológia vrstvy PEO s časom prípravy a) 5 minút, b) 10 minút, c) 15 minút a d) snímka priečného rezu vrstvy s časom prípravy 10 minút nanosených na zliatine ZX10. Na snímke d) ukazuje modrá šípka na póry prenikajúce do približne polovice hrúbky vrstvy, červená šípka ukazuje na miesta, kde pór prenikol celou vrstvou, a žltá šípka poukazuje na dutiny vytvorené vnútri vrstvy.

4.2.2 Vplyv času prípravy na charakter vrstvy

Veľkosti a hustota pórov môžu závisieť od mnohých parametrov procesu, ako napríklad od typu substrátu, zloženia elektrolytu, či elektrických podmienok. Ďalším výrazným faktorom ovplyvňujúcim štruktúru vrstvy je doba, počas ktorej je vzorka vystavená elektrolytu. Pomocou SEM bol preto pozorovaný vplyv prípravného času PEO procesu (5 min, 10 min a 15 min) na morfológiu vrstiev. Pre lepšie zachytenie topografie vrstiev boli snímky morfológie (a-c) vyhotovované pomocou detekovania sekundárnych elektrónov. Vrstvy s prípravným časom 15 minút vykazovali najvýraznejšiu pórovitosť, preto boli pre ilustráciu doplnené snímky ich pričných rezov (d).

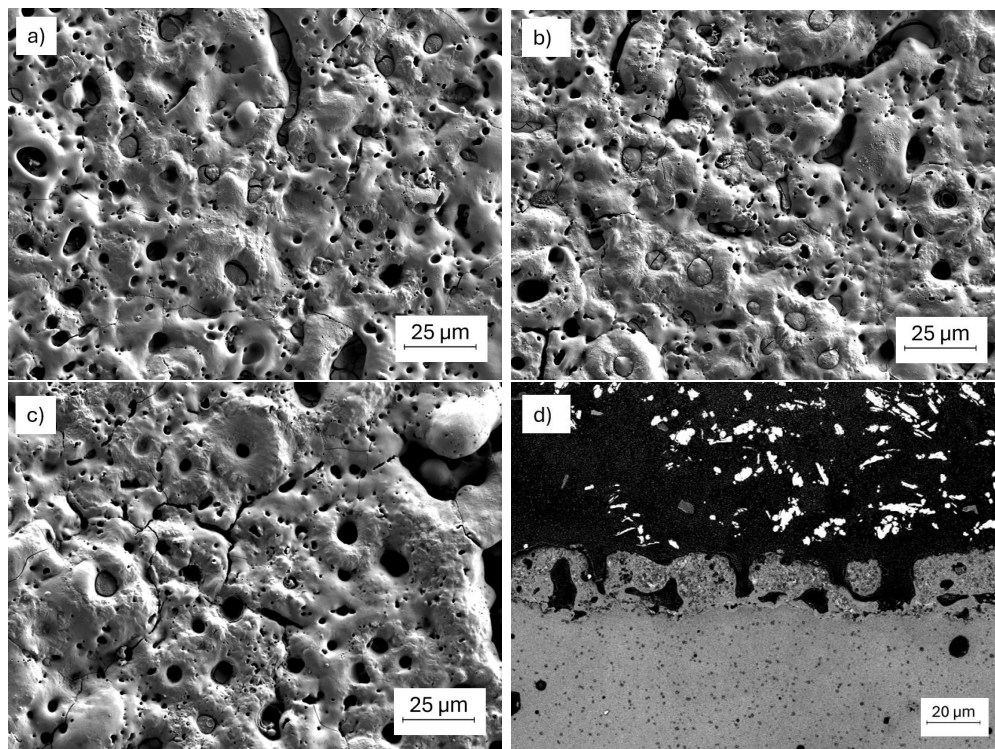
Vývoj morfológie PEO vrstvy nanesej na zliatine WE43 v závislosti na čase prípravy je znázornený na obrázku 4.3. Najväčšie póry sa vytvorili vo vrstve s expozičným časom 15 minút (4.3c), pričom aj praskliny, vytvorené pri tomto čase, sú najväčšej veľkosti. Póry dosahovali v tomto prípade priemer viac než 30 μm . Ich vysokú koncentráciu potvrdzuje aj snímok pričného rezu tejto vzorky (4.3d), na ktorom vidno množstvo pórov, pričom niektoré siahajú až k povrchu materiálu. Vrstva formovaná po dobu 5 minút (4.3a) mala podobnú morfológiu, ako vrstva formovaná 10 minút (4.3b). Ich póry vykazovali pravidelnejšie rozmery a pravidelnejšiu topografiu, než v prípade prípravného času 15 minút.

Povrch PEO vrstiev na čistom horčíku je zachytený na snímkach 4.4. Najväčší priemer dosahovali póry v prípade vzorky s časom prípravy 10 minút (4.4b), a to až niekoľko desiatok mikrometrov. Najviditeľnejšie praskliny boli zaznamenané pri vrstve pripravovanej po dobu 15 minút (4.4c). Z fotiek je takisto zjavné, že vrstva s prípravnou dobou 5 minút má najmenej viditeľnú topografiu. Na snímke pričného rezu vzorky s časom prípravy 15 minút. Zároveň je však viditeľná výrazná kavita nachádzajúca sa medzi substrátom a PEO vrstvou, ktorá dosahuje dĺžku až niekoľkých desiatok mikrometrov. Takáto dutina môže byť problematická z dôvodu porušenia priliehavosti vrstvy k materiálu.

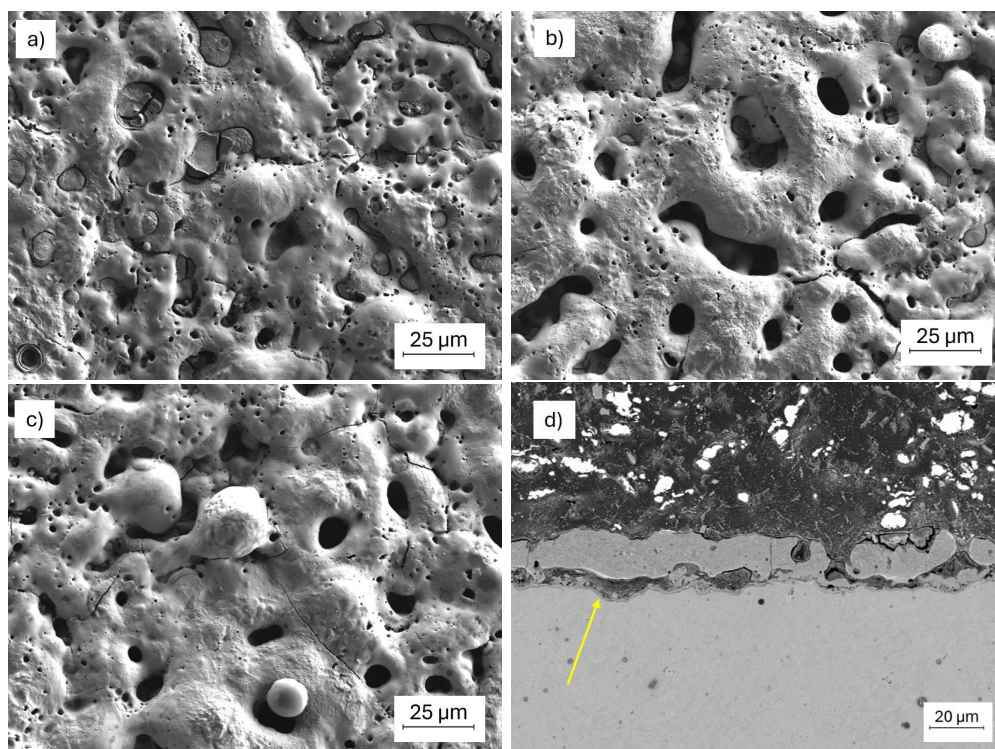
V prípade vrstvy tvorenej 5 minút na zliatine Z1 (4.5a) si možno všimnúť vysokú hustotu pórov, no ich priemer len zriedka dosahoval veľkosť 20 μm . Pre expozičný čas 10 minút (4.5b) bolo zaznamenaných naopak menej pórov, ktoré však dosahovali väčšieho priemeru. S časom sa zvyšovala aj koncentrácia prasklín, ktoré boli najhrubšie v prípade expozičnej doby 15 minút (4.5c). Na tejto snímke vidieť aj výraznú topografiu vrstvy. Na fotke pričného rezu (4.5d) si možno všimnúť niekoľko dutín nachádzajúcich sa vnútri vrstvy. Najväčšia z nich dosahuje dĺžku až okolo 40 μm . Na niektorých miestach zároveň pór prenikol až k substrátu, a tým vrstvu výrazne rozrušil.

Povrch PEO vrstvy na zliatine ZX10 obsahoval už pri prípravnom čase 5 minút veľké póry. Napriek tomu táto expozičná doba vykazovala najmenej prasklín v materiáli. V ľavej časti snímky (4.6b) je možné v prípade vrstvy tvorenej po dobu 10 minút vidieť výrazný pór priemeru viac než 30 μm , ktorý je ohraničený hustým zhlukom štruktúry vrstvy. Pod štruktúrou sa zároveň nachádza dlhá prasklina tiahnuca sa popod obvod tohto výrazného póru. Naopak na ďalšej časti vidieť iba

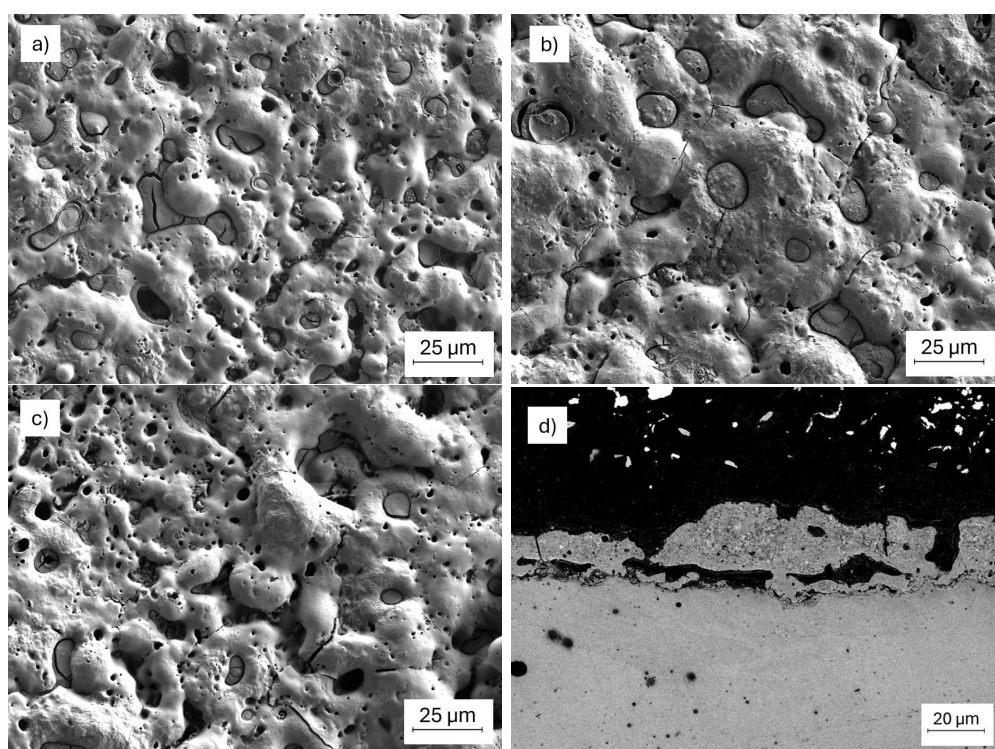
malé póry, ktorých veľkosť nepresahuje jednotky mikrometrov, čo opäť iba svedčí o heterogenite pórovitej štruktúry PEO. Zo snímky priečného rezu vrstvy (4.6d) vidieť vysoký počet dutín vo vrstve. Tieto dutiny dosahujú zväčša veľkosti v jednotkách mikrometrov. Vnútri vrstvy sa však podarilo nasnímať viacero prasklín, kvôli ktorým sa PEO vrstva javí byť veľmi nekompaktnou.



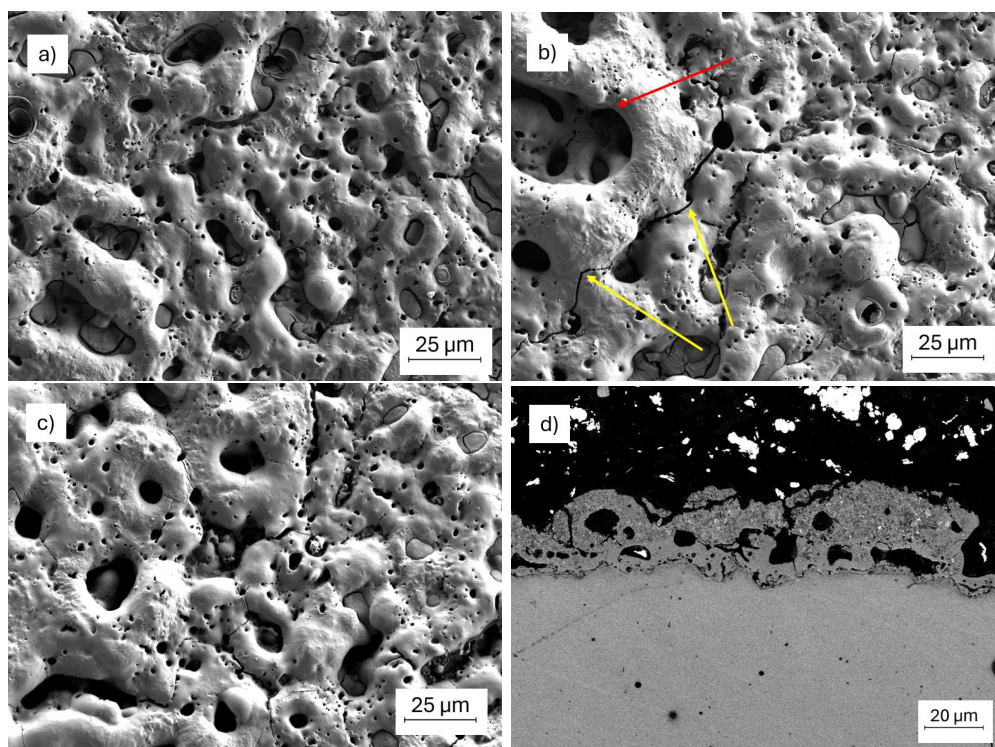
Obr. 4.3 Morfológie vrstiev PEO nanosených na zliatine WE43 s časom prípravy a) 5 min, b) 10 min c) 15 min a d) snímka priečného rezu vrstvy s časom prípravy 15 min.



Obr. 4.4 Morfológie vrstiev PEO nanosených na čistom horčíku s časom prípravy a) 5 min, b) 10 min c) 15 min a d) snímka pričného rezu vrstvy s časom prípravy 15 min, na ktorej je vidno výraznú kavitu medzi vrstvou a materiálom.



Obr. 4.5 Morfológie vrstiev PEO nanosených na zliatine Z1 s časom prípravy a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min, a d) snímka pričného rezu vrstvy s časom prípravy 15 min.



Obr. 4.6 Morfológie vrstiev PEO nanosených na zliatine ZX10 s časom prípravy a) 5 min, b) 10 min c) 15 min a d) snímka priečného rezu vrstvy s časom prípravy 15 min. Na snímke b) je vyznačený výrazný pór (červená šípka) a rozšírená prasklina (žltá šípka).

4.2.3 Analýza hrúbky vrstiev PEO

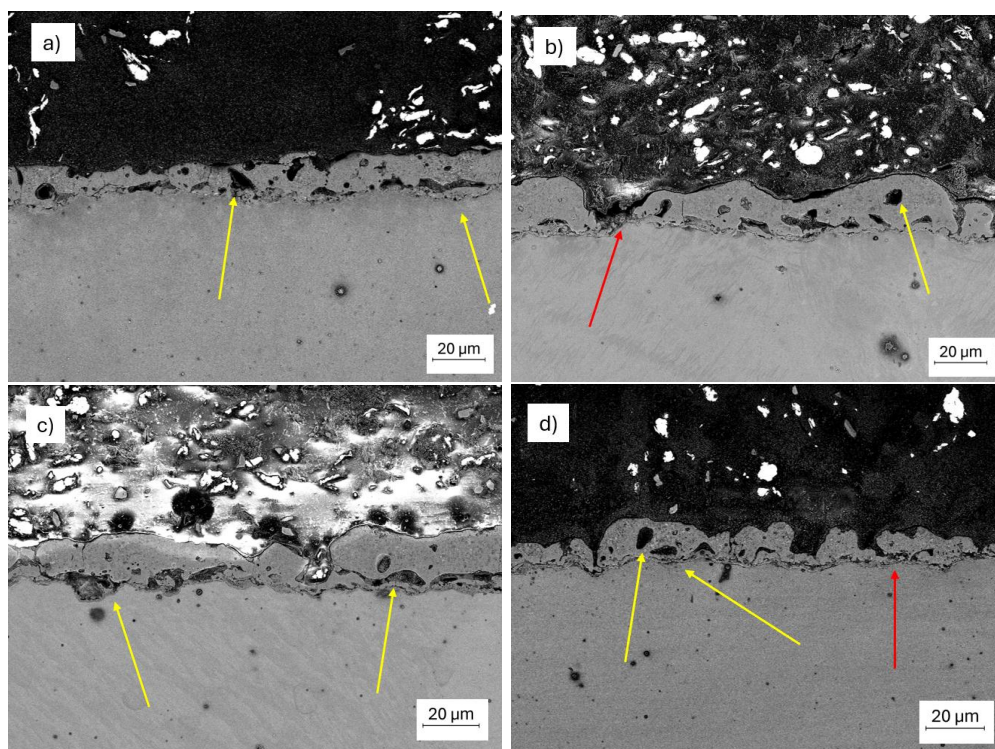
Okrem morfológie boli pomocou snímok priečných rezov zliatin pokrytých vrstvou PEO skúmané aj hrúbky jednotlivých vrstiev. Nakoľko sa jednalo o pórovitú štruktúru, hrúbka vrstvy bola meraná mimo miest pórov. Namerané hodnoty pre vzorky s rôznymi časmi prípravy sa nachádzajú v tabuľke [4.1](#).

	5 min.	10 min.	15 min.
d_{Mg} (μm)	12 ± 1	17 ± 2	22 ± 2
d_{WE43} (μm)	7 ± 1	14 ± 1	27 ± 2
d_{Z1} (μm)	12 ± 1	18 ± 2	25 ± 2
d_{ZX10} (μm)	13 ± 1	14 ± 1	23 ± 2

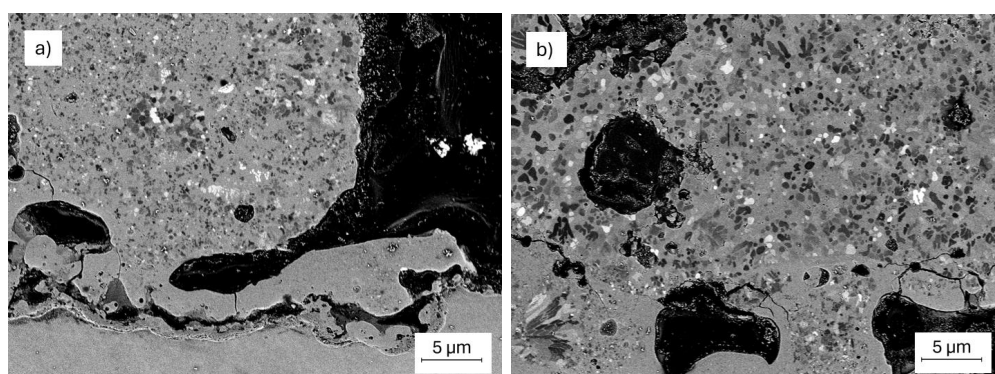
Tabuľka 4.1 Hrúbky PEO vrstiev d v závislosti na expozičnom čase.

Meranie hrúbok PEO vrstiev (tab. [4.1](#)) ukázalo, že so zvyšujúcim sa expozičným časom hrúbka vrstvy rastie. Spomedzi vzoriek s časom prípravy 5 minút dosahovala najmenšiu priemernú hrúbku vrstva zliatiny WE43, a to (7 ± 1) μm . Naopak, pri prípravnom čase 15 minút tu už priemer hrúbky dosahoval približne (27 ± 2) μm , čo bola najvyššia nameraná hodnota spomedzi všetkých vzoriek.

Snímky priečných rezov odhalili veľkú heterogenitu vrstiev všetkých vzoriek. S narastajúcim expozičným časom hrúbka vrstiev rástla, no pri všetkých troch



Obr. 4.7 Priechne rezy vrstiev PEO s časom prípravy 10 minút nanesených na zliatine a) WE43, b) Mg, c) Z1, d) ZX10. Červená šípka - póry prenikajúce až na substrát, žltá šípka - kavity vnútri vrstvy PEO.



Obr. 4.8 Detailné snímky PEO vrstiev nanesených na zliatinách a) Z1 a b) ZX10 s expozičným časom 15 minút odfotené pomocou SEM.

časoch sa vrstvy javili nekompaktne, ich hrúbka bola veľmi premenná. Obsahovali mnoho dutín a pórov, ktoré často prenikali až na povrch materiálu. Dobrým príkladom je snímka 4.7b, na ktorej vidno pomerne homogénnu vrstvu, ktorá avšak obsahuje pór prenikajúci až k substrátu. Najkompaktnejšie sa však javili vrstvy s prípravným časom 10 minút.

Pri pozorovaní priechnych rezov pomocou SEM boli odfotené aj detailné zábery mikroštruktúry PEO povlaku pripravovaného po dobu 15 minút. Sú na nich viditeľné kryštalické zóny s malými kryštálmi o veľkosti asi 100 nm, obklopené šedou oblasťou, ktorá je buď amorfná, alebo nanokryštalická. Z našich snímok ale nie je možné rozoznať, o aký typ štruktúry ide, na jej presné určenie by bola

potrebná ďalšia analýza. Snímky vrstiev zliatin Z1 a ZX10 sa nachádzajú na obrázku 4.8.

4.3 Korózna odolnosť

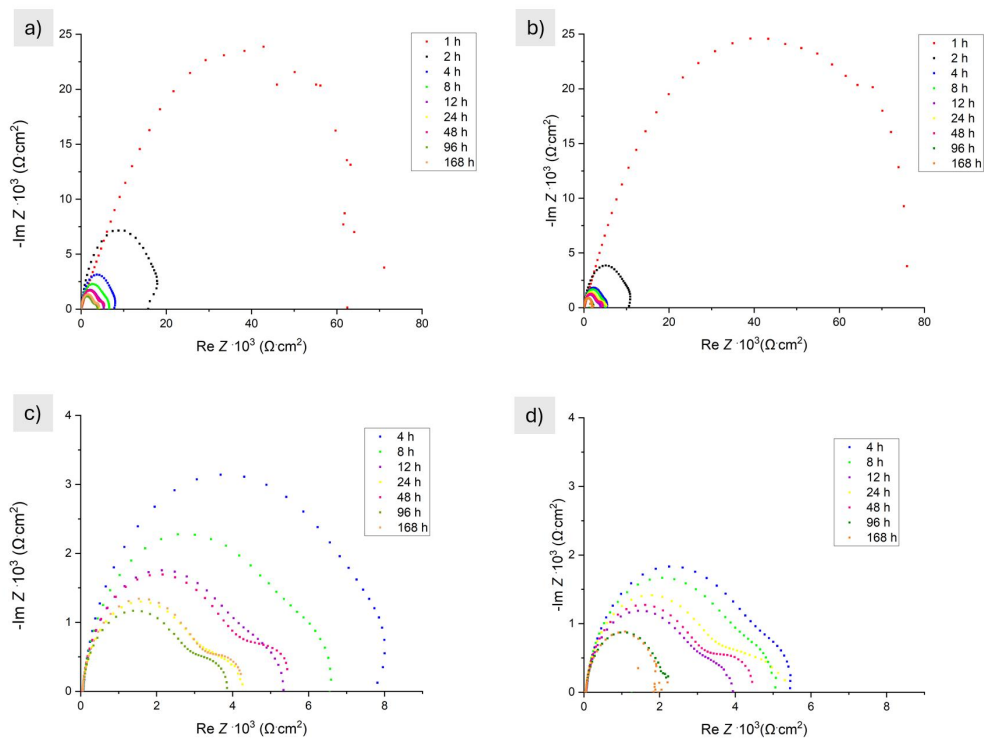
Ochranná schopnosť vytvorených PEO vrstiev bola analyzovaná v roztoku 0,1 M NaCl s expozičnou dobou jedného týždňa. Korózna odolnosť zliatin s PEO vrstvami bola meraná metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Táto metóda bola použitá z dôvodu, že dokáže zabezpečiť pozorovanie protekčnej vrstvy vo väčšom časovom okne. Celkovo meranie trvalo 168 hodín, pričom záznam hodnôt prebiehal po 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h a 168 h. Väčšina meraní mala vysokú opakovateľnosť, preto často postačovalo vykonanie dvoch meraní pre jednu vzorku. V prípadoch s väčším rozptylom výsledkov bol vykonaný väčší počet meraní. V prípade dvoch meraní boli výsledné hodnoty parametrov získané aritmetickým priemerom, pre prípad troch a štyroch meraní sa výsledky získavali pomocou mediánu.

Výsledky experimentu boli fitované podľa ekvivalentného obvodu 3.4, ktorý najlepšie charakterizuje fyzikálne princípy prebiehajúce na vrstve PEO. V našom prípade má parameter R_1 význam odporu roztoku, R_2 a R_3 charakterizujú odpor prenosu náboja cez rôzne časti vrstvy. Fyzikálny význam jednotlivých odporov bude viac rozobratý v diskusii. Parametre Q_1 a Q_3 majú význam konštantných fázových elementov a vyjadrujú heterogenitu povrchu elektródy. Indexy a_1 a a_3 s oborom hodnôt 0-1 vyjadrujú to, ako dobre sa dajú konštantné fázové elementy v obvode 3.4 aproximovať kondenzátorom 29. Počas niektorých meraní pri počiatkových (1 h, 2 h), prípadne konečných (96 h, 168 h) expozičných časoch vykazoval Nyquistov diagram iba jeden oblúk. V týchto prípadoch bola vyhodnotená iba jedna hodnota odporu odpovedajúca jednému oblúku.

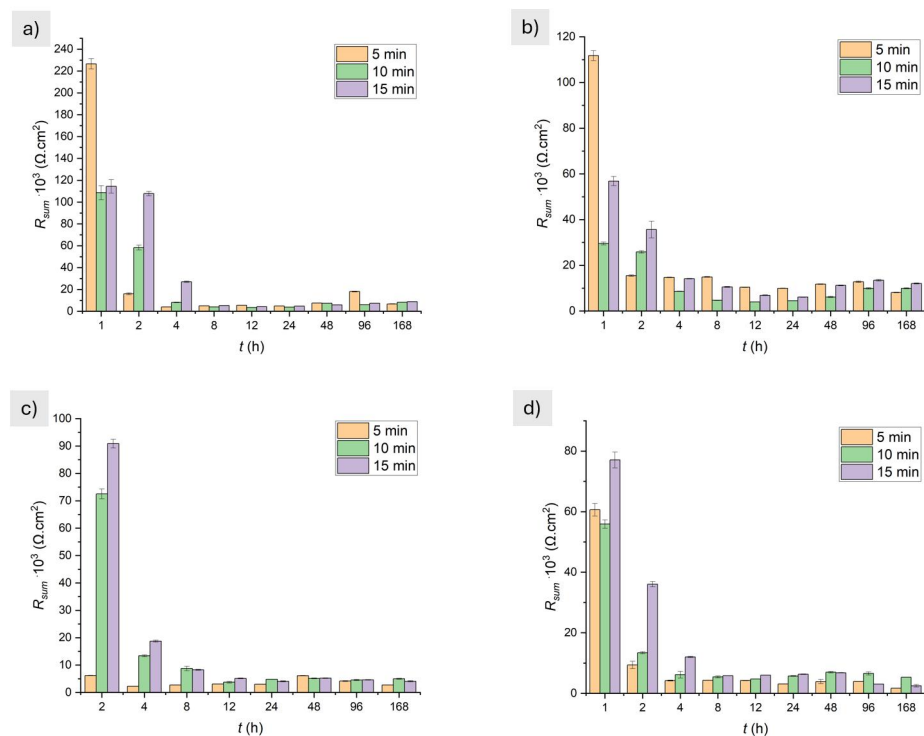
Pre prehľadnosť práce uvádzame grafické znázornenie Nyquistových kriviek iba v prípade meraní pre zliatiny Z1 (4.9a,b) s vrstvami PEO pripravovanými po dobu 15 minút. V grafoch na obr. 4.9c,d sa nachádza detailne priblíženie kriviek pre expozičné časy od 4 h. Na obrázku 4.10 sa nachádza grafická reprezentácia hodnôt R_{sum} v závislosti na expozičnom čase t , slúžiaca na porovnanie výsledkov pre rôzne časy prípravy vrstiev PEO. Pre porovnanie vplyvu samotného PEO na koróznou odolnosť boli namerané aj výsledky vzoriek bez vrstvy PEO pre expozičný čas 2 h. Výsledky merania sa nachádzajú v tabuľke 4.2.

Zliatina	Mg	WE43	ZX10	Z1
R_{sum} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	817 ± 22	4682 ± 168	3595 ± 71	3628 ± 179

Tabuľka 4.2 Hodnoty odporu R_{sum} pre zliatiny bez vrstiev PEO po expozičnom čase 2 h v roztoku 0,1 M NaCl.



Obr. 4.9 Nyquistov diagram pre vzorku zliatinu a) Z1 a b) ZX10 s vrstvou PEO pripravovanou po dobu 15 minút. Detailnejšie priblíženie kriviek pre expozičné časy od 4 h pre zliatinu c) Z1 a d) ZX10.



Obr. 4.10 Grafická reprezentácia hodnôt odporu R_{sum} (a) WE43, (b) Mg, (c) Z1 a (d) ZX10 pre vrstvy PEO s rôznymi časmi prípravy.

4.3.1 Zliatina Z1

V prípade zliatiny Z1, kedy sa vrstva PEO formovala 5 minút, dosiahol celkový odpor R_{sum} po 1 hodine hodnotu iba $6203 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Po dvoch hodinách bol zaznamenaný výrazný pokles, kedy sa R_{sum} rovnalo $2269 \Omega \cdot \text{cm}^2$, následne sa celkový odpor kontinuálne zväčšoval, až po dobu 24 hodín od spustenia merania. Potom nastal opäť pokles v celkovom odpore, kedy sme po 168 h dospeli k hodnote len $R_{sum} \approx 859 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Vzorka, ktorá bola plazmovej elektrolytickej oxidácii vystavená po dobu 10 minút, vykazovala podstatne vyššie hodnoty R_{sum} . Po prvej hodine bol nameraný odpor $R_{sum} \approx 72\,532 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ten následne klesol až na hodnotu $3730 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá bola zaznamenaná po 8 h. Po 12 h a 24 h odpor opäť stúpol. Tento nárast bol nasledovaný opätovným postupným poklesom, až po konečný expozičný čas 168h, ktorému odpovedal odpor $R_{sum} \approx 5773 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pre vrstvu PEO, pripravovanú po dobu 15 minút, bol po 1 h nameraný väčší odpor ($R_{sum} \approx 90\,884 \Omega \cdot \text{cm}^2$), než v predošlých dvoch prípadoch pre zliatinu Z1. Tendencia výrazného poklesu sa potvrdila aj v tomto prípade, kedy odpor klesol po 12 h na $4064 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Po miernom náraste pre expozičný čas 48 h nakoniec odpor poklesol až na hodnotu $R_{sum} \approx 2522 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

4.3.2 Zliatina ZX10

V prípade vrstvy, pripravovanej v elektrolyte po dobu 5 minút, bol nameraný počiatkový odpor $R_{sum} \approx 60\,642 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Až na výnimku pre expozičný čas 4 h, bol ďalej zaznamenaný postupný pokles odporu, pričom jeho minimum bolo dosiahnuté po 24 h. Následne došlo k jeho jemnému nárastu, no po 168 h opäť klesol, a to konkrétne na hodnotu $1672 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

S prípravným časom 10 minút sa tak, ako to bolo aj v prípade zliatiny Z1, korozivzdornosť ZX10 zlepšila. Hoci počiatková hodnota odporu bola pre túto zliatinu najmenšia spomedzi všetkých troch časov prípravy, po 168 hodinách dosahovala opäť najvyššiu hodnotu, konkrétne $R_{sum} \approx 5304 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Vrstva tvorená 15 minút dosiahla po expozičnej dobe 1h odpor $R_{sum} \approx 77\,060 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nasledoval kontinuálny pokles až na $5821 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorý bol detekovaný po 8 h. Odpor potom postupne vzrastal, no po 96 h už bolo detekované opätovné zníženie odporu na $2507 \Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je menej než R_{sum} pre vrstvy pripravované po dobu 5 a 10 minút.

4.3.3 Zliatina WE43

Vzorka ponorená v elektrolyte po dobu 5 minút dosiahla počiatkovú hodnotu odporu $226\,594 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Odpor dosiahol minimum ($R_{sum} \approx 3935 \Omega \cdot \text{cm}^2$) po uplynutí 4 h od spustenia merania. Po 8 h a 48 h nasledoval mierny nárast, po 168 h ale opäť došlo k jeho poklesu na hodnotu $6745 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Vrstva formovaná po dobu 10 minút opäť vykázala menší počiatkový odpor. Postupný pokles odporu, ktorému predchádzala počiatková hodnota po 1 h $R_{sum} \approx 85\,160 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sa zastavil až na hodnote $3216 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Po jemnom poklese po 48 h bol nakoniec detekovaný $R_{sum} \approx 7842 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pre prípravný čas 15 minút mal odpor podobne klesajúcu tendenciu, než v predošlom prípade pre 10 minút. Najprv bolo detekovaných $135\,303 \Omega \cdot \text{cm}^2$, po čom nasledoval úbytok až na hodnotu $4116 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá odpovedala expozičnej dobe 12 h. So zvyšujúcim sa časom potom odpor už iba rástol, pričom po 168h bolo detekované $R_{sum} \approx 7796 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

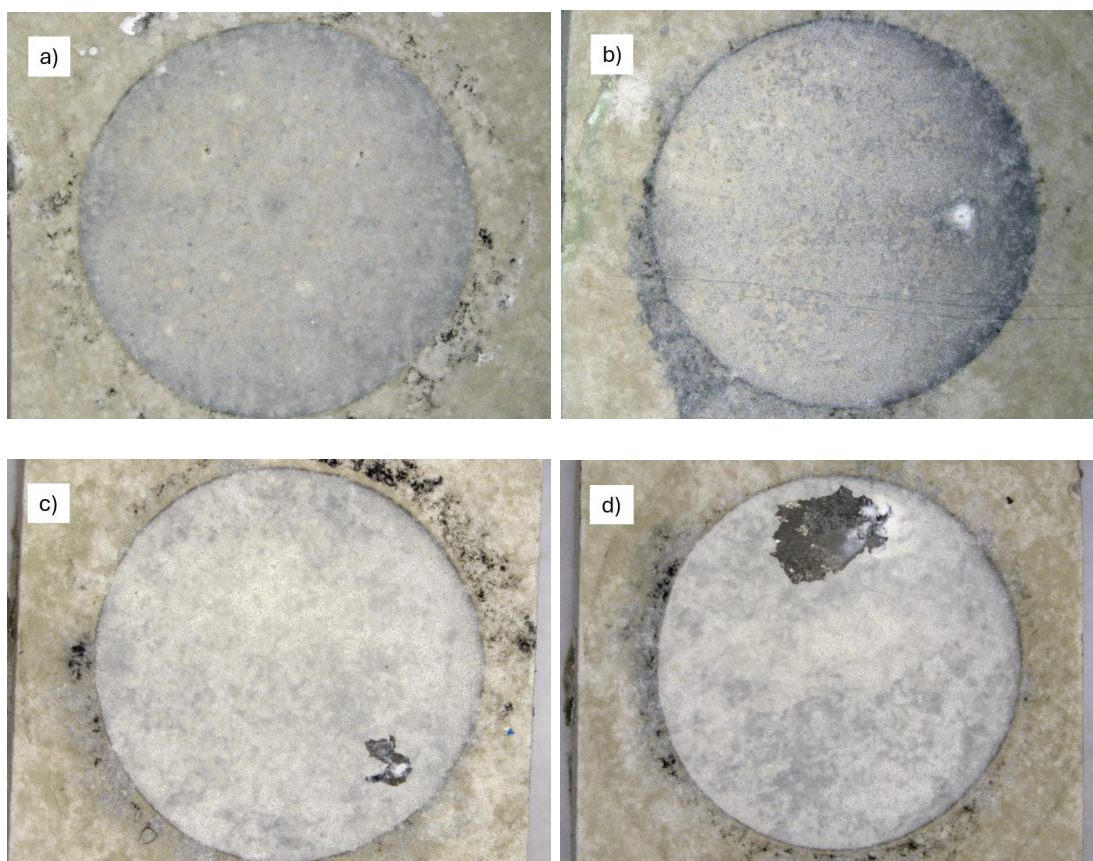
4.3.4 Čistý horčík

Pre vrstvu s časom prípravy 5 minút bol po 1 h detekovaný odpor $111\,738 \Omega$. Nasledoval jeho pokles v niekoľkých krokoch, ktorý sa zastavil pri $9953 \Omega \cdot \text{cm}^2$, nameraných po 24 h. Odpor sa potom ešte mierne zväčšil, po 168 h ale skončil na hodnote $8105 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Rovnako ako v prípade zliatín WE43 a ZX10, aj v prípade čistého horčíku bol po 1 h nameraný najnižší odpor pre vrstvu, tvorenú po dobu 10 minút. Odpor dosahoval hodnotu $35\,333 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Minimum, dosiahnutom po 24 h ($R_{sum} \approx 4810 \Omega \cdot \text{cm}^2$), nadviedol postupný nárast až na $10\,212 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktoré boli detekované po 168 h.

Vrstva s časom prípravy 15 minút dosiahla počiatkový odpor $R_{sum} \approx 56\,860 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Potom pokračoval plynulý pokles, kedy po 24 h bolo zaznamenané minimum v podobe $6096 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 48 h došlo k opätovnému zmenšeniu odporu, avšak po 168 h bolo nameraných $R_{sum} \approx 12\,060 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Po meraní boli korózne vrstvy, vytvorené na vzorkách, nafotené pomocou optického mikroskopu (4.11). Na každej vzorke sme pozorovali silne lokalizované zlyhanie vrstvy a následnú tvorbu kavity, ktorá viedla k preferenčnej korózii v danom mieste. Najmä v prípade zliatin Z1 a ZX10 (4.11c a 4.11d) je možné vidieť výrazne narušenie celistvosti povrchov vzoriek.



Obr. 4.11 Snímky korózných vrstiev vytvorených na vzorkách (a) WE43, (b) Mg, (c) Z1 a (d) ZX10 s PEO vrstvami pripravovanými 15 minút po kontakte s roztokom 0,1 M NaCl po expozičnom čase 168 h.

5 Diskusia

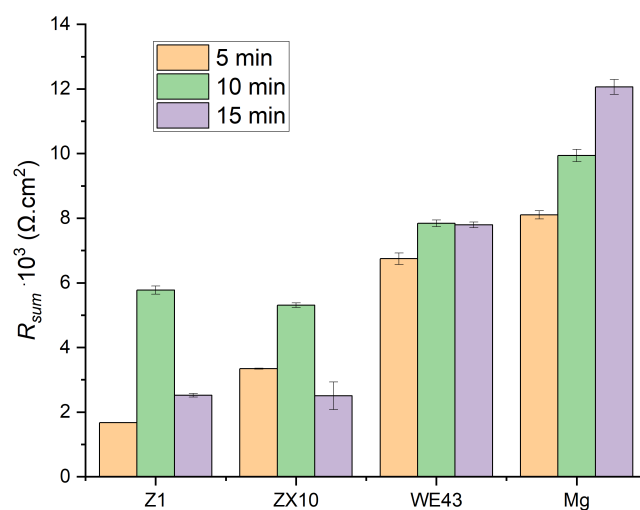
S ohľadom na celkovú koróznú odolnosť vzorky je najpodstatnejším parametrom celkový polarizačný odpor R_{sum} . Pre všetky zliatiny s PEO vrstvami s rôznymi časmi prípravy je zjavná podobná tendencia poklesu odporu naprieč časom. Vo všetkých prípadoch bol po 1 h nameraný najväčší odpor, ktorý bol nasledovaný poklesom až na hodnotu minima, ktorá vo väčšine prípadov odpovedala expozičným časom 8 h, 12 h, prípadne 24 h. Potom obvykle nasledoval mierny nárast odporu, no po 168 h bolo často opäť detekované minimum R_{sum} .

Povlaky PEO zvyčajne pozostávajú z dvoch vrstiev. Z vonkajšej, ktorá má pórovitý charakter, a z hustej vnútornej vrstvy [29]. Odolnosť PEO závisí hlavne od vnútornej vrstvy, ktorá vytvára bariérový efekt voči pôsobeniu korózie. V našom prípade tak pravdepodobne po 1 h, prípadne 2 h dochádza k chemickému rozpusteniu vonkajšej vrstvy. Z veľkého množstva pórov vrstvy sa časť na začiatku rozpustí a dochádza k lokálnemu rýchlemu prenosu elektrónov, ktorý sa prejaví na rapidnom poklese R_{sum} . Následne v našich dátach dochádza vždy k spomaleniu, resp. až miernemu nárastu celkového odporu. Za vzrast R_{sum} sú pravdepodobne zodpovedné korózne produkty. Tieto produkty majú tendenciu zaplňať poruchy a defekty povlaku PEO, čím zlepšia jeho celistvosť a takisto zvýšia bariérový efekt povlaku [29]. Vrstva však obsahuje veľké množstvo pórov, ktoré sa chemicky rozpúšťajú v rôznych časoch, tým pádom ďalšia časť pórov začne zlyhávať neskôr. Iná časť štruktúry sa ale naopak zaplňa, čím dochádza ku celkovej stabilizácii hodnôt odporu R_{sum} .

Po 168 h najčastejšie dochádza k poklesu celkového odporu R_{sum} , ktorý, až na prípad Mg, dosahuje najväčších hodnôt pre vzorky s vrstvami PEO s časom prípravy 10 minút. Vo viacerých prípadoch už hodnota odporu R_3 ani nebola zaznamenaná, došlo už zrejme ku skolabovaniu vrstvy. Pre detailnejšie porovnanie R_{sum} odpovedajúce rôznym zliatinám a časom prípravy vrstiev sa v grafe 5.1 nachádzajú namerané hodnoty odporu pre expozičný čas 168 h. Z grafu je evidentné, že doba prípravy vrstvy 10 minút sa z hľadiska koróznej odolnosti javí byť najvhodnejšou spomedzi všetkých troch experimentálnych časov. Je to viditeľné najmä v prípade skúmaných zliatin Z1 a ZX10, ktorých hodnoty R_{sum} sú po 168 h podstatne vyššie, než pre prípravne časy 5 a 15 minút.

Dôležitým parametrom určujúcim odolnosť vrstiev PEO voči degradácii je ich hrúbka. Vo všetkých prípadoch sa však potvrdilo, že s vyšším časom prípravy vrstvy sa hrúbka vrstvy zväčšuje.

Korózna odolnosť vrstiev však okrem hrúbky závisí aj na koncentrácii defektov na ich povrchu. Existuje viacero štúdií, ktoré tvrdia, že zárodky lokalizovaných korózných vrstiev vznikajú predovšetkým na nedokonalostiach povrchu materiálu, ako sú napríklad hrboly, praskliny, či póry [30]. Kavity nachádzajúce sa vnútri vrstiev dokážu, ako je vidieť na snímke 4.4d, PEO povlak úplne podkopať, čím môžu spôsobiť kompletne odpadnutie vrstvy od materiálu. Póry napríklad zabezpečujú kontakt elektrolytu s materiálom. Ide mimochodom o jeden z dôvodov, prečo PEO



Obr. 5.1 Namerané hodnoty odporov R_{sum} po 168 h pre vrstvy PEO s rôznymi časmi prípravy.

vrstva pre zliatinu WE43 dosahuje väčší odpor R_{sum} , než pre Z1 alebo ZX10, keďže WE43 je všeobecne viac korozivzdornejšia. So zväčšujúcou sa veľkosťou pórov ale rastie aj pravdepodobnosť vzniku lokálnej korózie, čo môže viesť až k zrúteniu vrstvy PEO. Táto lokalizácia korózneho procesu je dobre viditeľná na snímkach [4.11](#), kde v prípade zliatin Z1 a ZX10 s prípravným časom vrstiev 15 minút.

Pre docielenie vzniku čo najodolnejšej PEO vrstvy je preto žiadúca aj čo najväčšia homogénnosť vrstvy, teda aby pozostávala z čo najmenšieho počtu výčnelkov a "stromov" spôsobujúcich jej nekompaktnosť. Snímky priečných rezov vzoriek potvrdzujú predpoklad, že vrstvy pripravované po dobu 10 minút dosahujú najlepšiu celistvosť. Výnimkou je možno iba zliatina Z1, kde už vrstva s prípravným časom už 5 minút dosahuje dostatočnú hrúbku, a zároveň sa javí byť dostatočne homogénnou.

Zo snímok morfológie PEO vrstiev možno dedukovať, že s narastajúcim časom prípravy sa vo vrstve vytvárajú póry väčších rozmerov. Vrstvy pripravované po dobu 5 minút zvyčajne obsahovali najväčšie množstvo pórov, ktoré boli ale rovnomerne rozmiestnené naprieč celou vrstvou, a nedosahovali veľkého priemeru. Dôležitou požiadavkou na vrstvy PEO je aj zachovanie ich celistvosti naprieč časom. Najmenší výskyt prasklín bol pre každú zliatinu pozorovaný pri vrstvách s expozičným časom 5 minút. Okrem zväčšovania pórov sa teda s dlhším prípravným časom rozširuje aj sieť mikroprasklín.

Z merania koróznej odolnosti zliatin nepokrytých vrstvou PEO je evidentné, že odpor R_{sum} dosahuje už po 2 h výrazne nižšie hodnoty, než odpor vzoriek s PEO vrstvami. Vďaka PEO tak bola zaznamenaná zlepšená korózna odolnosť všetkých

zliatín, najväčší vplyv mal proces na čistý horčik. Výnimkou je iba zliatina Z1, kde vrstva s časom prípravy 5 minút dosahovala po 2 h menší odpor R_{sum} .

Jedným z dôvodov pomerne vysokého odporu v prípade zliatiny Z1 bez vrstvy PEO môže byť vytvorenie korózných produktov, ktoré sa pri kratšom expozičnom čase chovajú ako bariéra a zabraňujú rýchlejšiemu postupu korózneho procesu. Táto vrstva je však chemicky nestabilná a obsahuje množstvo defektov, a preto je jej ochranná funkcia pred koróziou iba dočasná [29].

Pre vysvetlenie nízkych hodnôt odporu Z1 s časom prípravy 5 minút zrejme neexistuje jednoznačné vysvetlenie. Zo snímok morfológie aj pričných rezov sa vrstva zdá byť v poriadku, nebola zaznamenaná žiadna jej porucha, a jej hrúbka je štandardná v porovnaní s ostatnými zliatinami. Napriek tomu, že na zliatine sa vrstva PEO nachádzala, pri počiatočných hodnotách R_{sum} pre nízke expozičné časy tu nebol zaznamenaný nárast hodnôt na desaťtisíce $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ako tomu bolo v prípade ostatných troch zliatín. Možno sa preto domnievať, že tenký povlak PEO zlyhal na niektorom mieste bodovo z dôvodu, že vrstva obsahuje množstvo pórov. V tomto prípade je tak pravdepodobne vrstva nedostačujúca a je potrebný ďalší výskum zameraný na potlačenie pórovitosti vrstvy.

Záver

Predmetom štúdie tejto bakalárskej práce bola analýza vplyvu času prípravy procesu PEO na degradačnú odolnosť horčikových zliatin Mg, WE43, Z1 a ZX10. Zliatina WE43, ktorá je známa svojou vynikajúcou odolnosťou voči korózii boli spolu s Mg v tejto práci použité ako referencie. Experimentálne výsledky tejto práce možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Pozorovanie mikroštruktúry základných stavov ZX10 a Z1 ukázalo, že zliatiny obsahujú väčšie zrná, než zliatina WE43. Ich tvar aj veľkosť je podobná a v priemere dosahujú až niekoľko stoviek mikrometrov. Čistý horčík pozostával z veľmi nepravidelných a ešte väčších zrn.
- Korózna odolnosť zlatín bola meraná metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Najlepšie výsledky dosahovali zliatiny pokryté vrstvou PEO s prípravným časom 10 minút. Výnimkou je iba Mg, ktoré dosahovalo najlepšie vlastnosti po 15 minútach.
- Štúdium morfológie PEO vrstiev pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie ukázalo ich pórovitý charakter, pričom s dlhším časom prípravy vrstvy dosahovali tieto póry väčší priemer. Spolu s pórmi sa zväčšovali a rozširovali aj mikropraskliny.
- Z priečných rezov pozorovaných pomocou SEM sa najhomogénnejšími javia byť vrstvy s časom prípravy 10 minút. Výnimkou je zliatina Z1, kde bola pozorovaná najkompaktnejšia vrstva na vzorke s prípravným časom vrstvy PEO 5 minút.
- Zliatiny ZX10, WE43 a Mg bez úpravy povrchu plazmovou elektrolytickou oxidáciou dosiahli po 2 h výrazne nižšie hodnoty R_{sum} , než vzorky, ktoré proces PEO podstúpili. Zliatina Z1 s časom prípravy vrstvy PEO 5 minút vykazovala po 2 h odpor iba $R_{sum} \approx 2269 \Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je dokonca menej, než hodnota odporu po 2 h pre zliatinu Z1 bez povlaku PEO. Išlo zrejme o bodové zlyhanie PEO povlaku, zapríčinené pórovitou štruktúrou vrstvy. Tento výsledok však môže byť spôsobený aj tvorbou korózných produktov, ktoré fungujú ako bariéra a pri kratších expozičných časoch môžu spomaľovať postup korózie.

Aj pri najhrubších vrstvách PEO sa ukázalo, že problém degradácie vrstvy nespočíva v hrúbke, ale v jej póroch a prasklinách, ktoré zvyšujú pravdepodobnosť vzniku lokálnej korózie. Na zlepšenie odolnosti vrstiev je preto potrebný ďalší výskum zameraný na uzavretie pórov, ale aj na faktory ovplyvňujúce charakter vrstvy.

Literatúra

1. BRAY, Lee (ed.). *Magnesium Statistics and Information* [online]. [cit. 2024-05-09] Dostupné z : <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/magnesium-statistics-and-information>.
2. UHRÍČIK, Milan; ORŠULOVÁ, Tatiana; PALČEK, Peter; HANUSOVÁ, Patrícia; BELAN, Juraj; VAŠKO, Alan. Analysis of the internal damping on temperature of magnesium alloy evaluated for different states of material. *Transportation Research Procedia*. 2021, roč. 55, s. 861–868. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2021.07.178>.
3. PENG, Bo; XU, Haojing; SONG, Fei; WEN, Peng; TIAN, Yun; ZHENG, Yufeng. Additive manufacturing of porous magnesium alloys for biodegradable orthopedic implants: Process, design, and modification. *Journal of Materials Science Technology*. 2024, roč. 182, s. 79–110. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.08.072>.
4. MORDIKE, B.L; EBERT, T. Magnesium: Properties — applications — potential. *Materials Science and Engineering: A*. 2001, roč. 302, č. 1, s. 37–45. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4).
5. WITTE, Frank. The history of biodegradable magnesium implants: a review. *Acta Biomaterialia*. 2010.
6. TSAKIRIS, Violeta; TARDEI, Christu; CLICINSCHI, Florentina Marilena. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021, roč. 9, č. 6, s. 1884–1905. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.024>.
7. KUMAR ROUT, Pradipta; ROY, Sudesna; RATHORE, Dinesh. Recent advances in the development of Mg-Ca-Zn alloys as biodegradable orthopedic implants. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.06.341>.
8. LIANG, Min-jie; WU, Cun; MA, Yong; WANG, Jiaojing; DONG, Mengyao; DONG, Binbin; LIAO, Hai-hong; FAN, Jincheng; GUO, Zhanhu. Influences of aggressive ions in human plasma on the corrosion behavior of AZ80 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 2021, roč. 119, s. 111521. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111521>.
9. GAOHUA, Lu; MIAO, Xiusheng; DOU, Liu. Crosstalk of physiological pH and chemical pKa under the umbrella of physiologically based pharmacokinetic modeling of drug absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity. *Expert Opinion on Drug Metabolism Toxicology*. 2021, roč. 17. Dostupné z DOI: [10.1080/17425255.2021.1951223](https://doi.org/10.1080/17425255.2021.1951223).
10. WU, Tao; ZHANG, Kemin. Corrosion and Protection of Magnesium Alloys: Recent Advances and Future Perspectives. *Coatings*. 2023, roč. 13, č. 9. Dostupné z DOI: [10.3390/coatings13091533](https://doi.org/10.3390/coatings13091533).

11. ZHANG, Chi; LIU, Chen; LI, Xin; LIU, Keli; TIAN, Guangyuan; WANG, Junsheng. Quantifying the influence of secondary phases on corrosion in multicomponent Mg alloys using X-ray computed microtomography. *Corrosion Science*. 2022, roč. 195, s. 110010. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110010>.
12. BARKER, Richard; BURKLE, Denny; CHARPENTIER, Thibaut; THOMPSON, Harvey; NEVILLE, Anne. A review of iron carbonate (FeCO₃) formation in the oil and gas industry. *Corrosion Science*. 2018, roč. 142. Dostupné z DOI: [10.1016/j.corsci.2018.07.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.021).
13. NOVIANA, Deni; PARAMITHA, Devi; ULUM, Mokhammad Fakhrol; HERMAWAN, Hendra. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats. *Journal of Orthopaedic Translation*. 2016, roč. 5, s. 9–15. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jot.2015.08.003>. Special Issue: Orthopaedic Biomaterials and Devices.
14. SHISHIR, R.; NASIRUDDIN, U.; MANOJKUMAR, P.; PONNILAVAN, V.; LOKESHKUMAR, E.; RAMA KRISHNA, L.; RAMESHBABU, N. Development of bioactive ceramic composite coating with bactericidal property on Zn–1Mg alloy by plasma electrolytic oxidation for temporary orthopaedic implant applications. *Ceramics International*. 2024, roč. 50, č. 9, Part B, s. 15538–15550. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.033>.
15. R., Shishir; E., Lokeshkumar; P., Manojkumar; U., Nasiruddin; C., Premchand; V., Ponnilavan; L., Rama Krishna; N., Rameshbabu. Development of biocompatible and corrosion-resistant plasma electrolytic oxidation coating over zinc for orthopedic implant applications. *Surface and Coatings Technology*. 2022, roč. 450, s. 128990. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128990>.
16. MALVESTITI, Luciana; TANO DE LA HOZ, María Florencia; USACH, Vanina; PASTORE, Juan Ignacio; SETTON, Patricia; KATUNAR, María Rosa; CERÉ, Silvia. Mg ZX10 alloy for biomedical applications: Surface characterization and comparative corrosion studies under simulated biological conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2024, roč. 315, s. 128933. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128933>.
17. JAFARI, Sajjad; RAMAN, R.K. Singh; DAVIES, Chris H.J.; HOFSTETTER, Joelle; UGGOWITZER, Peter J.; LÖFFLER, Jörg F. Stress corrosion cracking and corrosion fatigue characterisation of MgZn1Ca0.3 (ZX10) in a simulated physiological environment. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, roč. 65, s. 634–643. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.09.033>.
18. LIU, Jinge; LIU, Bingchuan; MIN, Shuyuan; YIN, Bangzhao; PENG, Bo; YU, Zishi; WANG, Caimei; MA, Xiaolin; WEN, Peng; TIAN, Yun; ZHENG, Yufeng. Biodegradable magnesium alloy WE43 porous scaffolds fabricated by laser powder bed fusion for orthopedic applications: Process optimization, in vitro and in vivo investigation. *Bioactive Materials*. 2022, roč. 16, s. 301–319. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2022.02.020>.

19. LIU, Xianbin; SHAN, Dayong; SONG, Yingwei; HAN, En-hou. Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017, roč. 5, č. 1, s. 26–34. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.12.002>.
20. LING, Wang. Effect of Neodymium on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Sb Alloy. *Journal of Rare Earths*. 2006, roč. 24, č. 1, Supplement 1, s. 376–378. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60405-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60405-0).
21. SAVAEDI, Zeinab; MIRZADEH, Hamed; AGHDAM, Rouhollah Mehdinavaz; MAHMUDI, Reza. Effect of grain size on the mechanical properties and bio-corrosion resistance of pure magnesium. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, roč. 19, s. 3100–3109. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.048>.
22. LI, Lianhui; QI, Fugang; ZHANG, Zhiqiang; LU, Liwei; OUYANG, Xiaoping. Corrosion, mechanical and biological properties of biodegradable WE43 alloy modified by Al ion implantation. *Ceramics International*. 2023, roč. 49, č. 3, s. 5327–5334. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.056>.
23. DOBKOWSKA, Anna; ZIELIŃSKA, Aleksandra; PAULIN, Irena; DONIK, Ārto-mir; KORALNIK, Milena; ADAMCZYK – CIEŚLAK, Bogusława; WIECZOREK-CZARNOCKA, Monika; KUC, Dariusz; KUBASEK, Jiri; MIKUSZEWSKI, Tomasz; GODEC, Matjaž; MIZERA, Jarosław. Microstructural, corrosion and mechanical properties of a WE43 alloy: conventional extrusion versus SPD. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024, roč. 976, s. 173090. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173090>.
24. KAJÁNEK, Daniel; HADZIMA, Branislav; BUHAGIAR, Joseph; WASSERBAUER, Jaromír; JACKOVÁ, Martina. Corrosion degradation of AZ31 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Transportation Research Procedia*. 2019, roč. 40, s. 51–58. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.010>. TRANSCOM 2019 13th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport.
25. TARE, Meghana; PULI, Oorvashi; OROS, Sarah; SINGH, Amit. Drosophila adult eye model to teach Scanning Electron Microscopy in an undergraduate cell biology laboratory. *Population Data Information Service*. 2009, roč. 92, s. 174–180.
26. *What is Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)?* *Electrochemistry Basics Series*. 2023-09. Dostupné tiež z: <https://www.biologic.net/topics/what-is-eis/>.
27. PEROFF, Alex. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Basics* [online]. [cit. 2024-05-09]. Dostupné z : <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-basics/>.
28. WEI, Kejian; ZHANG, Yifan; YU, Jiahao; LIU, Ruihong; DU, Jiancheng; JIANG, Fubin; XUE, Wenbin. Analyses of hydrogen release on zirlo alloy anode during plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*. 2020, roč. 251, s. 123054. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123054>.

29. KAJÁNEK, Daniel; PASTOREK, Filip; HADZIMA, Branislav; BAGHERIFARD, Sara; JAMBOR, Michal; BELÁNY, Pavol; MINÁRIK, Peter. Impact of shot peening on corrosion performance of AZ31 magnesium alloy coated by PEO: Comparison with conventional surface pre-treatments. *Surface and Coatings Technology*. 2022, roč. 446, s. 128773. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128773>.
30. BARATI DARBAND, Gh.; ALIOFKHAZRAEI, M.; HAMGHALAM, P.; VALIZADE, N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017, roč. 5, č. 1, s. 74–132. ISSN 2213-9567. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>.