

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

KOROZNÍ DEGRADACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN V SBF ROZTOCÍCH

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

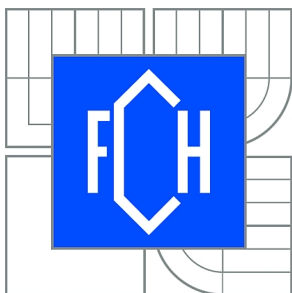
Bc. IVANA MODRÁČKOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

KOROZNÍ DEGRADACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN V SBF ROZTOCÍCH

CORROSION DEGRADATION OF MAGNESIUM ALLOYS IN SBF SOLUTIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

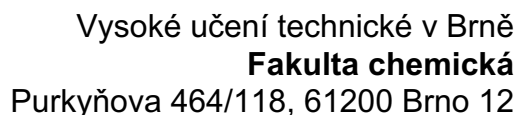
Bc. IVANA MODRÁČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. HELENA DOLEŽALOVÁ
WEISSMANNOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012



Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0659/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Ivana Modráčková	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Korozní degradace hořčíkových slitin v SBF roztocích

1. Zpracování rešerše na téma koroze hořčíkových slitin
2. Příprava hořčíkových slitin a SBF roztoků
3. Provedení imerzní zkoušky dle normy ČSN ISO 11845
4. Koroze hořčíkových slitin v definovaných podmínkách při 37°C
5. Analýza získaných dat a zhodnocení koroze hořčíkových slitin v definovaných podmínkách

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Hořčíkové slitiny jsou v současnosti, z důvodu kombinace dobrých mechanickým vlastností a nízké hustotě hořčíku, používány v mnoha odvětvích lidské činnosti, hlavně v leteckém a automobilovém průmyslu. V poslední době je ovšem věnována pozornost také možnosti použití hořčíkových slitin v oblasti medicíny, zejména díky chemickým vlastnostem hořčíku.

Diplomová práce je zaměřena na hodnocení korozního chování slitiny AZ31 a slitiny AZ61 v SBF roztocích, což jsou roztoky simulující tělní tekutiny. Slitiny byly podrobeny imerzní zkoušce v Hankových roztocích pro časové rozpětí 24 až 1008 hodin. Proces koroze byl hodnocen v závislosti na několika faktorech: složení slitiny, čas a změny pH.

V práci je také detailně popsána metodika stanovení hořčíku a zinku metodou plamenové absorpční spektrometrie (F AAS). Stanovení hliníku bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET AAS).

ABSTRACT

Nowadays, magnesium alloys are used in many sectors of human activity, particularly in the aerospace and automotive industries, due to a combination of good mechanical properties and low density of magnesium. Recently, however, the attention is paid to the possibility of using magnesium alloys in the medical field, mainly due to the chemical properties of magnesium.

The diploma thesis is focused on evaluating of the corrosion behavior of AZ31 alloy and AZ61 alloys in SBF solutions that are solutions simulating body fluids. The alloys were subjected to immersion test in Hank's solutions for time span from 24 to 1008 hours. The corrosion process was evaluated based on several factors: alloy composition, time and pH changes.

The thesis also describes in detail the methodology for establishing magnesium and zinc by method of flame absorption spectrometry (F AAS). The determination of aluminum was carried out by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ET AAS).

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, SBF, koroze, vliv času, pH, složení, atomová absorpční spektrometrie, F AAS, ET AAS

KEYWORDS

Magnesium alloy, SBF, corrosion, effect of time, pH, composition, atomic absorption spectrometry, F AAS, ET AAS

MODRÁČKOVÁ, I. *Korozní degradace hořčíkových slitin v SBF roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 83 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost při vzájemné spolupráci a pomoc při tvorbě diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat Ing. Pavlu Doležalovi, Ph.D. za pomoc a cenné připomínky při vypracování této práce. Dále bych touto cestou chtěla poděkovat Ing. Janě Nevrlé a Bc. Monice Bukáčkové za praktické rady a pomoc při práci v laboratoři i mimo ni.

Velký dík patří mému rodině za všestrannou podporu po celou dobu mého studia. Za jazykovou korekturu diplomové práce děkuji Mgr. Ivaně Modráčkové. Poděkování také náleží mému příteli za trpělivost a psychickou podporu během studia a při tvorbě diplomové práce.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Hořčík a jeho slitiny	8
2.1.1	Značení hořčíkových slitin	10
2.1.1.1	Značení hořčíkových slitin podle ČSN	10
2.1.1.2	Značení hořčíkových slitin dle ČSN EN	10
2.1.1.3	Značení dle ASTM.....	11
2.1.2	Příměsové prvky hořčíkových slitin	13
2.2	Koroze hořčíku a jeho slitin.....	15
2.2.1	Koroze.....	15
2.2.1.1	Chemická koroze.....	16
2.2.1.2	Elektrochemická koroze.....	16
2.2.1.3	Galvanická koroze	16
2.2.1.4	Pourbaixovy diagramy	17
2.2.2	Mechanismus koroze hořčíku a jeho slitin	18
2.2.3	Vliv vybraných přísadových prvků na korozní odolnost hořčíkových slitin	20
2.3	Aplikace hořčíkových slitin v medicíně	20
2.3.1	Historie hořčíku a jeho slitin v lékařství.....	21
2.3.1.1	Užití hořčíku v kardiovaskulárním systému	21
2.3.1.2	Hořčík a pohybový aparát.....	22
2.3.1.3	Historie hořčík v obecné chirurgii	22
2.3.2	Koroze hořčíku v lidském těle.....	23
2.3.2.1	Potenciální nebezpečí uvolněných prvků při korozi hořčíkových slitin v organismu	24
2.4	Simulované tělní tekutiny	26
2.4.1	Ringerův roztok	28
2.4.2	Hankův roztok.....	29
2.4.3	Salivační roztok.....	29
2.5	Analýza prvků v roztoku	31
2.5.1	Atomový absorpční spektrometrie.....	32
2.5.2	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	33
2.6	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	35
2.7	Metodika vyhodnocení analytických výsledků	35
2.7.1	5.4.1. Test homogenity rozptylů.....	35
2.7.2	Test linearity	36
2.7.3	Kalibrační závislost	37
2.7.3.1	Mez detekce a mez stanovitelnosti	38
2.7.4	Výpočet meze detekce z kalibrační křivky dle Grahama	39
2.7.5	Výpočet meze detekce z kalibrační křivky dle Millera	39
3	CÍL PRÁCE	41
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	42

4.1	Příprava vzorků	42
4.1.1	Použité chemikálie.....	42
4.1.2	Použité laboratorní přístroje a pomůcky	42
4.1.3	Experimentální materiál	42
4.2	Imerzní zkouška pro AZ31	44
4.3	Imerzní zkouška pro AZ61	45
4.4	Chemická analýza Hankových roztoků.....	46
4.4.1	Použité chemikálie.....	46
4.4.2	Použité laboratorní přístroje a pomůcky	46
4.4.3	Stanovení koncentrace hořčíku v Hankových roztocích	46
4.4.4	Stanovení koncentrace zinku v Hankových roztocích.....	47
4.4.5	Stanovení koncentrace hliníku v Hankových roztocích	48
4.4.6	Hodnocení kalibračních křivek.....	49
5	VÝSKEDKY A DISKUZE.....	52
5.1	Stanovení pH v Hankových roztocích.....	52
5.2	Stanovení koncentrace hořčíku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61	55
5.3	Stanovení koncentrace hliníku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61	59
5.4	Stanovení koncentrace zinku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61	63
5.5	Stanovení hmotnostního úbytku slitin AZ31 a AZ61.....	67
5.6	Stanovení rychlosti koroze slitin AZ31 a AZ61.....	71
6	ZÁVĚR	76
7	SEZNAM ZDROJŮ	78
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	83

1 ÚVOD

Hořčík je 8. nejrozšířenější prvek v přírodě a jedná se o prvek biogenní. Hojně se vyskytuje v zemské kůře, v oceánech a v suchozemských slaných jezerech a je považován za prvek prakticky nevyčerpatelný. Ze všech neželezných kovů hořčík zaznamenává největší nárůst ve výrobě, což je způsobeno stále větším využíváním hořčíku v mnoha odvětvích průmyslu.

Hořčíkové slitiny vzhledem ke svým specifickým vlastnostem nacházejí v současnosti rozsáhlé uplatnění v různých oblastech lidské činnosti (např. výroba aut, strojírenství aj.). Díky nízké hustotě a vysoké specifické pevnosti lze hořčíkové slitiny aplikovat v odvětvích vyžadujících nízkou hmotnost. Materiály na bázi hořčíku jsou v současnosti předmětem výzkumu, který se zaměřuje na zlepšení mechanických vlastností slitin, studium koroze a únavové charakteristiky, je zkoumána i možnost aplikace hořčíkových slitin jako biomateriálů v medicíně.

Biomateriály na bázi hořčíku mají na rozdíl od běžných kovových či keramických materiálů řadu výhod: specifická hmotnost hořčíku a jeho slitin se rovná přibližně $1,7$ až $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$, což je přibližná hodnota hmotnosti kosti ($1,75 \text{ g.cm}^{-3}$), slitiny mají vysokou mez pevnosti, nízký modul pružnosti (45 GPa), který je podobný modulu pružnosti spongiózní kosti (60 GPa). Hořčík je také jeden z nejdůležitějších iontů v lidském těle, vstupuje do metabolismu a biomechanismů v organismu a hraje důležitou roli při změnách v lidské kosti, protože určuje její křehkost. Z těchto důvodů mají hořčíkové slitiny vysoký potenciál pro aplikace vyžadující biokompatibilitu a biodegradabilitu.

Korozní chování hořčíkových slitin je ovlivněno mnoha faktory např. chemickým složením, mikrostrukturou, velikostí zrna, tepelnou úpravou a také prostředím, které má na korozi velký vliv. Pro aplikaci materiálu v lékařství je nutné objasnit jejich korozní chování v prostředí lidského těla. Dochází ke zkoumání hořčíkových slitin v testech in vitro, v simulovaném prostředí organismu. K těmto účelům slouží tzv. simulované tělní tekutiny (SBF, simulated body fluid) mezi, které se řadí např. Hankův roztok, Ringerův roztok, salivační roztok a různě modifikované roztoky označované zkratkou SBF. Tyto roztoky obsahují celou řadu iontů, včetně síranů, uhličitánů nebo chloridů, čímž simulují fyziologické prostředí lidského těla. V diplomové práci byl konkrétně použit čistý Hankův roztok a o vápník a hořčík obohacený Hankův roztok.

V práci byly zkoumány slitiny AZ31 a AZ61. Prvky uvolněné při korozi těchto slitin do Hankových roztoků byly změřeny pomocí atomové absorpční spektrometrie, jejíž metodika je v práci detailně popsána. Stanovení koncentrace hořčíku a zinku proběhlo metodou plamenové absorpční spektrometrie (F AAS). Stanovení koncentrace hliníku bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET AAS).

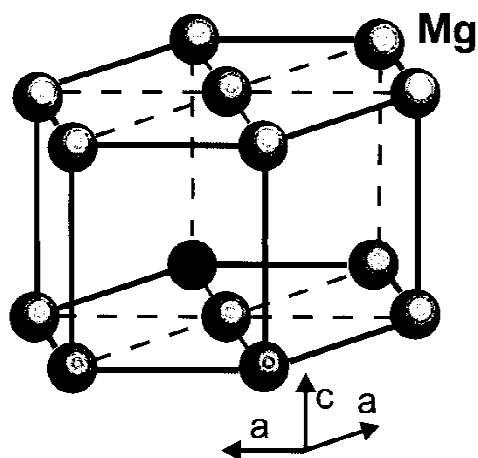
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčík a jeho slitiny

Hořčík (Mg, magnesium) je 8. nejrozšířenější prvek v přírodě a jedná se o prvek biogenní. Hojně se vyskytuje v zemské kůře, v oceánech a v suchozemských slaných jezerech (Mrtvé moře). Považujeme ho za prvek prakticky nevyčerpatelný [1].

Hořčík je dvojmocný, nepolymorfní alkalický kov bílé barvy s atomovým číslem 12. Molární hmotnost hořčíku je $24,305 \text{ g.mol}^{-1}$. Krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané mřížce (Obr. 1). Hodnota jeho hustoty je 1738 kg.m^{-3} , což umožňuje snížit hmotnost vyráběných součástí na minimum. Teplota tání čistého hořčíku je $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota varu $1090 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Jeho standardní elektrodový potenciál má hodnotu $-2,372 \text{ V}$. Jedná se o nejlehčí konstrukční kov, který je špatně tvářitelný za studena a má výbornou schopnost tlumení mechanických kmitů [1, 2, 3].

Na výrobu se používají suroviny oxidické (např. magnezit, dolomit, serpentín) a chloridové (karnalit, bischofit, mořská voda). Ze všech neželezných kovů hořčík zaznamenává největší nárůst ve výrobě, což je způsobeno stále větším využíváním hořčíku v různých odvětvích průmyslu. Výroba je prováděna elektrochemickou či termickou redukcí, což vyžaduje velkou energetickou spotřebu. Probíhá hlavně ve 12 oblastech (např. Kanada, Rusko, USA, Francie aj.) a je určitou charakteristikou technologické a ekonomické vyspělosti daného státu [1, 4].



Obr. 1: Schéma struktury hořčíku [5]

Hořčík se využívá nejvíce v oblasti legování kovů např. hliníkových slitin. Uplatnění najde také jako reaktivní prvek při odsiřování surového železa. Hořčík je užíván i jako redukční činidlo při výrobě např. titanu a zirkonia. Můžeme ho dále aplikovat při výrobě šicích strojů, sportovních potřeb, řetězových pil, mobilních telefonů a mnoha dalších věcí. V neposlední řadě se hořčík objevuje v pyrotechnice a jako energetické palivo pro rakety. Jeho využívání je bezodpadové [3, 1, 6].

Mezi největší přednosti hořčíkových slitin patří jejich nízká měrná hmotnost, dobré slévárenské vlastnosti a měrná pevnost. Hořčíkové slitiny se používají zejména v leteckém a automobilovém průmyslu právě kvůli své nízké hmotnosti a měrné pevnosti. Díky tomu jsou dopravní prostředky lehčí a spotřebovávají méně paliva. Tím spotřebitelům ušetří finance a zároveň představují menší zátěž pro životní prostředí. Během mnoha desítek let došlo k postupnému vývoji ve výrobě a mechanické úpravě hořčíkových slitin (Obr. 2), což umožnilo jejich rozšíření do různých odvětví lidské činnosti [1].



Obr. 2: Směry vývoje hořčíkových slitin [7]

V poslední době nacházejí hořčíkové slitiny uplatnění také v lékařství, díky své nízké hustotě a poměru hmotnosti k pevnosti a také díky interakci slitin s biologickými systémy [8]. Hořčík je také jeden z nejdůležitějších iontů v organismu. Vstupuje do metabolismu a do biomechanismů v těle. Hořčík hraje velice důležitou roli ve změnách kostní hmoty, která určuje křehkost kosti [6]. Z důvodu nových aplikací hořčíkových slitin je vývoj nyní zaměřen na zlepšení jejich mechanických vlastností, studium vlivu korozního napadení na mechanické a únavové charakteristiky. Korozní chování hořčíkových slitin je ovlivněno chemickým složením, velikostí zrna, mikrostrukturou, tepelným zpracováním a v neposlední řadě je nutno vzít v úvahu také prostředí, jenž má výrazný vliv na korozní chování, a které také určuje užití hořčíku slitin [9].

2.1.1 Značení hořčíkových slitin

2.1.1.1 Značení hořčíkových slitin podle ČSN

Dle Českých norem existují dvě možnosti, jak značit hořčíkové slitiny. Číselně dle ČSN 42 0055 *Neželezné kovy. Číselné označování těžkých a lehkých neželezných kovů* [10]. A chemickými značkami dle ČSN 42 0054 *Neželezné kovy a jejich slitiny. Označování chemickými značkami* [11].

2.1.1.2 Značení hořčíkových slitin dle ČSN EN

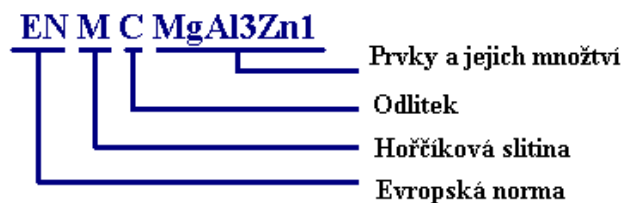
Podle evropských norem jsou slitiny hořčíku označovány dle ČSN EN 1754 *Hořčík a slitiny hořčíku – anody, ingoty a odlitky z hořčíku a slitin hořčíku – označování (42 1482)*. Toto značení je odvozeno z německých norem DIN. Dle této normy celková struktura označení zahrnuje 10 míst symbolů (Tab. 1) [12].

Tab. 1: Označení celkové struktury slitiny [12]

Místo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Znak	E	N	x	M	A	x	x	x	x	x

Písmeno „M“ označuje hořčíkovou slitinu. Další písmena značí: A (anoda), B (ingot) a C (odlitek). Chemické složení se vyčte z pozic na 6. až 10. místě, zde se pro značení užívají arabské číslice a chemické značky jednotlivých prvků. Například pro odlitek z nelegovaného hořčíku o čistotě 98,66 hm %: EN-MCMg98,66 [13].

U slitin hořčíku je nutné, aby kódové označení začínalo chemickou značkou Mg, která je následována chemickou značkou hlavního prvku nebo prvků. Chemické značky jsou většinou doprovázeny číslicemi a vyjadřují, v jakém množství se daný prvek ve slitině nachází (v %). Počet prvků ve slitině nesmí být větší než 4. Konkrétní příklad a vysvětlení značení (Obr. 3) [13].

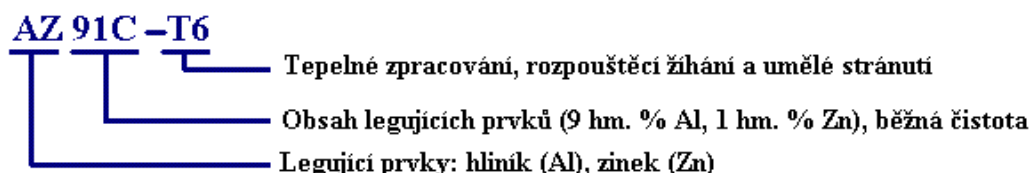


Obr. 3: Znázornění značení dle ČSN EN na konkrétním příkladu [13]

2.1.1.3 Značení dle ASTM

Každý stát má své normy, které označují slitiny hořčíku. Celosvětové značení slitin hořčíku se řídí dle ASTM (American Society For Testing Materials). Podle této společnosti se označení dané slitiny skládá z kombinace číslic a velkých písmen [14].

První dvě velká písmena značí hlavní přísadové prvky, u kterých se pořadí řídí dle obsahu daného prvku ve slitině. V případě, že se obsah prvků shoduje, řadí se dle abecedy. Hlavní přísadové prvky jsou vyznačeny v Tab. 2. [7].



Obr. 4: Znázornění značení dle ASTM na konkrétním příkladu [13]

Při sestavování druhé části označení se řeší obsah hlavních přísadových prvků v hm. %, to je vyjádřeno dvěma celými čísly. Třetí část označení je tvořena písmeny, značících stupeň čistoty slitiny (písmeno O a I se neužívá). Čtvrtá část označení v sobě nese informace o tepelném zpracování slitiny (Tab. 3., Tab. 4., Tab. 5.). Konkrétní příklad vzorce je vyznačen na Obr. 4. [7].

Tab. 2: Označení hlavních přísadových prvků [7]

Písmeno ve značce slitiny	Značka přísadový prvek	Přísadový prvek
A	Al	hliník
C	Cu	měď
E	REE	kovy vzácných zemin
H	Th	thorium
L	Li	lithium
M	Mn	mangan
Q	Ag	stříbro
S	Si	křemík
W	Y	yttrium
Z	Zn	zinek
X	Ca	vápník
J	Sr	stroncium

Tab. 3: Označení tepelného zpracování slitin – hlavní rozdělení [7]

Hlavní rozdělení	Způsob zpracování
F	Podle technologie výroby
O	Rekrystalizační žíhání (výkovky)
H	Deformační zpevnění
W	Rozpouštěcí žíhání
T	Jiný způsob tepelného zpracování

Tab. 4: Označení tepelného zpracování slitin – podskupina H [7]

Podskupina H	Způsob zpracování
H1	+ 1 nebo více číslíc Jen deformačně zpevněná slitina
H2	+ 1 nebo více číslíc Deformačně zpevněná a částečně žíhaná
H3	+1 nebo více číslíc Deformačně zpevněná a stabilizovaná

Tab. 5: Označení tepelného zpracování slitin – podskupina T [7]

Podskupina T	Způsob zpracování
T1	Ochlazení a přirozené stárnutí
T2	Žíhání (odlitky)
T3	Rozpouštěcí žíhání a deformace za studena
T4	Rozpouštěcí žíhání
T5	Ochlazení a umělé stárnutí
T6	Rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí
T7	Rozpouštěcí žíhání a stabilizace
T8	Rozpouštěcí žíhání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	Rozpouštěcí žíhání, umělé stárnutí a deformace za studena

2.1.2 Příměsové prvky hořčíkových slitin

Hořčík má schopnost tlumení (absorpce mechanických kmitů), což platí pro čistý hrubozrnný hořčík. Hořčíkové slitiny mohou mít vlastnosti odlišné, to se odvíjí od jejich složení a mikrostruktury. Při výběru prvku pro výrobu hořčíkové slitiny, záleží na tom, jaké vlastnosti jsou požadovány od slitiny a na co se slitina bude používat. Podle toho se volí vlastnost, která se bude měnit jako např. odolnost proti korozi a creepu, slévatelnost, pevnost aj. Ovšem je nutné si uvědomit, že zlepšením jedné vlastnosti, může dojít k zhoršení jiné vlastnosti [3, 7].

Výběr legujícího prvku je omezen např: chemickou afinitou, rozpustností a valenčním efektem. Rozdíl atomových poloměrů hořčíku a legujícího prvku nesmí být větší než 15 %. V neposlední řadě je výběr velice omezen, v případě požadavku, aby při legování nedošlo k výraznému zvýšení hustoty [15].

Souhrn vlivů důležitých legujících prvků na vlastnosti hořčíku je sepsán v následujícím přehledu. Na vlastnosti slitin mají vliv různé interakce dvou odlišných prvků a tvorba intermetalické fáze, která může a nemusí mít příznivé účinky na vlastnosti slitin. Číselné indexy u intermetalické fáze vyjadřují relativní poměr jednotlivých prvků v dané chemické sloučenině, nikoliv reálný počet atomů v molekule [7].

Hliník (Al) patří mezi nejčastěji používané legující prvky v hořčíku. Tvoří základ pro lité slitiny. Pokud slitiny obsahují více než 6 % hliníku, tak mohou být tepelně zpracovávány. Užitím hliníku zlepšíme pevnost. Vhodného poměru pevnosti a tažnosti lze dosáhnout u slitin, obsahujících 6 % Al. Tyto slitiny jsou dobře slévateľné, ale mají špatnou odolnost vůči creepu, což je způsobeno špatnou teplotní stabilitou intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$ [3, 7, 15].

Lithium (Li) snižuje hustotu pod hodnotu čistého hořčíku. Při laboratorní teplotě je lithium v hořčíku rozpustné do 5,5 hm. %. Jeho sekundární fáze se vyskytuje v kubickém prostorově centrovaném uspořádání, což umožňuje užití jako tvářené slitiny. V koncentračním intervalu mezi 5,5 – 11 hm. % Li existuje směs dvou fází. Po přidání lithia dojde ke snížení pevnosti, ale zároveň se zvýší tažnost. Zlepšeny jsou také elastické vlastnosti [7].

Křemík (Si) zvyšuje tekutost u roztavených slitin. Pokud slitina křemíku obsahuje železo, je snížena odolnost vůči korozi [7].

Mangan (Mn) se ve většině případů používá ve slitinách, společně s dalším prvkem např. s hliníkem vytváří sekundární fázi ($MnAl$, $MnAl_6$, $MnAl_4$). Snižuje rozpustnost železa a vytváří prakticky neškodné sloučeniny. Přidáním manganu dojde k zvýšení hodnot meze kluzu a zároveň zlepšuje odolnost vůči korozi ve slané vodě u slitin (např. $MgAl$, $MgAlZn$). Maximální obsah manganu v hořčíkových slitinách je 1,2 – 2 hm. % [15].

Thorium (Th) poskytuje slitinám lepší odolnost vůči creepu a to až do teploty 350 °C. Díky thoriu se také zlepšuje slévateľnost slitin a svařitelnost. V dnešní době se už thorium postupně stahuje z výroby, protože je prokázána jeho radioaktivita [7, 15].

Stříbro (Ag) zlepšuje mechanické vlastnosti u tzv. vystárnutých slitin. Také zlepšuje mechanické vlastnosti za vyšších teplot u slitin, které obsahují thorium či prvky vzácných zemin [7].

Stroncium (Sr) se řadí mezi nové příměsi, které se užívají v hořčíkových slitinách. Díky stronciu se zlepšuje odolnost vůči creepu. Jedná se o vynikající kombinaci slévateľnosti s creepovými vlastnostmi [7].

Vápník (Ca) se v poslední době stále častěji používá jako legující prvek při vývoji levných creepu odolných slitin. Konkrétně se jedná o výměnu fáze $Mg_{17}Al_{12}$ za fázi Al_2Ca . Další využití vápníku je v tavenině nebo v tepelném zpracování slitin jako dezoxidantu. Při obsahu větším než 0,3 % Ca zhoršuje svařitelnost. Díky němu se také zlepšuje válcovateľnost plechů [15].

Prvky vzácných zemin (REE) (první skupina: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu; druhá skupina: Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a někdy řazeno Y). Tyto prvky jsou do slitin hořčíku přidávány kvůli zlepšení vlastností za vyšších teplot. Zlepšují také creepovou odolnost. Jedná se nejčastěji o směs Mischmetal (50% Ce a La či Nd) nebo didymium (85 % Nd a 15 % Pr) [7, 15].

Yttrium (Y) většinou se používá společně s prvky vzácných zemin. Užívá se ke zvýšení pevnosti za vyšších teplot. Při jeho použití dochází také ke zvýšení creepové odolnosti až do teploty 300 °C [15].

Zinek (Zn) se nejčastěji používá společně s hliníkem (AZ31, AZ61, AZ91) či s thoriem a zirkoniem [3, 7].

Zirkonium (Zr) se v rozpuštěném stavu používá na zjemnění zrna. Lze ho užít ve slitinách obsahujících Zn, Y, REE, Th nebo jejich kombinaci. Nelze ho aplikovat u slitin obsahujících hliník a mangan, protože tyto prvky tvoří se zirkoniem stabilní sloučeniny. Společně se zirkoniem tvoří stabilní sloučeniny také Si, N, C, Fe, Si, O a H [15].

Berylium (Be) se používá na snížení oxidace v tavenině. Je to málo rozpustný prvek a díky němu může dojít k zhrubnutí zrna [7, 15].

Cín (Sn) v malém přídavku společně s malým množstvím hliníku zlepšují tažnost a zároveň snižují náchylnost k tvorbě trhlin při tváření za tepla [15].

Měď (Cu) má negativní vliv na korozní vlastnosti, pokud slitina obsahuje více jak 0,05 hm. % Cu. Za zvýšených teplot příznivě ovlivňuje pevnost [7].

Nikl (Ni) již v malých koncentracích ve slitině snižuje odolnost vůči korozi, proto jsou jeho příměsi škodlivé. Limitní hodnota obsahu Ni ve slitině pro dobrou odolnost vůči korozi je 0,005 hm. % [15].

Železo (Fe) snižuje odolnost proti korozi. Limitní hodnota obsahu železa pro dobrou odolnost proti korozi ve slitině je 0,005 hm. %. Tato hodnota nesmí být překročena [7, 15].

2.2 Koroze hořčíku a jeho slitin

2.2.1 Koroze

Existuje několik definic koroze, které vesměs sdělují stejnou informaci. Téměř všechny materiály, které člověk používá při styku s okolním prostředím, podléhají korozi. Toto rozrušování materiálu je různě rychlé a způsobují ho chemické, fyzikální a biologické vlivy prostředí. Korozi můžeme tedy definovat jako znehodnocování materiálu způsobené chemickým, fyzikálně chemickým či biologickým působením okolního prostředí na materiál. Velice častým následkem koroze je úbytek materiálu, což se projevuje změnou vzhledu, snížením pevnosti i pružnosti. V konečném stádiu koroze dojde k celkovému rozpadu materiálu [16].

V každém konkrétním případě, především koroze kovů, je nutné na systém nahlížet komplexně a zohledňovat všechny kvalitativní a kvantitativní vlivy. V rozboru systému kov a korozní prostředí se zkoumají faktory, které korozi mohou ovlivňovat, jedná se o tlak, teplotu, relativní pohyb, charakter povrchu, mechanické namáhání a faktory metalurgické, tzn. čistota kovu, struktura aj. [17].

Korozní degradace materiálů lze rozdělit na dva základní druhy: chemickou a elektrochemickou korozi, pod kterou náleží koroze galvanická [18].

2.2.1.1 Chemická koroze

Chemická degradace materiálů probíhá v nevodivém prostředí, v plynech a neelektrolytech na elektricky nevodivých materiálech. Vzniká zde chemický potenciál. Jedná se o samovolnou interakci kovu s korozním prostředím [4].

Při chemické korozi dochází k samovolné interakci kovu s korozním prostředím, při kterém probíhá oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí. Tyto reakce probíhají současně. Z technického hlediska má význam chemická koroze v plynech za vysokých teplot, např. oxidace železa při vysokých teplotách. Tento děj probíhá v prostředích obsahujících kyslík, oxidy síry a uhlíku či dusíku a v halogenidech [4, 18].

Při chemické korozi dochází k vytvoření korozních produktů přímo v místech, v nichž došlo k reakci. Na jakosti těchto produktů a možnosti proniknutí korozního prostředí vrstvou korozních zplodin závisí jejich následný růst, a tím pádem i rychlost koroze [18].

2.2.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí (voda, půda aj.) a vzniká elektrochemický článek, díky čemuž vzniká elektrický proud. To má za následek elektrochemické rozrušování materiálu [18].

Elektrochemická koroze obsahuje dvě dílčí reakce, a to anodickou (oxidace kovu) a katodickou fázi (redukce oxidující složky v roztoku), jde o oxidačně redukční (redoxní) reakci. [4, 16]. Jedná se o děj, kdy se na anodě hromadí elektrony, které udílejí anodě zápornější potenciál, tzn. že ji polarizují. Při kovovém spojení v elektrickém okruhu, který je uzavřen kovovým vodičem a elektrolytem, tyto elektrony proudí ke katodě a tím způsobují redukci oxidačního činidla (depolarizátoru), jedná se o tzv. depolarizační reakci. Při přerušení obvodu či v případě velkého odporu dojde k zastavení průběhu těchto reakcí. Obě tyto reakce jsou na sebe vzájemně vázány [18].

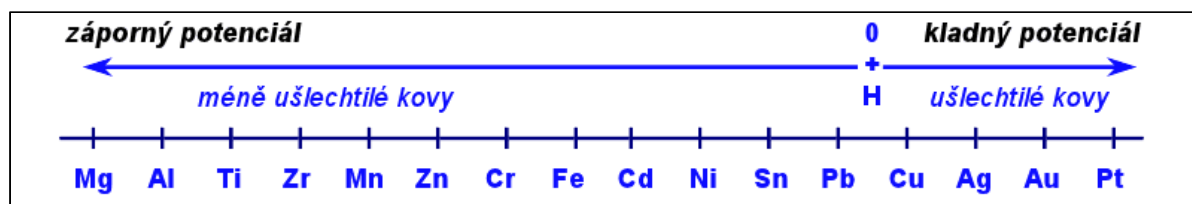
V reálných podmínkách není povrch technických kovů zcela homogenní, z tohoto důvodu jsou dílčí anodické a katodické reakce z části lokalizované a probíhají více na určitých místech povrchu [18].

Jako příklad elektrochemické koroze lze uvést koroze potrubí, koroze bludnými proudy a koroze v provzdušněných vodách (okysličené, uhličitě aj.) [19].

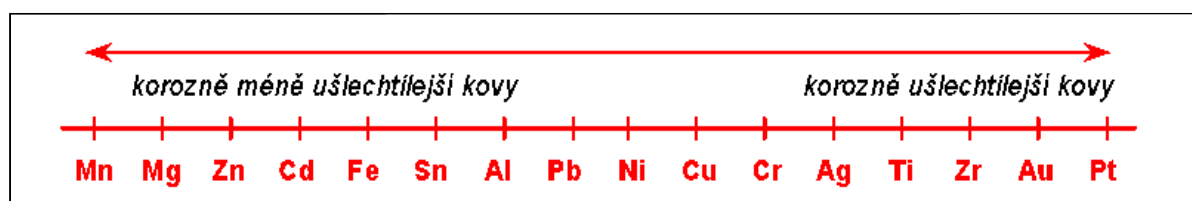
2.2.1.2.1 Galvanická koroze

Galvanická koroze probíhá mezi prvky, které vytváří fáze s velkým rozdílem potenciálů (Obr. 5., Obr. 6.). K vzniku galvanické koroze dochází, jestliže systém obsahuje anodu (např. hořčík) a katodu (jiný kov). Materiál, který představuje anodu, podléhá korozi. Elektrody jsou připojeny ke zdroji elektrického napětí a zároveň jsou ponořeny ve společném elektrolytu (např. voda) [20].

Dochází zde k procesu, při kterém se atomy kovů ionizují v elektrolytickém prostředí, přecházejí do elektrolytu a zanechávají v kovu elektrony. Kov se poté stává zápornější a elektrolyt kladnější, protože je obohacován o kladné ionty kovu. Mezi kovem a elektrolytickým prostředím vzniká napětí. Vzniklý proud protéká mezi místy, ve kterých probíhají elektrochemické reakce [21].



Obr. 5: Elektrochemická řada napětí – seřazení kovů dle standardních potenciálů [22]



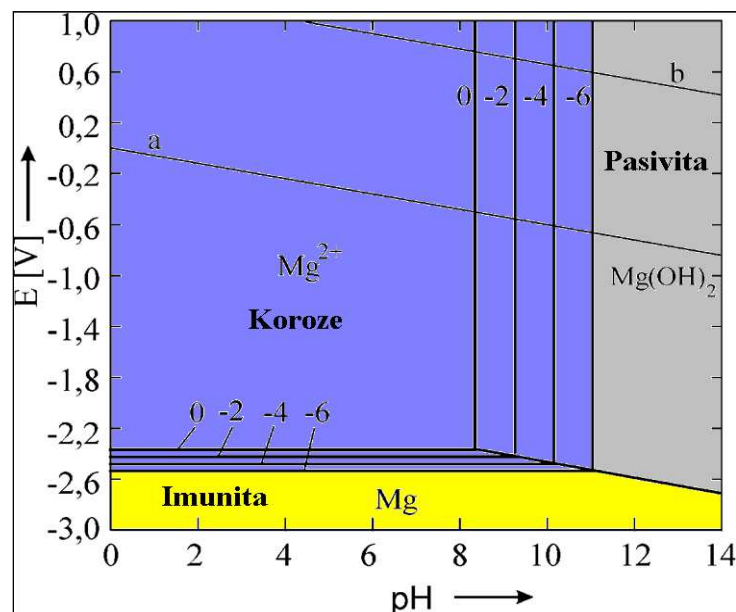
Obr. 6: Korozní řada – seřazení kovů dle jejich korozní odolnosti [22]

2.2.1.3 Pourbaixovy diagramy

Odolnost materiálu vůči korozi je významně ovlivněno hodnotou pH. Tento děj je vyjádřen pomocí E-pH diagramů, které nazýváme též Pourbaixovy diagramy, pojmenované podle vědce Marcela Pourbaixe. Z nich lze zjistit informace o reakcích a reakčních zplodinách po dosažení termodynamické rovnováhy v čisté vodě. Pourbaixovy diagramy se skládají ze tří základních částí: oblast imunity, oblast koroze a pasivní oblast [18, 23].

V oblasti imunity je samotný kov stabilní složkou a je odolný proti napadení v podmínkách, ve kterých byl tento diagram sestaven. V oblasti koroze jsou splněny termodynamické podmínky pro korozní degradaci kovů a stabilní složku zde představují rozpustné ionty. Poslední částí E-pH diagramu je pasivní oblast, ve které jsou termodynamicky stabilní nerozpustné složky, který brání kov před korozivním napadením [18, 23, 24].

Pourbaixův diagram pro hořčík je znázorněn na Obr. 7. Lze z něj vyčíst, že při hodnotě pH mezi 0 až 11 dochází k aktivnímu rozpouštění hořčíku. Při vyšším pH než 11 je hořčík chráněn stabilní pasivní vrstvou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Oblast imunity se nachází pod hodnotou $-2,5 \text{ V}$ [18, 24].



Obr. 7: Pourbaixův diagram pro hořčík [25]

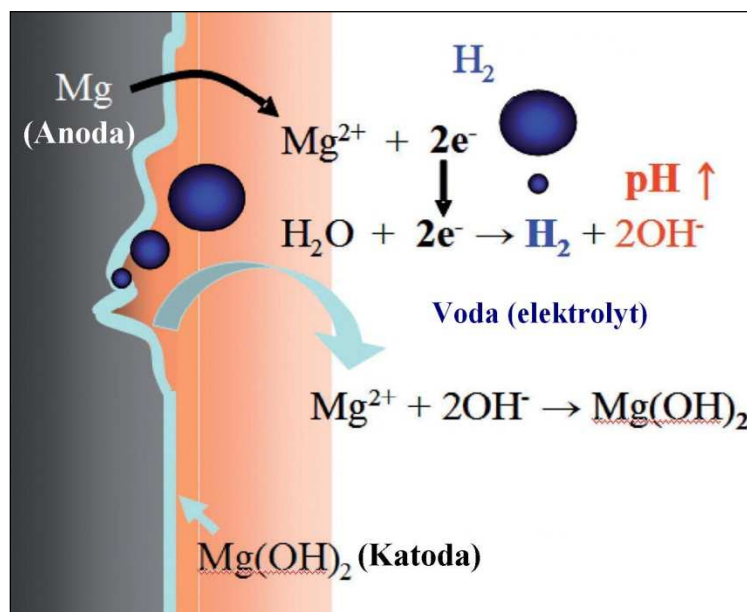
2.2.2 Mechanismus koroze hořčíku a jeho slitin

Hořčík a jeho slitiny podléhají elektrochemické korozi (Obr. 8.) a zároveň jsou kousky kovu fyzicky odděleny při vývoji vodíku. Hodnota potenciálu u hořčíku ($-2,372$) je tak negativní, že dojde k obětování anody a vzniku katodické ochrany slitiny [26].

Hořčíkové slitiny jsou odolné vůči atmosférické korozi a vykazují dobrou odolnost ve znečištěných atmosférách, střední odolnost v průmyslovém prostředí a slabou odolnost v mořských atmosférách, což platí u součástí, na kterých se nenacházejí prvky a spoje, v nichž by mohlo dojít k zadržování vody. Následně by zde probíhala galvanická koroze. V roztocích obsahujících chlór, nebo sírany rychlost koroze vzrůstá [27, 28].

Na povrchu hořčíkových slitin se vytváří ochranná (pasivační) vrstva. Tato vrstva má různé složení, které se od sebe liší dle umístění na povrchu a podle výskytu ve vnitřním nebo vnějším prostředí. Pokud dojde k porušení ochranné vrstvy dochází ke korozi, která má spíše lokální charakter [28].

Při studiích koroze hořčíku a jeho slitin např. ve vodném prostředí, je třeba brát v úvahu tři důležité faktory, které se při korozi hořčíku mohou objevit: galvanická koroze mezi hořčíkem a dalšími kovy, mikrog galvanická korozní reakce hořčíku se sekundární fází nebo zrný nečistot a v neposlední řadě se zde vyskytuje tzv. „negative difference effect“ (NDE), což je jev, kdy rychlost vývoje vodíku roste společně s anodickou polarizací hořčíku. Tento děj je pro korozi hořčíku typický a hraje zde důležitou roli [29].



Obr. 8: Schéma koroze hořčíku [27]

V procesu koroze je kovový hořčík převeden na stabilní iont Mg^{2+} ve dvou elektrochemických krocích. V prvním kroku vystupuje iont Mg^{2+} jako prostředník (Rov. 1.). Tato anodická reakce je vyrovnávána katodickou reakcí, při níž je vyvíjen vodík (Rov. 2). Pozitivní iont Mg^{2+} je reaktivní a může chemicky reagovat s vodou (Rov. 3.) [30]. Celková reakce, shrnující celý proces je znázorněna v Rov. 4. [16]. Důležitými reakčními produkty z pohledu biologické aplikace jsou: vodík (H_2), hydroxylová skupina (OH^-) a hydroxid hořečnatý (Mg(OH)_2) [1, 30].



Při korozi hořčíku a jeho slitin se tvoří Mg(OH)_2 , který má nízkou rozpustnost ve vodě a je tvořen částicemi, které jsou fyzicky odděleny od kovového povrchu hořčíku [1]. V místě koroze dochází také k vývoji vodíku. Při korozi 1 mg hořčíku je vyprodukováno 1 ml vodíku. Problém představuje i zvyšující se pH v okolí materiálu. Změnu pH způsobují hydroxylové skupiny (OH^-), které se při korozi uvolňují. Ve statických roztocích může hodnota pH dosáhnout až čísla 10 a způsobuje problémy hlavně při experimentech v laboratoři [27].

2.2.3 Vliv vybraných přísadových prvků na korozní odolnost hořčíkových slitin

Příměsové prvky, které ovlivňují korozní rychlost u hořčíkových slitin lze rozdělit do dvou základních skupin. První skupinu představují prvky výrazně urychlující korozi hořčíkových slitin (např. Fe, Ni, Cu). Ty negativně ovlivňují korozní vlastnosti slitin již při obsahu v řádu 0,01 hm. %. Způsobují vznik intermetalických fází, které tvoří s hořčíkem galvanický článek, jenž korozní degradaci urychluje. Do druhé skupiny řadíme prvky, jež mají malý až střední vliv na rychlost koroze v běžných roztocích (Al, Mn, Si, Zr, Y, REE). Pozitivně ovlivňují slitiny při obsahu v řádech jednotek hm. % [31].

Železo významně urychluje korozní rychlost a to již při obsahu Fe přesahujícího limitní hodnotu 170 ppm. Pokud slitina (litá či tvářená) neobsahuje železo, pohybuje se její rychlost koroze okolo hodnoty 0,3 mm/rok. V případě, že slitina obsahuje 0,05 hm. % železa, je rychlost koroze až desetkrát vyšší. Tato hodnota je výrazně ovlivňována dalšími prvky, které slitina společně s železem obsahuje. Prvek, který částečně potlačuje škodlivý vliv železa a tím pádem významně zvyšuje toleranční limit je mangan. U běžně vyráběných slitin jsou doporučovány maximální povolené poměry obsahu železa k obsahu manganu např. u slitiny AZ91 se poměr rovná hodnotě 0,032. To znamená, že při obsahu 0,15 hm. % Mn může být ve slitině obsaženo maximálně 0,0048 hm. % Fe [31, 32].

Hliník patří mezi nejvýznamnější prvky, které mírně zvyšují odolnost vůči korozní degradaci v atmosféře a v běžných vodných roztocích. Tuto schopnost má díky tomu, že se stává součástí pasivní vrstvy $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Odolnost slitin vůči korozi se také odvíjí od stavu slitiny. Obecně platí, že slitiny v litém stavu mají nižší korozní odolnost oproti stavu po homogenizačním žíhání. Důvodem je heterogennější struktura slitiny v litém stavu a přítomnost hrubých částic eutektické fáze ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). Díky této fázi se vytváří ve struktuře katodická místa, které urychlují anodické rozpouštění hořčíkové matrice. Mezi komerčně vyráběné slitiny Mg – Al patří např. AZ91, AZ61, AZ81, AZ31 [32, 33].

Pro biodegradovatelné slitiny hořčíku přicházejí v úvahu slitiny legované lithiem a REE (prvky vzácných zemin, rare earth elements). **Lithium** má při vyšším zastoupení ve slitině spíše negativní vliv, zatímco kovy vzácných zemin (Y, Nd) korozní odolnost zvyšují. To je z části způsobeno tím, že prvky vzácných zemin mají zjemňující efekt na mikrostrukturu slitiny [31].

2.3 Aplikace hořčíkových slitin v medicíně

V dnešní době hořčíkové slitiny nacházejí své uplatnění v medicínské oblasti, díky poměrně nízké korozní odolnosti, netoxicitě a vyšším pevnostním vlastnostem v porovnání např. s polymery [32].

Hořčíkový materiál se po splnění své funkce chemicky rozloží za vzniku netoxických produktů pro lidské tělo, což vyřeší problém s vyjímáním implantátů a vznik nežádoucích reakcí okolních tkání na dlouhodobou přítomnost materiálu. K výrobě implantátů, lze brát v úvahu celou řadu slitinových systémů na bázi hořčíku např. slitiny typu AZ (Mg-Al-Zn), AE (Mg-Al-REE), WE (Mg-Y-REE), AM (Mg-Al-Mn), Mg-Li-X, Mg-Ca-X a další. Pro možnost aplikace hořčíkových slitin v lékařství je nutné důkladně prostudovat strukturu těchto slitin, jejich mechanické vlastnosti a mechanismy chemické degradace [32].

2.3.1 Historie hořčíku a jeho slitin v lékařství

Hořčík byl poprvé izolován roku 1808 anglickým chemikem Sirem Humphrey Davym z magnesia alba ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Jeho asistent Michael Faraday roku 1833 přišel na způsob získání kovového hořčíku pomocí elektrolýzy z roztaveného bezvodého roztoku MgCl_2 . O několik let později (1852) realizoval komerční výrobu německý vědec Robert Bunsen. Ten nejprve ověřil Faradayův experiment v Heidelbergu a následně sestavil malé buňky v laboratořích pro elektrolytickou výrobu hořčíku z MgCl_2 [2].

První průmyslově vyrobený hořčík se používal zejména v pyrotechnice a fotografickém průmyslu. Obchodní výroba hořčíku začala v Německu v Hemelingu v roce 1886 modifikací elektrochemických baterií. V této době byl postaven závod na výrobu hořčíku dehydratací a elektrolýzou z karnalitu ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Technologie k získání hořčíku se poté zdokonalovala a byly vytvářeny různé slitiny. První slitina hořčíku měla obchodní název „Elektron“ a používala se v leteckém a automobilovém průmyslu, k výrobě optických přístrojů a v letech 1914-18 se slitina používala k výrobě leteckých pum [34, 35].

V lékařství byl hořčík použit již roku 1878. Lékař Edward C. Huse upozornil na to, že koroze hořčíku je pomalejší in vivo a také, že existuje závislost rychlosti koroze na velikosti aplikovaného drátu. Největším průkopníkem užití hořčíku v medicíně byl prof. Dr. Erwin Payr z rakouského města Graz, který velice dobře popsal univerzální klinické využití hořčíkových implantátů v různých chirurgických oblastech [35].

Payr ze svých pokusů a studií zjistil, že mezi hlavní příčiny koroze hořčíku in vivo patří přítomnost vody, výskyt tkáňového kyslíku, obsah rozpuštěných solí v krvi, oxid uhličitý a hlavně chemické procesy probíhající uvnitř buněk. Jeho práce a poznámky se staly inspirací pro mnoho dalších vědců a lékařů, kteří pokračovali v jeho stopách [1, 35].

2.3.1.1 Užití hořčíku v kardiovaskulárním systému

Roku 1878, použil Edward C. Huse poprvé implantát z hořčíku. Ten byl aplikován k zastavení cévního krvácení u třech pacientů. Poprvé se jednalo o tepenné krvácení a následně šlo o dvě operace varikokély¹. Huse také navrhnul použití hořčíkových implantátů při operaci hemeroidů a při vyjmutí vaječníků [35].

E.W. Andrewse vynalezl roku 1917 vstřebatelnou kovovou sponu. Zjistil, že vstřebatelné spony a klipsy urychlují a zajišťují bezpečné zastavení krvácení. Doporučil jejich použití při zastavení cévního krvácení např. v mozku, nebo k uzavření hlubokých ran a na další zranění. Andrews pracoval také na různých slitinách hořčíku. Snažil se zlepšit jejich vlastnosti: pružnost, tuhost, odolnost a pevnost. Inspiroval Richarda Jorgensena, který vynalezl upravený hemostatický² klip (stent), na který dostal roku 1986 patent[35].

¹ Pozn. varikokély – rozšíření sítě drobných cév, které vedou krev z varlat nahoru směrem k srdci

² Pozn. hemostatický – zastavující krvácení

Stent je kruhová, několik centimetrů dlouhá výztuž pro oslabené stěny cév, žil nebo jícnu. Stenty jsou nyní vyráběny zejména z korozivzdorných ocelí a ze slitin titanu, což jsou materiály, které mohou v lidském těle způsobovat potíže. Výzkum je tedy směřován na biodegradovatelné materiály, které se po splnění svého úkolu rozpadnou na netoxické produkty. Hořčíkové slitiny patří mezi potenciálně vhodné materiály, protože podléhají chemické degradaci a hořčík je netoxický prvek [32, 35].

2.3.1.2 Hořčík a pohybový aparát

Albin Lambotte (1906) použil hořčíkový implantát u komplikované zlomeniny holeně 17-ti letého chlapce. Nejdříve aplikoval železný plát, bohužel bez úspěchu. Poté užil železný plát společně s hořčíkem a ocelovými šrouby. Tato léčba byla účinná a chlapec se zcela zotavil. Lambotte začal hořčíkové slitiny podrobně studovat. Na základě výsledků jeho práce doporučil použití hořčíkových implantátů na léčbu mnoha typů zlomenin, např. klíční kosti, zápěstí, článků prstů, záprstních kůstek, ramena, kloubů u dětí, kotníku, holeně a šikmé zlomeniny [35].

Kolem roku 1938 popsali Troitskii a Tsitrin úspěchy se slitinou hořčíku a kadmia. Tento materiál byl po použití beze zbytku vstřebán a stimuloval růst svalu ke kosti. To bylo vysvětleno na základě tvorby $MgCO_3$ na korozivní vrstvě. Docházelo zde k neutralizaci okolí zánětu tkáně. Vědci navrhli speciální tvar destiček a tyčí ze slitiny Mg – Cd. Podle výsledků studie docházelo k lepší a rychlejší rekonvalescenci pacientů [35].

Problém ovšem představovalo kadmium, což je velmi toxický prvek, který výrazně poškozuje ledviny. Má vysoký akumulární efekt, takže hrozí nebezpečí chronických otrav (poškození srdce a imunitního systému). Jedná se pravděpodobně o lidský karcinogen a teratogen. Mezi další významné účinky patří poškození jater, plic a gastrointestinálního traktu. Jeho toxické účinky zesiluje přítomnost některých dalších kovů (např. Zn, Cu). V dnešní době se proto stává předmětem výzkumu kombinace nových slitin v různém poměrovém zastoupení hořčíku a jiného kovu [36].

2.3.1.3 Historie hořčík v obecné chirurgii

Doktor Payr doporučil užití hořčíkových implantátů na sešití vysoce prokrvených orgánů např. jater, sleziny, žlučníku aj. Implantát použil poprvé při operaci rakoviny žlučníku, kdy nádor vyřízl a následné krvácení tkáně zastavil pomocí hořčíkových destiček. Payr společně s kolegou Martinem popsali různé techniky na operaci jater či sleziny. Payr aplikoval hořčíkové implantáty také při léčbě hemangiomu³ a doporučil tento způsob léčby pro výdutě, zejména srdečních tepen a stěny srdeční komory. Hořčíkové implantáty našly své uplatnění také při operacích střev, jako konektory k propojení částí střev. Hořčíkové implantáty lze užít i při léčbě neuropatie, což je onemocnění periferních nervů [35].

³ Pozn. hemangiom - nezhoubný nádor krevních cév obvykle na povrchu kůže

2.3.2 Koroze hořčíku v lidském těle

V dnešní době existuje mnoho materiálů, které se používají k výrobě biologických implantátů aplikovaných do lidského těla. Mohou být anorganické nekovové, kovové či polymerní. Na tyto materiály jsou kladeny velmi vysoké nároky. Je nutné, aby fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti odpovídaly jejich případnému použití. Lze z nich vyrobit např. cévní, kostní, kloubní a zubní implantáty i stenty. Zároveň se musejí dát vyrobit opakovaně v požadované čistotě a po jejich sterilizaci nesmí dojít ke změně jejich tvaru a vlastností. Při styku implantátů s biologickým systémem nesmí dojít k jeho k negativnímu ovlivnění. Materiál nesmí být karcinogenní a nesmí způsobit alergické či zánětlivé reakce. Při kontaktu implantátu s krví nesmí dojít k vzniku trombózy [32].

V lidském těle je biodegradovatelná slitina vystavena kapalnému prostředí, v němž postupně podléhá korozi a je nahrazována novou dorůstající tkání. Tělní tekutiny, které obsahují anorganické látky (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^{2-} a SO_4^{2-}) a látky organické (bílkoviny, aminokyseliny a glukosa) ovlivňující aplikovatelnost slitin z pohledu vlivu na korozi. Tělní roztoky mají neutrální pH [37].

Korozní degradaci nejvíce ovlivňují chloridové ionty. Koncentrace Cl^- v krevní plazmě se pohybuje okolo hodnoty 100 mmol.l^{-1} . Tyto ionty poškozují pasivní vrstvu, tvořenou Mg(OH)_2 a usnadňují rozpouštění hořčíku. Naopak ionty HPO_4^{2-} , které mají v krevní plazmě daleko menší zastoupení oproti chloridovým, korozi zpomalují. Při korozní degradaci hořčíku se okolní prostředí alkalizuje a díky obsahu hydrogenfosforečnanů, se vytváří vrstva tuhých nerozpustných fosforečnanů na povrchu materiálu [38].

Koroze implantátů vyrobených z hořčíku je doprovázena uvolňováním vodíku a alkalizací okolního prostředí. Do určité míry je plynný vodík absorbován tělní tekutinou. V případě, že vodík vzniká příliš rychle, vytváří se na rozhraní mezi implantátem a okolím kosti vodíkové kapsy. Tyto kapsy oddělují implantáty od tkáně a mají negativní vliv na hojení. Také příliš rychlá alkalizace prostředí kolem implantátu škodlivě ovlivňuje proces hojení a obnovení nové kostní tkáně [37].

Z těchto důvodů musí korozní degradace hořčíkového implantátu probíhat určitou rychlostí, jež nesmí být vysoká ani nízká. Příliš vysoká rychlost by způsobovala špatné hojení a implantát by se rozložil dříve, než by splnil svou funkci. Právě příliš vysoká rychlost je jeden z hlavních důvodů, proč ještě nedošlo k jejich rozšíření v oblasti lékařství. Ovšem rychlost nesmí být ani příliš nízká, protože by implantát bránil růstu nové tkáně. Optimální rychlost korozní degradace implantátu by měla přibližně odpovídat rychlosti růstu nové tkáně. Například pro šroubní fixaci zlomenin je obvykle požadována minimální doba funkčnosti 12 až 16 týdnů [39].

2.3.2.1 Potenciální nebezpečí uvolněných prvků při korozi hořčíkových slitin v organismu

Pro výrobu lékařských implantátů jsou brány v úvahu různé slitinové systémy na bázi hořčíku (Tab. 6). Volba materiálu je ovlivněna mechanickými i technologickými vlastnostmi a toxicitou jednotlivých prvků, obsažených ve slitině [40, 32].

Tab. 6: Slitinové systémy pro výrobu lékařských biodegradovatelných implantátů [32]

Slitinový systém	Označení dle ASTM	Příklady slitin
Mg-Al-Zn	AZ	MgAl3Zn1
Mg-Al-Mn	AM	MgAl5Mn0,5
Mg-Al-RE	AE	MgAl2RE1
Mg-Zn-RE	ZE	-
Mg-Y-RE	WE	MgY5Nd3,5
Mg-Li-Al-RE	LAE	MgLi4Al4RE2
Mg-Y-RE-Li	WEL	MgY4RE3Li2,4
Mg-Li-RE	LE	-
Mg-Ca	-	-

2.3.2.1.1 Hliník

Hliník se do lidského organismu dostává z vody, vzduchu, půdy a v malém množství i z potravy. Průměrný člověk denně přijme 3 – 10 mg/den. Obsah hliníku v lidské plazmě se pohybuje v rozpětí 0,11-0,33 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ a v moči 0,55-1,85 $\mu\text{mol/den}$. Tolerovatelný denní limit příjmu hliníku je 70 mg hliníku na 70 kilogramového dospělého člověka [41]. V určitých dávkách vykazuje toxické účinky jak na zvířecí, tak na lidský organismus. Rizikovou skupinu představují profesně exponované osoby, u kterých může dojít k chronické intoxikaci, která se projevuje horečkou z kovů a aluminíózou. Případy akutní otravy hliníkem se vyskytují jen velmi zřídka [42].

Hliník má schopnost se vstřebávat a hromadit v lidském těle. Akumuluje se např. v ledvinách, játrech a kostech. Jedná se o potenciálně neurotoxický prvek. Toxické účinky byly hlavně pozorovány u osob s těžkým selháním ledvin či u starších osob, u nichž dochází k poklesu glomerulární filtrace. Poškození funkce ledvin má za následek ukládání hliníku do tkáně centrální nervové soustavy (CNS) [43]. V současnosti je zkoumána souvislost intoxikace hliníku s Parkinsonovou či Alzheimerovou chorobou. Karcinogenita, mutagenita ani teratogenita nebyla prokázána [44].

2.3.2.1.2 Zinek

Zinek je pro člověka nepostradatelný prvek. Vyskytuje se přibližně v 200 enzymech v lidském těle (např. dehydrogenaza), které se účastní metabolismu cholesterolu, proteinů a ATP, syntézy nukleových kyselin a transportu CO_2 . V krvi je obsaženo přibližně 6 - 7 mg.l^{-1} zinku. Tolerovatelný limit pro zinek je 40 mg/den pro dospělého člověka. Nedostatek zinku způsobuje poruchy růstu a sexuálního vývoje chlapců, špatné hojení ran a poruchy funkce imunitního systému. Zinek se nekumuluje v těle, protože hladina zinku v těle je homeostaticky regulována. V případě nadbytečného příjmu zinku, dochází k akutní nebo chronické otravě [44, 45, 46].

Akutní otrava se projevuje žaludečními potížemi, neurózou, zvracením, křečemi a průjmem. K dalším symptomům řadíme: kovovou chuť v ústech, malátnost a bolesti hlavy. Příznaky se dostaví při orálním požití zinku v množství 1 g. V případě, že dojde k mírnému překročení hranice běžné potřeby, je tělo schopné vyloučit zbytečný zinek v moči nebo stolici [44].

K chronické otravě dochází při nadměrném, dlouhodobém příjmu zinku v dávkách 10 až 20 krát vyšších než doporučené dávky. Při chronické intoxikaci dochází k narušení absorpce ostatních stopových prvků (např. Fe, Cu). Ohroženou skupinou jsou pracovníci, kteří vykonávají své zaměstnání ve výrobě, kde se zpracovávají rudy a kovy obsahující zinek. Intoxikace poté může mít za následek podráždění dýchacích cest až edém plic. Při kontaktu s kůží dochází k místnímu působení nebo alergickým kožním vyrážkám a tvorbě vředů [44].

Při dlouhodobé inhalaci horkých par kovů obsahujících Zn, Cd, Cu, aj., se může projevit tzv. horečka slévačů, což je akutní horečnaté onemocnění podobné chřipce spojené s expozicí par, aerosolů a prachů kovů a jejich oxidů. Postižená osoba cítí sladkou chuť v ústech, sucho v krku, bolest kloubů, kašel, pocit únavy a slabosti, bolest hlavy a zvracení. Dochází obvykle k rychlému zvýšení tělesné teploty (přes 40 °C), což je obvykle spojeno s třesavkou. Onemocnění trvá v rozmezí 6 – 24 hodin a dochází k poškození plic [45,46].

2.3.2.1.3 Hořčík

Hořčík je přirozeně se vyskytující prvek, jenž je obsažen v různých léčivých přípravcích (např. antacida) a ve velkém množství se nachází v potravě (např. špenát, banán, mandle, arašidy, minerální vody aj.). Doporučená denní dávka hořčíku se liší dle věku a pohlaví osob. Horní hranice přijatelné denní hodnoty byla stanovena na 350 mg/den pro ženy i muže. Hořčík je potřebný pro více než 300 metabolických reakcí: výroba energie při metabolismu sacharidů a tuků, aktivní transport draslíku a vápníku přes buněčnou membránu [47].

Při absorpci velkého množství hořčíku z potravy, který nelze využít ani vyloučit, nebyly zjištěny žádné nežádoucí účinky. Toxický účinek se projeví, když je příliš velké množství hořčíku do těla přijato z různých doplňků stravy. Intoxikace se projevuje poklesem krevního tlaku, zmateností, abnormálním srdečním rytmem a zhoršenou funkcí ledvin. Může také dojít k svalové slabosti a dýchacím potížím [47].

2.4 Simulované tělní tekutiny

Simulované tělní tekutiny (SBF) jsou roztoky, které se svým chemickým složením podobají lidským tekutinám (Tab. 7). Takto uměle připravené roztoky se používají při testech in vitro. Mezi často využívané testy in vitro patří studium uměle připravených materiálů pro medicínu např. různých typů implantátů v chirurgii a mikrochirurgii. U těchto materiálů jsou zkoumány jejich vlastnosti např. biokompatibilita, biodegradabilita, biologická dostupnost, možná doba užití aj. Mezi SBF roztoky se řadí např. Ringerův roztok, Hankův roztok, salivační roztok a různě modifikované roztoky označované zkratkou SBF [48].

Tab. 7: Koncentrace anorg. iontů v krevní plazmě a v modelových roztocích (mmol.l⁻¹) [48]

Ionty/roztoky	Lidská krevní plazma	SBF	Ringerův roztok	HBSS
Na ⁺	142,0	142,0	39,1	141,7
K ⁺	3,6 – 5,5	6,5	1,4	5,7
Mg ²⁺	1,0	1,5	0	0,8
Ca ²⁺	2,1 – 2,6	2,5	0,4	1,7
Cl ⁻	95,0 – 107,0	148,0	40,7	145,6
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2	0,6	4,2
HPO ₄ ²⁻	0,65 – 1,45	1,0	0	0,7
SO ₄ ²⁻	1,0	0	0	0,8

Simulované tělní tekutiny se začaly užívat při zkoumání účinků bioaktivního skla na lidský organismus. První návod na přípravu SBF roztoků byl zaznamenán v roce 1995. Tento původní SBF roztok obsahoval vysokou koncentraci Cl⁻ iontů a nízkou koncentraci HCO₃⁻ iontů oproti krevní plazmě, bylo tedy nutné roztok upravit [48].

V roce 2003 byl připraven tzv. revidovaný SBF (r-SBF) roztok, posléze byly připraveny roztoky n-SBF („newly improved“ SBF) a c-SBF („corrected“ SBF). Ty byly porovnány (Tab. 8), zkoumány a posléze rafinovány 10 nezávislými vědeckými instituty [48,49].

Simulované tělní tekutiny se využívají při různých metodách testování živých kultur a při simulování prostředí krevní plazmy in vitro. Roztoky SBF si lze připravit dle návodu v laboratoři (Tab. 9). Je nutné se řídit podle návodu, který byl v roce 2003 schválen technickým výborem (ISO/TC150) Mezinárodní organizace pro standardizaci měření in vitro [49].

Tab. 8: Koncentrace iontů v SBF roztocích a v lidské krevní plazmě (mmol.l⁻¹) [49]

Ionty/roztoky	Lidská krevní plazma	Původní SBF	r-SBF	c-SBF	n-SBF
Na⁺	142,0	142	142	142	142
K⁺	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Mg²⁺	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ca²⁺	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cl⁻	103,0	148,8	103,0	147,8	103,0
HCO₃⁻	27,0	4,2	27,0	4,2	4,2
HPO₄²⁻	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SO₄²⁻	0,5	0,0	0,5	0,5	0,5
pH	7,2 – 7,4	7,4	7,4	7,4	7,4

Tab. 9: Pořadí a množství činidel potřebných pro přípravu 1000 ml SBF roztoku [49]

Pořadí	Činidla	Množství [g; ml]
1	NaCl	8,035
2	NaHCO ₃	0,355
3	KCl	0,225
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0,231
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,311
6	HCl (1.0 M)	39
7	CaCl ₂	0,292
8	Na ₂ SO ₄	0,072
9	Tris	6.118
10	HCl (1.0 M)	0 – 5

2.4.1 Ringerův roztok

První experimenty za použití Ringerova roztoku (RR), byly prováděny na žábách kolem roku 1882 britským fyziologem S. Ringerem. Jedná se o roztok izotonický, pomocí něhož lze simulovat in vitro prostředí plazmy, hemolymfy nebo jiných extracelulárních tekutin, které se od sebe liší koncentrací iontů, pH a osmotickým tlakem. Základní dělení RR je na fyziologické solné a vyvážené solné roztoky. Ringerův roztok umožňuje pozorovat živou kulturu ponořenou či promývanou tímto roztokem. Lze ho také užít k lékařským účelům [50].

Složení RR (Tab. 10) se liší dle druhu živočicha (ryby, ptáci) či tkáně (sval, kost). Také pro studenokrevné živočichy se používá RR s odlišným poměrem solí, než u teplokrevných živočichů. Ringerův roztok se od buněk tkání, orgánů a mediální kultury liší tím, že v RR nedochází k růstu, ale pouze k udržování živé kultury [50].

Tab. 10: Chemické složení 1000 ml Ringerova roztoku [50]

Pořadí	Činidla	Množství [g]
1	NaCl	8,69
2	KCl	0,30
3	CaCl ₂	0,48
4	pH	7,4

2.4.2 Hankův roztok

Hankův roztok (HBSS) patří mezi vyvážené solné a fyziologické roztoky (Tab. 11). Byl vyvinut roku 1949 vědci Johnem H. Hanksem a Wallacem. Je zde snížena hladina vápníku a upravena koncentrace fosfátů. V některých případech se uměle přidává hořčík ve formě síranů (MgSO_4). Roztok může být také doplněn D – glukózou. Vyvážené solné roztoky (např. HBSS) byly navrženy hlavně ke krátkodobému uchování životaschopných buněk. Lze jej také užít k omývání tkání a buněk [51].

Tab. 11: Chemické složení 1000 ml Hankova roztoku [51]

Pořadí	Činidla	Množství [g]
1	NaCl	8,0
2	KCl	0,4
3	NaHCO_3	0,35
4	KH_2PO_4	0,06
5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,06
6	CaCl_2	0,14
7	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1
8	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,06
9	D-glukoza	1,0
10	pH	6,9

2.4.3 Salivační roztok

Salivační roztoky (SR) jsou media, které simulují složení a vlastnosti lidských slin (Tab. 12). Tyto roztoky navrhl Mondelli roku 1995, kdy vyvinul salivační roztok, který obsahoval pouze anorganickou složku [52].

Salivační roztoky se používají v in vitro studiích při zkoumání materiálů používaných pro implantaci např. dentálních materiálů. Existuje několik druhů uměle vyrobených salivačních roztoků, které se liší svým složením. Nejdříve byly vyvinuty SR, které obsahují pouze anorganickou složku např. Mondelliho salivační roztok a SAGF medium. Dále byly vyrobeny SR, které již obsahují anorganickou i organickou složku např. UFRJ a USP – RP [52, 53].

Tab. 12: Složení salivačních roztoků [52]

Sloučeniny	Množství (mg/l)			
	Mondelli	SAGF	UFRJ	USP – RP
NaCl	500	125,6	674	865
KCl	500	963,9	960	625
CaCl ₂ .2H ₂ O	795	227,8	116,8	72
kyselina citronová	5	-	-	-
Na ₂ S.9H ₂ O	5	-	-	-
NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	780	-	-	-
KH ₂ PO ₄	-	654,5	-	362
KH ₂ PO ₄ .H ₂ O	-	-	274	-
K ₂ HPO ₄	-	-	-	802
močovina	1,000	200,0	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	300	-	-	-
NH ₄ Cl	-	178,0	-	-
NaHCO ₃	100	630,8	-	-
KSCN	-	189,2	-	-
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	-	763,2	-	-
MgCl ₂ .6H ₂ O	-	-	40,8	125
NaF	-	-	42	4,25
metylparaben	-	-	1,000	-
Sorbitol (70%)	-	-	24,000	42,7
karboxymethylcelulóza	-	-	8,000	-
Nipagin/Nipasol	-	-	-	10 (ml)
benzoát sodný	-	-	-	10 (ml)
hydroxymethylcelulóza	-	-	-	5,000

2.5 Analýza prvků v roztoku

Základními metodami ke stanovení stopových prvků v roztocích (např. SBF) je atomová absorpční spektrometrie (AAS) nebo metoda optické emisní či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP MS, ICP OES). Jedná se o velice rozšířené analytické metody k elementárnímu stanovení zejména kovových prvků [54].

Atomová absorpční spektrometrie je optická spektrální metoda, která je založena na specifické absorpci monochromatického záření atomy, které se nacházejí v základním elektronovém stavu. Energie absorbovaného fotonu charakterizuje druh atomu. Počet absorbovaných fotonů je mírou množství atomů, které chceme stanovit. Hodnoty absorbance, které byly naměřeny, závisí na koncentraci atomů. Absorbance je tedy kvantitativní vyjádření metody AAS [55, 56].

Stručný popis měření AAS: primární zdroj monochromatického záření, produkuje záření o určité vlnové délce, jež je absorbováno volnými atomy stanovovaného prvku v základním stavu (např. Al, Mg, Zn). Záření, které není absorbováno, prochází dále monochromátorem a dopadá na fotonásobič, kde vznikne proudový signál. Po zesílení je signál zaznamenán elektrickým indikátorem nebo digitálním záznamem. Lze ho registrovat jako absorpci nebo absorbanci [57].

Metoda využívající indukčně vázaného plazmatu (ICP) se používá k chemické prvkové analýze po více než čtyři desítky let. Používá se ve spojení s atomovou emisní spektrometrií (ICP AES), označovanou též jako optická emisní spektrometrie (ICP OES). Výboj ICP se používá od konce 80. let jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometrii (ICP MS) [58].

Optická emisní spektrometrie s ICP zdrojem se používá zejména pro analýzu kapalných vzorků. Indukčně vázané plazma je tvořeno proudem pracovního plynu (nejčastěji argonu) [58].

Při měření je vzorek nejprve převeden zmlžovacím zařízením na jemný aerosol, ten je nosným plynem vnášen na indukčně vázaný plazmatický zdroj, který je tvořen v proudě pracovního plynu (nejčastěji argon). Zde je aerosol vysušen, odpařen a následně atomizován. Volné atomy jsou excitovány nebo ionizovány. K excitaci dochází na úrovni valenčních elektronů. Analytický signál tvoří čárová emise atomů a 1 krát nabitých iontů. Záření (UV, VIS) je usměrněno v mřížkovém spektrálním přístroji a následně detekováno různými typy fotodetektorů, především fotonásobičem [58, 59].

Metody AAS, ICP OES a ICP MS jsou v současné době rutinní metody, které nám umožňují stanovit mnoho prvků (např. kovových prvků) různého původu. Významně se také používají při sledování nízkých obsahů toxických prvků např. v biologických vzorcích a v matricích životního prostředí, díky své vysoké citlivosti a selektivitě [54].

2.5.1 Atomová absorpční spektrometrie

Základní konstrukční prvky, ze kterých se skládá atomový absorpční spektrometr, řazených v optické ose jsou: zdroj monochromatického záření, atomizátor, monochromátor a detektor [54].

V AAS se jako **primární zdroj** záření používá výhradně čárový zdroj, který emituje intenzivní zářivou energii soustředěnou do úzkých spektrálních intervalů. Díky těmto intervalům lze charakterizovat absorpci záření. V praxi jsou běžně užívány zejména tři typy čárových zdrojů: výbojka s dutou katodou, bezelektrodové výbojky a tzv. superlamps. V současnosti nacházejí své uplatnění laserové diody, které produkují přísně monochromatické, stabilní a intenzivní záření [57].

Nejpoužívanějším typem zdroje primárního záření je nízkotlaká výbojka s dutou katodou. Jedná se o evakuovanou skleněnou baňku, ve které se nachází plnicí plyn (Ne, Ar). Dutá katoda je vyrobená buď z čistého prvku, který při AAS stanovujeme (např. Mg, Zn, Zr, Y), nebo lze použít tzv. nosič, což je dutý váleček z materiálu s chudým emisním spektrem (např. Al, Cu). Výbojka pracuje v doutnavém režimu při proudu několika miliampér a tlaku řádově 0,1 kPa. Při dodržení podmínek měření (tlak, teplota) je rezonanční záření vysoce monochromatické. Na napájení výbojky se používá stabilizovaný proudový zdroj (napětí cca 400 V) [54].

V současnosti jsou vyráběny výbojky s dutou katodou pro více jak 60 prvků (např. Al, Mg, Zn). Pro prvky, u kterých se příliš neliší jejich fyzikální vlastnosti a mají přibližně stejné katodické rozprašování, je možné vyrábět výbojky s víceprvkovou katodou [57].

V **atomizátoru** dochází k tzv. atomizaci, což znamená, že je stanovovaný prvek převeden na atomy v základním, excitovaném a ionizovaném stavu. Základním požadavkem, který vyžadujeme u přístroje, je poskytování co možná největší koncentrace volných atomů. Největší problém u atomizace představuje převedení vzorku do plynného stavu a zajištění atomizace analytu tak, že všechny parametry ovlivňující tento proces, jsou pod kontrolou, a to nezávisle na různých vlastnostech a variabilitě vzorku [57].

Nejstarší a nejjednodušší způsob atomizace je atomizace v plameni (F AAS). Jedná se o převedení roztoku do aerosolu ve zmlžovači a zavedení tohoto aerosolu do laminárního předmíchaného plamene. Zde dochází k atomizaci. Pro vytvoření plamene se používá směs acetylen – vzduch (cca 2500 K) či acetylen – oxid dusný (cca 3000 K). Poměrem obou plynů ve směsi se získá typ plamene (oxidační, redukční). Pro každý jednotlivý prvek existuje optimální zóna v plameni, která je dána výškou nad ústím hořáku, kde se nachází nejvyšší koncentrace volných atomů. Výška se určuje experimentálně [55, 57].

Druhým významným typem je atomizace **elektrotermickým atomizátorem** (ETA). Při této metodě se dávkuje velmi malé množství vzorku (10 – 40 µl) do speciální miniaturní kyvety, která je odporově vyhřívána. Dávkuje se třemi různými způsoby: na stěnu kyvety, na platformu a na sondu. Po nadávkování vzorku, se aktivuje teplotní režim, jehož parametry byly nastaveny před měřením. Teplota se začne zvyšovat nejprve na teplotu pyrolýzy a následně na teplotu atomizace prvku. Přístroj je vyhříván na teplotu atomizace pomocí elektrického proudu 3 různými způsoby: odporově, kapacitně a indukčně. Kyveta se ohřívá postupně pomocí procházejícího proudu. Elektrotermický ohřev probíhá v prostředí velmi čistého argonu, čímž se brání přístupu kyslíku k rozžhavenému grafitu a volným atomům analytu [60, 57].

Existují 2 druhy ETA, nejčastěji se používá uzavřený typ ve tvaru trubičky vyrobený z různého materiálu např. grafit. Druhý typ je otevřený např. kelímek či tyčka. Vzorek se umísťuje na podložku. Elektrotermická atomizace se používá např. při analýze životního prostředí a čistých chemikálií. Mezi hlavní výhody ETA řadíme fakt, že na absorpci primárního zdroje se podílí celé nadávkované množství vzorku. Tím pádem dosáhneme mnohem vyšší okamžité koncentrace volných atomů v plynné fázi v opravdu malém objemu atomizátoru [60, 54].

Optický systém se skládá z monochromátoru a optických prvků (zrcadla, čočky, štěrby). Úkolem tohoto systému je vést záření primárního zdroje absorpčním prostředím. Dále vymezuje spektrální interval, což znamená, že izoluje určitou spektrální čáru. A v neposlední řadě optický systém usměřňuje záření na detektor [57].

Monochromátor slouží k vymezení úzkého spektrálního intervalu ze svazku paprsků, které dopadají na vstupní štěrbinu [55]. Nachází se v něm vstupní a výstupní štěrby, které slouží k nastavení celkové zářivé energie dopadající na detektor. Použití kvalitního monochromátoru nám zajistí dobré detekční limity. U atomové absorpční spektrometrie je dostačující monochromátor střední disperze [54, 57].

V AAS se jako **detektory** nejčastěji používají fotonásobiče. Ty jsou umístěny těsně za výstupní štěrbinou monochromátoru. Ve fotonásobiči je umístěna fotokatoda díky, které lze sledovat oblast spektra 190 – 900 nm. Úkolem fotonásobiče je převod světelného signálu na signál elektrický, který je úměrný intenzitě záření. Při dopadu světelného kvanta dojde k vyražení elektronu, ten je soustavou dynod postupně převeden a zesílen na měřitelný proudový impuls. Signál je zpracováván počítačem s příslušným softwarem a následně probíhá vyhodnocení výsledků, statistika apod. [54].

2.5.2 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Atomová emisní spektrometrie (AES) patří mezi analytické metody, které jsou založené na vybuzení, detekci a následné vyhodnocení emisního spektra vzorku analytu. V principu se jedná o ionizaci a excitaci vzorku na atomy, čehož se dosahuje působením velmi vysokých teplot, např. v plameni speciálního hořáku, v elektrickém oblouku, v silnoproudém výboji nebo indukčně vázaném plazmatu. Nejčastěji se v dnešní době u AES používá plazmový iontový zdroj, který se užívá ve všech přístrojích označovaných jako ICP AES (Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) [61].

Základní konstrukční prvky ICP AES: vysokofrekvenční generátor, plazmová hlavice, systém vnášení vzorku, optický spektrometr, detektor a sběrné zařízení [62].

Systém zavádění vzorku do plazmové hlavice hraje při měření velmi důležitou roli. Do plazmatu můžeme transportovat vzorky ve všech třech skupenstvích (pevné, plynné, kapalné). Kromě těkavých hydridů a některých dalších těkavých sloučenin jsou vzorky do ICP výboje vnášeny ve formě suchého či mokrého aerosolu [37].

Nejvíce se ICP výboj využívá pro analýzu kapalných vzorků, které ovšem nelze vstříkovat do plazmatu přímo, protože by buď došlo k uhašení, nebo by excitace i následná emise byla nižší a méně efektivní. Z tohoto důvodu je nutné užívat různé metody zmlžování vzorku. Nejčastěji se používá pneumatický a ultrazvukový nebulizér, který převede roztok do aerosolu o velikosti částic v průměru 1 – 10 μm [63].

K zavádění pevných vzorků do výboje ICP se používá př. elektrotermické vypařování, obloukové vypařování a výbojová abraze. Existuje také možnost zavádění plyných vzorků, což se používá při generování těkavých hydridů, generování dalších těkavých sloučenin a zavádění organických a organokovových sloučenin po separaci plynovou chromatografií [37, 62].

Hlavní součástí ICP AES je **plazmová hlavička**, která má tvar kruhové křemenné trubice (průměr 12-30 mm), na které jsou 3 samostatné vstupy: pro nosný plyn (nejčastěji argon), pomocný plyn a vstup pro vnášení vzorku z nebulizéru. Plazma je neutrální ionizovaný, viditelný plyn. Teplota plazmatu pro analýzu se pohybuje v rozmezí 5000 – 8000 K. V plazmové hlavici je generováno vlastní plazma, která má tvar prstence (toroidu). Od běžného plamene se ICP liší v tom, že u plamene je kinetická energie částic, potřebná pro srážkové procesy, získávána ze spalného tepla paliva. Zatímco do ICP výboje je dodávána energie volných elektronů z vnějšího zdroje [37, 63, 64].

Indukčně vázané plazma vzniká indukčním přenosem vysokofrekvenční energie, přenášenou pomocí cívky. Ta je vyrobena ze zlata nebo je postříbřena. Tvoří ji 2 – 3 závitů primárního vinutí transformátoru do plazmatu představující sekundární vinutí (závit nakrátko). Tuto energii tvoří budící vysokofrekvenční generátor, jenž pracuje většinou na frekvenci 15 až 100 MHz o výkonu 0,5 až 0,3 kW. Výboj ICP je iniciován ionizací jiskrovým výbojem z Teslova transformátoru [37, 59, 61].

K separaci emitovaného záření dle rozdílných vlnových délek slouží **optický spektrometr**. Jako disperzní prvky zde vystupují optické mřížky, disperzní hranoly a Michelsonův interferometr. Pro izolaci vybraného analytického signálu z bohatého emitovaného čárového spektra v ICP AES je třeba použít vysokorozlišovací optické spektrální přístroje, které rozdělujeme na sekvenční a simultánní. U sekvenčních spektrometrů si lze nastavit volbu spektrálních čar a mají vysokorozlišovací schopnost. Oproti simultánním spektrometrům jsou levnější. Nevýhodou je dlouhá doba trvání analýzy a tím pádem vyšší spotřeba argonu. Simultánní spektrometry přinášejí možnost měření více spektrálních čar najednou. Nejčastěji se dle optické montáže používají polychromátory s konkávní difrakční mřížkou a spektrometry s mřížkou echelle. U obou typů těchto spektrometrů je nepohyblivá mřížka [37].

V atomové emisní spektrometrii s ICP se používá několik typů **detektorů**: fotonásobič, fotodiodové pole (PDA) a detektory na principu nábojově vázaných obvodů (CCD). Detektory můžeme různě kombinovat s disperzními prvky, což umožňuje jednorozměrnou nebo dvourozměrnou detekci [63].

2.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Při spojení hmotností spektrometrie a indukčně vázaného plazmatu (ICP MS) se používá jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometr indukčně vázané plazma. Následně hmotnostní spektrometr separuje a vzápětí detekuje ionty dle jejich rozdílné hmotnosti. Tato metoda se už neoznačuje jako optická emisní. Nedetekuje se emisní záření. Zásadní roli zde hraje zařízení, které umožňuje propojení ICP MS je interface. Ten zabezpečuje vstup iontů vzorku z plazmatu do hmotnostního analyzátoru. Dojde k přechodu režimu atmosférického tlaku do režimu vakua. Výsledkem analýzy je hmotností spektrum, ve kterém je kvantitativní množství daného prvku dáno intenzitou příslušné čáry. Detekční limit pro řadu prvků se oproti metodě ICP AES mnohonásobně sníží (10 – 1000krát). Propojení ICP MS přináší možnost zjištění izotopového zastoupení prvku ve sledovaném vzorku [59].

2.7 Metodika vyhodnocení analytických výsledků

K zpracování výsledků experimentu byla použita lineární kalibrační závislost. K statistickému hodnocení experimentálních dat došlo v souladu s českou státní normou ČSN ISO 8466-1 [65].

2.7.1 5.4.1. Test homogenity rozptylů

Homogenita rozptylů byla určena z opakovaného měření nejnižší a nejvyšší koncentrace pracovního rozsahu (x_1 , x_6). Obě tyto hodnoty byly změřeny desetkrát a bylo tedy získáno i deset naměřených hodnot $y_{i,j}$. Tyto soubory dat byly použity k výpočtu hodnot rozptylů s_1^2 a s_2^2 , pro které platí vztah:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (1)$$

kde n je počet opakování měření a $\bar{y}_i$ je průměr naměřených hodnot, jenž je vyjádřen vztahem (2):

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i}, \quad \text{pro } i = 1, \text{ nebo } 10 \quad (2)$$

K určení významnosti odchylky rozptylu v mezních hodnotách pracovního rozsahu se využívá F -test. Kde je testovaná hodnota PG_1 porovnávána s tabelovanými hodnotami. Pro F - rozdělení platí:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pro } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (3)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pro } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (4)$$

V případě, že $PG_1 \leq F_{f1, f2; 0,99}$, tak rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 není významný. V případě, že $PG_1 > F_{f1, f2; 0,99}$ tak rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 je významný [65].

2.7.2 Test linearity

Linearita kalibrační závislosti byla testována porovnáním residuálních směrodatných odchylek lineární i nelineární kalibrační funkce ČSN ISO 8466-2 [102] pomocí rozdílu hodnot rozptylů DS_2 .

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} DS^2 = (N-2) \cdot s_{yi}^2 - (N-3) \cdot s_{y2}^2, \quad (5)$$

kde N je počet bodů kalibrační křivky.

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce:

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N-2}} \quad (6)$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N-3}} \quad (7)$$

Testovaná hodnota PG_2 , jenž byla opět porovnána s tabelovanými hodnotami F -testu byla vypočtena dle vztahu:

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (8)$$

V případě, že $PG_2 \leq F_2$, pak nevede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti, kalibrační funkce tedy lze považovat za lineární.

V případě, že $PG_2 > F_2$, pak vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti a je třeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty hodnotit právě nelineární kalibrační funkcí [65].

2.7.3 Kalibrační závislost

Metoda kalibrační křivky se provádí pomocí tzv. standardních roztoků. Ty obsahují známou koncentraci stanovovaného prvku nebo látky. Tyto roztoky jsou proměřeny a je sestrojena kalibrační křivka. Tu tvoří osa x , nesoucí informace o koncentraci a osa y , na které je obvykle hodnota signálu (S). Po změření kalibrační křivky jsou stanovovány vzorky, ve kterých je obsah prvku určen podle velikosti signálu měřené veličiny (př. absorbance). Závislost signál – koncentrace může být dvojího druhu: funkční či statická [66].

Funkční závislost proměnných je řešena regresní analýzou. **Regresní analýza lineární závislosti** je určena odhady koeficientů a (posunutí) a b (směrnice). Ty jsou charakteristickou vlastností regresní přímky a ta je vyjádřena pomocí rovnice $y = ax + b$. Pro odhad koeficientů regresní rovnice se obvykle volí metoda nejmenšího součtu čtverců. Platí zde vztahy:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i) \quad (9)$$

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (10)$$

Rozptýlení kolem regresní křivky (též přesnost kalibrace) jsou určeny **směrodatnou odchylkou** jako:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{i}{n-2} (\sum_{i=1}^n y_i^2 - a \sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i y_i)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n-2}} \quad (11)$$

kde Y_i je hodnota vypočtená z regresní rovnice pro odpovídající x_i , tedy $Y_i = a + bx_i$. Posouzení těsnosti rozložení závisle proměnné y kolem regresně vypočítané hodnoty funkce $y = f(x)$ umožňuje **korelace**. Test rozložení závisle proměnné veličin kolem lineární regresní přímky určuje korelační koeficient:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] \cdot [n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]}} \quad (12)$$

V případě, že se hodnota korelačního koeficientu blíží ± 1 , tak je závislost mezi proměnnými těsnější a blíží se k přímce. Čím více jsou naměřená data lineární, tím více je regresní model přesnější [66].

Ze zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu x existuje konfidenční interval (interval spolehlivosti) pokrývající skutečnou hodnotu y . Krajiní body tohoto intervalu leží na dvou hyperbolických obloucích (meze intervalu spolehlivosti) mezi nimiž lze očekávat skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , která se určí pomocí kvantilu t -rozdělení podle Studenta [65].

Horní mez intervalu spolehlivosti:

$$UCL = \frac{y - a}{b} + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (13)$$

kde t je kvantil t -rozdělení podle Studenta.

Dolní mez intervalu spolehlivosti:

$$LCL = \frac{y - a}{b} - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

2.7.3.1 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce (LOD - limit of detection) je nejnižší množství analytu obsaženého ve vzorku, které lze detekovat. Mez detekce je podle IUPAC definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, které poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí. Mez detekce je vyjádřena vztahem:

$$LOD = \frac{3s_{BL}}{S} \quad (14)$$

kde S je citlivost (dána směrnici kalibrační křivky) a s_{BL} je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu (desetinásobné proměření signálu blanku) [67].

Mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) je nejmenší množství analytu, které lze s přijatelnou mírou správnosti a přesnosti stanovit. Hodnotu zjišťujeme užitím vhodného standardu nebo vzorku. Ve většině případech se jedná o nejnižší bod kalibrace. Přesně je definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, jež poskytuje signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky signálu pozadí. Mez stanovitelnosti je vyjádřena vztahem (15) [67].

$$LOQ = \frac{10s_{BL}}{S} \quad (15)$$

2.7.4 Výpočet meze detekce z kalibrační křivky dle Grahama

Hodnocení analytických metod dle normy ČSN ISO 8466-1 bylo doplněkem rozšířeno o elegantní využití informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření [65].

Běžně využívané způsoby určení detekčního limitu metody většinou ignorují závislost odezvy měřicího přístroje na koncentraci analytu ve vzorku. Základním předpokladem popisované metody je lineární odezva měřicího přístroje až k tzv. nulové koncentraci analytu ve zkoumaném vzorku. Jelikož tento předpoklad nemusí být pokaždé zcela splněn, je nutné (pro zajištění věrohodnosti výsledků) změřit odezvu ve vzorcích s tak nízkou koncentrací, jak jen to je možné [68]

Detekční limit metody X_D v sobě zahrnuje koncentraci analytu, která nemůže být statisticky rozlišena od nulové koncentrace. S využitím statistických výpočtů lze X_D nalézt jako koncentraci, u které je dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti roven nule. Tímto způsobem nalezený detekční limit (včetně příslušných mezí intervalů spolehlivosti), chrání před chybou prvního druhu tzn. přijetí hypotézy, že analyt je obsažen ve vzorku, když ve skutečnosti přítomen ve vzorku není, je označován jako X_D^a :

$$HMIS = LLCI(X_D^a) = 0 = X_D^a - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (16)$$

Před chybou druhého druhu (přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je) chrání detekční limit metody označovaný jako X_D^b , pro který platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožný s horní mezí intervalu spolehlivosti X_D^a .

$$DMIS(X_D^b) = ULCI(X_D^a) = X_D^a - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (17)$$

Hodnoty detekčních limitů X_D^a a X_D^b byly zjištěny z rovnic 16 a 17 pomocí funkce „Řešitel“ programu Microsoft® Excel [68].

2.7.5 Výpočet meze detekce z kalibrační křivky dle Millera

Jedná se o elegantní využití informací, které byly získány při měření kalibrace pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření. Jde v podstatě o metodu tří sigma (IUPAC), jenž ale využívá informací získaných z kalibrační závislosti tzn., že se nesmí desetkrát proměřovat blank (slepý vzorek, systém neobsahující analyt) [69].

Na začátku je nutné vypočítat regresní rovnici kalibrační křivky, z té se odečte úsek (y_B), který kalibrační křivka vytíná na ose y . K tomuto úseku se posléze přičte trojnásobek směrodatné odchylky rozptylu kolem kalibrační křivky, který lze vypočítat za použití funkce STEYX, či ze vzorce:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y_i - y_i'}{n-2}} \quad (16)$$

Celkový vzorec pro výpočet úseku na ose y je:

$$y = y_B + 3 \cdot s_{y/x}, \quad (17)$$

tento úsek se poté dosadí zpět do regresní rovnice a po vyjádření x se vypočte detekční limit příslušné metody [69].

3 CÍL PRÁCE

Cílem předložené diplomové práce zaměřené na degradaci hořčíkových materiálů v SBF roztocích je:

- Zpracování rešerše na téma koroze hořčíkových slitin
- Příprava hořčíkových slitin a SBF roztoků
- Provedení imerzní zkoušky dle normy ČSN ISO 11845
- Koroze hořčíkových slitin v definovaných podmínkách při 37°C
- Analýza získaných dat a zhodnocení koroze hořčíkových slitin v definovaných podmínkách

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Příprava vzorků

4.1.1 Použité chemikálie

- Aceton (Lachema, závod Neratovice)
- Kyselina dusičná (65%, p.a. Lachema, závod Neratovice)
- Hankův roztok bez přídavku Mg a Ca (PAA The Cell Culture Company)
- Hankův roztok s přídavkem Mg a Ca (PAA The Cell Culture Company)

4.1.2 Použité laboratorní přístroje a pomůcky

Pro přípravu vzorků v experimentální části této práce byly použity tyto laboratorní přístroje a pomůcky:

- Laboratorní sklo (kádinka, pipeta)
- Vialky (čiré sklo, 30 ml, Vitrum)
- PP víčka na vialky (27,5 mm, Vitrum)
- Řezačka Discotom
- Metalografická bruska Pedemin
- Brusný papír Struers (250, 500 a 1200 zrn/palec²)
- Ultrazvuková lázeň Ecoson
- Analytické váhy digitální (Sartorius)
- Horkovzdušný sterilizátor (Stericell SC 55)
- Inkubátor (Q-Cell 140)

4.1.3 Experimentální materiál

Pro experiment byly použity hořčíkové slitiny typu Mg-Al-Zn. Konkrétně se jednalo o slitiny AZ31 a AZ61 (Tab. 13, Tab. 15). Chemické složení slitin AZ31 a AZ61 bylo stanoveno metodou GDOS (Optická emisní spektrometrie s doutnavým výbojem, Glow Discharge Optical Spektrometry) (změřeno na FSI VUT v Brně).

Tab. 13: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ31 v hmotnostních procentech pro experiment

Prvek	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	ostatní
AZ31	3,19	0,96	0,003	0,38	<0,001	0,04	<0,001	< 0,001

Tab. 14: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ31 v hmotnostních procentech dle ASTM

Prvek	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	ostatní
AZ31A	2,5-3,5	0,6-1,4	max 0,05	min 0,2	max 0,3	max 0,05	max 0,005	max 0,3
AZ31B	2,5-3,5	0,7-1,3	max 0,05	0,2-1	max 0,1	max 0,005	max 0,005	max 0,3
AZ31C	2,4-3,6	0,5-1,5	max 0,1	0,15-1	max 0,1	-	max 0,03	max 0,3

Tab. 15: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ61 v hmotnostních procentech pro experiment

Prvek	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	ostatní
AZ61	6,06	1,18	0,004	0,34	< 0,001	0,003	<0,001	< 0,001

Tab. 16: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ61 v hmotnostních procentech dle ASTM

Prvek	Al	Zn	Cu	Mn	Si	Fe	Ni	ostatní
AZ61A	5,8 -7,2	0,4-1,5	max 0,05	0,15-0,5	max 0,1	max 0,005	max 0,005	max 0,3

Slitina AZ31 je vhodná ke svařování. Má dobré plastické vlastnosti a třískovou obrovitelnost (soustružení, vrtání, frézování, hoblování, obrábění, protahování a protlačování, broušení). Nelze ji vytvrdit. V prostředích obsahujících sůl nebo ve vlhkém prostředí podléhá korozní degradaci. Užívá se v podobě dutých či plných profilů a za tepla tvářených plechů. Chemické složení AZ31 dle normy ASTM je v Tab. 14.

O slitině AZ31 se v současné době uvažuje jako o vhodném materiálu k výrobě biodegradabilních implantátů (např. kostní implantáty). Výzkum je zatím v rané fázi, ale již několik studií má pozitivní výsledky [70].

Slitina AZ61 má dobré plastické vlastnosti a houževnatost. Je vhodná ke svařování. Lze ji užít jako náhradu za slitinu AZ91 v některých aplikacích, kde je třeba lepší tažnost a houževnatost, čehož se dosáhne snížením obsahu hliníku ve slitině. Výrobky ze slitiny AZ61 můžeme použít do teploty 120 °C. Po překročení této teploty dochází k velkému zhoršení mechanických vlastností. Chemické složení AZ31 dle normy ASTM je v Tab. 16.

4.2 Imerzní zkouška pro AZ31

Imerzní zkouška byla provedena dle normy *Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky ČSN ISO 11845* [71].

Experimentální materiál AZ31 byl použit pro 2 série vzorků. Slitina byla rozřezána na vzorky o rozměrech 15×30×3 mm, ty byly broušeny na brusných papírech 250 a 500 zrn/palec² za stálého smáčení vodou a na brusném papíru 1200 zrn/palec² za sucha až do dosažení jednotné drsnosti. Po broušení byly vzorky očištěny v acetonu v ultrazvukové lázni, změřeny digitálním posuvným měřítkem a zváženy na analytických vahách. Hodnoty byly zaznamenány do tabulky.

Takto připravené vzorky slitiny AZ31 byly vloženy do vialek s roztoky. Vialky byly i s víčky před jejich použitím sterilizovány. Sterilizace proběhla ve sterilizátoru Stericell SC 55 ve zvoleném teplotním programu při 150 °C po dobu 2 hodin. Po skončení programu, byly ponechány vialky ve sterilizátoru až do vychladnutí na laboratorní teplotu.

Korozní degradace vzorků slitiny AZ31 probíhala v Hankově roztoku, který byl do vialek dávkován v přesném odměřeném množství dle exponované plochy každého vzorku. Dávkovaný objem roztoku byl vypočítán dle normy *ČSN EN ISO 10993 -15 Biologické hodnocení prostředků zdravotnické techniky – Část 15: Kvalitativní a kvantitativní stanovení degradačních produktů z kovů a slitin* [72]. Pro první série vzorků byl použit neobohacený Hankův roztok a pro druhou sérii vzorků byl použit Hankův roztok obohacený o vápník a a hořčík.

Vzorky byly nasazeny do roztoků, vialky překryty parafilmem, uzavřeny víčky a umístěny do inkubátoru. Zde byla po celou dobu průběhu korozní degradace konstantní teplota 37 ± 1 °C, dle normy [72]. Teplota 37 °C byla zvolena, protože že se jedná o simulovanou tělní teplotu lidského těla.

Časové rozpětí experimentu bylo zvoleno v rozsahu expozice od 24 do 1008 hodin, pak byly vzorky postupně odebírány ve zvolených časových intervalech. Po vyjmutí z roztoku byl vzorek důkladně opláchnut destilovanou vodou a usušen.

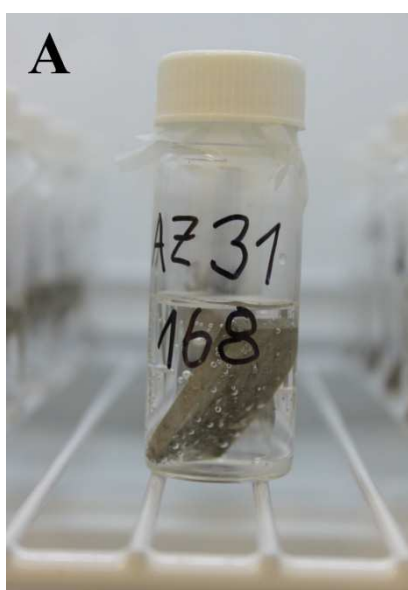
Odstranění korozních zplodin bylo provedeno dle ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin – Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám* ve směsi oxidu chromového (100g CrO₃ a 10 g AgNO₃ doplněno do 1000 ml destilovanou vodou) po dobu cca 1 minuty při teplotě varu [73]. Proces byl opakován dvakrát. Po odstranění korozních zplodin byly vzorky zváženy na analytických vahách výrobce Sartorius s přesností na 0,0001 g.

Korozní rychlost degradace experimentálního materiálu byla určena podílem hmotnostního úbytku a exponované plochy jednotlivých vzorků.

Obr. 9: Uspořádání vzorků AZ31 v inkubátoru (Q-Cell 140) při experimentu



Obr. 10: Detailní zobrazení vzorků A) AZ31 pro čas 168 hodin v Hankově roztoku při nasazení vzorku; B) AZ31 pro čas 456 hodin v Hankově roztoku po odebrání vzorku



4.3 Imerzní zkouška pro AZ61

Imerzní zkouška pro experimentální materiál AZ61 byla provedena dle normy *Koroze kovů a slitin – Všeobecné zásady pro korozní zkoušky ČSN ISO 11845* identickým způsobem, jako v případě experimentálního materiálu AZ31 [71].

4.4 Chemická analýza Hankových roztoků

4.4.1 Použité chemikálie

- Hankův roztok bez přídavku Mg a Ca (PAA The Cell Culture Company)
- Hankův roztok s přídavkem Mg a Ca (PAA The Cell Culture Company)
- Kyselina dusičná (65%, p.a. Lachema, závod Neratovice)
- Kalibrační standardní roztok Mg o koncentraci $1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (Astasol, Analytica, s.r.o. Praha)
- Kalibrační standardní roztok Zn o koncentraci $1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (Astasol, Analytica, s.r.o. Praha)
- Kalibrační standardní roztok Al o koncentraci $1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (Astasol, Analytica, s.r.o. Praha)
- ultra čistá MiliQ voda

4.4.2 Použité laboratorní přístroje a pomůcky

- Sada automatických mikropipet (Thermo)
- Laboratorní sklo (kádinky, 25 ml odměrné baňky 50 ml odměrné baňky, 2 ml pipety, vialky)
- SpectrAA 30 (Varian, Austrálie)
- AAS-Zenit 60 (Analytik Jena AG, Německo)
- Grafitová kyveta s platformou (AnalytikJena)
- Přístroj pro přípravu ultra čisté vody (PURELAB Classic, Elga PL 5242)
- Tlaková láhev s argonem (čistota 5.0)
- Tlaková láhev s acetylénem (pro plamenovou fotometrii 2.6)
- Vzduchový kompresor
- pH-metr (InoLab pH level 3 od firmy WTW, se zapojenou kombinovanou elektrodou typu SenTix od společnosti WTW)

4.4.3 Stanovení koncentrace hořčíku v Hankových roztocích

K stanovení hořčíku byl použit plamenový absorpční spektrometr SpectrAA30 od firmy Varian. Zdroj záření byla HCL lampa kompatibilní se stanovovaným prvkem v oxidačním plameni směsi acetylen a vzduch. Plamen vycházel ze štěrbinového hořáku o délce 10 cm, který byl umístěn v ose přístroje.

Kalibrace byla změřena z připravených standardních roztoků o koncentracích: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 mg.l^{-1} .

Chemické složení jednotlivých vzorků Hankových roztoků v průběhu koroze slitin AZ31 a AZ61 bylo změřeno vždy 3krát. Vzorky byly ředěny 100 – 500krát ultra čistou vodou dle koncentrace stanovovaného prvku a v závislosti na rozsahu kalibrace. Mezi dávkováním jednotlivých vzorků byla ponechána prodleva cca 1 minuta, kdy byl přístroj promýván vodným roztokem HNO_3 (o koncentraci 1 ml 65% HNO_3 na 1 l destil. vody), z důvodu zamezení kontaminace vzorků předešlým měřením. Kalibrace byla v experimentu prováděna před každou sérií analyzovaných vzorků. Analýza probíhala za atmosférického tlaku a za předem nastavených přesných parametrů (Tab. 17).

Tab. 17: Nastavené parametry pro měření hořčíku

Prvek	I [mA]	vlnová délka [nm]	Šířka štěrby [nm]	Průtok acetylen/vzduch [l/min]
Mg	4	285,2	0,5	3,5/1,5 l



Obr. 11: Přístroj pro měření hořčíku a zinku (SpectrAA 30)

4.4.4 Stanovení koncentrace zinku v Hankových roztocích

Stanovení zinku ve vzorcích Hankova roztoku probíhalo za použití plamenového absorpčního spektrometru SpectraAA 30. Postup byl identický jako v případě stanovení hořčíku s rozdílným nastavením parametrů měření (Tab. 18). Pro zinek byla zvolena kalibrační řada v rozsahu: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2 mg.l^{-1} .

Tab. 18: Nastavené parametry pro měření zinku

Prvek	I [mA]	vlnová délka [nm]	Šířka štěrby [nm]	Průtok acetylen/vzduch [l/min]
Zn	10	213,9	1	3,5/1,5

4.4.5 Stanovení koncentrace hliníku v Hankových roztocích

K analýze hliníku byl použit atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou AAS ZEEnit 60 od firmy AnalytikJena AG s elektrotermickou atomizací. Zde byl vzorek nanášen za pomoci autosampleru do grafitové kyvety s platformou. Zdrojem záření byla hliníková lampa.

Kalibrace byla změřena z připravených standardních roztoků o koncentracích: 10, 30, 50, 70, 90, 110 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Kalibrační řada byla připravena z ředicích roztoků, které byly namíchány ze standardu hliníku ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$).

Chemické složení jednotlivých vzorků (AZ31, AZ61). Hankova roztoku bylo změřeno vždy 3krát. Vzorky byly ředěny 100 – 500krát ultra čistou vodou dle koncentrace stanovovaného prvku. Mezi dávkováním jednotlivých vzorků byl vždy promyt automatický dávkovač a pročištěn přístroj z důvodu zamezení kontaminace vzorků předešlým měřením. Kalibrace přístroje byla v experimentu prováděna před každou sérií analyzovaných vzorků. Analýza probíhala za atmosférického tlaku v nastaveném teplotním programu (Tab. 19) a s nastavenými parametry měření pro hliník (Tab. 20)

Tab. 19: Teplotní program ET AAS pro stanovení hliníku ve vzorcích Hankova roztoku

Proces	Teplota (°C)	Rampa (°C/s)	Doba držení (s)	Čas (s)
Sušení	90	5	20	30,4
Sušení	105	3	20	25,0
Sušení	110	2	10	12,5
Pyrolýza	1300	250	10	14,8
AZ*	1300	0	4	4,0
Atomizace	2400	1200	3	3,9
Čištění	2500	500	4	4,2

AZ*autozero

Tab. 20: Nastavené parametry pro měření hliníku

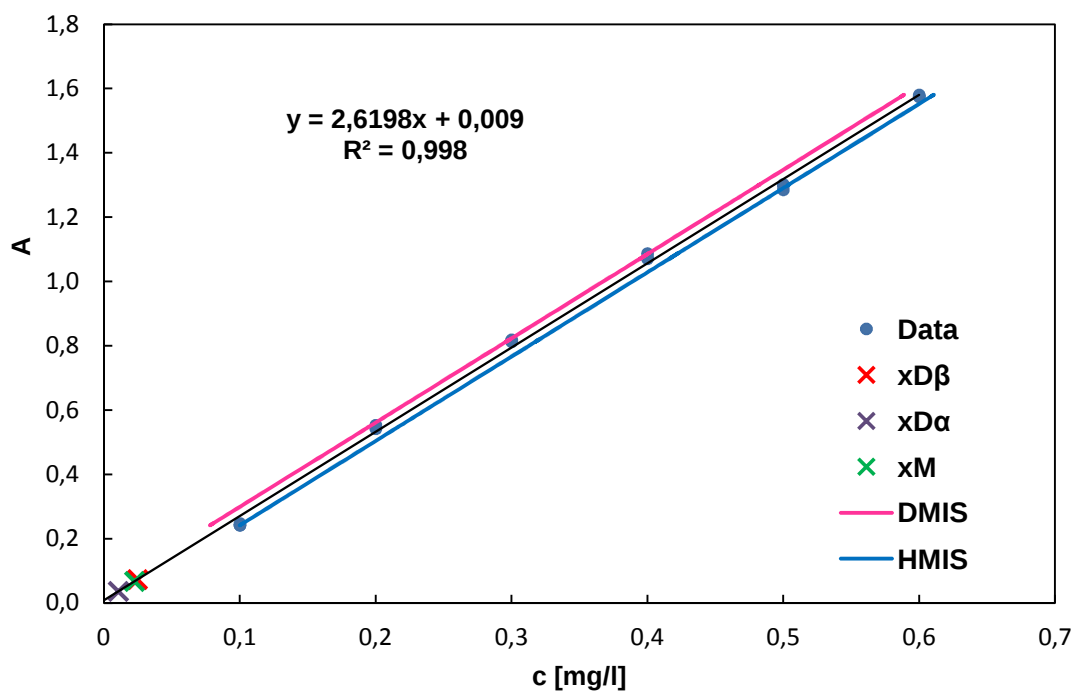
Prvek	I	vlnová délka	Šířka štěrbin
jednotky	[mA]	[nm]	[nm]
Al	6 mA	309,3 nm	0,5 nm



Obr. 12: Příklad přístroje pro měření hořčíku a zinku (AAS Zenit 60)

4.4.6 Hodnocení kalibračních křivek

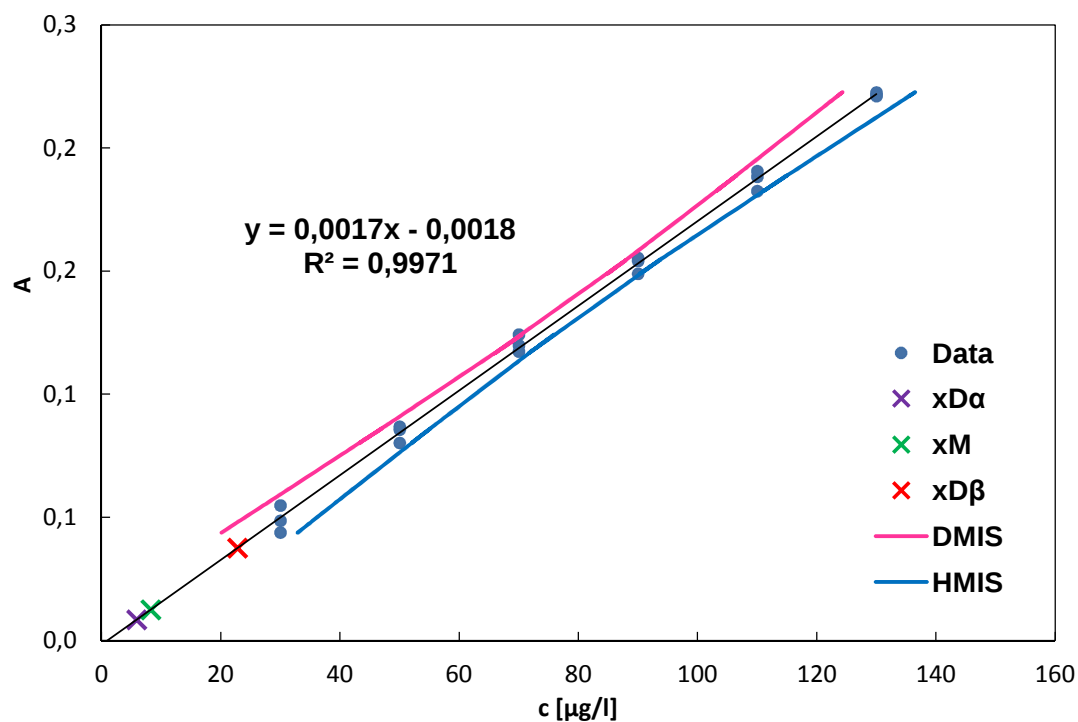
Kalibrační závislost pro hořčík (Obr. 13.), zinek (Obr. 14.) a hliník (Obr. 15.) byly zpracovány dle normy ČSN 8466-1. Vyhodnoceny byly pásy spolehlivosti a byly vypočteny detekční limity třemi různými způsoby: dle Grahama (X_{Da} , $X_{D\beta}$), Millera X_m a metodou tří sigma (IUPAC) $X_{3\sigma}$.



Obr. 13: Kalibrační křivka hořčíku

Tab. 21: Vypočítaná mez detekce, mez stanovitelnost a směrodatná odchylka hořčíku

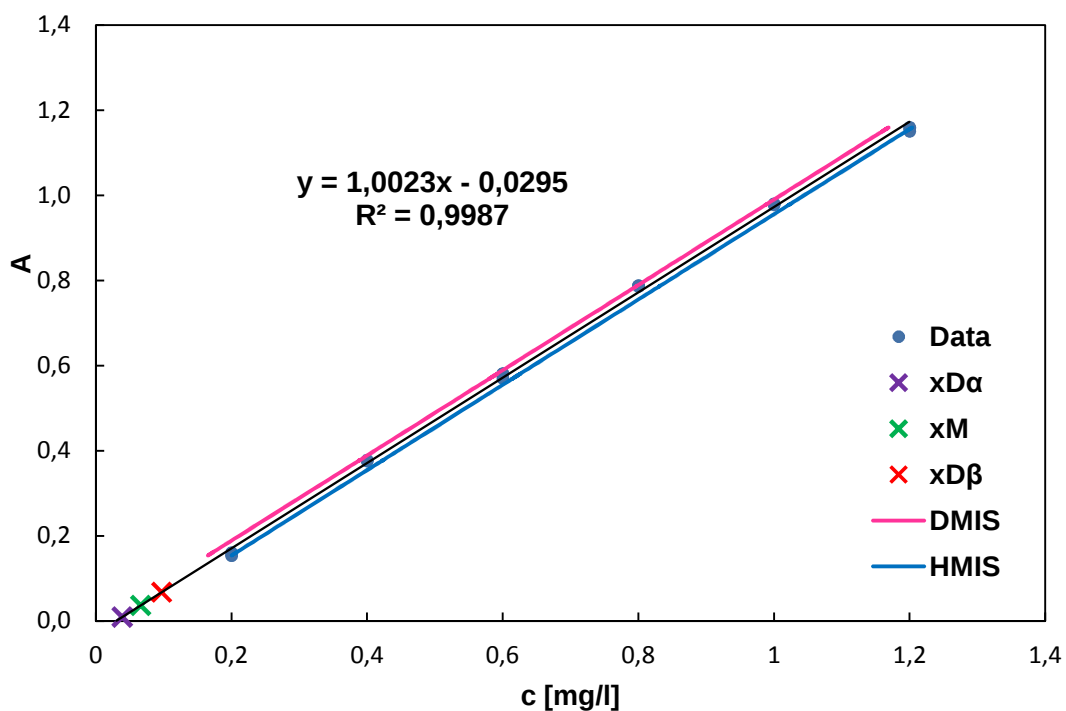
SMODCH	LOD [mg·l ⁻¹]	LOQ [mg·l ⁻¹]
$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$



Obr. 14: Kalibrační křivka hliníku

Tab. 22: Vypočítaná mez detekce, mez stanovitelnost a směrodatná odchylka hliníku

SMODCH	LOD [mg·l ⁻¹]	LOQ [mg·l ⁻¹]
$1,81 \cdot 10^{-3}$	$2,0710^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$



Obr. 15: Kalibrační křivka zinku

Tab. 23: Vypočítaná mez detekce, mez stanovitelnost a směrodatná odchylka zinku

SMODCH	LOD [mg·l ⁻¹]	LOQ [mg·l ⁻¹]
$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Stanovení pH v Hankových roztocích

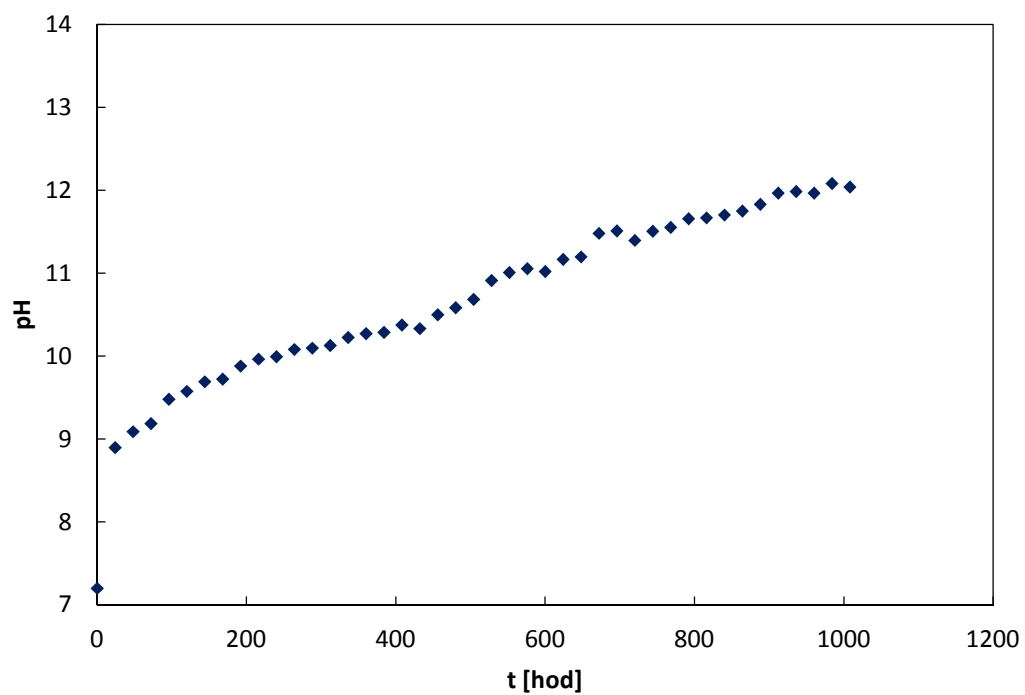
Před každým stanovením koncentrace prvků uvolněných do prostředí v průběhu imerzní zkoušky ze slitin AZ31 a AZ61 do Hankových roztoků, byla stanovena hodnota pH. Grafické vyjádření výsledných hodnot pH u slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku je zobrazeno na Obr. 16 a v obohaceném Hankově roztoku je znázorněno na Obr. 17. Z grafu na Obr. 18 lze vyčíst výsledné hodnoty pH pro slitinu AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku a na Obr. 19 v roztoku obohaceném. Počáteční hodnota pH v Hankových roztocích je přibližně shodná s hodnotou pH krevní plazmy (7,2 – 7,4).

Z grafického vyjádření na Obr. 16 a Obr. 17 pro slitinu AZ31 je patrné, že při imerzní zkoušce dochází v závislosti na čase k nárůstu hodnot pH do zásadité oblasti. Naměřené pH pro časové rozpětí 24 až 1008 hodin pro slitinu AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku, se pohybovalo v rozsahu 7,21 až 12,0. U slitiny AZ31 v obohaceném Hankově roztoku se hodnoty pohybovaly v rozmezí od 7,32 až 10,88. V obou případech docházelo k rychlému nárůstu pH během prvních 24 hodin. V neobohaceném Hankově roztoku se pH zvyšovalo pozvolna až do času 912, kde se hodnota ustálila a dále se nezvyšovala, v obohaceném Hankově roztoku se hodnota pH stabilizovala v čase 360 hodin.

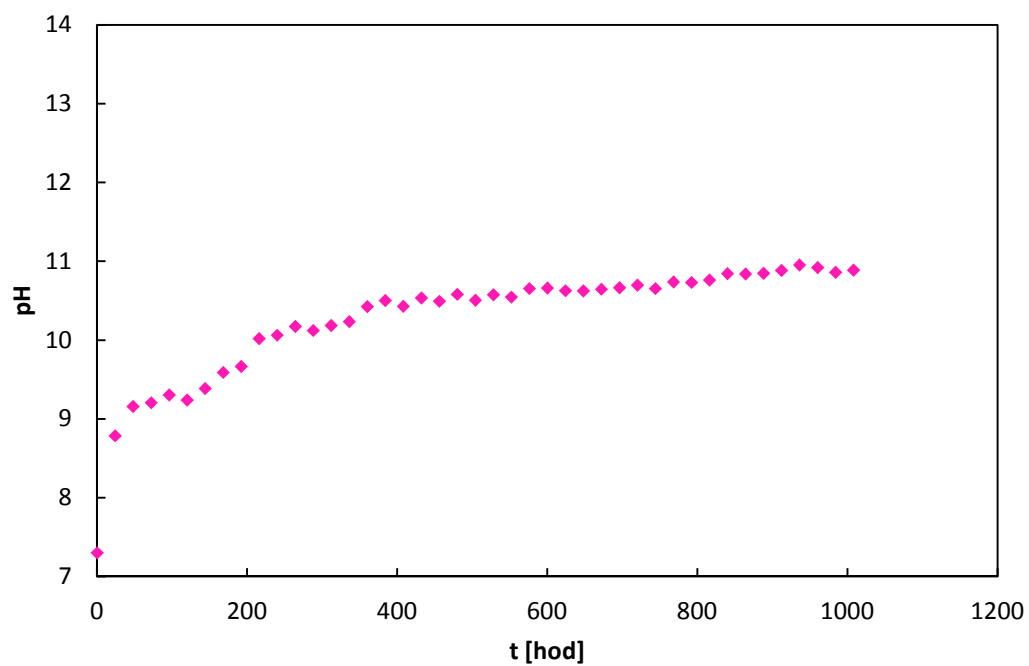
Z grafického znázornění pH pro slitiny AZ61 na Obr. 18 a Obr. 19 je zřejmé, že docházelo k růstu pH v závislosti na čase, jako v případě slitiny AZ31. Naměřené hodnoty pH v časovém intervalu 24 až 408 hodin pro slitinu AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku se pohybovaly v rozsahu 7,21 až 9,91. U slitiny AZ61 v obohaceném Hankově roztoku se naměřené hodnoty pohybovaly v rozmezí od 7,32 do 9,88. V obou případech docházelo v časovém úseku 0 až 24 hodin k rychlému vzrůstu pH. V neobohaceném Hankově roztoku se pH ustálilo v čase cca 312 hodin a poté se již výrazně nezvyšovalo. V obohaceném Hankově roztoku se hodnota pH stabilizovalo již v čase 264 hodin.

Při korozi hořčíkových slitin dochází ke zvýšení pH a tím tak k alkalizaci prostředí vlivem katodické reakce, při které se redukuje voda za vzniku vodíku a OH^- iontů (viz. Rov. 2).

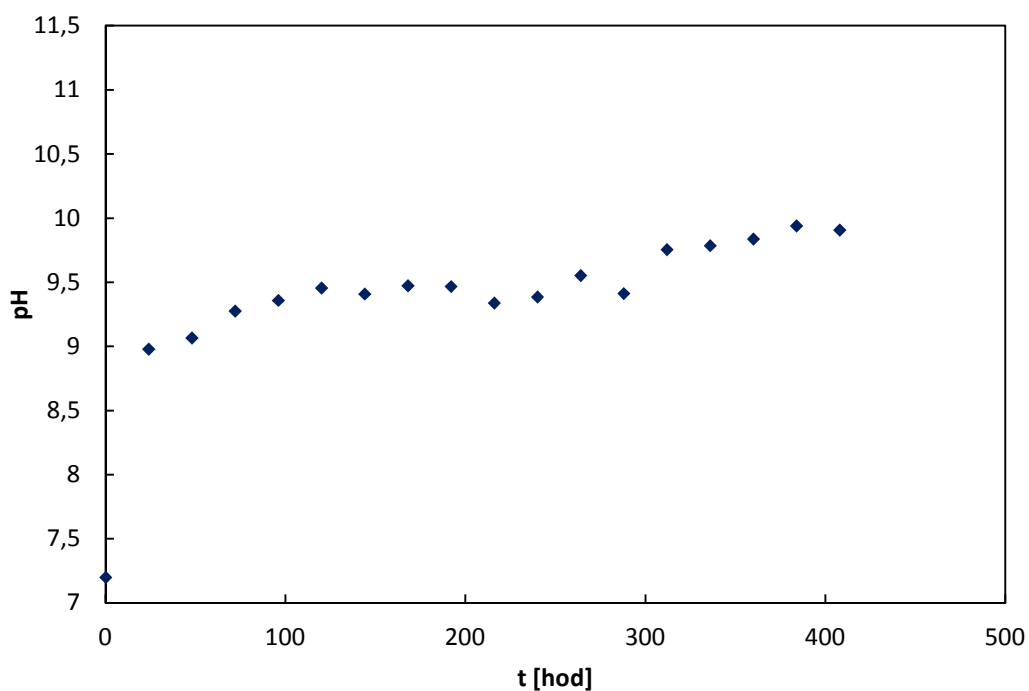
Chování hořčíkových slitin závisí na hodnotách pH vnějšího prostředí. V lidském těle se obvykle pohybuje hodnota pH okolo 7, ale tato hodnota se může vlivem vnějších podnětů (např. nehoda, nerovnováha v biologickém systému, infekce a další faktory) pohybovat v rozmezí pH 3 – 9. Po operaci se hodnota pH pohybuje obvykle v rozmezí 5,3 až 5,6 [73].



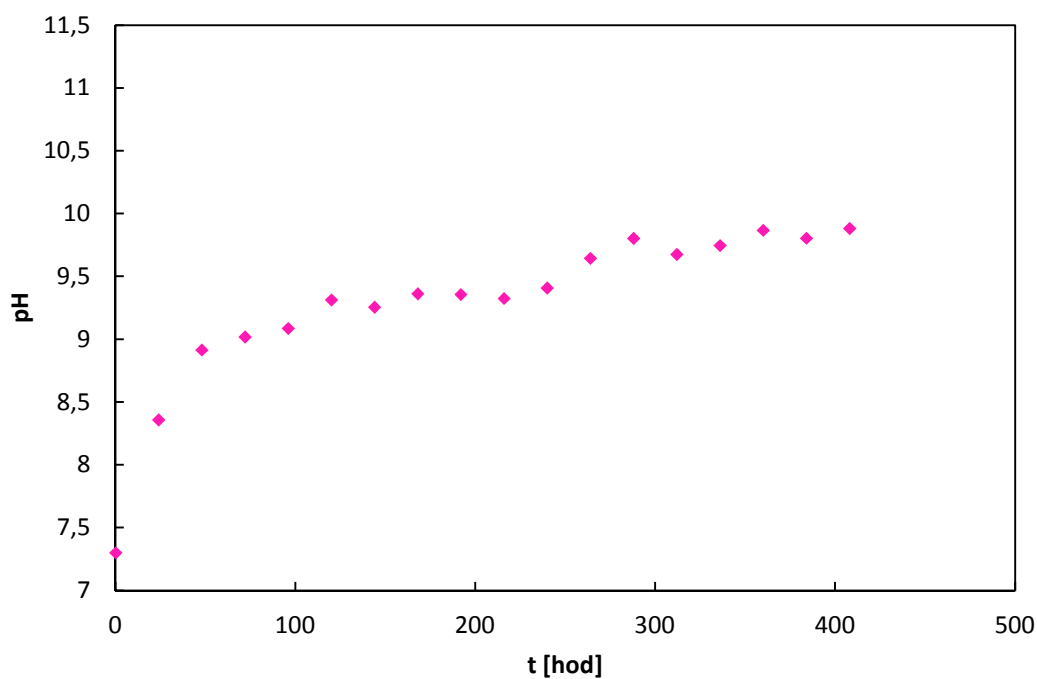
Obr. 16: Hodnoty pH v neobohaceném Hankově roztoku u slitiny AZ31



Obr. 17: Hodnoty pH v obohaceném Hankově roztoku u slitiny AZ31



Obr. 18: Naměřené hodnoty pH v neobohaceném Hankově roztoku u slitiny AZ61



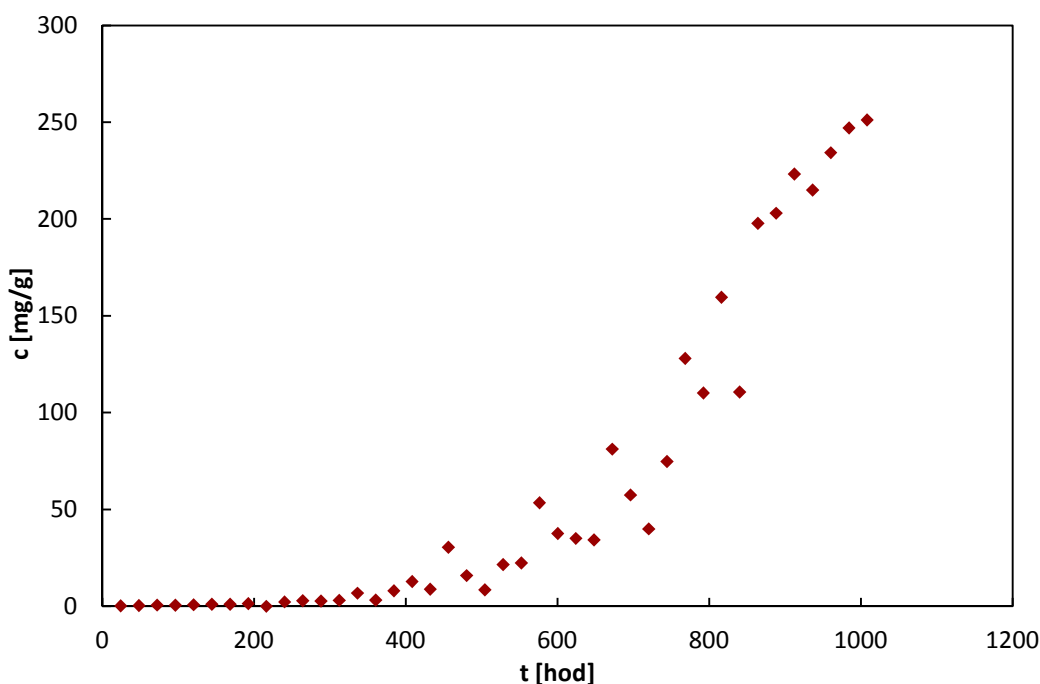
Obr. 19: Naměřené hodnoty pH v obohaceném Hankově roztoku u slitiny AZ61

Rozdílné hodnoty pH potvrdily vliv složení slitin na průběh imerzní zkoušky v různých podmínkách prostředí, kdy došlo k vyššímu nárůstu pH v roztocích, ve kterých byla ponořena slitina AZ31 v porovnání s roztoky, v nichž byla ponořena slitina AZ61.

5.2 Stanovení koncentrace hořčíku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61

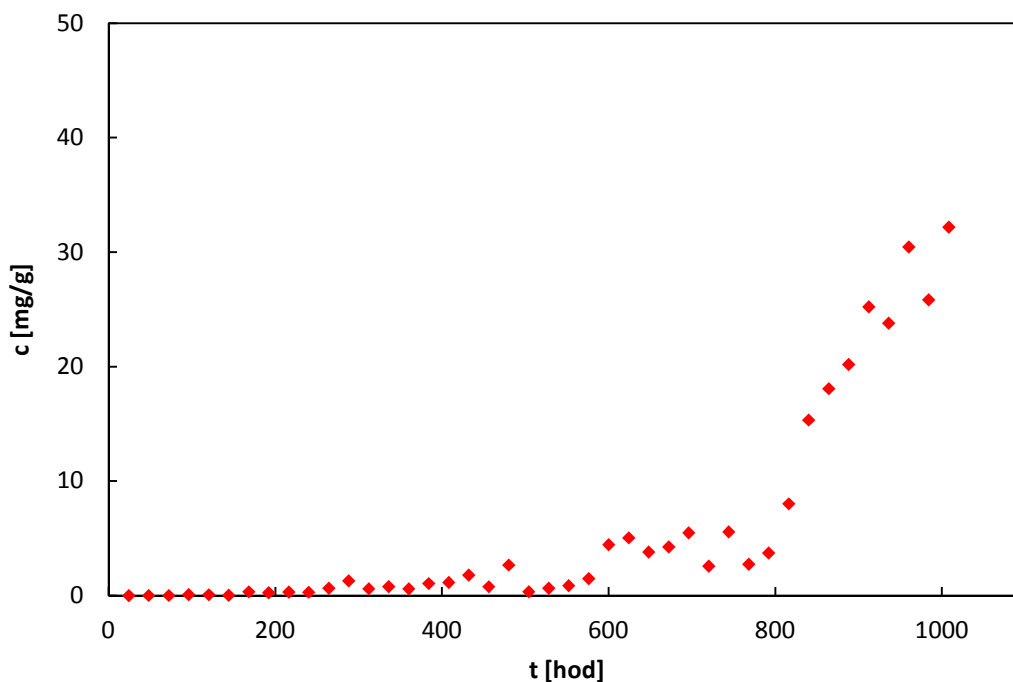
Hořčík byl stanoven u slitiny AZ31 a AZ61. Každá série vzorků byla rozlišena v závislosti na složení Hankova roztoku, první série byla uskutečněna v čistém o ionty neobohaceném roztoku a druhá série byla provedena s Hankovým roztokem obohaceným o alkalické ionty hořčíku a vápníku, výsledně byl porovnáván vliv těchto iontů na průběh koroze slitin AZ31 a AZ61. Časová posloupnost sérií AZ31 byla 24 hodin a jedna série obsahovala 42 vzorků, čemuž odpovídal časový interval 24 až 1008 hodin celkem. V případě slitiny AZ61 série obsahovala 17 vzorků a rozsah expoziční doby činil 24 až 408 hodin s krokem 24 hodin.

Grafické vyjádření naměřených hodnot koncentrace hořčíku v neobohaceném Hankově roztoku pro slitinu AZ31 je na Obr. 20. Stanovená koncentrace v časovém rozpětí 24 až 1008 hodin se pohybovala v rozsahu od 0,28 do 251,25 mg.g^{-1} . V časovém úseku od 24 do 504 hodin docházelo k mírnému uvolňování hořčíku do neobohaceného Hankova roztoku. Po uplynutí doby expozice 504 hodin začalo množství hořčíku v roztoku prudce stoupat až do času 960 hodin, kde se hodnoty koncentrace hořčíku začaly ustalovat. Zde by bylo vhodné tento časový interval rozvést a překročit expozici 1008 hodin pro podrobnější ověření tohoto trendu ustálení hodnot koncentrace hořčíku.



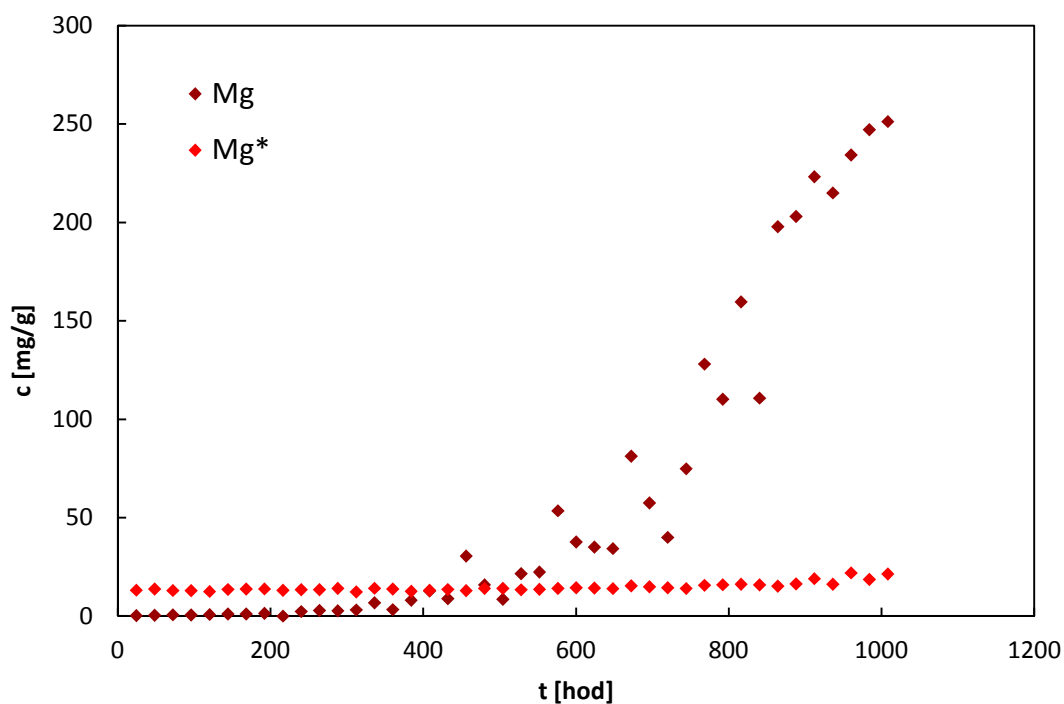
Obr. 20: Koncentrace Mg uvolněného při korozi AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafické znázornění stanovených hodnot koncentrace hořčíku v obohaceném Hankově roztoku pro slitinu AZ31 je zobrazeno na Obr. 21. Změřené hodnoty koncentrace v časovém rozpětí 24 až 1008 hodin se pohybovaly v rozsahu $2,0 \cdot 10^{-3}$ až 32,18 mg.g^{-1} . V časovém úseku od 24 do 648 hodin docházelo k pozvolnému uvolňování hořčíku do roztoku. Po dosažení hodnoty 720 hodin se ze slitiny AZ31 začal uvolňovat hořčík ve vyšším množství a strmý růst pokračoval až do hodnoty 936 hodin, kde došlo k mírnému ustálení koncentrace hořčíku.



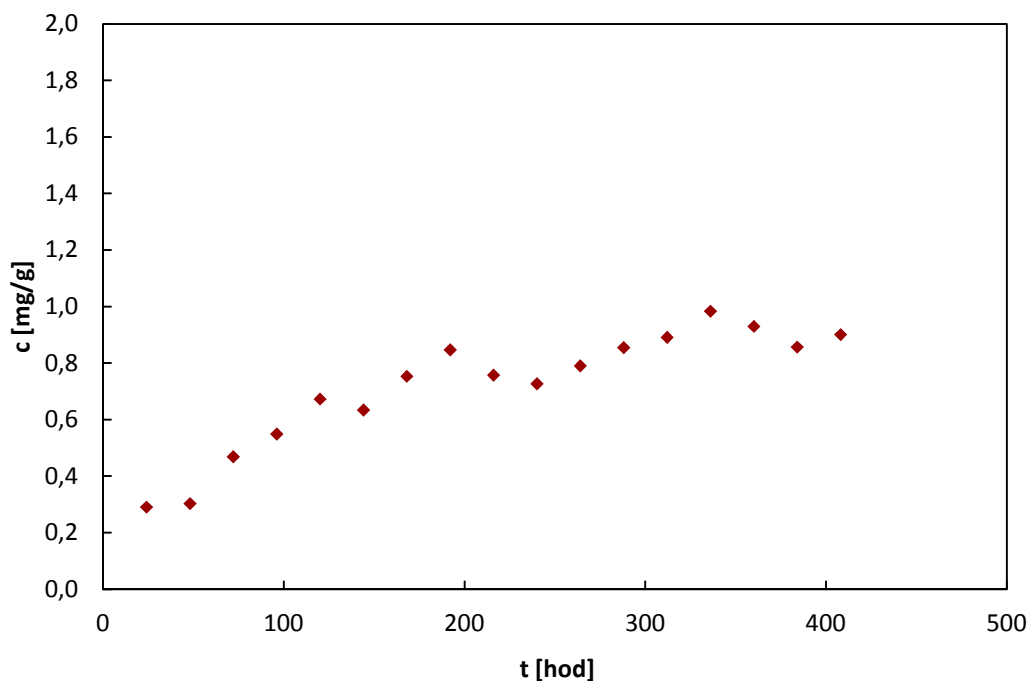
Obr. 21: Množství Mg uvolněného při korozi AZ31 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafické závislosti (Obr. 22) je patrné, že k uvolňování hořčíku ze slitiny AZ31 docházelo více v neobohaceném Hankově roztoku, kde konečná naměřená hodnota činila $251,25 \text{ mg.g}^{-1}$. Oproti naměřené koncentraci v obohaceném Hankově roztoku (navíc Mg a Ca), kde poslední stanovená hodnota byla $32,18 \text{ mg.g}^{-1}$.



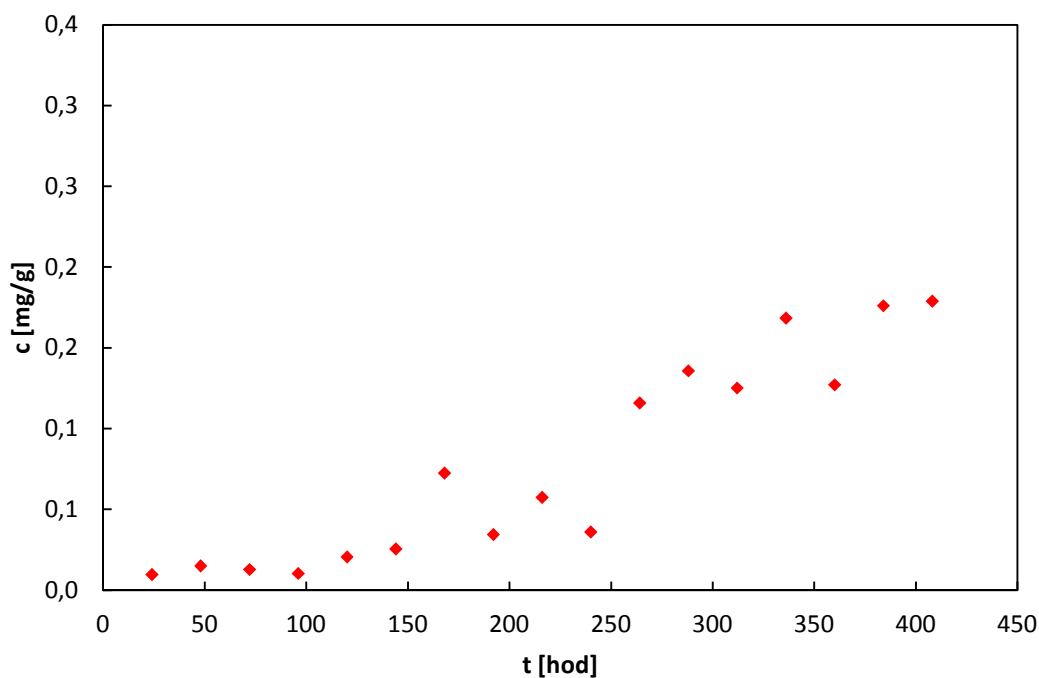
Obr. 22: Srovnání množství hořčíku uvolněného při korozi AZ31 v Hankových roztocích (Mg = hořčík v neobohaceném HBSS, Mg^* = hořčík v obohaceném HBSS)

Graficky jsou výsledné hodnoty koncentrace hořčíku pro slitinu AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku zobrazeny na Obr. 23. Obsah hořčíku v rozmezí 24 až 408 hodin se pohyboval od 0,29 do 0,90 mg.g⁻¹. V časovém úseku od 24 do 120 hodin docházelo k pomalému nárůstu obsahu hořčíku. Po uplynutí 120 hodin se hořčík do roztoku uvolňoval rovnoměrně.



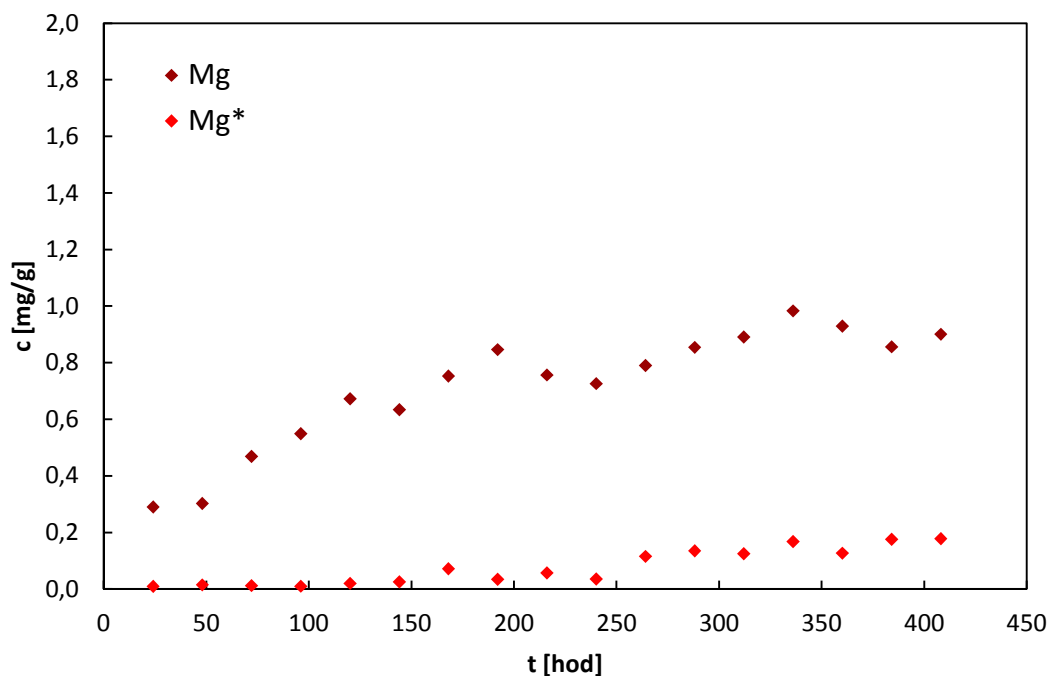
Obr. 23: Koncentrace Mg uvolněného při korozi AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafické vyjádření stanovených hodnot koncentrace hořčíku pro slitinu AZ61 v obohaceném Hankově roztoku je zobrazeno na Obr. 24. V časovém intervalu 24 až 408 hodin se množství hořčíku v roztoku pohybuje v rozsahu 0,01 až 0,18 mg.g⁻¹. V časovém úseku od 24 do 144 hodin dochází k mírnému uvolňování hořčíku do roztoku. Od doby expozice cca 144 hodin se ze slitiny AZ61 uvolňoval hořčík do roztoku již ve vyšších koncentracích.



Obr. 24: Koncentrace Mg uvolněného při korozi AZ61 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafu na Obr. 25 je zřejmé, že docházelo ze slitiny AZ61 k vyššímu uvolňování hořčíku v neobohaceném Hankově roztoku v porovnání s uvolňováním hořčíku do obohaceného Hankova roztoku. Poslední stanovená hodnota koncentrace hořčíku v neobohaceném Hankově roztoku se rovnala $0,90 \text{ mg.g}^{-1}$ a v obohaceném roztoku $0,18 \text{ mg.g}^{-1}$.



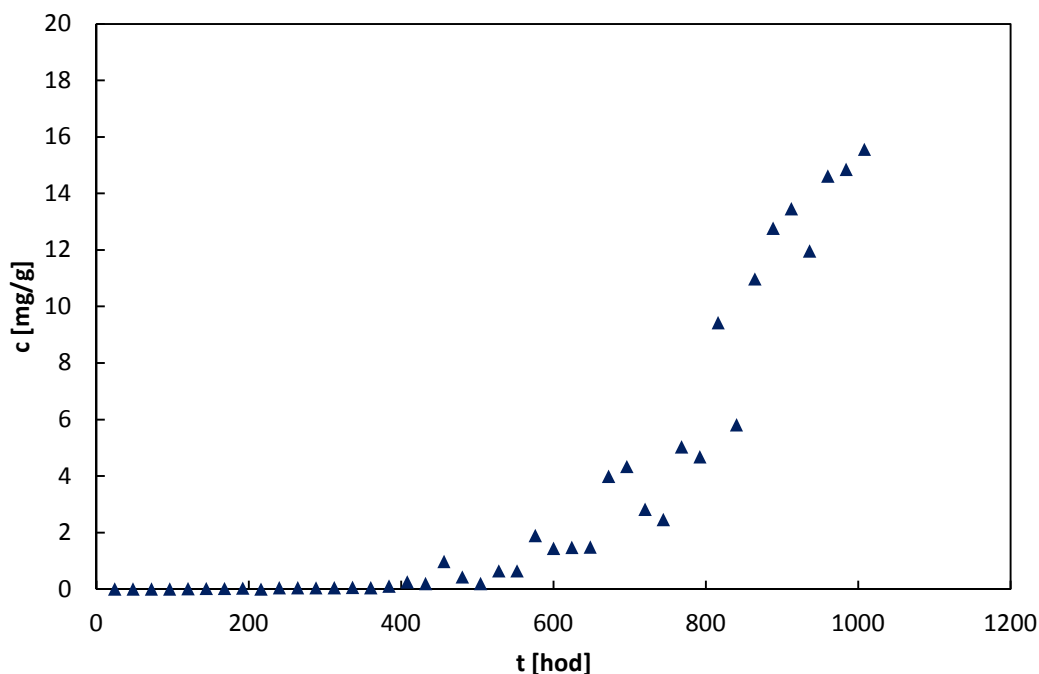
Obr.25: Srovnání množství hořčíku uvolněného při korozi AZ61 v Hankových roztocích (Mg = hořčík v neobohaceném HBSS, Mg^* = hořčík v obohaceném HBSS)

Naměřená koncentrace hořčíku v obohaceném Hankově roztoku pro slitinu AZ31 a AZ61 byla nižší. Tento fakt potvrdil vliv ostatních iontů v roztoku na rychlost koroze slitiny AZ31 i AZ61, vlivem vyšší koncentrace iontů v okolním prostředí docházelo k poklesu rychlosti koroze.

5.3 Stanovení koncentrace hliníku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61

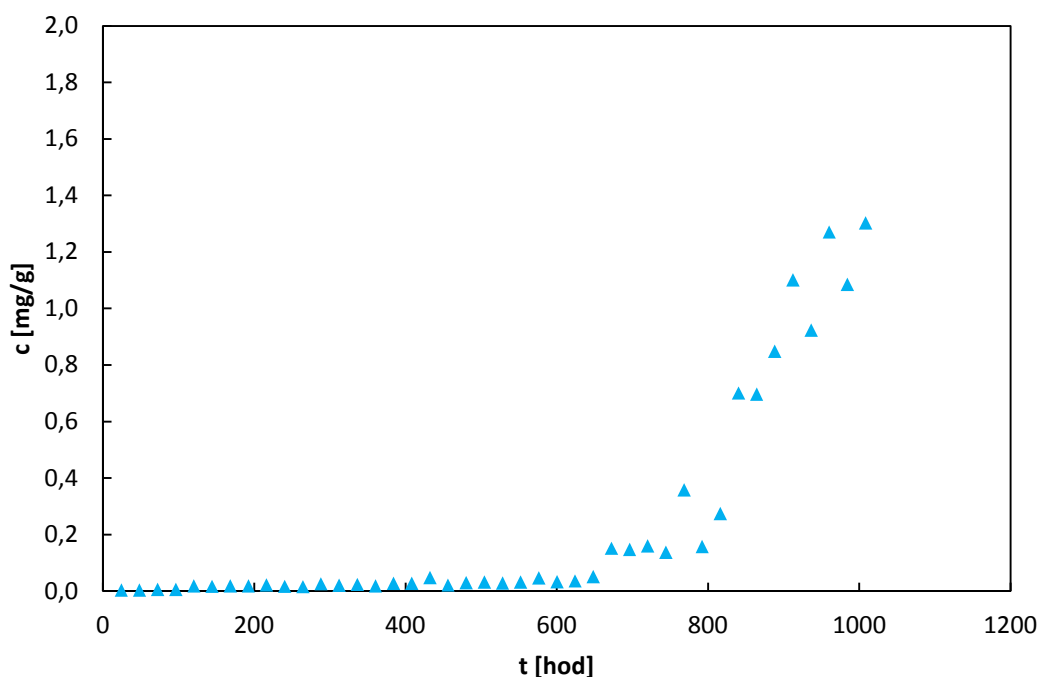
Hliník byl stanoven u slitiny AZ31 a AZ61. Každá série vzorků byla rozlišena v závislosti na složení Hankova roztoku, první série byla uskutečněna v čistém o ionty neobohaceném roztoku a druhá série byla provedena s Hankovým roztokem obohaceným o alkalické ionty hořčíku a vápníku, výsledně byl porovnáván vliv těchto iontů na průběh koroze slitin AZ31 a AZ61. Časová posloupnost sérií AZ31 byla 24 hodin a jedna série obsahovala 42 vzorků, čemuž odpovídal časový interval 24 až 1008 hodin celkem. V případě slitiny AZ61 série obsahovala 17 vzorků a rozsah expoziční doby činil 24 až 408 hodin s krokem 24 hodin.

Graficky jsou výsledné hodnoty koncentrace hliníku pro slitinu AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku zobrazeny na Obr. 26. Stanovené hodnoty koncentrace hliníku v časovém rozpětí 24 až 1008 hodin se pohybovaly v rozsahu $8,00 \cdot 10^{-3}$ až $15,56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. V časovém úseku od 24 do 552 hodin docházelo k nízkému uvolňování hliníku do roztoku. Po uplynutí doby expozice cca 552 hodin začala koncentrace hliníku v roztoku strmě růst, stoupání pokračovalo až do času 960 hodin, kde se hodnoty obsahu hliníku v roztoku začaly mírně ustalovat, zde by bylo třeba jako v případě hořčíku zvýšit rozsah doby expozice.



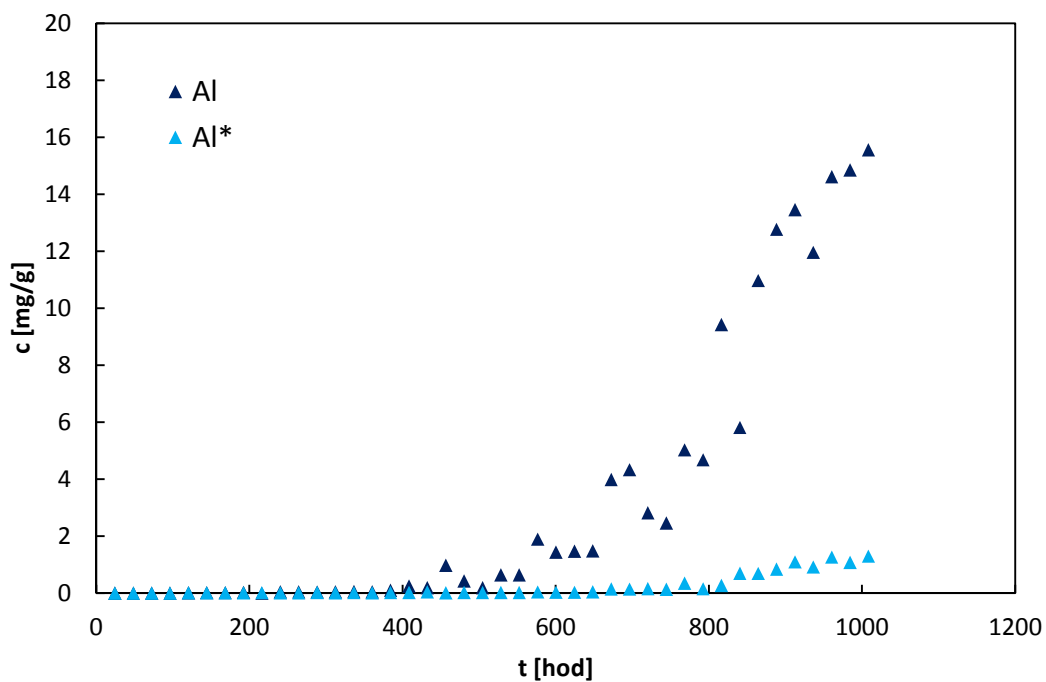
Obr. 26: Koncentrace Al uvolněného při korozi AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafické vyjádření naměřených hodnot koncentrace hliníku pro slitinu AZ31 v obohaceném Hankově roztoku je na Obr. 27. Naměřené hodnoty koncentrace hliníku v časovém rozpětí 24 až 1008 hodin se pohybovaly v rozsahu od $4 \cdot 10^{-3}$ do $1,30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. V časovém intervalu od 24 do 696 hodin docházelo k pomalému uvolňování hliníku do roztoku. Od doby expozice cca 696 hodin rostla koncentrace hliníku v obohaceném Hankově roztoku rychleji až do času 960 hodin, kde se nárůst koncentrace ustálil.



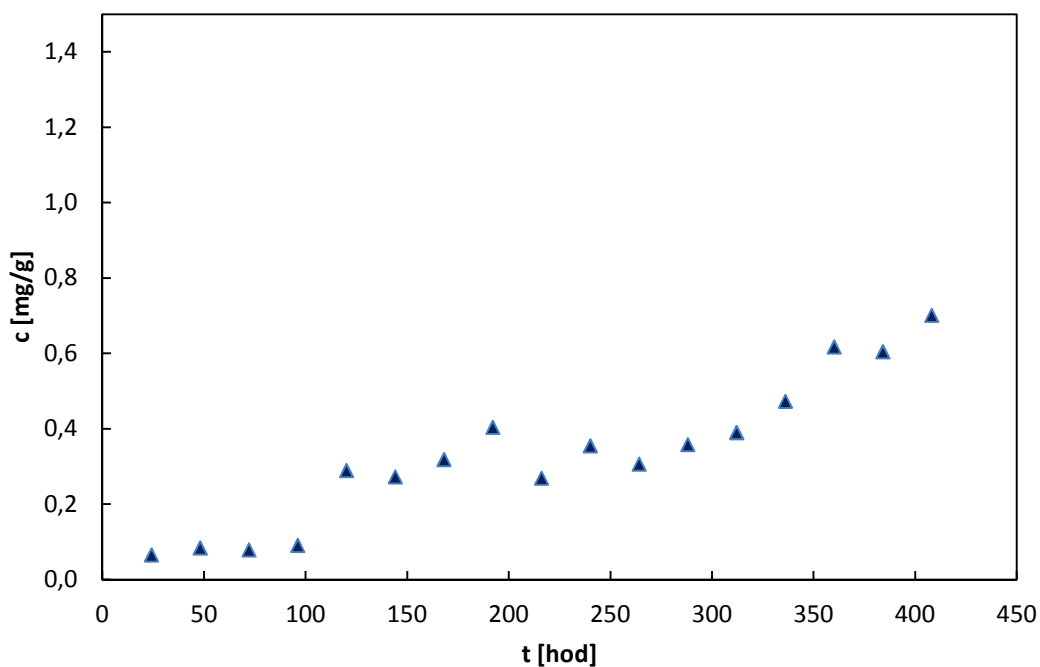
Obr. 27: Koncentrace hliníku uvolněného při korozi AZ31 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafické závislosti (Obr. 28) je patrné, že se hliník více uvolňuje v neobohaceném Hankově roztoku než v obohaceném (o Mg a Ca). Konečná naměřená hodnota v neobohaceném Hankově roztoku činila $15,56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Naproti tomu poslední změřená koncentrace v obohaceném Hankově roztoku byla o cca řád nižší a rovnala se $1,30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.



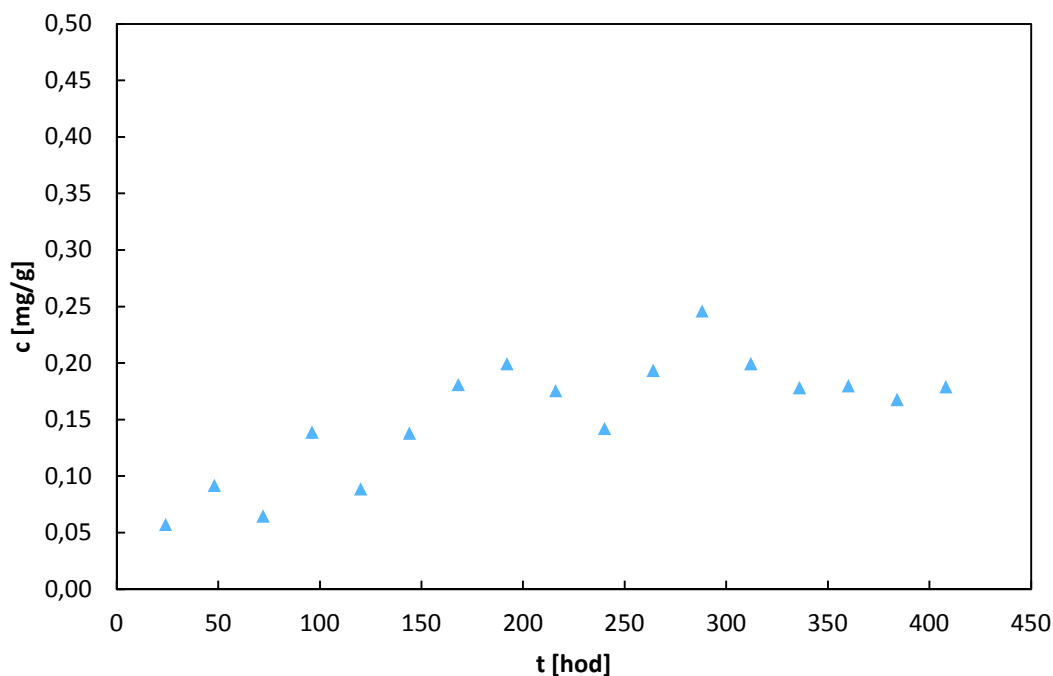
Obr. 28: Koncentrace hliníku uvolněného při korozi AZ31 v Hankových roztocích (Al = hliník v neobohaceném HBSS, Al* = hliník v obohaceném HBSS)

Graficky jsou výsledné hodnoty obsahu hliníku pro slitinu AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku zobrazeny na Obr. 29. Naměřená koncentrace hliníku v časovém rozpětí 24 až 408 hodin se pohybovaly v rozsahu 0,07 až 0,7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, hodnoty po celou dobu korozní degradace mírně stoupaly.



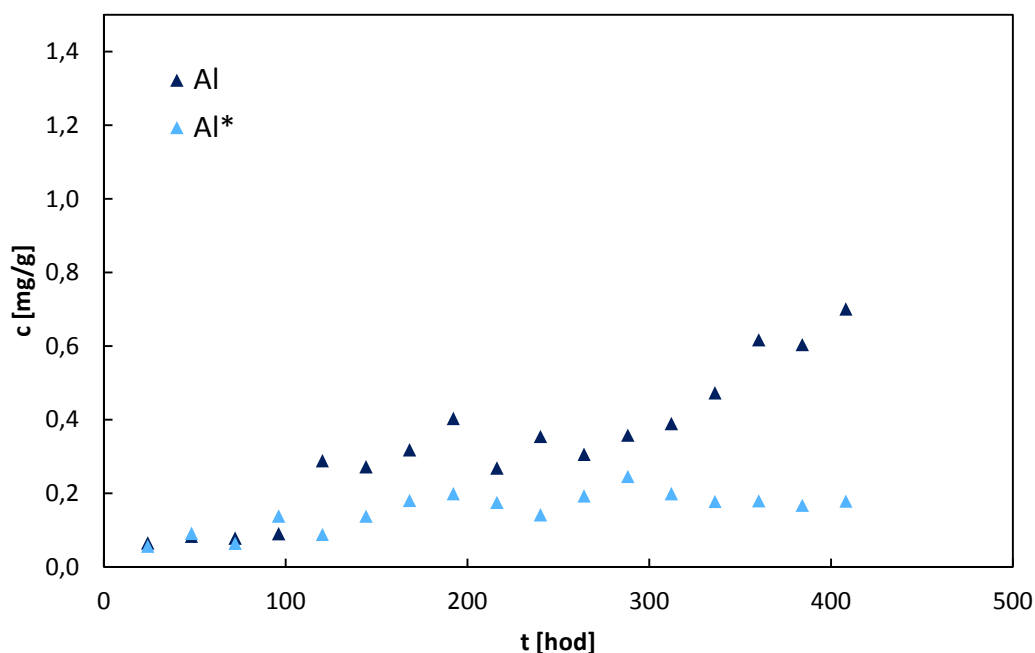
Obr.29: Koncentrace Al uvolněného při korozi AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafické vyjádření výsledných hodnot obsahu hliníku pro slitinu AZ61 v obohaceném Hankově roztoku je zobrazeno na Obr. 30. Naměřené koncentrace hliníku v časovém rozpětí 24 až 408 hodin se pohybovaly v rozmezí 0,06 až 0,18 mg.g⁻¹. Naměřené hodnoty množství hliníku v roztoku po celou dobu expozice mírně stoupaly.



Obr. 30: Koncentrace Al uvolněného při korozi AZ61 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafu (Obr. 31) je zřejmé, že docházelo k vyššímu uvolňování hliníku z AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku. Zde je poslední změřená koncentrace rovna 0,70 mg.g⁻¹. V obohaceném Hankově roztoku se uvolnilo 0,18 mg.g⁻¹ hliníku, což je cca 4krát nižší hodnota v porovnání s koncentrací hliníku v neobohaceném Hankově roztoku.



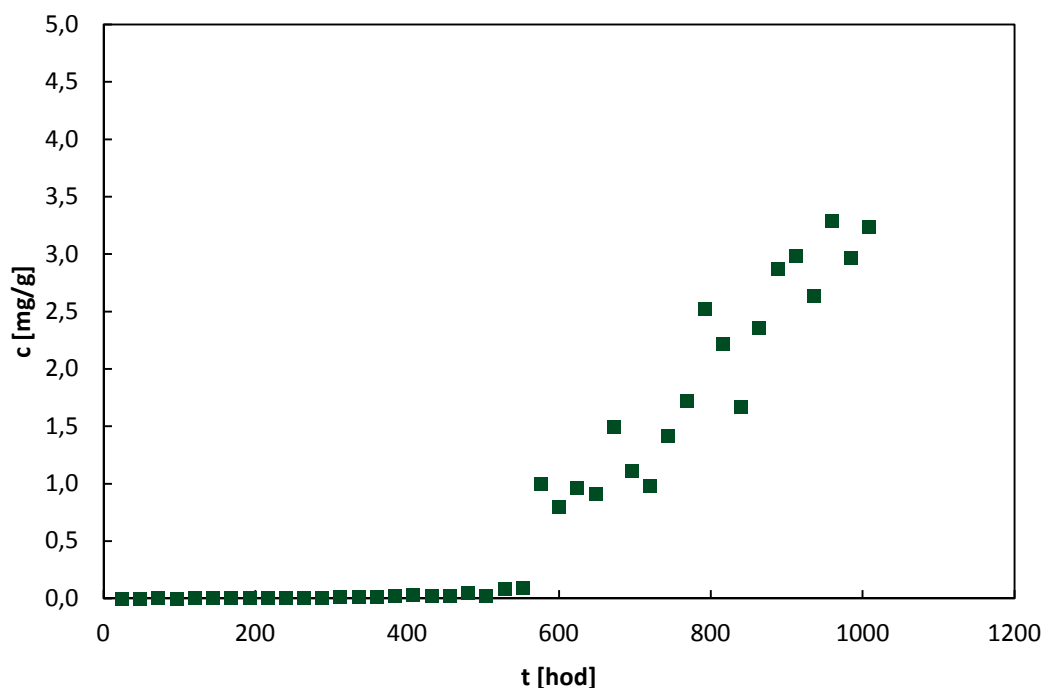
Obr. 31: Koncentrace uvolněného hliníku při korozi AZ61 v Hankových roztocích (Al = hliník v neobohaceném HBSS, Al* = hliník v obohaceném HBSS)

Koncentrace hliníku v obohaceném Hankově roztoku byla nižší u slitiny AZ31 i u slitiny AZ61. Výsledky potvrdily, že průběh koroze byl ovlivněn alkalickými ionty obsaženými v roztoku, vlivem vyšší koncentrace těchto iontů docházelo k poklesu rychlosti koroze.

5.4 Stanovení koncentrace zinku v Hankových roztocích v průběhu degradace slitin AZ31 a AZ61

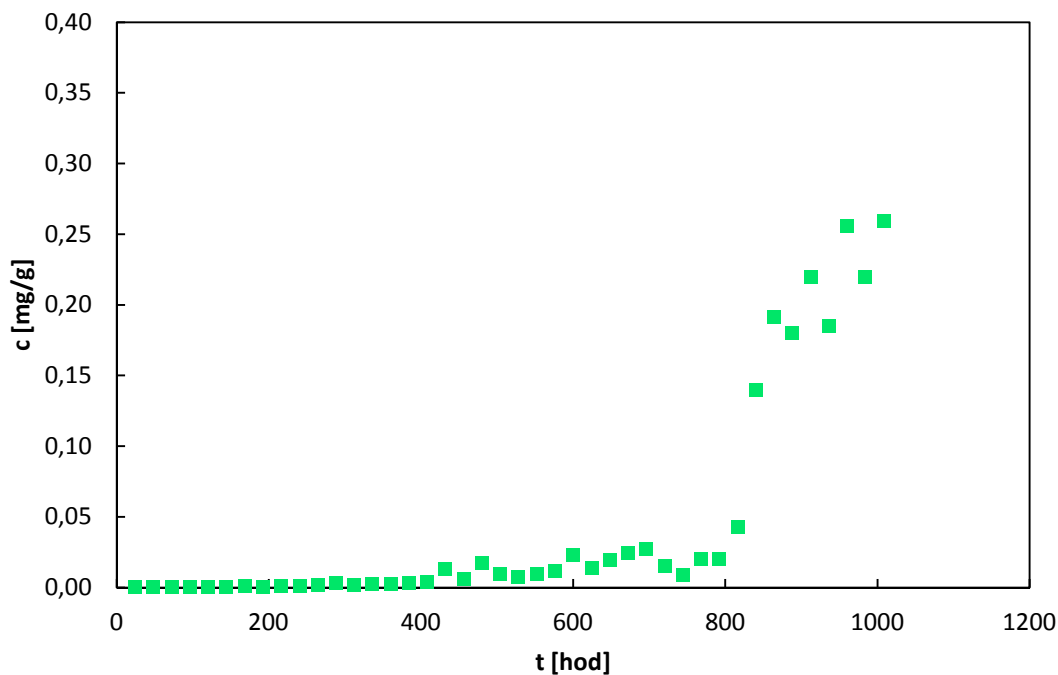
Zinek byl stanoven u slitiny AZ31 a AZ61. Každá série vzorků byla rozlišena v závislosti na složení Hankova roztoku, první série byla uskutečněna v čistém o ionty neobohaceném roztoku a druhá série byla provedena s Hankovým roztokem obohaceným o alkalické ionty hořčíku a vápníku, výsledně byl porovnáván vliv těchto iontů na průběh koroze slitin AZ31 a AZ61. Časová posloupnost sérií AZ31 byla 24 hodin a jedna série obsahovala 42 vzorků, čemuž odpovídal časový interval 24 až 1008 hodin celkem. V případě slitiny AZ61 činil rozsah expoziční doby 24 až 408 hodin.

Grafické vyjádření naměřených hodnot koncentrace zinku pro slitinu AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku je na Obr. 32. Obsah zinku v časovém rozpětí 24 až 1008 hodin se pohyboval v rozsahu $3,0 \cdot 10^{-5}$ až $3,23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. V časovém intervalu od 24 do 480 hodin docházelo k mírnému uvolňování zinku do Hankova roztoku. Po uplynutí doby expozice 480 hodin začala koncentrace prudce růst. V čase 960 hodin došlo k ustálení množství zinku v roztoku.



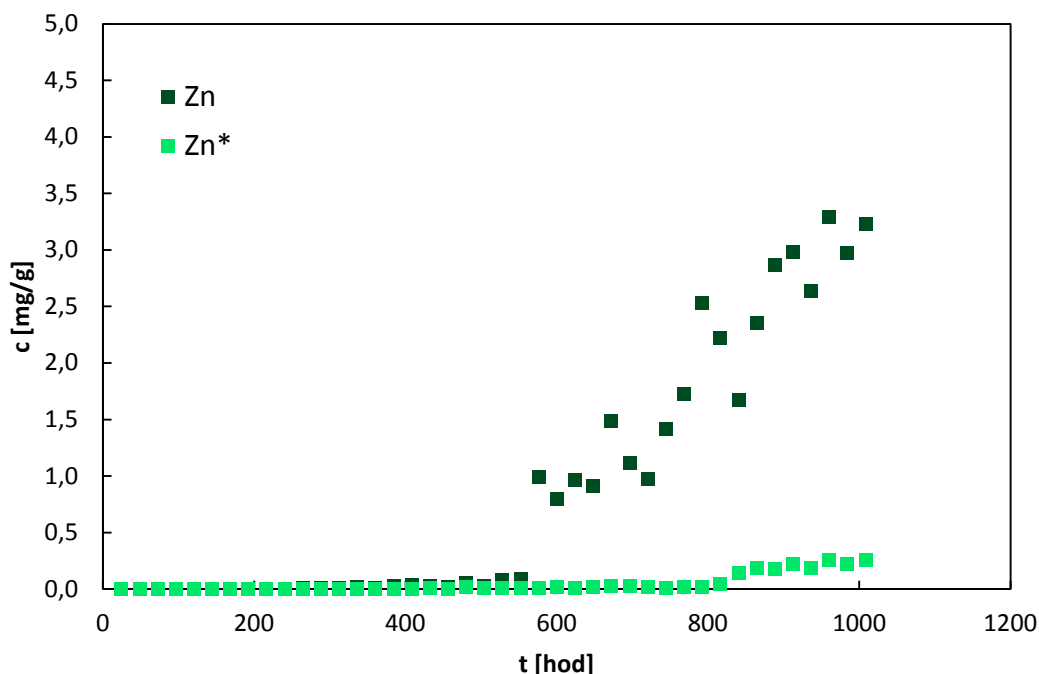
Obr. 32: Koncentrace Zn uvolněného při korozi AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku

Graficky jsou výsledné hodnoty obsahu zinku v obohaceném Hankově roztoku pro slitinu AZ31 zobrazeny na Obr. 33. Koncentrace zinku v časovém intervalu 24 až 1008 hodin se pohybovala v rozsahu $5,0 \cdot 10^{-4}$ až $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$. V časovém úseku od 24 do 800 hodin docházelo k pozvolnému uvolňování zinku do roztoku. V čase 800 hodin začala koncentrace zinku prudce stoupat. Po uplynutí 960 hodin byl nárůst koncentrace v roztoku rovnoměrný.



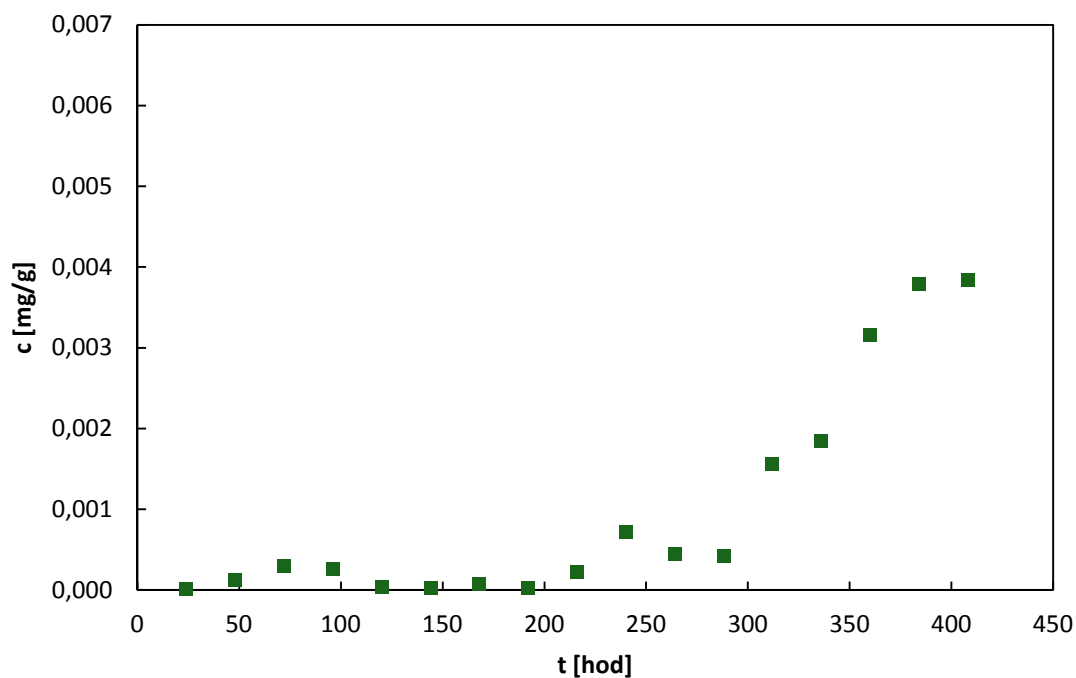
Obr. 33: Koncentrace Zn uvolněného při korozi AZ31 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafické závislosti (Obr. 34) je patrné, že se zinek více uvolňoval v neobohaceném Hankově roztoku než v obohaceném. Konečná naměřená hodnota zinku v neobohaceném Hankově roztoku činila $3,23 \text{ mg.g}^{-1}$. Naproti tomu poslední změřená koncentrace v čase 1008 hodin v obohaceném Hankově roztoku se rovnala $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$, což je cca 12krát nižší hodnota koncentrace při porovnání obou Hankových roztoků.



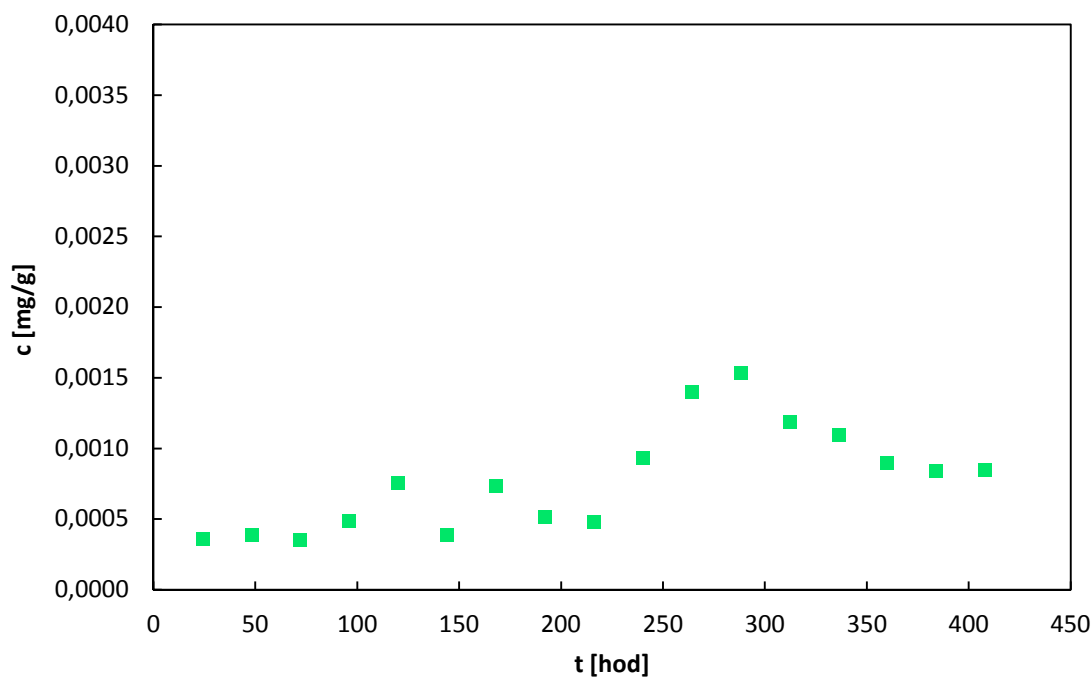
Obr. 34: Koncentrace zinku uvolněného při korozi AZ31 v Hankových roztocích
(Zn = zinek v neobohaceném HBSS, Zn* = zinek v obohaceném HBSS)

Graficky jsou výsledné hodnoty obsahu zinku v neobohaceném Hankově roztoku pro slitinu AZ61 zobrazeny na Obr. 35. Množství uvolněného zinku do roztoku lze změřit od času 48 hodin, v čase 24 hodin se stanovená koncentrace nacházela pod hodnotou meze detekce. Obsah zinku v časovém rozpětí 48 až 408 hodin se pohyboval v rozsahu $1,0 \cdot 10^{-4}$ až $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$. V časovém rozpětí 24 až 264 hodin docházelo k pozvolnému uvolňování zinku do Hankova roztoku. Od času 264 do 384 hodin byl zinek ze slitiny uvolňován ve vyšších koncentracích. Od expoziční doby 384 hodin docházelo k rovnoměrnému uvolňování zinku do roztoku.



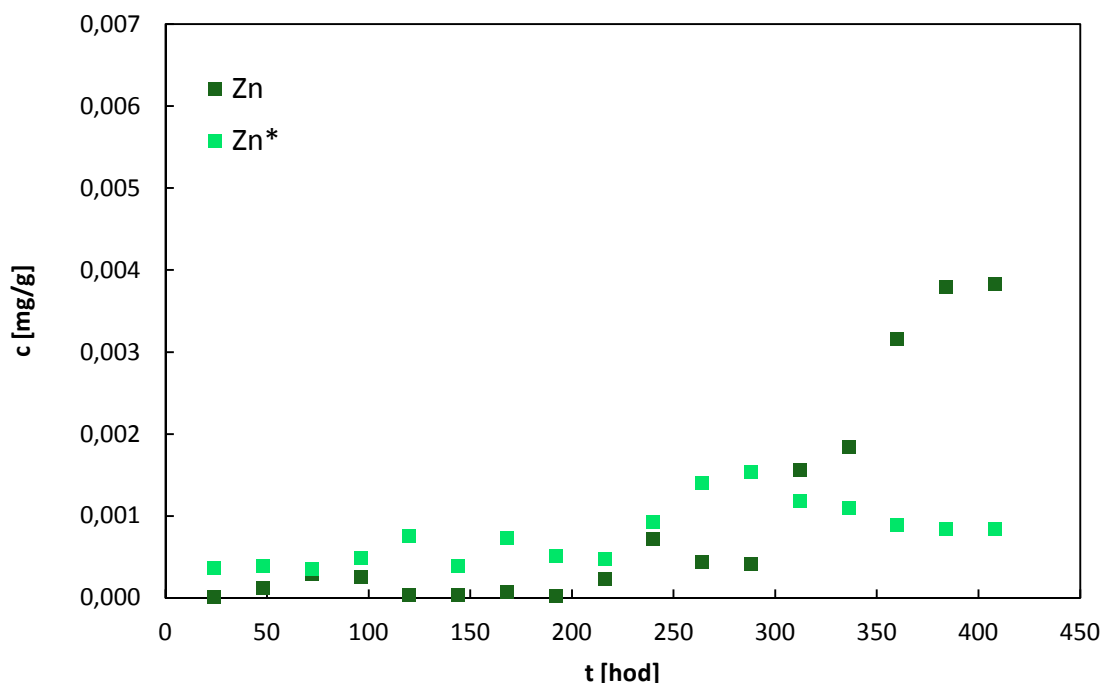
Obr. 35: Koncentrace Zn uvolněného při korozi AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku

Graficky jsou výsledné hodnoty koncentrace zinku pro slitinu AZ61 v obohaceném Hankově roztoku zobrazeny na Obr. 36. Obsah zinku v časovém intervalu 24 až 408 hodin se pohyboval v rozsahu $4,0 \cdot 10^{-4}$ až $8,0 \cdot 10^{-4}$ mg.g⁻¹. V časovém rozpětí 24 až 312 hodin docházelo k pomalému uvolňování zinku do roztoku. Po uplynutí doby expozice cca 312 hodin se hodnoty koncentrace ustálily.



Obr. 36: Koncentrace Zn uvolněného při korozi AZ61 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafického znázornění (Obr. 37) je zřejmé, že dochází k vyššímu uvolňování zinku z AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku, kde konečná změřená koncentrace činila $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$. V obohaceném Hankově roztoku se poslední naměřená hodnota rovnala $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mg.g}^{-1}$, což představuje cca 5krát nižší hodnotu ve srovnání se stanovenou koncentrací zinku v neobohaceném Hankově roztoku.



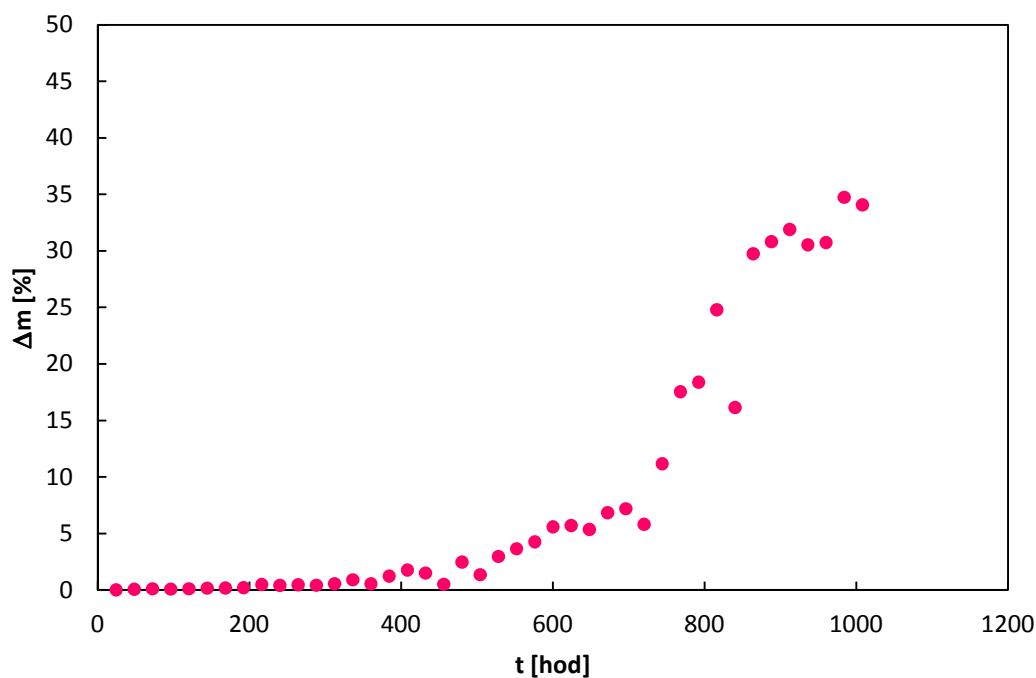
Obr. 37: Koncentrace zinku uvolněného při korozi AZ61 v Hankových roztocích (Zn = zinek v neobohaceném HBSS, Zn* = zinek v obohaceném HBSS)

Obsah zinku v obohaceném Hankově roztoku byl po uplynutí doby expozice nižší u slitiny AZ31 i u slitiny AZ61. Výsledky potvrdily, že na průběh korozní degradace mají vliv ionty obsažené v roztoku. Vlivem vyšší koncentrace alkalických iontů docházelo k poklesu rychlosti koroze.

5.5 Stanovení hmotnostního úbytku slitin AZ31 a AZ61

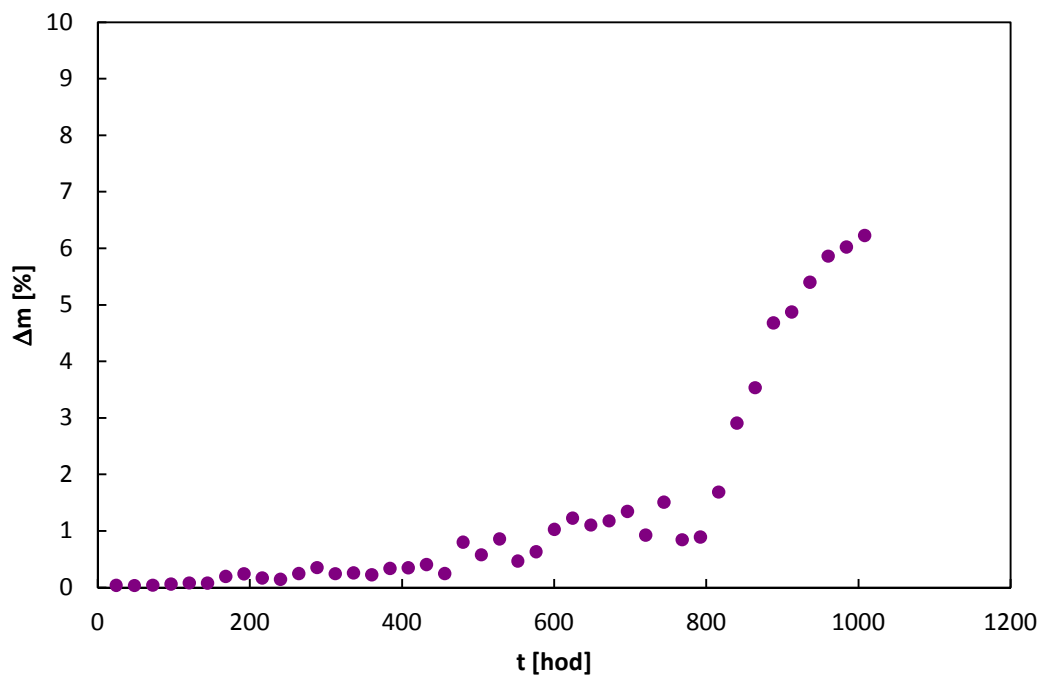
Metodou hmotnostního úbytku byla stanovena rychlost degradace slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích. Vzorky slitin byly zváženy před expozicí v roztocích a po uplynutí expozičního času imerzní zkoušky, tyto hodnoty byly navzájem odečteny.

Grafické znázornění stanovených hmotnostních úbytků vzorků slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku vztažených na čas expozice je vyjádřeno na Obr. 38. Z grafu je zřejmé, že v časovém rozmezí 24 až 360 hodin docházelo k nepatrným hmotnostním úbytkům (v řádech 0,1 %). V intervalu 360 až 744 hodin úbytek hmotnosti mírně roste, v rozsahu 1,2 % až 11,2 %. V intervalu 744 hodin až 912 hodin došlo k významným úbytkům hmotnosti o velikosti 17,6 % až 29,8 %. V čase cca 912 hodin se úbytek hmotnosti ustálil.



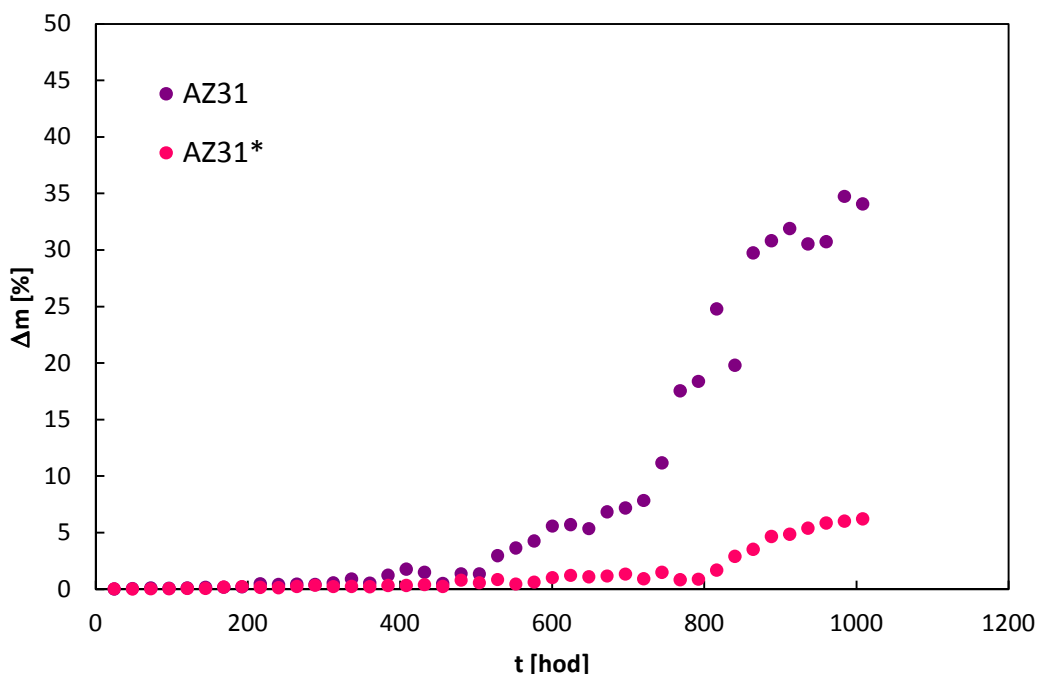
Obr. 38: Hmotnostní úbytek slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafická závislost (Obr. 39) je sestavena z vypočtených hmotnostních úbytků slitiny AZ31 v obohaceném Hankově roztoku vztažených na čas expozice. Z grafu lze vyčíst, že v časovém rozmezí 24 až 144 hodin docházelo k nepatrným hmotnostním úbytkům (v řádech 0,01 %). V intervalu 144 až 576 hodin došlo k úbytku hmotnosti o cca 0,1 %. Od času 576 hodin začal úbytek hmotnosti výrazně růst. Ustálený stav nastal v čase cca 960 hodin na hodnotě 5,9 %.



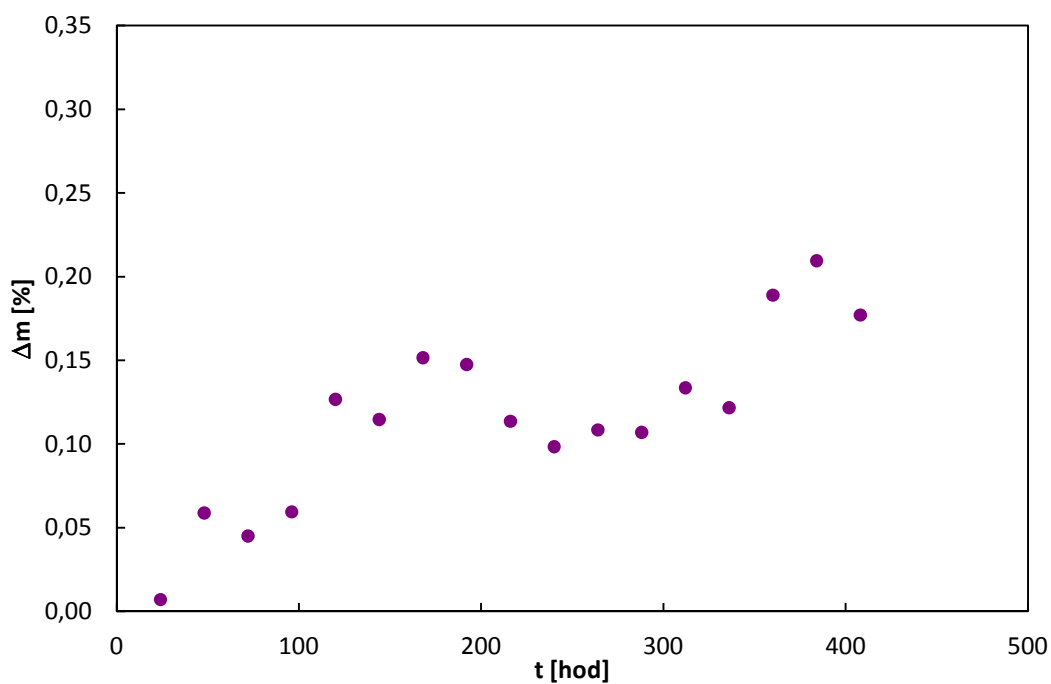
Obr. 39: Hmotnostní úbytek slitiny AZ31 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafického vyjádření na Obr. 40 je zřejmé, že v případě slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku docházelo k vyšším hmotnostním úbytkům, než v roztoku obohaceném. V neobohaceném Hankově roztoku se konečný úbytek hmotnosti rovnal hodnotě 34,1 %, v případě obohaceného Hankova roztoku činil konečný hmotnostní úbytek 6,2 %, což je cca 5krát nižší úbytek hmotnosti v porovnání s neobohaceným Hankovým roztokem.



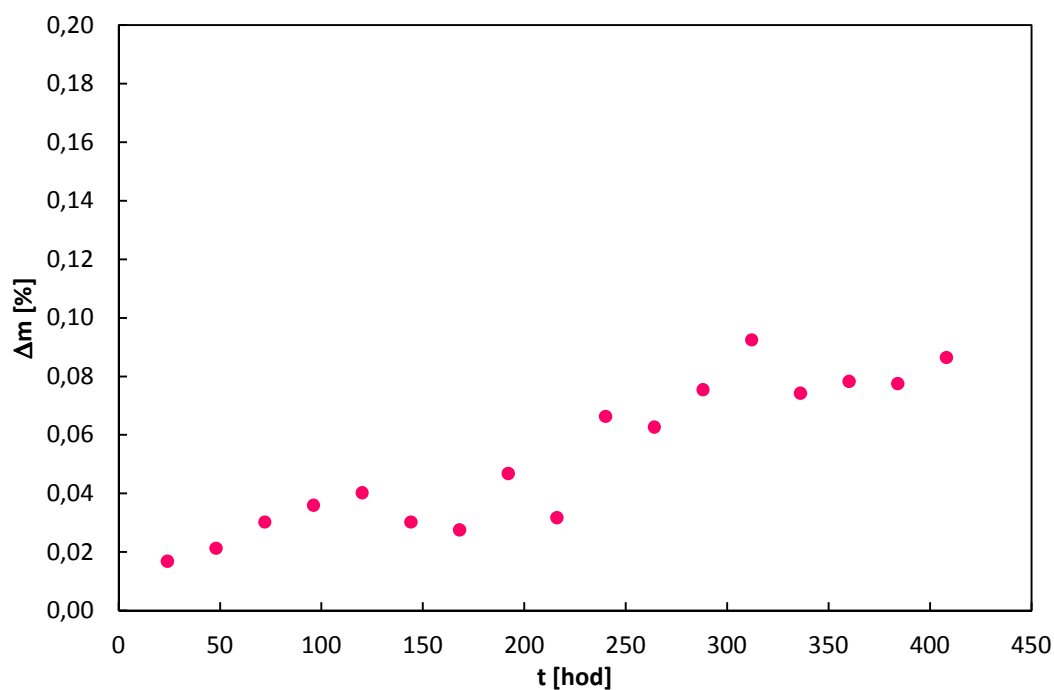
Obr. 40: Porovnání hmotnostních úbytků slitiny AZ31 v Hankových roztocích (AZ31 = hmotnostní úbytek v HBSS, AZ31* = hmotnostní úbytek v obohaceném HBSS)

Grafické vyjádření naměřených hmotnostních úbytků slitiny AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku vztažených na čas expozice je sestrojeno na Obr. 41. Z grafu je zřejmé, že v časovém rozmezí 24 až 120 hodin docházelo k nepatrným hmotnostním úbytkům (v řádech 0,01 %). Po uplynutí expozičního času 120 hodin docházelo u slitiny AZ61 k úbytkům hmotnosti v řádech cca 0,1 %. Poslední změřený hmotnostní úbytek činil 0,18 %.



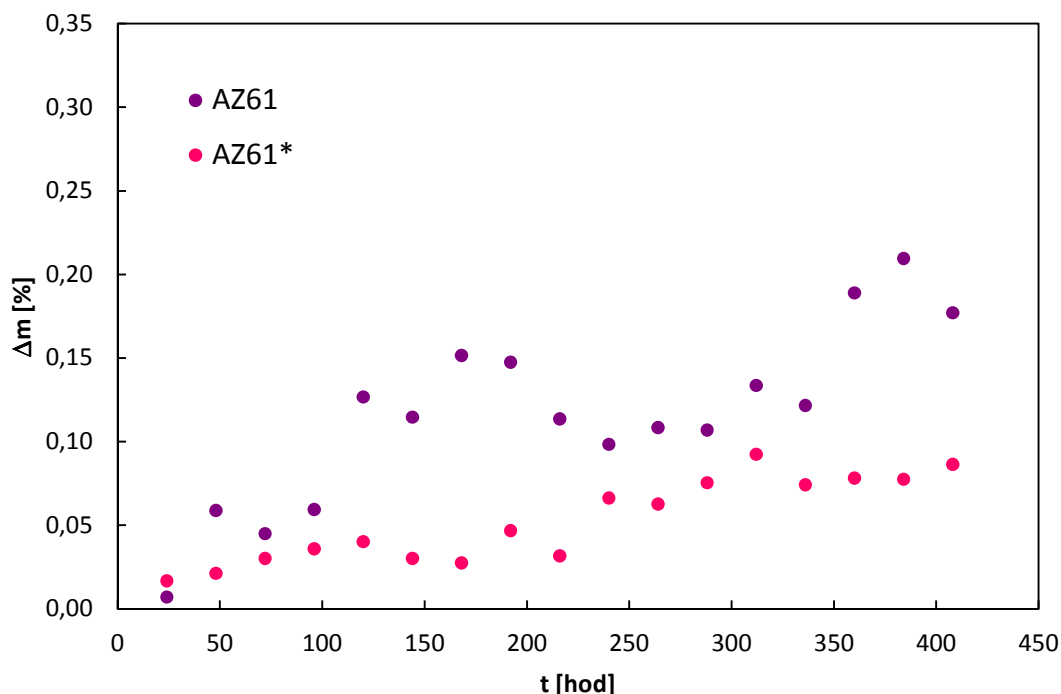
Obr. 41: Hmotnostní úbytek slitiny AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku

Z grafu na Obr. 42 lze vyčíst naměřené hmotnostní úbytky slitiny AZ61 v obohaceném Hankově roztoku vztažených na čas expozice. Hodnoty hmotnostních úbytků rovnoměrně stoupaly v rozsahu 0,02 % až 0,09 %.



Obr. 42: Hmotnostní úbytek slitiny AZ61 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafu na Obr. 43 je zřejmé, že u slitiny AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku došlo k vyšším hmotnostním úbytkům, v porovnání s obohaceným roztokem. V neobohaceném Hankově roztoku se konečný naměřený úbytek hmotnosti rovnal hodnotě 0,18 % a v obohaceném Hankově roztoku činil 0,09 %, což je o polovinu nižší úbytek hmotnosti po korozní degradaci.



Obr. 43: Porovnání hmotnostních úbytků slitiny AZ61 v Hankových roztocích (AZ31 = hmotnostní úbytek v HBSS, AZ31* = hmotnostní úbytek v obohaceném HBSS)

5.6 Stanovení rychlosti koroze slitin AZ31 a AZ61

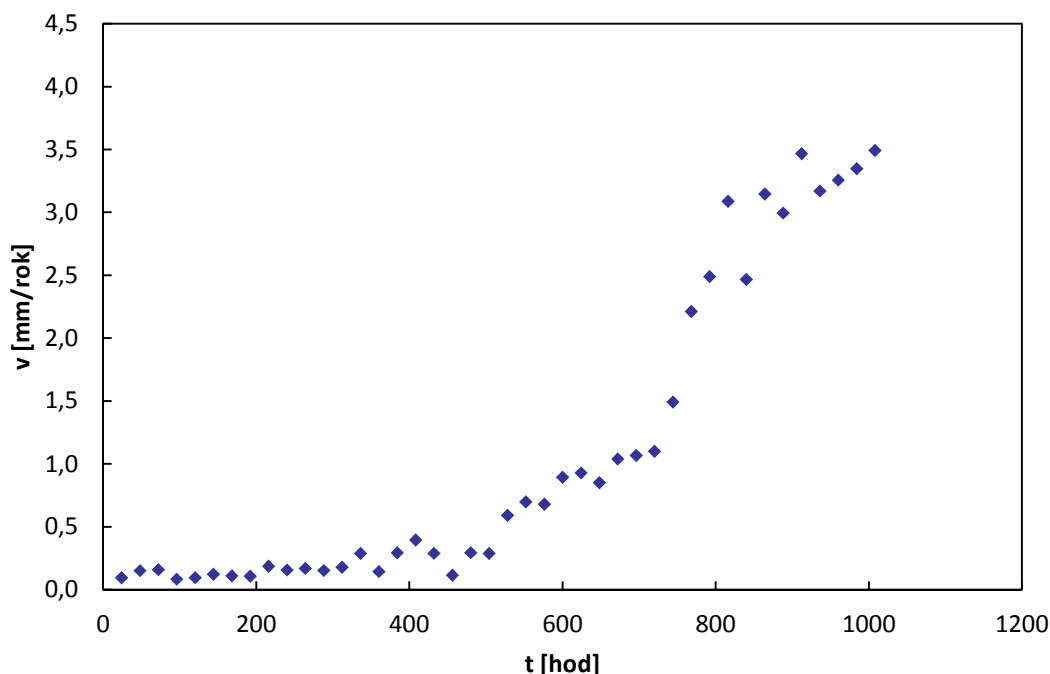
Korozní rychlost slitin AZ31 a AZ61 byla vypočtena z hmotnostních úbytků po uplynutí doby expozice v Hankových roztocích dle vztahu (18):

$$v_k = \frac{m - m'}{\rho \cdot S} \cdot \frac{t}{8760} \quad (18)$$

kde m je hmotnost vzorku, m' je hmotnost vzorku po korozi, ρ je hustota materiálu, S je exponovaný povrch vzorku, t je doba expozice a konstanta = 8760 je počet hodin v roce [74].

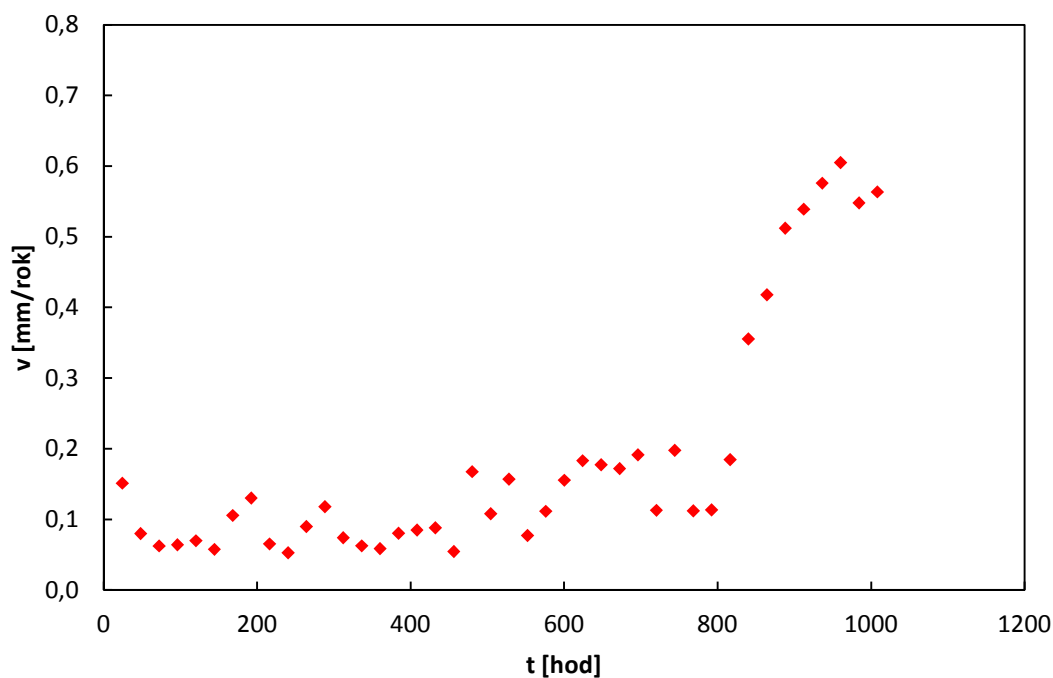
Pro použití hořčkových slitin jako biologicky rozložitelných materiálů v medicíně nesmí rychlost koroze překročit rychlost léčby postižené tkáně a zároveň nesmí dojít k příliš rychlé degradaci materiálu, aby lidské tělo bylo schopno produkty koroze postupně absorbovat. Korozní rychlost lze významně měnit mechanickým zpracováním. V případě slitiny AZ31 se dle studie H. Wanga osvědčila metoda válcování za tepla, kdy došlo k významnému snížení rychlosti koroze [75].

Grafická závislost korozní rychlosti slitiny AZ31 na době expozice v neobohaceném Hankově roztoku je vynesena na Obr. 44. Rychlost koroze v časovém intervalu od 24 do 504 hodin rostla rovnoměrně v rozsahu od 0,09 do 0,29 mm.rok⁻¹. V čase 504 hodin došlo k výraznému zrychlení koroze až do doby expozice cca 912 hodin, kde se rychlost korozní degradace ustálila na hodnotě 3,47 mm.rok⁻¹.



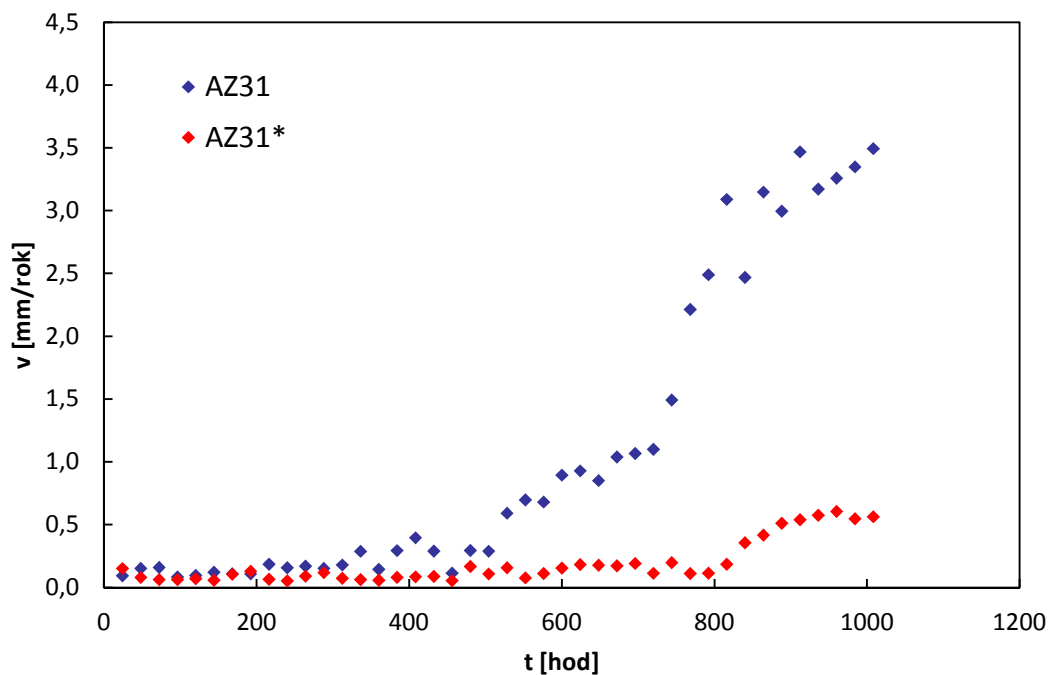
Obr. 44: Rychlost koroze AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafické vyjádření korozní rychlosti slitiny AZ31 na době expozice v obohaceném Hankově roztoku je vynesena na Obr. 45. Z grafu je zřejmé, že došlo k poklesu rychlosti koroze mezi expozičními časy 24 a 48 hodin. V časovém intervalu 48 až 720 hodin nedocházelo k žádnému významnému poklesu nebo vzrůstu rychlosti korozní degradace, hodnoty se pohybovaly okolo 0,1 mm.rok⁻¹. V čase 720 hodin začala korozní rychlost strmě zvyšovat. Ustálení korozní rychlosti nastalo po cca 912 hodinách na hodnotě 0,54 mm.rok⁻¹.



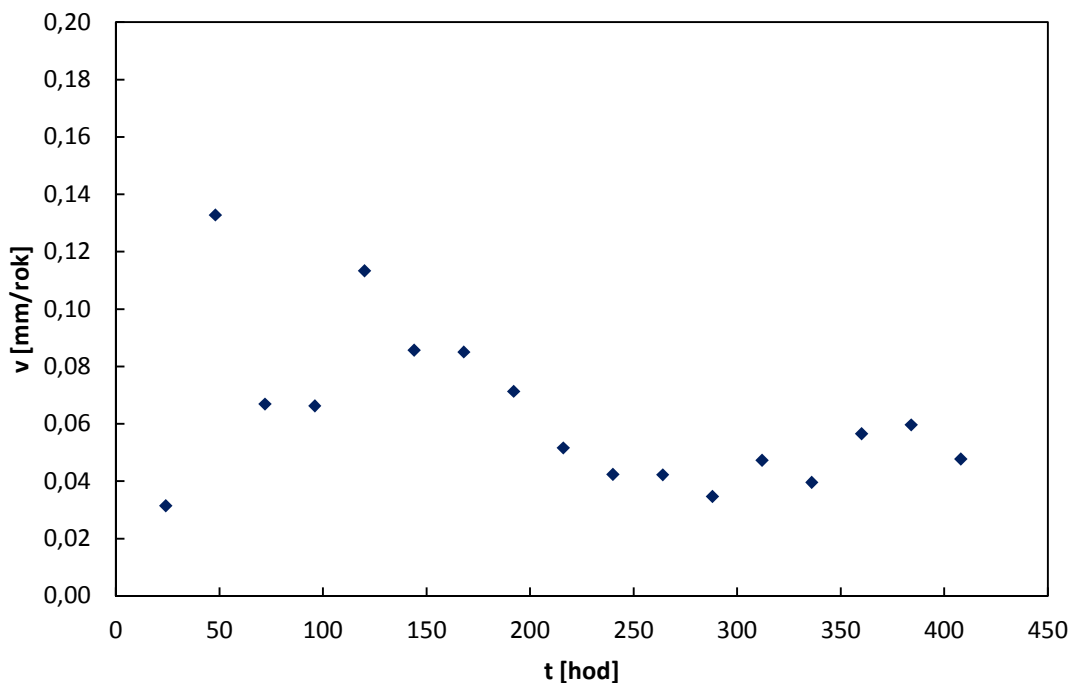
Obr. 45: Rychlost koroze AZ31 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafického srovnání na Obr. 46 lze vyčíst, že rychlost koroze byla podstatně vyšší u slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku než v roztoku obohaceném. V neobohaceném Hankově roztoku se rychlost koroze ustálila na hodnotě $3,47 \text{ mm.rok}^{-1}$ a obohaceném Hankově roztoku se rychlost korozní degradace stabilizovala na hodnotě $0,54 \text{ mm.rok}^{-1}$.



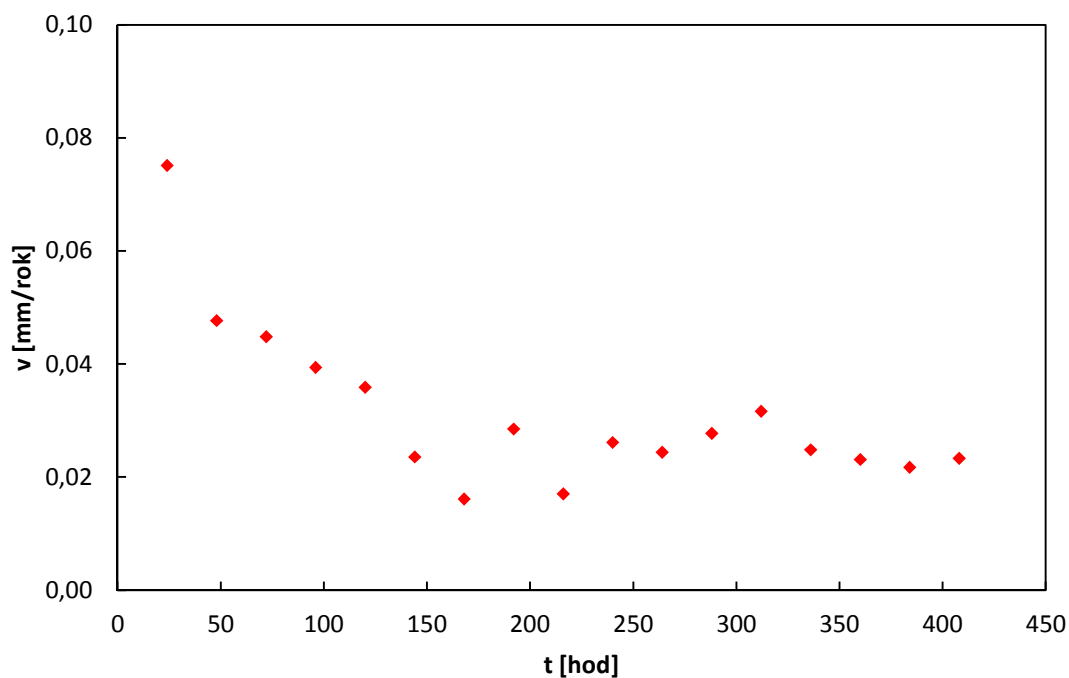
Obr. 46: Porovnání rychlosti koroze slitiny AZ31 v Hankových roztocích (AZ31 = slitina v neobohaceném HBSS, AZ31* = slitina v obohaceném HBSS)

Grafické vyjádření korozní rychlosti slitiny AZ61 na době expozice v neobohaceném Hankově roztoku je vynesena na Obr. 47. Vzdělání korozní rychlosti probíhal mezi hodnotami 24 až 48 hodin. Od doby expozice 48 hodin došlo k postupnému poklesu rychlosti korozní degradace až do času 240 hodin, kde se rychlost koroze ustálila na hodnotě $0,04 \text{ mm.rok}^{-1}$.



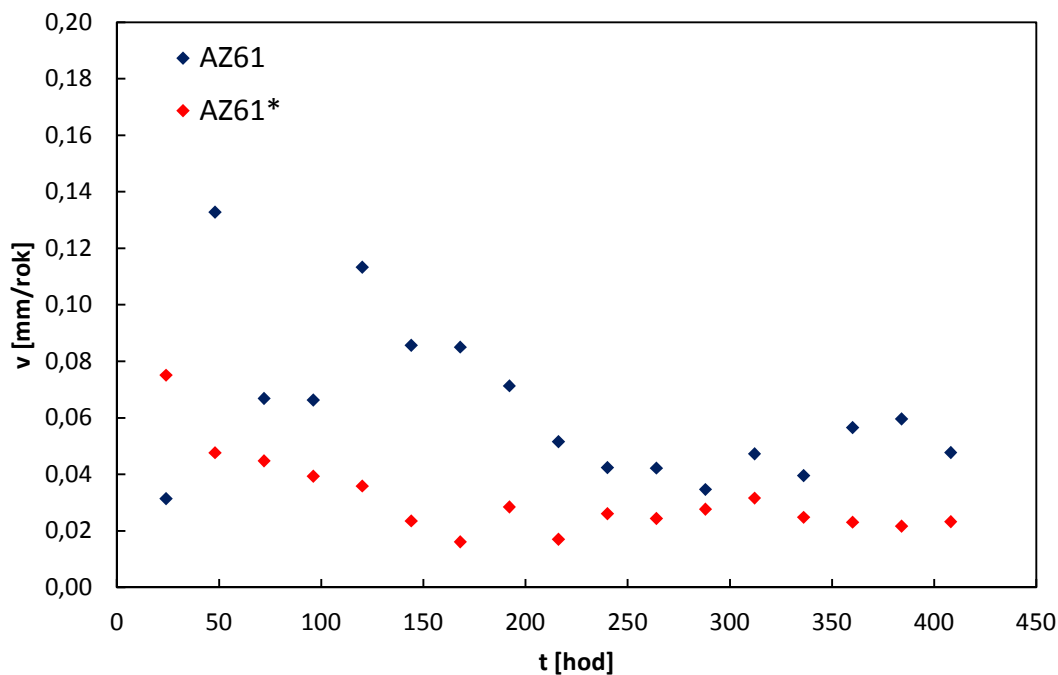
Obr. 47: Rychlost koroze AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku

Grafická závislost korozní rychlosti slitiny AZ61 na době expozice v obohaceném Hankově roztoku je vynesena na Obr. 48. Z grafu je zřejmé, že rychlost koroze byla nejvyšší na počátku expozice. V rozmezí 24 až 120 hodin rychlost koroze v závislosti na čase prudce klesala a po uplynutí doby expozice cca 120 hodin se snižování rychlosti korozní degradace ztlačilo. K ustálení rychlosti koroze došlo po 264 hodinách na hodnotě $0,02 \text{ mm.rok}^{-1}$.



Obr. 48: Rychlost koroze AZ61 v obohaceném Hankově roztoku

Z grafu na Obr. 49 lze vyčíst, že rychlost korozní degradace byla vyšší u slitiny AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku v porovnání s průběhem koroze slitiny AZ61 v obohaceném Hankově roztoku. V neobohaceném Hankově roztoku se rychlost koroze ustálila na hodnotě $0,04 \text{ mm.rok}^{-1}$ a obohaceném Hankově roztoku se rychlost korozní degradace stabilizovala na hodnotě $0,02 \text{ mm.rok}^{-1}$.



Obr. 49: Porovnání rychlosti koroze slitiny AZ31 v Hankových roztocích (AZ31 = slitina v neobohaceném HBSS, AZ31* = slitina v obohaceném HBSS)

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo zhodnocení degradace hořčíkových materiálů v simulovaném prostředí lidského těla v tzv. SBF roztocích (simulované tělní tekutiny, simulated body fluid) po imerzní zkoušce. Proces koroze byl hodnocen v závislosti na několika faktorech: složení slitiny, čas a změny pH. Stanovení produktů koroze hořčíku a zinku bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F AAS) a koroze hliníku metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET AAS). Hodnoty pH byly změřeny pH-metrem před samotnou analýzou prvků.

Imerzní zkouška byla provedena u slitin AZ31 a AZ61 v časovém intervalu 0 až 1008 hodin s časovou posloupností 24 hodin. Z rondelů slitin byly nařezány dvě série vzorků AZ31 a dvě sady vzorků AZ61. Pro jednu sérii imerzí zkoušky bylo zapotřebí připravit 42 vzorků, které byly ponořeny do dvou druhů Hankových roztoků. V prvním případě se jednalo o neobohacený Hankův roztok. Druhá polovina experimentu probíhala v Hankově roztoku, který byl obohacen o množství hořčíku a vápníku ($\text{Ca} = 0,140 \text{ g.l}^{-1}$, $\text{Mg} = 0,098 \text{ g.l}^{-1}$).

Naměřené hodnoty pH u analyzovaných vzorků se pohybovaly v alkalické oblasti. Hodnoty pH pro slitinu AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku byly stanoveny na 7,21 až 12,0 a v obohaceném Hankově roztoku se hodnoty pohybovaly v rozmezí od 7,32 až 10,88. U slitiny AZ61 v neobohaceném Hankově roztoku se pH nacházelo v rozsahu 7,21 až 9,91 a v obohaceném Hankově roztoku naměřené hodnoty byly v rozmezí od 7,32 do 9,88. Zvýšení pH je způsobeno katodickou reakcí (Rov. 2.), při které se během koroze uvolňují do roztoku hydroxylové skupiny (OH^-). V neutrálním a v zásaditém prostředí se na povrchu hořčíku tvoří pasivní vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jenž ve slabě zásaditém nebo neutrálním prostředí není stabilní, ale v silně zásaditém prostředí je již pasivní vrstva stabilní a má ochranný charakter (oblast pasivity v Pourbaix diagramu Obr. 7.).

Koncentrace uvolněného hořčíku do neobohaceného Hankova roztoku činila po 1008 hodinách u slitiny AZ31 $251,25 \text{ mg.g}^{-1}$. V obohaceném roztoku byla hodnota po odečtení hořčíku obsaženého v roztoku stanovena na $32,18 \text{ mg.g}^{-1}$. V případě slitiny AZ61 se naměřené hodnoty rovnaly v neobohaceném Hankově roztoku $0,90 \text{ mg.g}^{-1}$ a v obohaceném roztoku $0,18 \text{ mg.g}^{-1}$.

Naměřený obsah uvolněného hliníku ze slitiny AZ31 do neobohaceného Hankova roztoku byl $15,56 \text{ mg.g}^{-1}$ a poslední určená koncentrace hliníku po uplynutí doby expozice 1008 hodin v obohaceném Hankově roztoku se rovnala $1,30 \text{ mg.g}^{-1}$. V případě slitiny AZ61 došlo v neobohaceném Hankově roztoku k uvolnění $0,70 \text{ mg.g}^{-1}$ a do obohaceného Hankově roztoku se uvolnilo $0,18 \text{ mg.g}^{-1}$ hliníku.

Zinek byl z AZ31 do neobohaceného Hankova roztoku uvolněn po uplynutí 1008 hodin v množství $3,23 \text{ mg.g}^{-1}$ a do obohaceného roztoku se uvolnilo $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$. V případě zinku u AZ61 se naměřená hodnota po dovršení doby expozice 1008 hodin rovnala $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$ v neobohaceném Hankově roztoku, poslední naměřená hodnota v obohaceném roztoku činila $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mg.g}^{-1}$,

Hmotnostní úbytek po korozní degradaci slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích byl stanoven zvážením před expozicí v roztocích a po uplynutí doby imerzní zkoušky. Tyto hodnoty byly navzájem odečteny. U slitiny AZ31 došlo v neobohaceném Hankově roztoku k vyšším hmotnostním úbytkům (34,1 %), než v roztoku obohaceném (6,2 %) . V případě slitiny AZ61 k vyšším hmotnostním úbytkům docházelo také v neobohaceném Hankově roztoku (0,18 %) v porovnání s obohaceným (0,09 %). Při srovnání výsledků slitiny AZ31 a AZ61 je zřejmé, že úbytky hmotnosti u AZ61 se pohybovaly o dva řády níže.

Korozní rychlost slitin AZ31 a AZ61 byla vypočtena z hmotnostních úbytků po uplynutí doby expozice v Hankových roztocích. U slitiny AZ31 v neobohaceném Hankově roztoku byla rychlost koroze stanovena na $3,47 \text{ mm.rok}^{-1}$ a v obohaceném Hankově roztoku se rychlost korozní degradace ustálila na hodnotě $0,54 \text{ mm.rok}^{-1}$. V případě slitiny AZ61 se v neobohaceném Hankově roztoku rychlost koroze ustálila na $0,04 \text{ mm.rok}^{-1}$ a v obohaceném roztoku na hodnotě $0,02 \text{ mm.rok}^{-1}$.

Z naměřených hodnot pH vyplývá, že složení slitin ovlivňuje průběh imerzní zkoušky v rozdílných podmínkách prostředí, kdy došlo k vyššímu nárůstu pH v případě slitiny AZ31 v porovnání se slitinou AZ61. Stanovené koncentrace prvků (Mg, Zn, Al) v obohaceném Hankově roztoku o alkalické ionty hořčíku a vápníku u slitin AZ31 a AZ61 byly nižší oproti čistému o ionty neobohacenému Hankovu roztoku. Tento fakt potvrdil vliv ostatních iontů v roztoku na rychlost koroze slitiny AZ31 i AZ61. Vlivem vyšší koncentrace iontů v okolním prostředí docházelo k poklesu rychlosti koroze.

7 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] MICHNA, Š. *Hořčík a jeho slitiny (přednáška)*. Ústí nad Labem: Katedra technologií a materiálového inženýrství Univerzity J.E.Purkyně, 2008.
- [2] DROZD, Z., *Hořčík – materiál budoucnosti (přednáška)*. Praha: Katedra didaktiky, Matematicko-fyzikální fakulta UK, 2009.
- [3] HADZIMA, B. *Hořčík a jeho zliatiny (přednáška)*. Žilina: Katedra materiálového inženýrstva, Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity, 2012.
- [4] *International Magnesium Association* [online]. 2011 [cit. 2011-11-21]. Dostupné z: <http://www.intlmag.org/faq.html>.
- [5] HAKOLA, A. Magnesium Diboride. In: *Helsinki university of technology* [online]. 2008 [cit. 2011-11-25]. Dostupné z: <http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/diboride.htm>
- [6] LONGCHUAN, L. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface & Coatings Technology*. 2004, roč. 185, č. 1, s. 92-98. ISSN 0257-8972.
- [7] DRÁPALA, J., KUCHAR, L., TOMÁŠEK, K. a TROJANOVÁ, Z. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík – příměs*. Ostrava: Vysoká škola Baňská -TU, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [8] CZERWINSKI, F., *Magnesium Alloys - Corrosion and Surface Treatments*. Kanada: InTech, 2011, 344 s. ISBN 978-953-307-972-1.
- [9] GU, Y. ZHENG, Y. CHENG, S. ZHONG a T. XI. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2009, roč. 30, č. 4, s. 484-498. ISSN 0142-9612.
- [10] ČSN 42 0055. *Neželezné kovy. Číselné označování těžkých a lehkých neželezných kovů*. Praha: ÚNMZ, 1977.
- [11] ČSN 42 0054. *Neželezné kovy a jejich slitiny. Označování chemickými značkami*. Praha: ÚNMZ, 1988.
- [12] ČSN EN 1754 (421482). *Hořčík a slitiny hořčíku - Anody, ingoty a odlitky z hořčíku a slitin hořčíku – Označování*. Praha: ÚNMZ, 2000.
- [13] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: CERM, 2004, 148 s. ISBN 8021427906.
- [14] *ASTM International* [online]. West Conshohocken, 1996, 2012 [cit. 2011-12-01]. Dostupné z: www.astm.org/studentmember/FAQs.html
- [15] AVEDESIAN, M. a H. BAKER. *Magnesium and Magnesium Alloys*. Ohio: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 0871706571.
- [16] BARTONÍČEK, R. et al. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Praha: Academia, 1966, 719 s.
- [17] DAVIS, J. R. *Corrosion: understanding the basics*. Ohio: ASM International, 2000, 563 s. ISBN 0-87170-641-5.
- [18] PACAL, B. a A. NĚMCOVÁ. *Korozní zkoušení kovových materiálů*. Brno: Ústav materiálových věd a inženýrství, Fakulta strojního inženýrství VUT, 2010.
- [19] ŠULC, R. *Koroze*. Praha: ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT, 2008.

- [20] KELVII, W. G. A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010, roč. 2, č. 1, s. 13-21. ISSN 18776108.
- [21] Galvanic corrosion. *Magnesium.com* [online]. 2000 [cit. 2012-12-20]. Dostupné z: <http://www.magnesium.com/w3/databank/article.php?mgw=217&magnesium=35>
- [22] ŠULC, R. *Elektrochemie*. Praha: ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT, 2008.
- [23] Pourbaix Diagrams. O'KEEKE, T.J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2. vyd. Oxford: Elsevier, 2001, s. 7774–7781. ISBN 9780080431529.
- [24] HADZIMA, B., *Elektrochemická korózia kovov a ich zliatin (přednáška)*. Žilina: Katedra materiálového inžinierstva, Strojnícka fakulta Žilinskej univerzity, 2012.
- [25] PARDO, A., M. C. MERINO, A. E. COY, R. ARRABAL, F. VIEJO a E. MATYKINA. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*. 2008, roč. 50, č. 3, s. 823–834. ISSN 0010-938X.
- [26] ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Brno: Academia, 1999, 316 s. ISBN 80-200-0671-0.
- [27] YUN, Z. DONG, N. LEE, Y. LIU, D. XUE, X. GUO, J. KUHLMANN, A. DOEPKE, H. B. HALSALL, W. HEINEMAN, S. SUNDARAMURTHY, M. J. SCHULZ, Z. YIN, V. SHANOV, D. HURD, P. NAGY a W. LI. Revolutionizing biodegradable metals. *Materials Today*. 2009, roč. 12, č. 10, s. 22-32. ISSN 1369-7021.
- [28] LEIDHEISER, H. *ASM Handbook*, Vol. 13A, Corrosion: Fundamentals of Corrosion Protection in Aqueous Solution, Ohio: ASM International, 2003. 1135 s. ISBN 9780871707055.
- [29] LIU, L. J. a M. SCHLESINGER. Corrosion of magnesium and its alloys. *Corrosion Science*. 2009, roč. 51, č. 8, s. 1733-1737. ISSN 0010-938X.
- [30] ATRENS, A., M. LIU a N. I. Z. ABIDIN. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering: B*. 2011, roč. 176, č. 20, s. 1609-1636. ISSN 0921-5107.
- [31] ČÍŽOVÁ, H. a D. VOJTĚCH. Vliv strukturního stavu na korozní chování biodegradovatelné hořčíkové slitiny. *Koroze a ochrana materiálu*. 2006, č. 50, 51–54. ISSN 0452-599X.
- [32] VOJTĚCH, D., H. ČÍŽOVÁ, I. POSPÍŠILOVÁ a K. VOLENEC. Structure and properties of mg-based alloys for medical applications. *METAL*. 2005, č. 1, s. 1-8. RIV/60461373:22310/05:00013946.
- [33] LOSERTO VÁ, M. *Hořčík a jeho slitiny*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007.
- [34] Magnesium – a short review of a construction material's history. *Institut of material science* [online]. Hannover, 2012 [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: <http://www.iw.uni-hannover.de/89.0.html?&L=1>
- [35] WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta Biomaterialia*. 2010, roč. 6, č. 5, s. 1680-1692. ISSN 1742-7061.

- [36] SLÍVA, J. Vliv kadmia na zdraví člověka. *Zdravotnické noviny* [online]. 2005, č. 3 [cit. 2012-01-21]. Dostupné z: <http://www.zdn.cz/clanek/postgradualni-medicina/vliv-kadmia-na-zdravi-cloveka-167129>
- [37] VOJTĚCH, D., V. KNOTEK, J. ČAPEK a J. KUBÁSEK. Hořčík – kov pro medicínu i pro skladování vodíku. *Chemické Listy*. 2011, roč. 105, č. 9, s. 678-683. ISSN 0009-2770.
- [38] XIN, Y. a P. K. CHU. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomaterialia*. 2011, roč. 7, č. 4, s. 1452-1459. ISSN 1742-7061.
- [39] GU, X. N., ZHENG. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Frontiers of Materials Science in China*. 2010, roč. 4, č. 2, s. 111-115. ISSN 1673-7377.
- [40] GASTALDI, D., V. SASSI, L. PETRINI, M. VEDANI, S. TRASATTI a F. MIGLIAVACCA. Continuum damage model for bioresorbable magnesium alloy devices — Application to coronary stents. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011, roč. 4, č. 3, 3 5 2 – 3 6 5. ISSN 1751-6161.
- [41] Environmental health criteria 194: Aluminium. *International Programme on Chemical Safety* [online]. Kanada, 2012 [cit. 2012-02-21]. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc194.htm#SubSectionNumber:8.1.1>
- [42] *Datový standard MZ ČR* [online]. 2006 [cit. 2012-02-22]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/> "
- [43] BERNARDO, J.F. Aluminum Toxicity. *Medscape* [online]. 1994, [cit. 2012-04-21]. Dostupné z: <http://emedicine.medscape.com/article/165315-overview>
- [44] CABALLERO, B., L. ALLEN a A. PRENKICE. *Encyclopedia of Human Nutrition 4 Vols*. London: Elsevier Science, 2006. ISBN 0-12-150110-8.
- [45] MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie: Anorganické látky*. 2. vyd. Praha: Avicenum, 1980, 522 s.
- [46] POUZNAR, M. *Speciální toxikologie (přednáška)*. Pardubice: Ústav environmentálního a chemického inženýrství Fakulta chemicko-technologická, 2011.
- [47] BOYERS, L. Deficiency or Toxicity of Magnesium in the Body. In: *Livestrong.com* [online]. 2012 [cit. 20.02 2012]. Dostupné z: <http://www.livestrong.com/article/320876-deficiency-or-toxicity-of-magnesium-in-the-body/>
- [48] HELEBRANT, A., L. JONÁŠOVÁ a L. ŠANDA. The influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxyapatite formation. *Ceramics-Silikáty*. 2002, roč. 46, č. 1, s. 9-14. ISSN 0862-5468.
- [49] KOKUBO, T. a H. TAKADAMA. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*. 2006, roč. 27, č. 15, s. 2907-2915. ISSN 0142-9612.
- [50] MANIVASAGAM, G., D. DHINASEKARAN a A. RAJAMANICKAM. Biomedical Implants : Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010, roč. 2, č. 1, s. 40-54. ISSN 18776108.

- [51] HONG, Ch., J. TU, D. LIU, R. LI a Ch. GU. The electrochemical and mechanical properties of Ti incorporated amorphous carbon films in Hanks' solution. *Applied Surface Science*. 2010, roč. 256, č. 16. ISSN 0169-4332.
- [52] QUEIROZ, G., L. SILVA, J. FERREIRA, J. GOMES a L. SATHLER. Electrochemical behavior and pH stability of artificial salivas for corrosion tests. *Dental Materials*. 2007, roč. 21, č. 3, s. 209-15. ISSN 1806-8324.
- [53] GAL, J., Y. FOVET a M. ADIB-YADZI. About a synthetic saliva for in vitro studies. *Talanta*. 2001, roč. 53, č. 6, s. 1103-1115. ISSN 0039-9140.
- [54] WELZ, B. a M. SPERLING. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3. vyd. Weinheim: Wiley, 2007. ISBN 9783527285716.
- [55] STUŽKA, V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2000. ISBN 80-244-0206-8.
- [56] KROFTA, J. et al *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II*. Praha: VŠCHT, 2001, 165 s. ISBN 80-7080-451-3.
- [57] ČERNOHORSKÝ, T. a P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 81 s. ISBN 80-7194-114-X.
- [58] *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Brno: Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, 1999.
- [59] OPEKAR, F., I. JELÍNEK, P. RYCHLOVSKÝ a Z. PLZÁK. *Základní analytická chemie*. Praha: Karolinum, 2002. ISBN 80-246-0553-8.
- [60] *Elektrotermická atomizace v atomové absorpční spektrometrii*. Praha: Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, 2006.
- [61] Atomová emisní spektrometrie. *Obecná mineralogie* [online]. 2002 [cit. 2012-03-12].
Dostupné z:
http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/obecna_min/o_66.php
- [62] *Optická emisní spektrometrie s buzením v plazmatu*. Olomouc: Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, 2004.
- [63] MANNING, T. J. a W. R. GROW. Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. *Springer*. 1997, roč. 2, č. 1. ISSN 1430 - 4171.
- [64] Introduction to Atomic Emission Spectrometry. *Horiba* [online]. 1996 [cit. 2012-03-22].
Dostupné z:
<http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Emission/applications/TN12.pdf>
- [65] ČSN ISO 8466-1. *Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce*. Praha: ÚNMZ, 1994.
- [66] ECKSCHLAGER, K. *Chemometrie*. Praha: Karolinum, 1991, 156 s. ISBN 80-7066-487-8.
- [67] IUPAC, *Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry*, *Analytical Chemistry*, 52, 2242
- [68] GRAHAM, R. C. Measures of performance of analytical methods. *Analysis for the chemical Sciences*. 1993, 1, s. 261 - 273. ISSN 1-56081-048-3.
- [69] MILLER, J. N. a C. MILLER. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5. vyd. Edinburg Gate: Pearson Education Limited, 2005, 124 s. ISBN 0131291920.

- [70] YIBIN, R., H. JINGJING a Y. KE. Preliminary study of biodegradation of AZ31B magnesium alloy. *Chemistry and Materials Science*. 2010, roč. 1, č. 4, s. 401-404. ISSN 1673-7377.
- [71] ČSN ISO 11845. *Koroze kovů a slitin - Všeobecné zásady pro korozní zkoušky*. Praha: ÚNMZ, 1997.
- [72] ČSN EN ISO 10993 -15. *Biologické hodnocení prostředků zdravotnické techniky – Část 15: Kvalitativní a kvantitativní stanovení degradačních produktů z kovů a slitin*. Praha: ÚNMZ, 2001.
- [73] YUEN, C.K. a W.Y. IP. Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants. *Acta Biomaterialia*. 2010, roč. 6, č. 5, s. 1808-1812. ISSN 1742-7061.
- [74] ČSN 03 8212. *Zabezpečování jakosti korozních zkoušek v umělých atmosférách*. Praha: ÚNMZ, 1994.
- [75] WANG, H., Y. ESTRIN a Z. ZÚBEROVÁ. Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories. *Materials Letters*. 2008, roč. 62, č. 16, 2476-2479. ISSN 0167-577X.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Absorbance [-]
ASTM	American society for testing materials
ATP	Adenosintrifosfát
c	Koncentrace [mg.g ⁻¹]
CCD	Detektory na principu nábojově vázaných obvodů
ČSN	Česká státní norma
DIN	Německá národní technická norma
DMIS	Dolní mez intervalu spolehlivosti
ET AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
ETA	Elektrotermický atomizátor
F AAS	Atomová absorpční spektrometrie s atomizací v plameni
HBSS	Hankův roztok
HMIS	Horní mez intervalu spolehlivosti
hm. %.	Hmotnostní procenta
ICP AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)
ICP OES	Atomová optická spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	Limit of detection (mez detekce)
LOQ	Limit of quantitation (mez stanovitelnosti)
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
PDA	Detektor fotodiodového pole
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů
R ²	Koeficient spolehlivosti kalibrační křivky
REE	Rare earth elements (prvky vzácných zemin)
RR	Ringerův roztok
SBF	Simulované tělní tekutiny (simulated body fluid)
SMODCH	Směrodatná odchylka
SR	Salivační roztok
t	Čas [hod]
V	Volt
v	Rychlost koroze [mm/rok]
λ	Vlnová délka [nm]
Δ m	Úbytek hmotnosti [%]
X _D	Detekční limit dle Graham
X _m	Detekční limit dle Millera
X _{3σ}	Detekční limit dle IUPAC