VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2016 Bc. Karolína Slouková

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK TVÁŘENÝCH HOŘČÍKOVÝCH SLITIN TYPU MG-AL-ZN

EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF WROUGHT MG-AL-ZN TYPE MAGNESIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Bc. Karolína Slouková**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2016

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0931/2015**	Akademický rok: **2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Bc. Karolína Slouková**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	**Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.**	
Konzultanti:	Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61, pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciodynamických zkoušek v Hankových roztocích.
Cílem práce je posouzení vlivu chemického složení a struktury tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn na výsledné elektrochemické charakteristiky.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Karolína Slouková	Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je zhodnotit elektrochemické charakteristiky slitin hořčíku. Teoretická část se zabývá popisem vlastností hořčíku i jeho slitin a také jejich korozních charakteristik.

V experimentální části jsou interpretovány výsledky měření korozní odolnosti dvou tvářených hořčíkových slitin. Jednalo se o slitiny AZ31 a AZ61, které byly podrobeny měření v Hankových roztocích s přídavkem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF+) a bez jejich přídavku (SBF). Teplota roztoku během měření byla zvolena na 37 ± 1 °C. K experimentům bylo využito elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamických zkoušek s využitím lineární polarizace (LP). Měření pomocí EIS probíhalo v časech 5 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hod. Potenciodynamické zkoušky byly pouze krátkodobé, měření začalo po 5 min ustálení vzorku v roztoku. Obě metody byly využity při měření elektrochemických charakteristik leštěného a broušeného povrchu vzorků. Nejdůležitějšími výsledky měření byly polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty. Tato elektrochemická měření slouží k posouzení vlivu chemického složení a struktury slitin na jejich korozní odolnost.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tvářené hořčíkové slitiny, koroze, potenciodynamické zkoušky, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), Hankovy roztoky (SBF a SBF+)

ABSTRACT

The aim of this master's thesis is electrochemical characteristics evaluation of magnesium alloys. The theoretical part describes the properties of magnesium and its alloys and their corrosion characteristics.

In the experimental part are presented results of corrosion resistance measurement of two types of wrought magnesium alloys. It was AZ31 and AZ61 magnesium alloys, which were measured in Hank's solutions with addition of ions Ca^{2+} and Mg^{2+} (SBF+) and without addition of the ions (SBF). The solution temperature during the measurement was 37 ± 1 °C. The experiments were used electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic tests using linear polarization (LP). EIS measurements were done in times of 5 minutes, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 and 168 hours. Potentiodynamic tests were only short-term and they started after 5 minutes of stabilization. Both methods were used for measuring the electrochemical characteristics of polished and ground surface of the samples. The most important measurement results were polarization resistance, corrosion potential and corrosion current density. The electrochemical measurements are used to estimate the chemical composition influence and alloy's structure of the corrosion resistance.

KEYWORDS

Wrought magnesium alloys, corrosion, potentiodynamic tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Hank's solutions (SBF and SBF+)

SLOUKOVÁ, K. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn.*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 81 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D..

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

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D. za odborné vedení, věcné rady, trpělivost a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Stanislavě Fintové, Ph.D. za konzultace a odborné rady. Ing. Jozefu Mindovi děkuji za pomoc při vyhodnocování dat a cenné rady. Ing. Juliáně Drábikové a přátelům děkuji za podporu během psaní diplomové práce. Velký dík patří také příteli a mé rodině.

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

OBSAH

1. Úvod 7

2. Hořčík a jeho slitiny 8

2.1. Vlastnosti hořčíku 8

2.2. Vlastnosti slitin hořčíku 9

2.2.1. Legující prvky 9

2.2.1.1. Vhodné legující prvky hořčíku 9

2.2.1.2. Nežádoucí prvky ve slitinách hořčíku 10

2.2.2. Slitiny hořčíku na odlitky a tvářené hořčíkové slitiny 10

2.2.2.1. Přehled hořčíkových slitin určených k odlévání 11

2.2.2.2. Přehled hořčíkových slitin pro tváření 11

3. Koroze a její měření 14

3.1. Chemická koroze 14

3.2. Elektrochemická koroze 14

3.2.1. Termodynamika koroze 15

3.2.1.1. Elektrodový potenciál 15

3.2.1.2. Standardní elektrodový potenciál 16

3.2.2. Kinetika koroze 18

3.2.2.1. Korozní diagramy 19

3.3. Faktory, které ovlivňují průběh koroze 22

3.3.1. Vnitřní faktory 22

3.3.2. Vnější faktory 22

3.4. Metody hodnocení korozní odolnosti kovů 23

3.4.1. Expoziční metody 23

3.4.2. Elektrochemické metody 23

3.4.2.1. Potenciodynamické zkoušky 23

3.4.2.2. Galvanostatické zkoušky 25

3.4.2.3. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) 25

4. Současný výzkum 27

5. Cíle práce 38

6. Experimentální část 39

6.1. Použité chemikálie 39

6.2. Použitý experimentální materiál 39

6.3. Příprava vzorků 40

6.4. Analýza povrchu hořčíkových slitin 40

6.5. Měření na zařízení potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300 40

6.5.1. Potenciodynamická měření 41

6.5.2. Měření pomocí metody EIS 41

7. Výsledky 42

7.1. Metalografická analýza 42

7.1.1. Hořčíková slitina AZ31 42

7.1.2. Hořčíková slitina AZ61 43

7.2. Výsledky potenciodynamických měření 44
7.2.1. AZ31 a AZ61, v SBF roztoku, broušený povrch 44
7.2.2. AZ31 a AZ61, SBF roztok, leštěný povrch 46
7.2.3. AZ31 a AZ61, v SBF+ roztoku, broušený povrch 47
7.2.4. AZ31 a AZ61, v SBF+ roztoku, leštěný povrch 49
7.3. Výsledky polarizačních odporů získaných metodou EIS 50
7.3.1. Slitina AZ31, roztok SBF, broušený povrch 51
7.3.2. Slitina AZ61, roztok SBF, broušený povrch 52
7.3.3. Slitina AZ31, roztok SBF, leštěný povrch 53
7.3.4. Slitina AZ61, roztok SBF, leštěný povrch 54
7.3.5. Slitina AZ31, roztok SBF+, broušený povrch 55
7.3.6. Slitina AZ61, roztok SBF+, broušený povrch 56
7.3.7. Slitina AZ31, roztok SBF+, leštěný povrch 57
7.3.8. Slitina AZ61, roztok SBF+, leštěný povrch 58
7.4. Chemická analýza korozních produktů po 168 hod 59
8. Diskuse 65
9. Závěr 70
Seznam použité literatury 71
Seznam symbolů 76
Příloha 1 78

1. ÚVOD

Hořčík patří mezi biomateriály, na které se v posledních letech upírá velká pozornost. Výzkum je soustředěn zejména na jeho slitiny použitelné jako implantáty do lidského těla. [1] O hořčík a jeho slitiny roste zájem např. v oblasti ortopedických aplikací, protože mají dobré mechanické vlastnosti (blížící se kostem), jsou biokompatibilní a biologicky rozložitelné. Využití by mohly nalézt i v tkáňovém inženýrství pohybového aparátu a dalších tkání (např. ke zlepšení hojení). [2]

Výhodou těchto kovových implantátů je, že se postupně v těle rozpustí, absorbují nebo se vyloučí do těla a vzniknou produkty, které nejsou pro tělo toxické. Nemusí být tedy z těla operativně vyjmuty. [3, 4] Ovšem jejich velkou nevýhodou je vysoká korozní rychlost, která by mohla způsobit velmi rychlý rozpad implantátu v biologickém prostředí. [5, 6] Proto je hořčík legován vhodnými prvky, čímž dojde ke snížení korozní rychlosti a zlepší se i jeho mechanické vlastnosti. Vhodnými kandidáty jsou prvky jako vápník, zinek, mangan a velmi malé množství prvků vzácných zemin s nízkou toxicitou, např. tantal nebo niob. [7, 8]

Jako základní materiál pro aplikaci biodegradovatelných implantátů jsou považovány slitiny hořčíku se zinkem. [9] Zinek je vhodným prvkem, protože poskytuje nejnižší rychlost vývoje vodíku ve srovnání např. s hliníkem, stříbrem či křemíkem. [10] Platí, že vyšší obsah zinku má za následek menší velikost zrn, zlepšuje se také tvrdost, pevnost v tahu a mez kluzu. [11]

K měření odolnosti slitin proti korozi se využívá zejména potenciodynamických zkoušek. [10] Často se hodnotí korozní odolnost hořčíkových slitin v 3,5% roztoku chloridu sodného. Z hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn jako je např. AZ31, AZ61 a AZ91 probíhá z krátkodobého hlediska nejrychleji koroze u slitiny AZ91. S časem ponoru ovšem korozní rychlost hořčíkových slitin klesá, protože se na jejich povrchu vytváří ochranná vrstva zabraňující další korozi. Měření uskutečňovaná pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) při různých časech expozice materiálu v roztoku jsou užitečná při doplnění výsledků naměřených pomocí lineární polarizace (LP), která jsou jen krátkodobá a nezohledňují změnu odolnosti materiálu vůči korozi s rostoucí dobou expozice v korozním prostředí. [12]

Z výzkumných měření vyplývá, že mechanickým zpracováním hořčíkových slitin dochází k homogenizaci materiálu a zjemnění jeho struktury, což vede k lepšímu vytvoření ochranného filmu na povrchu slitiny a zvýšení její korozní odolnosti. [10]

V této diplomové práci byly prováděny experimenty na tvářených hořčíkových slitinách typu AZ31 a AZ61 ponořených do Hankových roztoků (simulovaných roztocích tělních tekutin – SBF). V práci byly použity roztoky s obsahem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF+) a roztoky bez jejich obsahu (SBF). Měření probíhalo při teplotě 37 ± 1 °C na vzorcích s broušeným a leštěným povrchem. Bylo využito metody EIS a potenciodynamických měření s využitím LP. Byla porovnána struktura, chemické složení a korozní odolnost obou slitin.

2. HOŘČÍK A JEHO SLITINY

2.1. Vlastnosti hořčíku

Kovový hořčík se nalézá v periodické tabulce prvků ve 3. periodě a 2. skupině. Jedná se o kov stříbrolesklé barvy, který je měkký. Krystalová mřížka hořčíku je hexagonální (HCP) s nejtěsnějším uspořádáním. Tento prvek má nízkou měrnou hmotnost a je bohatě zastoupen v zemské kůře (šestý nejrozšířenější prvek), jeho zásoby jsou v podstatě nevyčerpatelné. [13] Využití nalezl např. v pyrotechnice, jako legující prvek u neželezných kovů nebo katodická ochrana jiných kovů proti korozi. [14] Má vysokou odolnost proti tečení (tzv. creepu) a dobře tlumí vibrace. [13] Za studena se hořčík obtížně tváří, avšak za tepla je tvárnější. [15] Při mechanickém namáhání se deformuje tzv. dvojčatěním. [16]

Vybrané vlastnosti hořčíku jsou souhrnně uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti hořčíku [13, 15, 17, 18]

Vlastnost	Hodnota
Chemické vlastnosti	
Protonové číslo	12
Elektronová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Atomová hmotnost	24,3050
Elektronegativita	1,31 (Paulingova stupnice)
Fyzikální vlastnosti	
Hustota	1 738 $kg \cdot m^{-3}$ (při 20 °C)
Tvrdost	2,5 (Mohsova stupnice)
Tepelné vlastnosti	
Teplota tání	650 °C (1 atm.)
Teplota varu	1090 °C (1 atm.)
Koeficient teplotní roztažnosti	$26{,}1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}
Měrná tepelná kapacita	1020 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Tepelná vodivost	148–171 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Elektrické vlastnosti	
Standardní elektrodový potenciál	–2,37 V
Elektrická vodivost	$2{,}24 \cdot 10^7$ $S \cdot m^{-1}$
Ionizační potenciál pro Mg^+	7,65 eV
Ionizační potenciál pro Mg^{2+}	15,05 eV
Magnetické vlastnosti	
Magnetická susceptibilita	0,00627–0,00632
Relativní magnetická permeabilita	1,000012
Optické vlastnosti	
Absorpční konstanta	4,42 (pro $\lambda = 0{,}589$ μm)
Index lomu	0,37 (pro $\lambda = 0{,}589$ μm)
Mechanické vlastnosti	
Modul pružnosti v tahu	40 GPa (při 20 °C) Polykrystalický Mg s čistotou 99,98 %
Mez pevnosti v tahu (pro tvářený hořčík)	200 MPa
Mez pevnosti v tahu (pro litý hořčík)	110 MPa

Z elektronové konfigurace je patrné, že hořčík má dva valenční elektrony, jedná se tedy o dvouvazný prvek. Jeho oxidační číslo nabývá hodnoty Mg^{II}. Koordinační číslo bývá nejčastěji šest, příp. čtyři. Sloučeniny mají zpravidla iontový charakter, případně se může jednat o sloučeniny kovalentní. Jedná se o neušlechtilý kov, který má značně záporný elektrodový potenciál a je velmi reaktivní. Jeho zápalnost na vzduchu je vysoká. Je relativně dobře odolný vůči zásaditému prostředí. Reaguje s kyselinami za vzniku vodíku [13, 15, 19]

Hořčík má vysoký koeficient teplotní roztažnosti, tepelnou vodivost, měrnou tepelnou kapacitu a nízkou elektrickou vodivost. [14]

Významnými sloučeninami hořčíku jsou sloučeniny s organokovy obecného vzorce RMgX, kde X zastupuje halogeny, které nesou označení Grignardova činidla. Hořčík tvoří také komplexy, z nichž jsou významné chlorofyly obsažené v rostlinách a které způsobují jejich fotosyntézu. Dalšími významnými sloučeninami jsou hydridy, boridy, nitridy, oxid hořečnatý, halogenidy, hydroxid, uhličitan, hydrogenuhličitan či síran hořečnatý. [19]

2.2. Vlastnosti slitin hořčíku

Hořčík jako čistý kov má řadu negativních vlastností. Zlepšení jeho vlastností se dosahuje výrobou slitin s jinými prvky. Slitiny mají oproti čistému hořčíku lepší mechanické vlastnosti (např. pevnost). Využití našly jako jeden z konstrukčních materiálů v leteckém, automobilovém, vojenském či kosmickém průmyslu. Jejich nevýhodou je ovšem nízká korozní odolnost, nízká stabilita za vyšších teplot a malá tažnost, což platí i pro čistý hořčík. Malá tažnost je spojena s jeho hexagonálním uspořádáním. [13]

S rostoucí teplotou klesá mez kluzu, pevnost v tahu a tvrdost hořčíkových slitin, ale tažnost roste. Z hořčíku se vyrábějí tvářené nebo lité slitiny. [14]

2.2.1. Legující prvky

Legující prvky ovlivňují vlastnosti hořčíkových slitin jak pozitivním, tak i negativním způsobem. Důležitým kritériem pro výběr legujícího prvku je oblast využití výsledné hořčíkové slitiny. [13]

Slitiny hořčíku jsou dle přítomného legujícího prvku značeny písmeny A (hliník), S (křemík), Z (zinek) atd. Číselná hodnota v názvu označuje obsah těchto prvků v procentech. Např. slitina AZ31 obsahuje přibližně 3 % hliníku, 1 % zinku. Za název slitiny mohou být přidány i další doplňující informace, např. AZ31 A (B-E), které označují stupeň čistoty slitiny nebo způsob tepelného zpracování (např. T6 – rozpouštěcí žíhání s umělým stárnutím). [13, 20]

2.2.1.1. Vhodné legující prvky hořčíku

Využívají se zejména prvky jako hliník, křemík, lithium, mangan, stříbro, vápník, vzácné zeminy, zinek či zirkonium. [13]

Hliník – nejčastější prvek používaný ve slitinách s hořčíkem. Slitiny se vyznačují větší pevností, tvrdostí a dobrou slévatelností. Snižuje se smrštivost. Pokud slitina obsahuje 6 hm. % hliníku, je dosaženo optimálního poměru pevnosti a tažnosti. Nad 6 hm. % lze slitiny tepelně zpracovávat. [13, 15]

Křemík – zvyšuje tekutost a snižuje korozivzdornost. Pokud je ve slitině obsaženo i železo, snižuje se také tvárnost. Do 2 hm. % křemíku vykazují slitiny lepší tvrdost a obrobitelnost. [13, 15]

Lithium – snižuje hustotu i pevnost, ale zvyšuje tažnost a elastické vlastnosti. Používá se s dalšími prvky, např. hliníkem. [13]

Mangan – snižuje rozpustnost železa, zvyšuje napětí na mezi kluzu spolu s odolností vůči korozi ve slané vodě u slitin s hliníkem a zinkem. Slitina s manganem se vyznačuje také lepší svařitelností. Obsah manganu ve slitinách bývá kolem 1 %. Používá se s dalšími prvky, např. hliníkem. [13, 15]

Vápník – využívá se na slitiny odolné proti tečení (nahrazení fáze $Mg_{17}Al_{12}$ za Al_2Ca), množstvím >0,3 % se sníží svařitelnost slitiny. S jeho přítomností se dají plechy lépe válcovat. [13]

Vzácné zeminy – zvyšují odolnost proti tečení a zlepšují vlastnosti slitin při vyšších teplotách. [13]

Zinek – spolu s hliníkem tvoří nejčastější slitiny jako je např. AZ31, AZ61 či AZ91. Do 5 hm. % se zvýší houževnatost slitiny. Tyto legující prvky mají velkou rozpustnost v hořčíku v tuhém stavu. Slitiny se vyznačují také vyšší pevností a tvrdostí. [13, 15]

Zirkonium – používá se pro zjemnění zrna u slitin s řadou prvků kromě hliníku, manganu, železa, křemíku, uhlíku, dusíku, kyslíku nebo vodíku, protože s těmi tvoří stálé sloučeniny, což není pro vznik jemného zrna dobré. [13]

2.2.1.2. Nežádoucí prvky ve slitinách hořčíku

Berylium – snižuje rychlost oxidace v tavenině. Jeho nevýhodou je malá rozpustnost, případně může způsobit i zhrubnutí zrna. [13]

Měď – množství mědi ve slitinách nesmí překročit 0,05 hm. %, jinak dojde ke zhoršení odolnosti vůči korozi. Výhodou je lepší pevnost při vyšších teplotách. [13]

Nikl – může být přítomen v maximálním množství 0,005 hm. %, jinak by opět došlo ke zhoršení korozní odolnosti. [13]

Železo – maximální množství nesmí přesáhnout 0,005 hm. % stejně jako u niklu, jinak by se zhoršila korozivzdornost. [13]

2.2.2. Slitiny hořčíku na odlitky a tvářené hořčíkové slitiny

S ohledem na chemické složení hořčíkových slitin slévárenských a tvářených, zde nejsou velké rozdíly. [21]

Tvářené slitiny se používají zejména v leteckém a kosmickém průmyslu, kde se vyskytují náročnější konstrukce. [21] Slitiny používané k tváření obsahují méně přísadových prvků. Jejich použití je přibližně 30 %, na rozdíl od slitin určených k odlévání. Jejich zpracování je totiž obtížné z důvodu oxidace slitiny při jejím tepelném zpracování. [15]

Slitiny určené na odlitky mají přísad více. Pro dosažení lepších mechanických vlastností těchto slitin se používá dlouhodobého homogenizačního žíhání. V jejich struktuře je patrné eutektikum. [15]

Co se týká tepelného zpracování slitin, tak se při něm slitina pomalu ohřívá, čímž dojde k rozpuštění fází vyloučených v tuhém roztoku. Je vhodné využít ohřev stupňovitý s prodlevou při 260 °C. Při tomto zpracování dochází k rozpouštění fází při teplotách 400–425 °C. [15]

Slévárenské slitiny se zpravidla žíhají déle než ty určené ke tváření. Žíhání se provádí v solné lázni, pod ochrannou atmosférou či ve vakuu, aby nedocházelo k oxidaci. Vznikají homogenní součásti, které se chladí na vzduchu. Chlazení ve vodě se nedoporučuje kvůli tomu, že by mohlo dojít ke vzniku vnitřního pnutí. Vytvrzování, které trvá několik hodin při 150–220 °C, zvyšuje tvrdost. Dále dojde ke zvýšení pevnosti v tahu a meze kluzu. Klesá ovšem houževnatost. [15]

2.2.2.1. Přehled hořčíkových slitin určených k odlévání

Nejčastějšími litými slitinami hořčíku jsou slitiny s hliníkem a dalšími prvky, např. zinkem. Obsah hliníku bývá do 12 %, zinku do 3 % a případně obsahují i mangan a to kolem 0,5 %. Nejužívanější slitinou určenou na odlitky je slitina obsahující 9 % hliníku, 1 % zinku a 0,2 % manganu. [15] Většina slitin na odlitky bývá tepelně zpracována, aby došlo ke zlepšení jejich mechanických vlastností. [14]

Slitiny hořčíku s manganem, kterého zde bývá kolem 1–2,5 %, se nevytvrzují a tím pádem mají horší mechanické vlastnosti, na rozdíl od předešlých slitin. Vyznačují se však dobrou obrobitelností, svařitelností a zejména korozivzdorností. [15]

Slitiny soustavy hořčík, zinek, zirkonium obsahují 0,4–1 % zirkonia. Tyto slitiny mají jemnější zrno a dobré mechanické vlastnosti. Pokud jsou k nim přidány ještě prvky vzácných zemin (např. cer), dochází ke zlepšení mechanických vlastností a lze tyto slitiny použít až do 250 °C. [15] Tyto slitiny poskytují větší odolnost proti tečení za vyšších teplot. [14]

V malém množství se využívá i vápníku a to asi do 0,10 %. [14]

2.2.2.2. Přehled hořčíkových slitin pro tváření

Tvářením dochází ke zjemnění zrna a homogenizaci materiálu. Z toho vyplývá, že slitiny mají lepší mechanické vlastnosti. Tepelné zpracování slitin probíhá za teplot kolem 300–400 °C. [15]

Nejpoužívanějšími slitinami jsou slitiny systému Mg-Al-Zn, které obsahují 3; 6,5; 8,5 % hliníku, do 1 % zinku, do 0,5 % manganu a zbytek tvoří hořčík. Plechy jsou vyráběny ze slitin s nejnižším a se středním obsahem hliníku, slitiny se středním obsahem se také využívají k výrobě profilů a ze slitin s nejvyšším obsahem hliníku se vyrábí výkovky. Slitiny obsahující nad 6 hm. % hliníku se běžně vytvrzují. [15]

Pro tváření bylo speciálně vyvinuto několik hořčíkových slitin soustavy Mg-Al-Zn-Mn (např. AZ31B, AZ61A, AZ80A). Slitina AZ31B se využívá na pláty a pro vytlačování. Slitiny

AZ61A a AZ80A jsou určeny také pro vytlačování, ovšem slitina AZ80A není určena k vytlačování do dutých tvarů či potrubí. Hlavními výrobky tvářených hořčíkových slitin jsou tedy pláty a další ploché válcované výrobky, extrudované výrobky (tyče, pruty, trubky, plné či duté výrobky). [14]

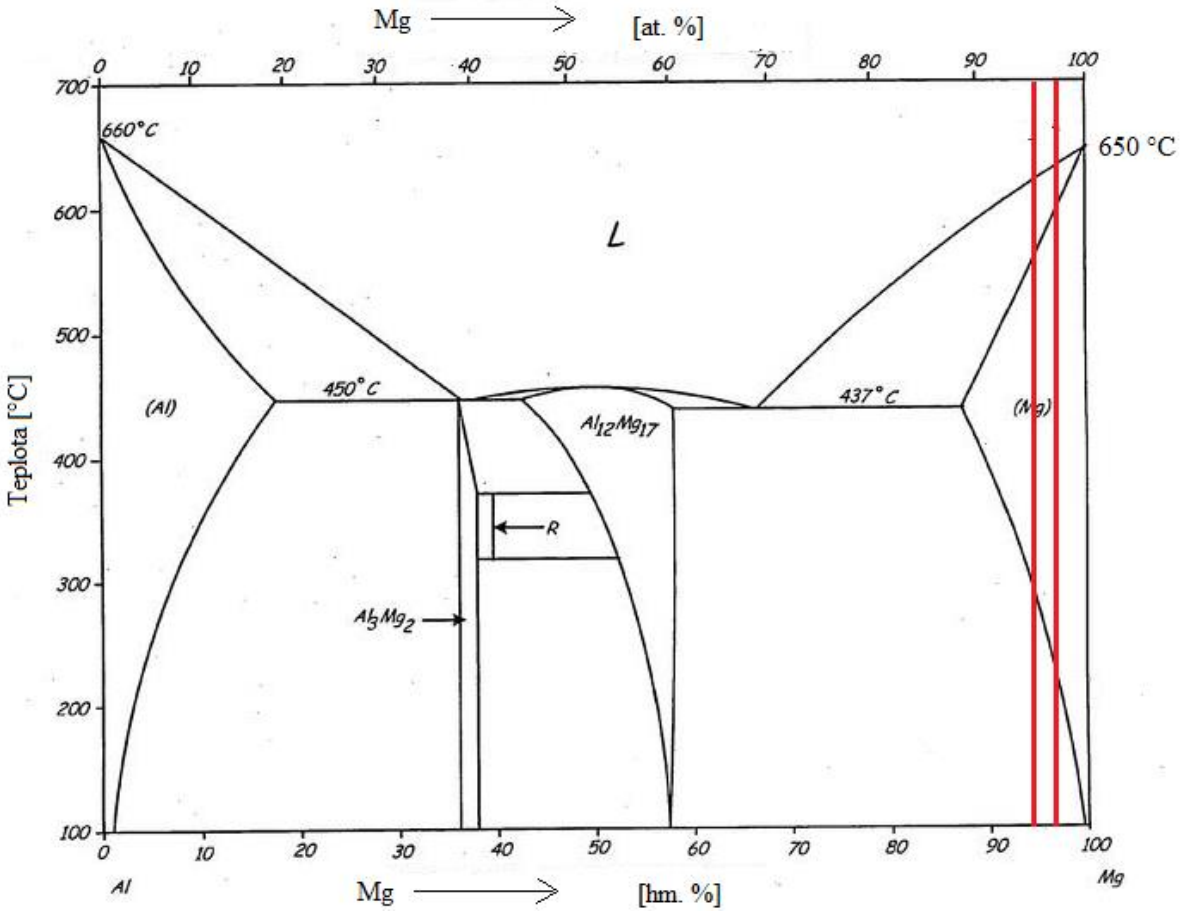
Dalšími slitinami vhodnými ke tváření jsou slitiny hořčíku a manganu, ze kterých se vyrábějí např. profily, plechy nebo i tyče. Pokud je obsah manganu 1,5 hm. %, tak jsou slitiny korozivzdorné. Ke zlepšení mechanických vlastností těchto slitin vlivem zjemnění zrna je dosaženo přidáním vápníku, kterého se přidává do 0,3 hm. %. [15]

Dalšími využívanými slitinami jsou např. slitiny s niklem nebo lithiem. [15]

- **Tvářené hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61**

Tvářitelnost slitin závisí na rychlosti deformace a použité teplotě. Tváření hořčíkových slitin probíhá od 320 do 340 °C. U slitin typu AZ31 a AZ61 při těchto teplotách dochází k významnému růstu velikosti zrna, proto se kovají za postupně se snižujících teplot. [22]

Na obrázku 1 je znázorněn fázový diagram soustavy Mg-Al. V tomto rovnovážném diagramu lze nalézt tuhý roztok hliníku s mřížkou kubickou (FCC) s maximální rozpustností hořčíku v hliníku při 18,9 at. % (při teplotě eutektika 450 °C). Dále tuhý roztok hořčíku s mřížkou HCP s maximální rozpustností hliníku v hořčíku při 11,8 at. % (při eutektické teplotě 437 °C). V diagramu je červenými čarami vyznačeno přibližné složení hořčíkových slitin AZ31 a AZ61. [13]



Obrázek 1: Binární diagram Mg-Al, červenými čarami je vyznačeno přibližné složení slitin hořčíku AZ31 a AZ61 [23].

- **Hořčíková slitina AZ31**

Slitina AZ31 (chemické složení viz tabulka 2) má dobrou korozní odolnost, ale ve vlhku podléhá korozi, stejně tak v prostředí obsahujícím sůl. Slitina není vytvrditelná a po tváření se rekrystalizačně žíhá. Dá se svařovat, třískově obrábět a její plastické vlastnosti jsou dobré. [24]

Typické použití pro slitiny typu AZ31 je na výkovky, extrudované tyče, trubky. Slitina AZ31B (použití do 100 °C) je vhodná na plechy a desky, které jsou dobře tvářitelné a které mají dobrou pevnost a odolnost proti koroznímu prostředí. [20]

Struktura této slitiny je tvořena zrny tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku (δ-fáze) a částicemi na bázi AlMn. [24] Eutektikum, jako takové, zde není přítomno. Vyskytuje se zde však malé množství intermetalické fáze γ ($Mg_{17}Al_{12}$). K precipitaci dochází po hranicích zrn. Materiál bývá podroben tepelnému zpracování typu T5 (ochlazování a umělé stárnutí) nebo T6 (rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí). [13]

Tabulka 2: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ31 dle normy ASTM B90M [24]

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	Ostatní
Složení [hm. %]	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2–1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	zbytek	max. 0,3

- **Hořčíková slitina AZ61**

Slitina AZ61 (chemické složení viz tabulka 3) se dobře tváří za vyšších teplot. Je také dobře obrobitelná a svařitelná v ochranné atmosféře. Korozní odolnost je dobrá, ale ve vlhku a prostředí s chloridy podléhá korozi. Po tváření se také rekrystalizačně žíhá. [24]

Struktura slitiny je tvořena zrny δ-fáze, γ-fáze ($Mg_{17}Al_{12}$) a částicemi na bázi AlMn. [24]

Slitina AZ61A se využívá např. pro baterie ve formě plátů. [20]

Tabulka 3: Chemické složení hořčíkové slitiny AZ61 dle normy ASTM B107M [24]

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	Ostatní
Složení [hm %]	5,8–7,2	0,4–1,5	0,15–0,5	max. 0,15	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	zbytek	max. 0,3

3. KOROZE A JEJÍ MĚŘENÍ

Při korozi dochází ke vzájemné interakci materiálu a prostředí, které tento materiál obklopuje, které je s ním v kontaktu. Materiálem může být např. kov, kompozit nebo i polymer. Stejně tak prostředím může být plyn, tavenina, elektrolyt atd. Koroze je děj fyzikálně-chemický, pokud jde o korozi elektrochemickou, nebo pouze chemický, pokud se jedná o korozi chemickou. [25]

Kovy jsou nejstabilnější v oxidované formě (Me^{n+}), jedná se o stav s nejnižší energií. Čistý kov, který je ve stavu metastabilním (s vyšší energií), dosáhne stabilního stavu oxidací dle zjednodušené rovnice [26]:

$$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-, \tag{3.1}$$

kde Me^0 značí čistý kov, Me^{n+} kov v oxidované formě, *n* počet elektronů a e^- elektron.

Rychlost koroze závisí na druhu materiálu i složení okolního prostředí. Koroze je děj redoxní, tudíž v tomto prostředí musí být látka schopná sama se redukovat, kov se oxiduje. Reakce běží podle rovnice [26]:

$$Ox + ne^- \rightarrow Red, \tag{3.2}$$

kde Ox je látka, která je schopna přijmout elektrony vzniklé při oxidaci kovu, Red je látka, která touto reakcí vzniká, *n* je počet elektronů a e^- značí elektron.

3.1. Chemická koroze

Tento druh koroze probíhá bez přítomnosti elektrolytu (tedy v nevodivém prostředí), nedochází zde tím pádem ke vzniku elektrochemického článku. [26] Nejčastějším prostředím, ve kterém tato koroze probíhá je prostředí plynné, přičemž korozní produkty zůstávají na místě, kde reakce proběhla a tvoří vrstvu, jejíž morfologie ovlivňuje rychlost koroze. [27–29] Chemická koroze se řídí zákony chemické kinetiky. Do tohoto druhu koroze lze zařadit např. vodíkovou korozi nebo oxidaci kovů při vysoké teplotě. [26, 29]

3.2. Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá v přítomnosti elektricky vodivého prostředí (elektrolytu – nejčastěji vodné prostředí). Elektrický článek, který vzniká, je tvořen ze dvou elektrod (anody a katody), které jsou vodivě spojeny (např. vodičem, prostředím atd.). Na povrchu anody dochází k oxidaci a na povrchu katody k redukci. Jako elektroda může být použita elektronově (alespoň částečně) vodivá pevná nebo kapalná fáze. Příkladem může být ponoření dvou odlišných kovů do elektrolytu, kdy jeden z nich bude anodou (bude se oxidovat – korodovat) dle rovnice (3.1). Na povrchu katody bude docházet k redukci (rovnice (3.2)), která se v některých případech označuje také jako depolarizace. Redukovat se v roztoku může např. vodík nebo kyslík. Redukce vodíku značí vodíkovou depolarizaci, redukce kyslíku pak depolarizaci kyslíkovou. [26, 30–32]

Ve skutečnosti může elektrochemická koroze probíhat na povrchu jednoho materiálu, v důsledku výskytu oblastí s odlišnou korozní odolností. Jedna oblast, která je odolnější, se chová jako tzv. mikrokatoda (např. intermetalické fáze, vměstky atd.) a na jejím povrchu dochází k redukci. Druhá oblast, která je méně odolná, se chová jako tzv. mikroanoda (např. matrice – tuhý roztok, atd.) a na jejím povrchu dochází k oxidaci (materiál se rozpouští, koroduje). [26, 33]

3.2.1. Termodynamika koroze

Termodynamika je věda, která zkoumá vztahy mezi různými formami energie, mezi které patří např. i chemické a fyzikální procesy. Tyto procesy se snaží popsat pomocí termodynamických veličin, ze kterých lze zjistit jejich rovnováhu a energetickou bilanci. Protože je elektrochemická koroze děj fyzikálně chemický, lze termodynamické veličiny použít k jejímu popisu. [26, 28] Jednou z termodynamických veličin, které slouží k popisu reakcí je Gibbsova energie *G*. Tato energie se uplatňuje při zjišťování, zda bude děj probíhat samovolně za izobaricko-izotermických podmínek. Pokud je změna Gibbsovy energie $\Delta G > 0$, děj neprobíhá samovolně, ale pouze za podmínky, že soustava přijímá práci z okolí a tím narůstá i její vnitřní energie. Pokud je $\Delta G < 0$, děj je samovolný, soustava práci naopak vykonává a její vnitřní energie klesá. Rovnováha nastává, jestliže $\Delta G = 0$. [28, 34]

Změnu Gibbsovy energie za standardních podmínek popisuje Nernstova-Petrsova rovnice [34]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \mathrm{R}T \ln \frac{a_{\mathrm{Me}^{n+}}}{a_{\mathrm{Me}}}, \tag{3.3}$$

kde ΔG^0 je změna Gibbsovy energie za standardních podmínek, R je univerzální plynová konstanta (8,314 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$), *T* je termodynamická teplota [K], $a_{\mathrm{Me}^{n+}}$ je aktivita látky, která se oxidovala [$\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$] a a_{Me} je aktivita látky, která se redukovala [$\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$].

Za termodynamické rovnováhy $\Delta G = 0$ platí [26]:

$$\Delta G^0 = -\mathrm{R}T \ln K, \tag{3.4}$$

kde R je univerzální plynová konstanta (8,314 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$), *T* je termodynamická teplota [K] a *K* značí rovnovážnou konstantu, která je u izobaricko-izotermického děje nezávislá na složení systému.

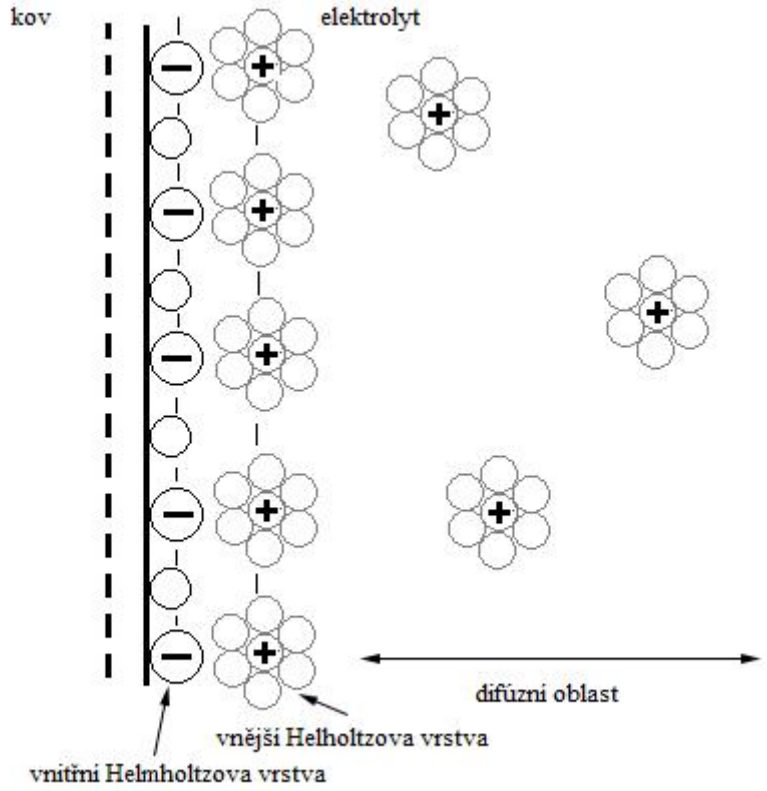
U elektrochemické koroze dochází k reakci mezi kovem a vodivým prostředím, které je s ním v kontaktu. Při této reakci nastává výměna částic spojená s uvolněním energie ΔG za izobaricko-izotermických podmínek a platí [34]:

$$\Delta G = -n\mathrm{F}E, \tag{3.5}$$

kde *n* je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta a *E* je potenciál kovu [V].

3.2.1.1. Elektrodový potenciál

Ponořením materiálu (např. kov) do vodivého prostředí (elektrolytu), dojde k vytvoření rozdílu potenciálů, protože každá ze složek má jinou vnitřní energii. U povrchu kovu se nachází tenká vrstva elektrolytu, ve které probíhají reakce, které vedou k odstranění tohoto energetického skoku. Vrstva se skládá ze dvou částí, kdy první z nich, ta blíže povrchu kovu, se nazývá vnitřní Helmholtzova vrstva (obrázek 2). Tato vrstva obsahuje adsorbované molekuly rozpouštědla (elektrolytu) a ionty, díky nimž dochází k rozpouštění kovu. Druhá část, která je za vnitřní vrstvou, se nazývá vnější Helmholtzova vrstva (obrázek 2) a tvoří ji kationty kovu, které jsou obklopeny molekulami rozpouštědla [35]. Dále v elektrolytu probíhají děje jako difuze, migrace či konvekce. Tyto transportní děje umožňují odstranění korozních zplodin z povrchu kovu a také zajišťují přísun molekul rozpouštědla a iontů depolarizátoru k jeho povrchu. [26]



Obrázek 2: Znázornění vnější a vnitřní Helmholtzovy vrstvy. [26, 36]

Rovnovážný potenciál E_r kovu ponořeného do elektricky vodivého prostředí lze vyjádřit pomocí rovnice [34, 37]:

$$E_r = E^0 + \frac{\mathrm{R}T}{n\mathrm{F}} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}}, \tag{3.6}$$

kde E^0 představuje standardní elektrodový potenciál [V], R je univerzální plynová konstanta (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), n je počet vyměněných elektronů, T je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta (96 487 $C \cdot mol^{-1}$). Tato rovnice vznikla spojením rovnic (3.3) a (3.5) [34, 37, 38]

Pokud je potenciál kovu E stejný jako potenciál rovnovážný E_r, oxidace a redukce běží stejně rychle. Pokud je ovšem tento potenciál rozdílný, vzniká přepětí μ vyjádřené ve voltech dle rovnice [33, 34]:

$$\eta = E - E_r \neq 0, \tag{3.7}$$

kde E_r je rovnovážný potenciál [V], E je potenciál kovu [V]. Pokud je μ větší než nula, probíhá oxidace, pokud je menší, běží redukce. [33, 34, 38]

3.2.1.2. Standardní elektrodový potenciál

Standardní elektrodový potenciál E^0 udává, jak je kov ušlechtilý, jak je z hlediska termodynamiky stabilní. Nedá se z něj ovšem přesně určit odolnost kovu vůči korozi, protože je zde přítomen další důležitý parametr a tím je rychlost chemické reakce. [26]

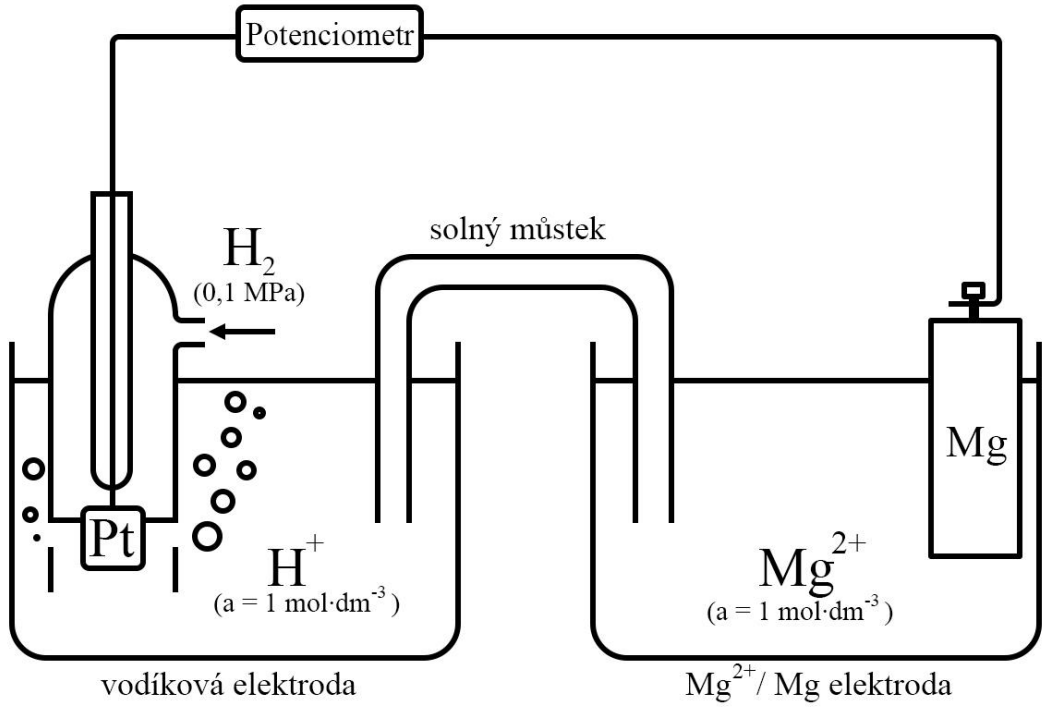
Jedná se o potenciál kovu, který je ponořen do roztoku obsahujícího ionty tohoto kovu a který má jednotkovou aktivitu. Teplota roztoku je stanovena na 25 °C a měření probíhá za

atmosférického tlaku, tedy 101,325 kPa. Hodnoty standardního elektrodového potenciálu nelze měřit absolutně, proto se měří proti tzv. referenční elektrodě (RE). Jako RE byla stanovena standardní vodíková elektroda – SHE [35], jejíž standardní elektrodový potenciál byl smluvně ujednán jako nulový. Tento potenciál je dosažen rovnováhou reakce [26]:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{3.8}$$

Vodíková elektroda se sestává z elektrody platinové, na které je platinový prášek. Tato elektroda je ponořena do roztoku 1,2 mol·dm^{-3} kyseliny chlorovodíkové při teplotě 25 °C, který obsahuje vodíkové kationty o jednotkové aktivitě. Vše se odehrává ve skleněné nádobě. Vodík probublává kyselinu a na povrchu platinové elektrody se tvoří vrstva plynného vodíku. [26]

Standardní elektrodový potenciál se tedy měří v systému tvořeném touto vodíkovou elektrodou a elektrodou tvořenou kovem (např. hořčíkem), jehož potenciál má být změřen. Měřený kov je přitom ponořen do roztoku vlastních iontů o jednotkové aktivitě. Schéma měření je uvedeno na obrázku 3. [26]

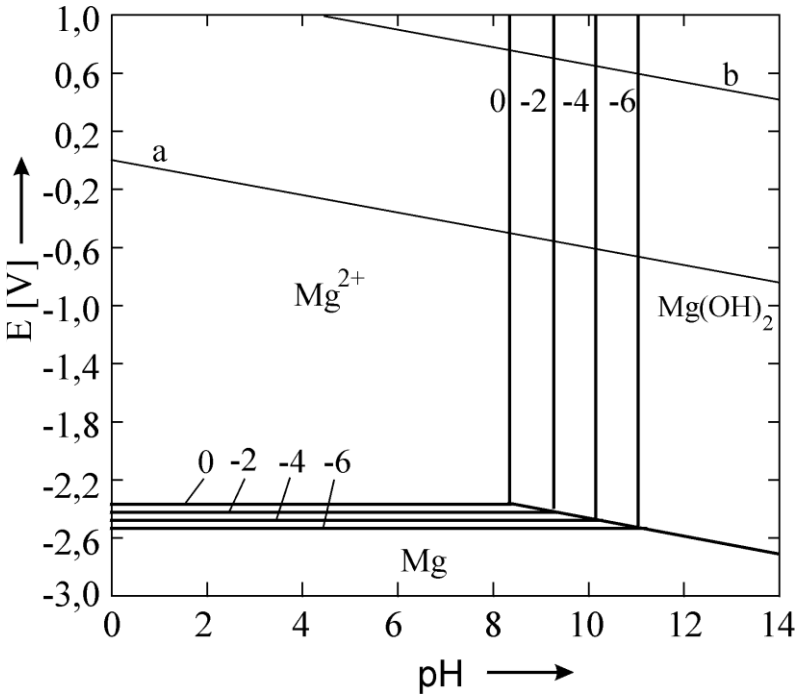


Obrázek 3: Schéma měření standardního elektrodového potenciálu hořčíku.

Ve vztahu ke korozním prostředí lze odolnost kovu hodnotit i pomocí Pourbaixových diagramů. Jedná se o závislost elektrodového potenciálu *E* [V] na pH prostředí. Diagramy vypovídají o reakcích a reakčních produktech po dosažení termodynamické rovnováhy v čisté vodě. [26]

V Pourbaixově diagramu se vyskytují ohraničené oblasti, které odpovídají různým stavům stability kovu (obrázek 4). Jedná se o oblast imunity (oblast Mg), ve které je kov termodynamicky stabilní a nereaguje s prostředím. Dále oblast pasivity (oblast $Mg(OH)_2$), ve které se povrch kovu vlivem prostředí zapasivuje (vytvoří se ochranná vrstva oxidů kovu, která působí jako bariéra mezi čistým kovem a okolním prostředím) a koroze se výrazně zpomalí. A nakonec oblast aktivity (oblast Mg^{2+}), kde je kov termodynamicky aktivní a rozpouští se. Přítomna je také oblast stability vody a vzniku kyslíku a vodíku. [26]

U Pourbaixho diagramu hořčíku (jeden z nejjednodušších diagramů) je oblast termodynamické stability vody vyznačena mezi čarami *a* a *b* (obrázek 4) [34].



Obrázek 4: Pourbaix diagram pro Mg. [25, 39]

3.2.2. Kinetika koroze

Rychlost koroze ovlivňují jak chemické reakce probíhající mezi materiálem (kovem) a prostředím, tak i transportní děje jako je např. difuze. Rychlost koroze určuje ten nejpomalejší děj. [26]

U kovu nacházejícího se ve vodivém prostředí probíhá elektrochemická koroze, při které dochází k výměně elektronů. Rychlost výměny elektronů určuje rychlost koroze. Množství zkorodovaného materiálu *m* lze vyjádřit pomocí Faradayova zákona, protože tok elektronů představuje elektrický proud [28, 33, 34]:

$$m = \frac{M}{n\mathrm{F}} Q = \frac{M}{n\mathrm{F}} I\tau\,, \tag{3.9}$$

kde M je molární hmotnost [g·mol^{-1}], Q je elektrický náboj [C], τ je čas [s], I je intenzita elektrického proudu [A], n je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta (96 487 C·mol^{-1}).

Rychlost elektrochemické reakce r určuje množství přeměněného kovu m na jednotkové ploše S za čas τ. Rychlost koroze lze potom psát jako [26]:

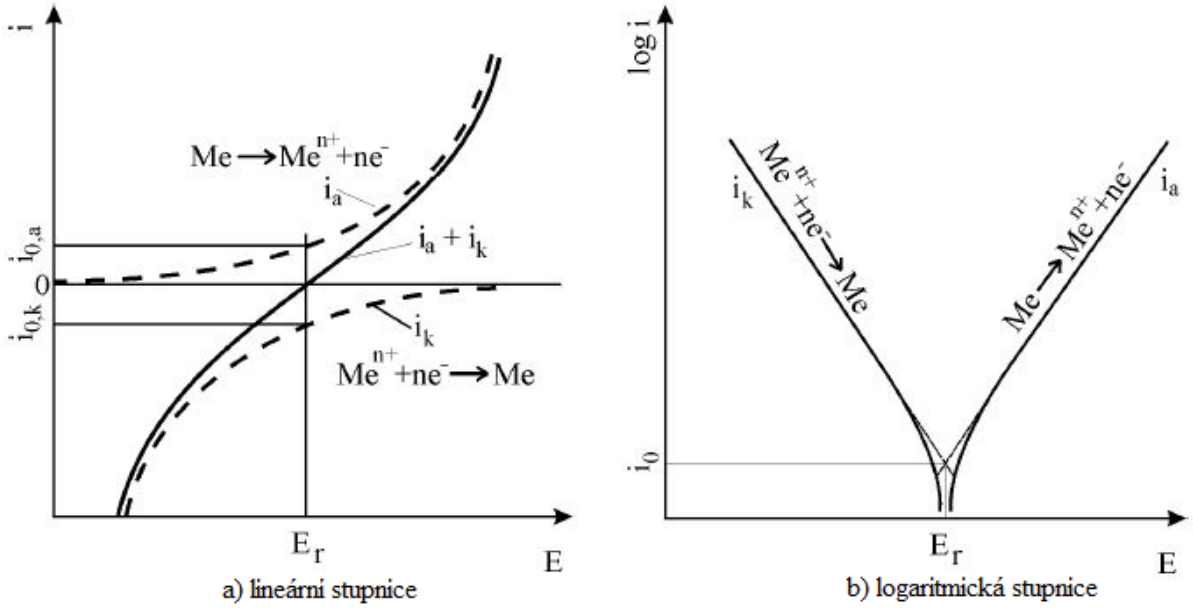
$$r = \frac{iA_{ekv}}{n\mathrm{F}}\,, \tag{3.10}$$

kde i je proudová hustota [A·m^{-2}], A_{ekv} je elektrochemický ekvivalent (množství látky vyloučené nábojem 1 C) [kg·C^{-1}], n je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta.

Rychlost oxidace dle rovnice (3.1) je přímo úměrná anodové proudové hustotě i_a, rychlost redukce dle rovnice (3.2) je přímo úměrná katodové proudové hustotě i_k. V případě, když jsou rychlosti obou reakcí stejné, jsou stejné i hodnoty jejich proudových hustot a potenciál kovu

se ustálí v rovnovážné poloze E_r, jedná se o tzv. rovnovážný potenciál, při kterém se stejné množství látky oxiduje, jako redukuje. [28, 34]

Průběh anodové a katodové reakce vyjadřují polarizační křivky. Jedná se o závislost proudové hustoty i na potenciálu E (obrázek 5 – pro kov ponořený do roztoku s vlastními ionty). [28, 34, 37]



Obrázek 5: Polarizační křivky kovu s a) lineární stupnicí proudové hustoty a b) s logaritmickou stupnicí proudové hustoty (kov v roztoku vlastních iontů). [25]

Průběh těchto křivek pro parciální elektrodové reakce je exponenciální. Polarizační křivka (i_a + i_k) je poté výslednicí anodové a katodové parciální reakce a místo protnutí osy x polarizační křivkou značí termodynamickou rovnováhu (potenciál $E = E_r$). Hodnoty i_a a i_k při rovnovážném potenciálu se nazývají výměnná proudová hustota i_0 a platí [26]:

$$i_0 = i_{0,a} = -i_{0,k}\,, \tag{3.11}$$

kde $i_{0,a}$ je výměnná proudová hustota anodové a $i_{0,k}$ katodové reakce.

Výměnná proudová hustota určuje rychlost koroze v rovnovážném stavu. Velikost výměnné proudové hustoty ovšem nesouvisí s hodnotou rovnovážného potenciálu. [26]

Při korozi probíhá částečná anodová a katodová reakce, které mohou probíhat na jednom místě materiálu. Důležitá je podmínka elektroneutrality (součet parciálních proudů oxidační a redukční reakce musí být roven nule). Samovolně dojde k vyrovnání rychlostí redoxních reakcí a elektrodový potenciál, který tomu odpovídá, se nazývá korozní potenciál E_{kor}. [28, 34]

3.2.2.1. Korozní diagramy

V reálných podmínkách nedochází k depolarizaci vlastními ionty kovu (jako tomu bylo na obrázku 4), ale pomocí např. kyslíku nebo vodíku dle rovnic [26]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ v kyselém prostředí} \tag{3.12}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \text{ v zásaditém prostředí} \tag{3.13}$$

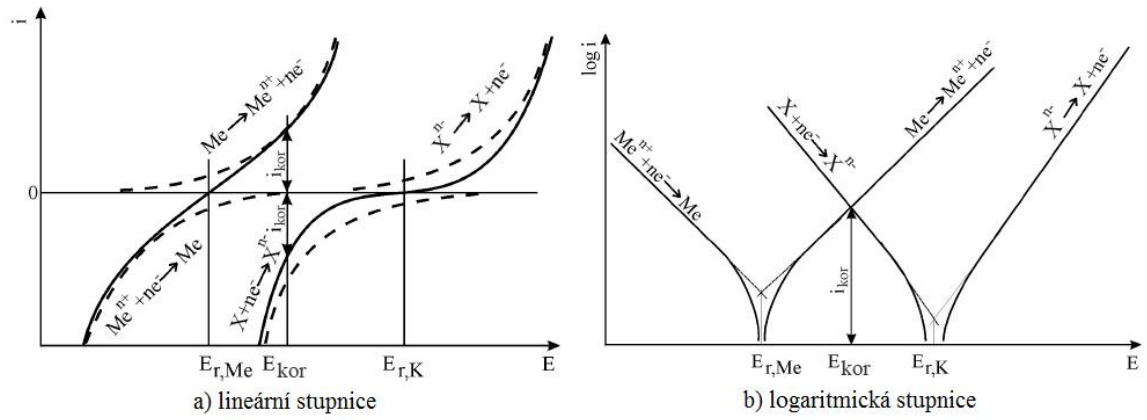
$$2H^+ + 4e^- \rightarrow H_2 \text{ v kyselém prostředí} \tag{3.14}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^- \text{ v zásaditém prostředí} \tag{3.15}$$

Na obrázku 6 jsou znázorněny redoxní reakce kovu Me a depolarizátoru X (např. anodové rozpouštění hořčíku katodovou depolarizací vodíkem). Tyto reakce probíhají najednou. Polarizační křivky pro oxidační a redukční reakci ovšem nelze zjistit odděleně. Experimentálně lze naměřit pouze jejich sumární (součtovou) křivku. Získané výsledky je možné vyjádřit závislostí proudové hustoty *i* na potenciálu *E*. V grafu jsou hodnoty proudové hustoty vyneseny v lineární a logaritmické škále a v absolutní hodnotě. Při hodnotách potenciálu *E* dostatečně vzdálených od E_r jsou tyto křivky téměř totožné s křivkami částečných anodových a katodových reakcí a průsečík jejich extrapolovaných částí je shodný s průsečíkem E_{kor} a i_{kor}. Proudová hustota anodové reakce příslušející rozpouštění kovu Me při hodnotě E_{kor} je vyvážena proudovou hustotou katodové depolarizační reakce látky X a platí [28, 34, 37]:

$$i_a = -i_k = i_{kor}, \tag{3.16}$$

kde i_a je anodová proudová hustota, i_k je katodová proudová hustota a i_{kor} je korozní proudová hustota.



Obrázek 6: Polarizační křivky kovu s a) lineární stupnicí proudové hustoty a b) s logaritmickou stupnicí proudové hustoty (kov v roztoku jiných než vlastních iontů). [34]

Pro reakci za konstantní teploty lze pro přepětí η katodové a anodové reakce psát [26]:

$$\eta_a = b_a \log\frac{i_a}{i_0} \tag{3.17}$$

$$\eta_k = b_k \log\frac{i_k}{i_0}, \tag{3.18}$$

kde b_a a b_k jsou Tafelovy koeficienty, které vypovídají o sklonu částečných semilogaritmických anodových a katodových křivek; i_a je proudová hustota anodové reakce, i_k je proudová hustota katodové reakce a i_0 je výměnná proudová hustota.

Pro sklon křivek platí vztahy [26]:

$$b_a = \frac{2{,}303\mathrm{R}T}{\alpha n\mathrm{F}} \tag{3.19}$$

$$b_k = \frac{2{,}303\mathrm{R}T}{(1-\alpha)n\mathrm{F}}, \tag{3.20}$$

kde R je univerzální plynová konstanta (8,314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$), *n* je počet vyměněných elektronů, *T* je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta (96 487 $C\cdot mol^{-1}$) a α je koeficient přenosu náboje.

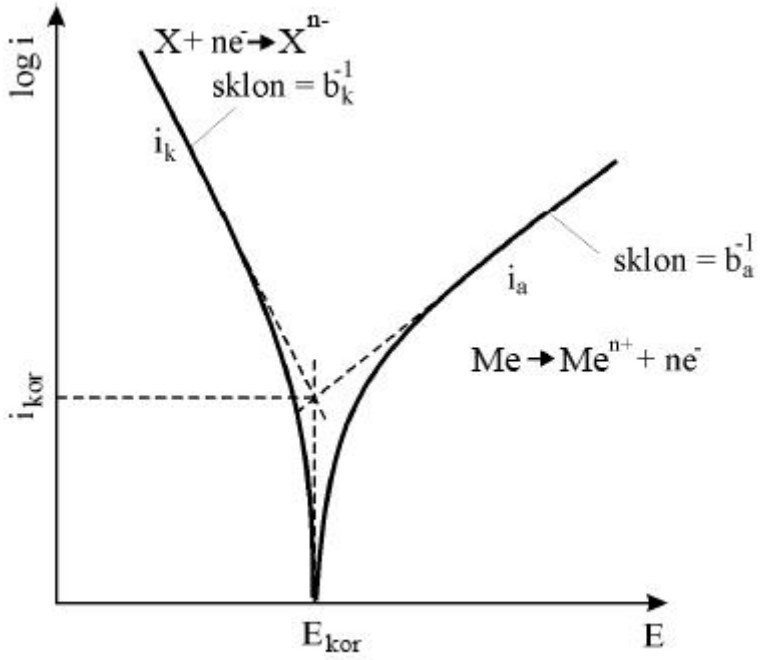
Tafelovy koeficienty se vypočítají z rovnice [28, 34, 37]

$$i_a = i_0 e^{\frac{\alpha n \mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta}, \tag{3.21}$$

a z rovnice [28, 34, 37]

$$i_k = -i_0 e^{-\frac{(1-\alpha) n \mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta}, \tag{3.22}$$

kde i_a je proudová hustota anodové reakce, i_k je proudová hustota katodové reakce, i_0 je výměnná proudová hustota, R je univerzální plynová konstanta (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), n je počet vyměněných elektronů, T je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta (96 487 $C \cdot mol^{-1}$) a α je koeficient přenosu náboje. Spolu s rovnicemi (3.18) a (3.19), ze kterých se určí polarizační přepětí. Sklon křivek je znázorněn na obrázku 7. [26]



Obrázek 7: Extrapolované Tafelovy oblasti a znázornění sklonu polarizačních křivek anodové a katodové reakce. Me zde značí kov a X depolarizátor. [25]

V reálných podmínkách dochází k ovlivnění elektrodové reakce řadou faktorů. Dojde tak ke zpomalení této reakce a jak již bylo řečeno, rychlost koroze určuje ten nejpomalejší děj. Vzniká přepětí η, které působí proti elektrodové reakci. Přepětí lze podle Tafela definovat následovně [26]:

$$\eta = a + b \cdot \log i, \tag{3.23}$$

kde a a b jsou konstanty a i je proudová hustota.

Konstanta b nabývá hodnoty kolem 0,12 pro všechny kovy. Zato konstanta a závisí od mnoha faktorů, např. prostředí či materiálu (kovu). K ovlivnění dochází zejména u redukčních dějů, které jsou nejpomalejší, tedy mají velký význam, protože řídí rychlost koroze. [26]

Přepětí (neboli polarizaci) lze rozdělit na aktivační nebo koncentrační. [26]

- U aktivační polarizace je rychlost určující krok dána rychlostí přenosu náboje. [28, 37]
- Koncentrační polarizace probíhá, pokud je koroze řízena změnou koncentrace (kolísání koncentrace látek účastnících se reakce v okolí elektrod oproti roztoku). Souvisí to s rychlostí transportních dějů, jejichž ovlivňováním lze tento typ polarizace vyloučit nebo potlačit. [28, 37]

3.3. Faktory, které ovlivňují průběh koroze

Faktory urychlující průběh koroze je možné rozdělit na vnitřní a vnější. Snahou je tyto faktory co nejvíce limitovat. [28, 34]

3.3.1. Vnitřní faktory

Atomy kovů mají svou strukturu a na základě této struktury lze určit jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Z jejich polohy v periodické soustavě prvků (PSP) je patrné, jak budou reaktivní. Reaktivitu lze potvrdit pomocí standardních elektrodových potenciálů. Dále je možné z polohy prvků v PSP zjistit jejich základní vlastnosti nebo porovnávat jejich termodynamickou stabilitu, která je velmi podobná, pokud kovy leží ve stejné skupině. Tato stabilita roste se zvyšujícím se atomovým číslem. Ovšem z těchto vlastností nelze určit odolnost kovů vůči korozi, protože reálné materiály bývají heterogenní a hraje zde roli velká řada faktorů. [26]

Korozní chování ovlivňuje také struktura nebo homogenita a čistota kovů. Co se týká struktury, záleží na uspořádání už na úrovni atomů (důležité je sledovat poruchy v mřížce), a také výskytu strukturních částí (např. defekty, částice atd.), zejména těch, které mají charakter katodový. [26]

Při mechanickém namáhání kovů se zvyšuje jejich vnitřní energie a tím pádem i reaktivita a jejich stabilita vůči korozi se snižuje. [26]

Důležitý je i povrch materiálu, kdy např. leštěné povrchy vykazují lepší odolnost než ty neleštěné. Povrchy neleštěné, které nejsou ničím chráněny, jsou velmi reaktivní. Velikost povrchu je dána jeho drsností. [40]

3.3.2. Vnější faktory

Mezi nejdůležitější vnější faktory patří pH, teplota okolního prostředí a složení použitého elektrolytu. Existuje ovšem další řada faktorů, které ovlivňují korozi jako např. přítomnost záření. [26]

Hodnota pH má velký význam, protože ovlivňuje potenciál depolarizačních reakcí, charakter vzniklých produktů koroze, či stabilitu pasivní vrstvy. Kovy lze rozdělit podle rychlosti koroze na kovy ušlechtilé, jejichž korozní rychlost není ovlivněna hodnotou pH. Zástupcem je platina nebo zlato. Dále na kovy, jejichž korozní zplodiny nejsou rozpustné v zásaditém prostředí (nikl, železo) nebo naopak jejich produkty nejsou rozpustné v kyselém prostředí (molybden, wolfram). Do poslední skupiny patří kovy, jejichž zplodiny jsou nerozpustné v neutrálním prostředí (pH kolem 7), jako zinek nebo hliník. [26]

Elektrolyt je tvořen nabitými částicemi, anionty a kationty, jejichž účinek je dán jejich vzájemným působením. Dále je důležitý jejich vztah ke kovu a charakter produktů redoxní reakce. Jejich přítomností dojde také ke zvýšení chemické aktivity solí, které jsou ionizované ve vodě, a dojde i ke zvýšení celkové vodivosti použitého elektrolytu. [26]

Reakcí záporných iontů s kladnými může dojít k vytvoření sloučeniny, která nebude rozpustná a vytvoří vrstvu, která bude materiál chránit. Anionty mohou mít i špatný vliv, protože jejich účinkem může dojít k rozpuštění korozních zplodin a také rychlejšímu přechodu kladných iontů do roztoku. Vzájemná interakce závisí na použitém kovu a elektrolytu. [26]

Přítomnost kationtů v roztoku ovlivňuje rychlost reakcí, protože zapříčiňuje změnu přepětí. Kladné ionty zvyšují stabilitu pasivního stavu, protože s jejich přítomností se zvyšuje účinnost katodové reakce (kationty způsobují oxidaci). Pokud nedochází k oxidaci, tak rychlost koroze závisí na množství kyslíku. Kyslík slouží jako depolarizátor, proto je při vysoké koncentraci soli rozpustnost kyslíku malá a korozní rychlost nízká. [26]

Teplota je důležitým faktorem, protože ovlivňuje kinetiku reakcí a také transportní děje. Oba procesy se zrychlují exponenciálně podle Arrheniova vztahu. Ovšem ne u všech dějů s vyšší teplotou rychlost roste. Se změnou teploty může dojít také ke změně vlastností produktů způsobených vlivem koroze. [26]

3.4. Metody hodnocení korozní odolnosti kovů

Pro hodnocení odolnosti kovů vůči korozi se využívá metod expozičních a elektrochemických. Mezi expoziční metody patří např. ponorové zkoušky nebo zkoušky korozní odolnosti v kondenzační komoře. Mezi metody elektrochemické patří potenciodynamické zkoušky, galvanostatické zkoušky či elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). [26]

3.4.1. Expoziční metody

U těchto metod je vzorek vystaven různým prostředím, ve kterých dochází k jeho korozi. Výsledkem je zjišťování úbytku hmotnosti za určitý čas, tedy zjištění rychlosti koroze. Hlavními faktory, které je třeba vzít v úvahu je vhodná doba testování, teplota, korozní prostředí aj. [26]

3.4.2. Elektrochemické metody

Vychází z elektrochemické teorie koroze ve vodivém prostředí. Z výsledků lze vypočítat korozní rychlost nebo předpokládat náchylnost materiálu na určitý druh koroze (např. bodovou korozi) atd. [26, 41]

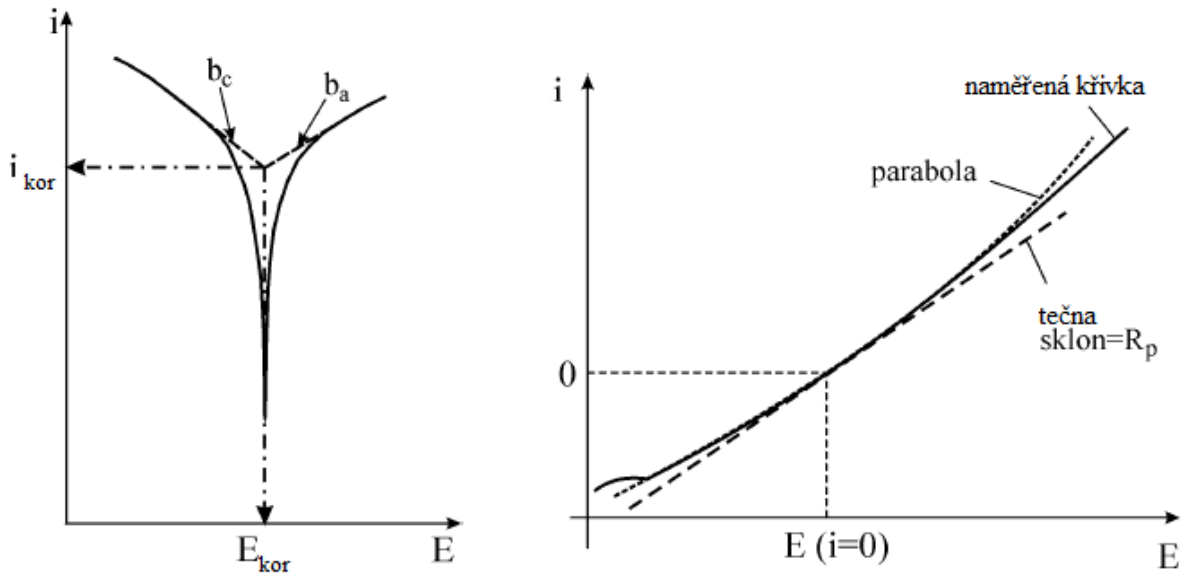
3.4.2.1. Potenciodynamické zkoušky

Využívá se zejména na kovové vzorky v prostředí, které je dobře vodivé (stačí nízké hodnoty polarizačních odporů). Výsledkem měření je závislost proudové hustoty *i* na změně

potenciálu vzorku *E* proti RE, kterou může být např. nasycená kalomelová elektroda (SCE). V obvodu je také zapojena pomocná (CE) a pracovní (WE) elektroda [26]

Vzorek ponořený do korozního prostředí proti RE vykáže určitý potenciál E_{kor}. V tomto stavu na povrchu vzorku vznikají anodické i katodické proudy, které mají stejnou velikost, protože vzorek je v rovnováze s okolním prostředím (rychlost oxidace a redukce je stejná). Po polarizaci (pomocí vnějšího zdroje napětí) vzorku kladným směrem stoupne anodový proud na úkor katodového proudu, který se postupně sníží na zanedbatelnou hodnotu. Pro polarizaci vzorku záporným směrem platí tento princip obráceně. [26]

V reálném případě dochází k měření proudové hustoty při vložení nějakého potenciálu. Proud se vynáší v logaritmickém měřítku a potenciál v lineárních souřadnicích. Výsledkem je tedy potenciodynamická polarizační křivka (semilogaritmická). Pomocí Tafelovy analýzy (obrázek 8a) je možné určit sklon anodové (b_a) a katodové (b_k) části křivky. Lineární části se protínají při hodnotě E_{kor} a korozní proudové hustotě i_{kor}. Tafelova analýza je označována také jako 1. Sternova analýza. Poté pomocí 2. Sternovy analýzy (obrázek 8b) lze ze sklonu křivky zjistit polarizační odpor (R_p). Tento odpor odpovídá nulové proudové hustotě. Pro vyhodnocení se využívá korelace na parabolu a hodnota R_p se zjistí ze sklonu tečny k parabole v bodě *E*, kdy je $i = 0$. [26]



a) Tafelova (1. Sternova) analýza b) 2. Sternova analýza

Obrázek 8: Tafelova (1. Sternova) (a) a 2. Sternova (b) analýza potenciodynamické polarizační křivky. [25, 34]

Potom lze i_{kor} vypočítat dle následující rovnice [26, 42, 43]:

$$i_{kor} = \frac{1}{2{,}303R_p}\frac{b_a|b_k|}{b_a+|b_k|}, \tag{3.24}$$

kde R_p představuje polarizační odpor, b_a a b_k jsou Tafelovy koeficienty.

Korozní rychlost je možné spočítat pomocí Faradayova zákona [44]:

$$v_{kor} = \frac{i_{kor}M}{n\mathrm{F}}, \tag{3.25}$$

kde *M* je molární hmotnost [g·mol^{-1}], i_{kor} je korozní proudová hustota, *n* je počet vyměněných elektronů, F je Faradayova konstanta.

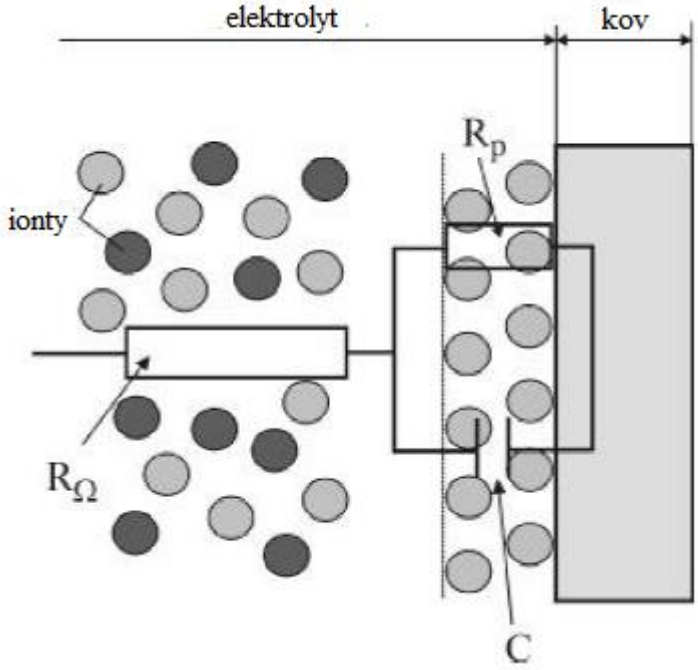
3.4.2.2. Galvanostatické zkoušky

U tohoto typu zkoušek se nemění korozní proudová hustota a zaznamenává se potenciál proti RE. Poté se sestrojí závislost tohoto potenciálu na čase. Proudová hustota vzorek katodicky nebo anodicky polarizuje. Jak velká je polarizace, lze zjistit z hodnoty potenciálu, který se po určitém čase již nemění. V obvodu u této metody je zapojena také CE a vnější zdroj elektrického proudu. [26]

3.4.2.3. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

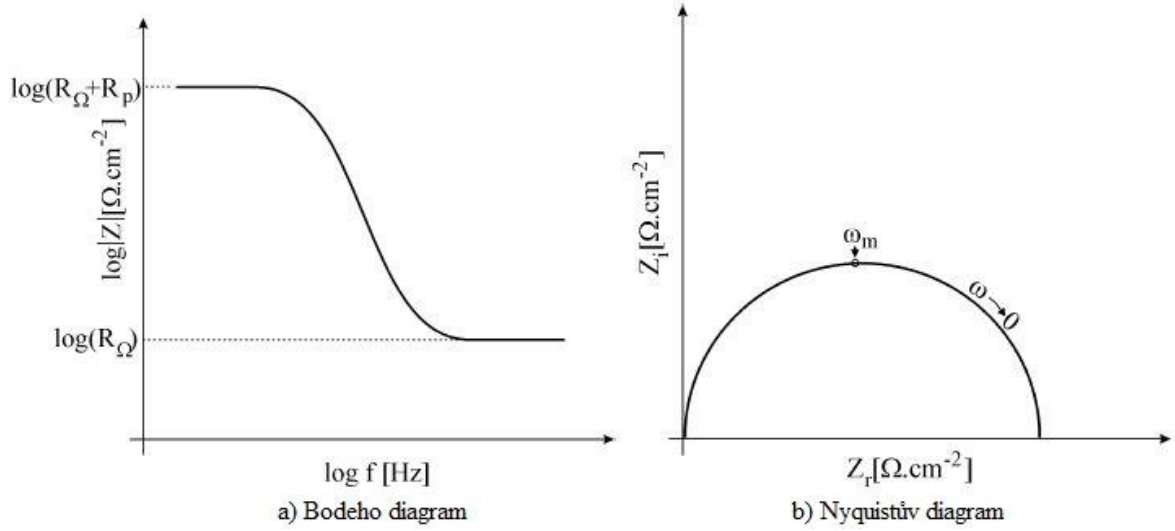
Metoda je využitelná i pro materiály, které mají elektricky nevodivou vrstvu nebo materiály, které se působením okolního prostředí pasivují. Pomocí této metody lze např. zjistit, zda je použitý ochranný nátěr dostatečný nebo jaký vliv mají v daném systému inhibitory prostředí. [26, 45, 46]

U této metody se využívá střídavé napětí, díky kterému je dosaženo určité frekvence (stovky kHz až jednotky mHz) a měří se impedance *Z*. Z měření se získá komplexní hodnota impedance pro jednotlivé frekvence. K získání výsledků je potřeba určit podmínky na rozhraní mezi elektrolytem a vzorkem popsaným tzv. ekvivalentním obvodem sestaveným z elektronických komponentů (odporů a kondenzátorů). Na obrázku 9 je model takového ekvivalentního obvodu. Odpor elektrolytu je R_s, polarizační odpor dvojvrstvy R_p a kapacita vrstvy na rozhraní mezi vzorkem a elektrolytem je *C*. [26]



Obrázek 9: Schéma ekvivalentního obvodu [25].

Obvod je tvořen CE, RE i WE elekrodou. Je zde i jednosměrný zdroj pro polarizaci vzorku, dále generátor střídavého, tedy sinusového signálu, a frekvenční analyzátor. Měření lze uskutečnit při hodnotě E_{OCP} (tzv. Open Circuit Potential – potenciál nezatíženého obvodu), který je srovnatelný s hodnotou E_{kor}. Měří se potenciál vzorku vůči referenční elektrodě a měří se také impedance (její absolutní velikost a fázový posun). Výsledky je možné znázornit závislostí logaritmu absolutní hodnoty komplexní impedance na logaritmu frekvence (Bodeho diagram – obrázek 10a)) nebo závislostí imaginární složky impendance na reálné (Nyquistův diagram – obrázek 10b)). [26]



Obrázek 10: Způsoby zobrazení výsledků měření pomocí metody EIS: Bodeho diagram (a), Niquistův diagram (b). [26]

Impedance Z pro ekvivalentní obvod nabývá tvaru [26]:

$$Z = Z_1 + \frac{Z_2 \cdot Z_3}{Z_2 + Z_3}, \tag{3.26}$$

kde Z_1 značí odpor elektrolytu (R_s), Z_2 odpor polarizační vrstvy (R_p) a Z_3 kapacitu vrstvy na rozhraní mezi vzorkem a elektrolytem (kapacita dvojvrstvy C).

Po úpravách je vztah pro reálnou (Z_r) a imaginární složku (Z_i) vyjádřen ve tvaru[26]:

$$Z_r = R_s + \frac{R_p}{(\omega C R_p)^2 + 1} \tag{3.27}$$

a

$$Z_i = -\frac{\omega C R_p^{\,2}}{(\omega C R_p)^2 + 1}, \tag{3.28}$$

kde ω je úhlová frekvence [rad·s^{-1}]. Pokud pro systém platí, že hodnoty R_s, R_p a C se nemění, potom pro různé hodnoty ω budou body získané z měření náležet půlkružnici. Střed této půlkružnice leží na reálné ose impedance, ale je posunutý o hodnotu R_s a polovinu hodnoty R_p. Rovnice této půlkružnice je [26]:

$$\left(Z_r - R_s - \frac{R_p}{2}\right)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \tag{3.29}$$

Kapacitu C lze vypočítat z rezonanční frekvence (ω_m) [26]:

$$C = \frac{1}{\omega_m R_p} \tag{3.30}$$

4. SOUČASNÝ VÝZKUM

Xuenan Gu a kolektiv [11] zkoumali hořčíkové slitiny a to zejména jejich biokompatibilitu a korozi *in vitro*. Pokud má materiál přijít do styku s lidským tělem, je důležité, aby i legující prvky přítomné v materiálu byly pro tělo přijatelné. V této studii bylo zkoumáno devět legujících prvků Al, Ag, In, Mn, Si, Sn, Y, Zn a Zr. Čistý hořčík sloužil jako referenční materiál. Chemické složení použitých slitin je uvedeno v tabulce 4. Jejich mechanické vlastnosti, korozní vlastnosti a in vitro biokompatibilita (cytotoxicita a hemokompatibilita) byly hodnoceny pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), rentgenové difrakční analýzy (XRD), tahových zkoušek, ponorných testů, elektrochemických korozních testů, buněčných kultur a adhezních testů krevních destiček. Výsledky ukázaly, že přídavek legujících prvků může mít vliv na pevnost a korozní odolnost hořčíkových slitin. Testy cytotoxicity ukazují, že Mg-1Al, Mg-1Sn a Mg-1Zn slitiny nevykazují žádné významné snížení životaschopnosti buněk na fibroblasty. Slitiny Mg-1Al, Mg-1Si, Mg-1Sn, Mg-1Y, Mg-1Zn a Mg-1Zr slitiny nevykazují žádnou významnou toxicitu na osteoblasty. A slitiny Mg-1Al a Mg-1Zn neukazují žádný negativní vliv na životaschopnost buněk krevních cév. Bylo zjištěno, že hemolýza a množství přilnutých destiček bylo sníženo po legování pro všechny slitiny Mg-1X (X značí příslušný legující prvek) ve srovnání s čistým hořčíkem a u slitin Mg-1In, Mg-1Mn, Mg-1Si a Mg-1Y bylo zjištěno méně než 5 % hemolýzy. Dále bylo zjištěno, že příspěvek Al, Si, Sn, Zn nebo Zr zlepšuje pevnost hořčíku a přídavek Al, In, Mn, Zn nebo Zr snižuje korozní rychlost lité Mg-X slitin v SBF i Hankově roztoku. Prvky Si a Y mají negativní vliv na korozní vlastnosti hořčíku. Množství přilnutých destiček bylo sníženo po legování u všech slitin Mg-1X v porovnání s čistým hořčíkem.

Tabulka 4: Chemické složení čistého hořčíku a slitin Mg-X získané pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS) [11]

Složení [hm %]	**Mg**	**Mg-1Al**	**Mg-1Ag**	**Mg-1In**	**Mg-1Mn**	**Mg-1Si**	**Mg-1Sn**	**Mg-1Y**	**Mg-1Zn**	**Mg-1Zr**
Mg	99,95	98,84	99,02	98,99	99,21	98,81	99,14	98,99	98,93	99,25
X		1,16	0,98	1,01	0,79	1,19	0,86	1,01	1,07	0,75

Song a kolektiv [47] se zabývali biodegradabilním chováním hořčíkové slitiny AZ31 (složení viz tabulka 5) v SBF roztoku, jehož složení je uvedeno v tabulce 6. Teplota roztoku byla udržována na 37 °C a pH na hodnotě 7,4. Roztok byl každých 8 hod vyměňován. Korozní chování slitiny bylo hodnoceno pomocí EIS při různých časech expozice (obrázek 11). Po každém ponoru byla zkoumána morfologie povrchu vzorků pomocí SEM s využitím EDS. Chemické složení korozních produktů bylo analyzováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Bylo zjištěno, že po době ponoru méně než 1 hod, byl mechanismus tvorby korozních produktů na vzorcích ponořených do SBF roztoku při pH 7,4 dle výzkumů G. Songa [48] následující:

V anodové oblasti probíhala reakce:

$$Mg \rightarrow Mg^{+} + e^{-} \tag{4.1}$$

$$Mg^{+} + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + OH^{-} + 1/2H_2 \tag{4.2}$$

Mg^{+} je metastabilní ion, který snadno oxiduje na Mg^{2+}. Oxidace je doprovázena vývojem vodíku.

Celková reakce pro anodovou oblast je dána rovnicí:

$$Mg + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + OH^- + 1/2H_2 + e^- \quad (4.3)$$

V katodové oblasti probíhala reakce:

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + 1/2H_2 \uparrow \quad (4.4)$$

Celková reakce je potom dána rovnicí:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \uparrow \quad (4.5)$$

Bylo zjištěno, že na povrchu slitiny byla vytvořena ochranná vrstva, která se stala po delším čase ponoru kompaktnější. Vrstva byla tvořena hydroxidem hořečnatým (rovnice 4.5). Při rozpouštění hořčíku docházelo k vývoji vodíku a rostla hodnota pH SBF roztoku. Zvyšovala se také koncentrace OH^- iontů v blízkosti povrchu vzorků, což bylo doprovázeno reakcemi:

$$H_2PO_4^- + 2OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + 2H_2O \quad (4.6)$$

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O \quad (4.7)$$

Ionty PO_4^{3-} reagovaly přednostně s ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} přítomnými v SBF roztoku za vzniku fosforečnanu hořečnatého a hydroxyapatitu, který je základní složkou lidských kostí. Tyto sloučeniny byly deponovány na vrstvu tvořenou hydroxidem hořečnatým.

Po 2 hod ponoru byl již celý povrch vzorku pokryt ochrannou vrstvou zmíněných produktů.

Z výsledků získaných pomocí EIS a SEM nebyly patrné žádné změny po 2 hod a 6 hod ponoru vzorků v SBF roztoku.

Po 12 hod ponoru byla vrstva nejkompaktnější, proto se tento čas jevil jako optimální doba ponoru. Po této době nastala dynamická rovnováha mezi rozpouštěním vrstvy a její tvorbou.

Po 24 hodinách expozice začalo docházet k degradaci ochranné vrstvy. Došlo k porušení dynamické rovnováhy vlivem adsorbovaných Cl^- iontů na povrchu ochranné vrstvy. Tuto reakci je možné popsat pomocí rovnice [49]:

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (4.8)$$

Rychlost rozpouštění vrstvy se stala rychlejší než její vznik. Tloušťka vrstvy se tedy postupně snižovala. I přesto však byla protikorozní ochrana vrstvy dostatečná.

Po 48 hod ponoru došlo k výraznému zhoršení vrstvy, ale ochrana proti korozi byla stále vyhovující.

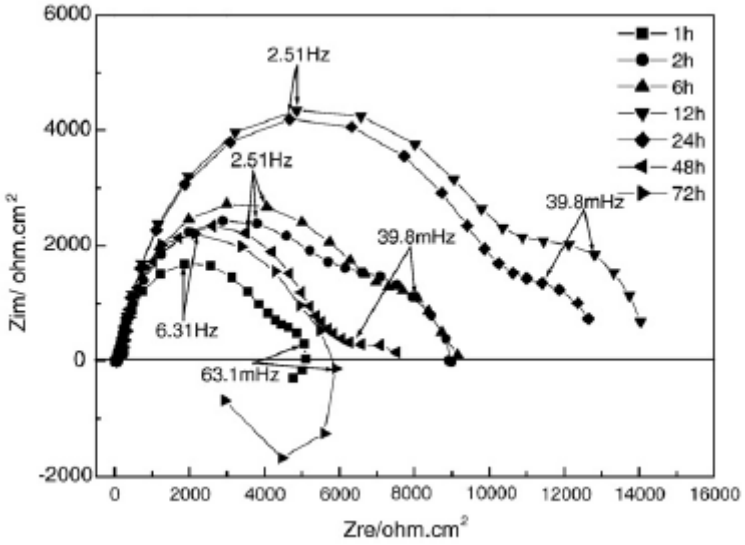
Po 72 hodinách expozice začalo docházet k pittingu (bodová nebo důlková koroze) a úplnému selhání filmu.

Tabulka 5: Složení hořčíkové slitiny AZ31 [47]

Prvek	**Al**	**Zn**	**Mn**	**Si**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Mg**
Složení [hm %]	2,89	0,92	0,05	0,01	0,004	0,001	0,002	zbytek

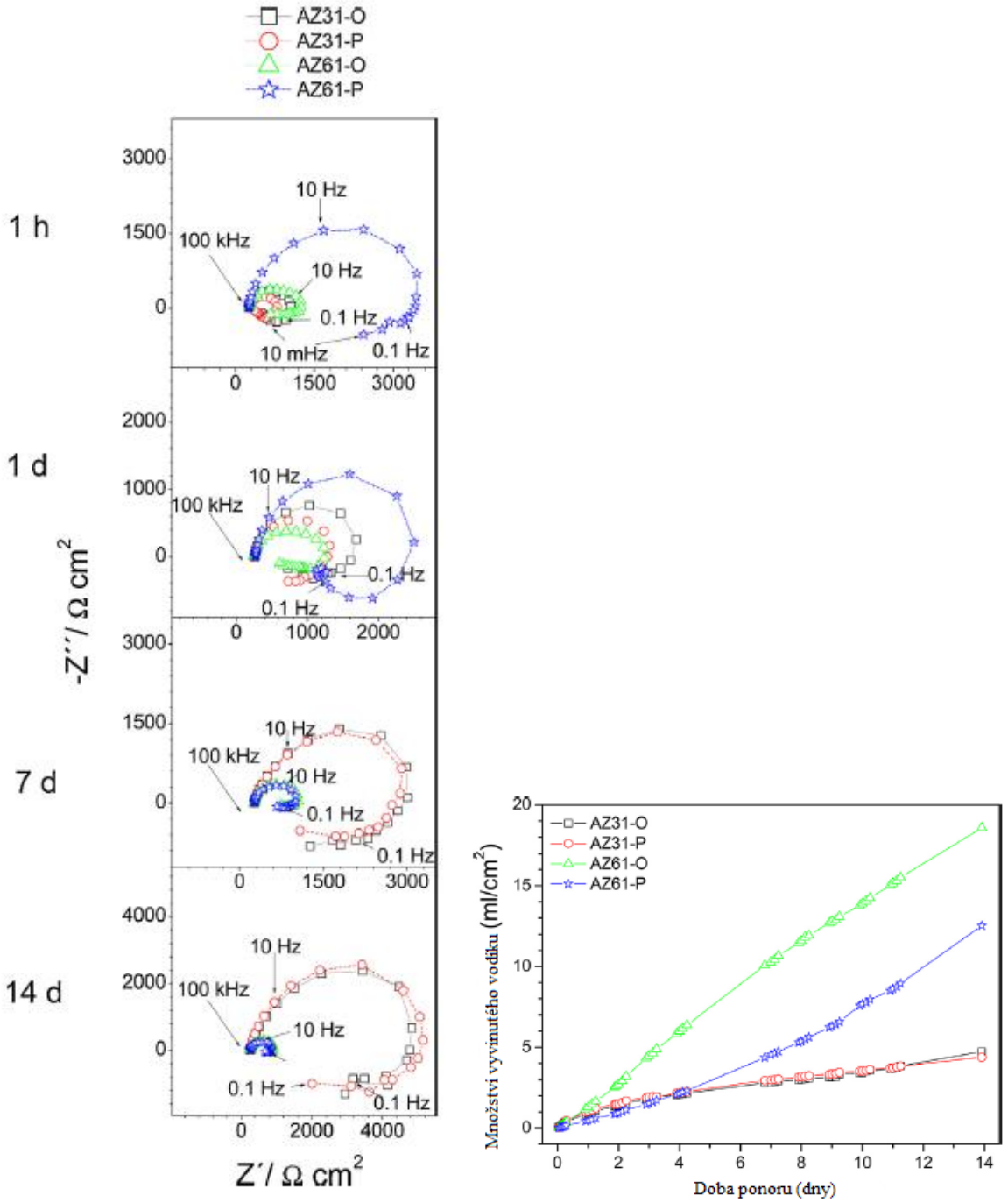
Tabulka 6: Složení SBF roztoku při pH 7,4 a teplotě 37°C na 1000 ml roztoku [47]

Činidlo	Množství
NaCl	8,8 g
$NaHCO_3$	0,35 g
KCl	0,4 g
$KH_2PO_4 \cdot H_2O$	0,1 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2 g
$CaCl_2$	0,14 g
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	0,06 g
glukóza ($C_6H_6O_6$)	1,0 g



Obrázek 11: Výsledky EIS analýzy (slitina AZ31, různá doba expozice) [47].

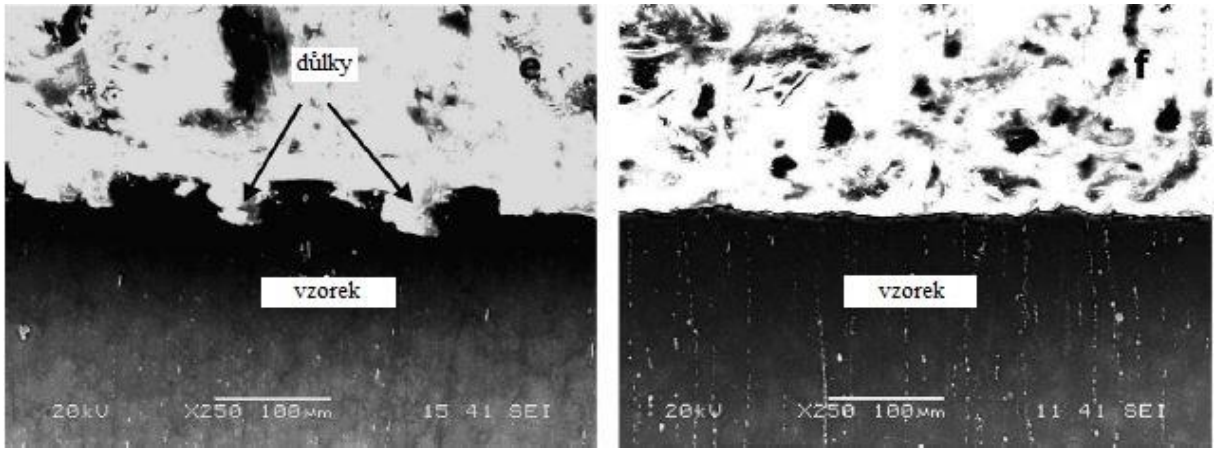
Feliu a Llorente [50] zkoumali chemické složení vrstvy korozních produktů na hořčíkové slitině AZ31 bez úpravy a po vyleštění a na slitině AZ61 se stejnými úpravami. Slitiny byly vystaveny 0,6 M roztoku chloridu sodného. Cílem bylo lépe porozumět mechanismu ochrany těchto slitin proti korozi. Korozní chování bylo zkoumáno pomocí EIS a měření vývoje vodíku. Byla zjištěna inhibiční účinnost korozních produktů a to zejména na slitině AZ31. EIS metoda odhalila, že ochranné vlastnosti byly vyšší, pokud byly korozní produkty obohaceny o uhličitany (zjištěno následně pomocí XPS). U slitiny AZ31 byly po 14 dnech mezi korozními produkty tyto uhličitany detekovány a jejich množství bylo dvakrát vyšší než u slitiny AZ61. Přítomnost intermetalické fáze $Al_{12}Mg_{17}$ u slitiny AZ61 způsobuje nárůst pH roztoku u povrchu vzorku, což podporuje vysrážení hydroxidu hořečnatého. Na druhou stranu nepřítomnost této fáze u slitiny AZ31 ukazuje, že dochází k významnému poklesu rozpouštění hořčíku a ke snížení pH. To může být důvodem, proč u hořčíkové slitiny AZ31 vznikají přednostně sloučeniny hořčíku obsahující uhličitany. Výsledky naměřené pomocí metody EIS a vývoje vodíku jsou uvedeny na obrázku 12.



Obrázek 12: Vlevo jsou uvedeny výsledky z EIS pro slitiny AZ31 a AZ61 s leštěným (O) a neleštěným (P) povrchem, vpravo vyloučený objem vodíku v závislosti na čase ponoru. [50].

Yang Zong a kolektiv [51] zkoumali biodegradabilní chování hořčíkové slitiny AZ31 a slitin systému Mg-Nd-Zn-Zr (JDBM-JDBioMg) v Hankově fyziologickém roztoku. Složení použitých slitin je uvedeno v tabulce 7 a složení Hankova roztoku v tabulce 8. Slitiny na bázi hořčíku vykazují vysokou rychlost degradace ve fyziologickém prostředí. Bylo zjištěno, že korozní rychlost po 240 hod expozice byla u slitiny JDBM nižší (0,28 mm/rok) než u slitiny AZ31 (1,02 mm/rok). Analýza ze SEM ukázala, že slitina JDBM má hladký povrch, na rozdíl od slitiny AZ31, u které bylo na povrchu patrné velké množství hlubokých důlků (obrázek 13). E_{OCP} a potenciodynamická polarizace prokázaly, že na povrchu slitiny JDBM

nedošlo k pittingu po krátké době ponoru díky vytvoření ochranného kompaktního filmu, což bylo dokázáno i pomocí EIS. Koroze hořčíkových slitin byla pomalejší při dynamických zkouškách, kdy Hankův roztok proudil rychlostí 20 $cm \cdot s^{-1}$, než při statických, kdy byl roztok v klidu. Zpomalení koroze za dynamických podmínek může souviset s tím, že tekoucí Hankův roztok zabránil absorpci Cl^- iontů na povrchu zkorodované vrstvy a rozpuštění ochranného filmu, který je velmi významný pro hodnocení korozního chování *in vitro*. Slitiny JDBM se zdají být vhodnými kandidáty pro použití jako biomateriály, protože vykazovaly velmi dobrou korozní odolnost v Hankově fyziologickém roztoku. Na grafech na obrázcích 14 a 15 jsou uvedeny výsledky z měření. Na obrázku 14 vlevo je znázorněna rychlost vývoje vodíku, společně s rychlostí degradace, v závislosti na době ponoru slitin v Hankově roztoku. Na obrázku 14 vpravo je vidět změna E_{OCP} obou slitin v závislosti na době ponoru. Na obrázku 15 vlevo jsou znázorněny polarizační křivky slitiny AZ31 a JDBM po 1 hod ponoru v Hankově roztoku, a vpravo jsou výsledky z EIS pro slitinu AZ31 a JDBM po 1 hod ponoru v Hankově roztoku při 37 °C.



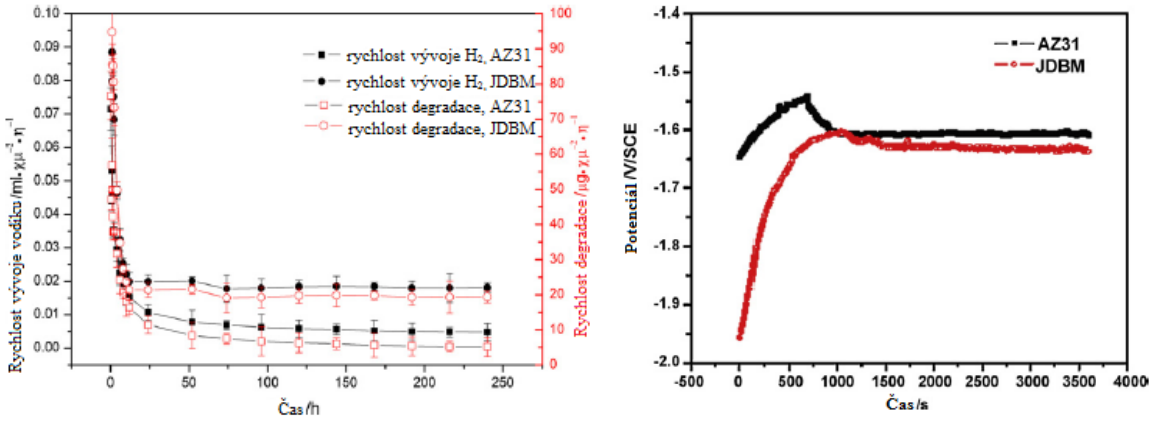
Obrázek 13: Snímky ze SEM: Vlevo slitina AZ31, vpravo JBDM po 240 hod expozice v Hankově roztoku při 37 °C, po odstranění korozních produktů [51].

Tabulka 7: Chemické složení slitiny AZ31B a JDBM [51]

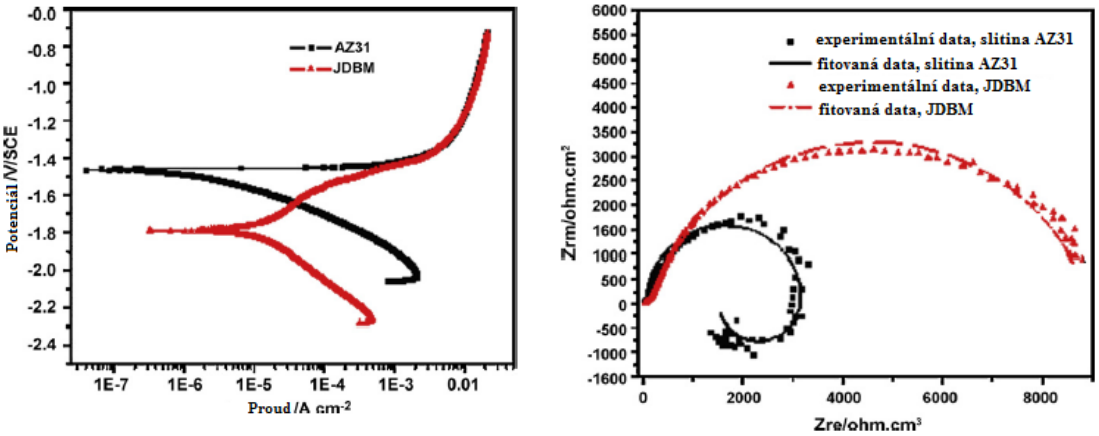
Prvek / **Složení [hm %]**	**Al**	**Zn**	**Mn**	**Si**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Mg**	**Nd**	**Zr**
AZ31B	2,894	0,922	0,250	0,013	0,004	0,002	0,002	zbytek		
JDBM		0,216	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001	zbytek	2,980	0,490

Tabulka 8: Složení Hankova roztoku při pH 7,4 a teplotě (37±0,5)°C na 1 000 ml roztoku [51]

Činidlo	Množství
NaCl	8,00 g
$NaHCO_3$	0,35 g
KCl	0,40 g
KH_2PO_4	0,06 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,06 g
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,1 g
$CaCl_2$	0,14 g
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	0,06 g

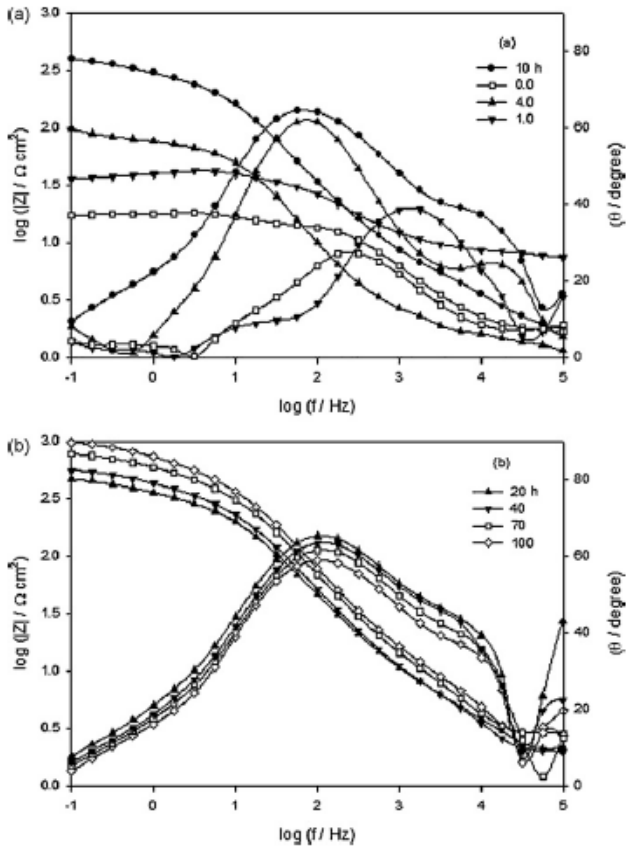


Obrázek 14: Vlevo je znázorněna rychlost vývoje vodíku a rychlost degradace v závislosti na době ponoru v Hankově roztoku pro slitiny AZ31 a JDBM a vpravo je vidět změna E_{OCP} AZ31 a JDBM v závislosti na době ponoru. [51]

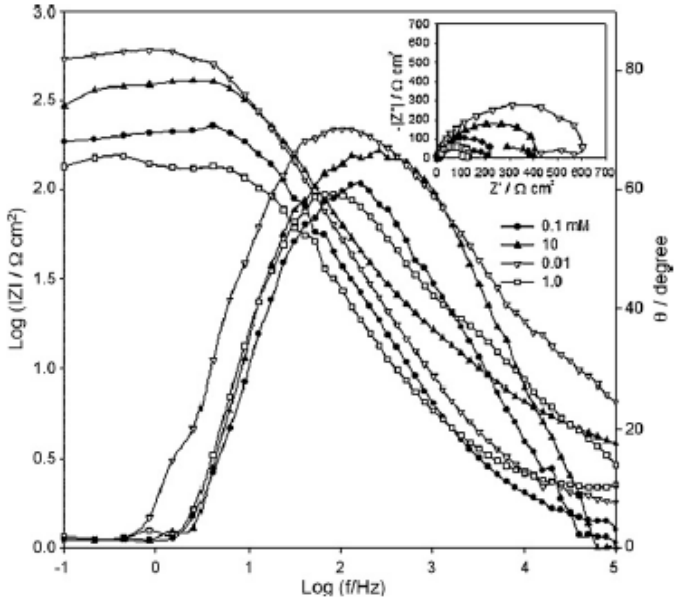


Obrázek 15: Vlevo jsou znázorněny polarizační křivky slitiny AZ31 a JDBM po 1 hod ponoru v Hankově roztoku, vpravo jsou výsledky z EIS pro slitinu AZ31 a JDBM po 1 hod ponoru v Hankově roztoku při 37 °C. [51]

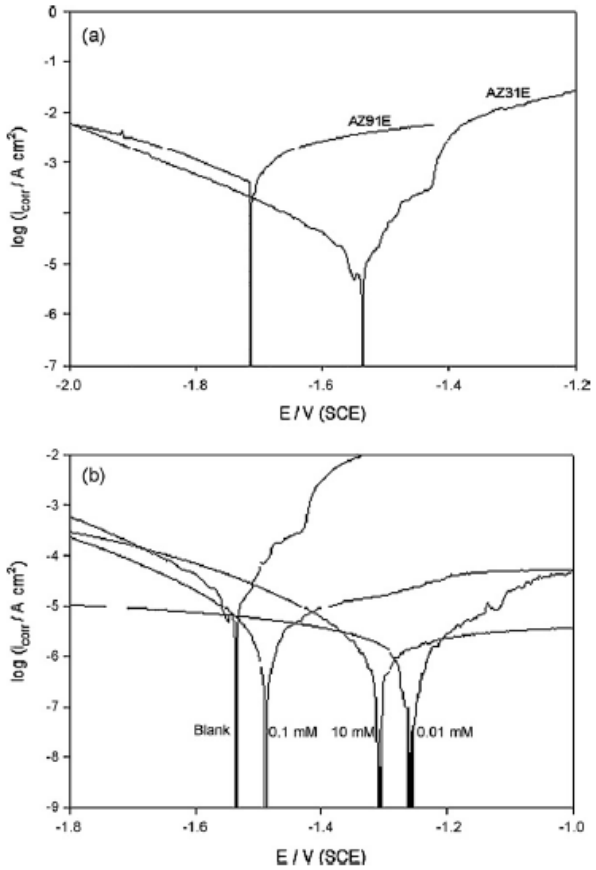
Ghoneim, Fekry a Ameer se ve svém článku [52] zabývali elektrochemickým chováním hořčíkových slitin, jakožto biodegradabilních materiálů ponořených do Hankova roztoku o teplotě 37 °C. Testy byly prováděny na extrudovaných hořčíkových slitinách AZ31E a AZ91E. Měření byla provedena pomocí EIS, potenciodynamické polarizace a testů hmotnostního úbytku. Výsledky ukazují, že korozní odolnost slitiny AZ31E je vyšší než u slitiny AZ91E a že s dobou ponoru v roztoku korozní ochrana u obou slitin roste. Byl studován také účinek různých koncentrací komerčního přípravku glukosamin sulfátu, jakožto inhibitoru koroze. Tyto testy probíhaly na slitině AZ31E a přídavek 0,01 mM inhibitoru zlepšil korozní odolnost slitiny díky vytvoření ochranného filmu na jejím povrchu. Výsledky byly potvrzeny pomocí SEM. Korozní rychlost vyhodnocena pomocí Tafelovy extrapolace z polarizačních křivek nesouhlasila s korozní rychlostí vyhodnocenou z úbytku hmotnosti a vývoje vodíku. Relativní odchylka při vyhodnocování korozní rychlosti z Tafelovy extrapolace je v rozmezí 97–99 %. Tyto relativní odchylky jsou mnohem větší než přesnost elektrochemické metody a to značí problém, který by měl být dále zkoumán. Na obrázku 16 lze vidět Bodeho diagram slitiny AZ31E v závislosti na délce ponoru v Hankově roztoku při 37 °C, na obrázek 17 Bodeho a Nyquist diagram slitiny AZ31E jako funkce koncentrace glukosaminu v Hankově roztoku při 37 °C a na obrázku 18 křivky potenciodynamické polarizace porovnávající obě slitiny mezi sebou a koncentraci glukosaminu u slitiny AZ31E a AZ91E v Hankově roztoku při 37 °C.



Obrázek 16: Bodeho diagram slitiny AZ31E v závislosti na délce ponoru v Hankově roztoku při 37 °C [52].



Obrázek 17: Bodeho a Nyquistův diagram slitiny AZ31E jako funkce koncentrace glukosaminu v Hankově roztoku při 37 °C [52].



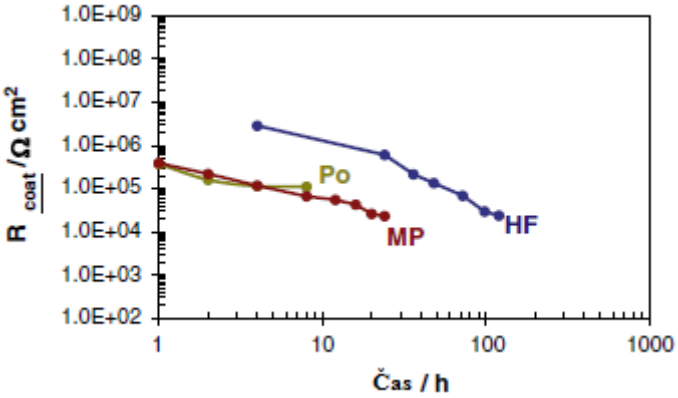
Obrázek 18: Křivky potenciodynamické polarizace v Hankově roztoku při 37 °C pro slitiny AZ31E a AZ91E (a) a pro slitinu AZ31E v závislosti na koncentraci glukosaminu (b) [52].

Mochizuki a Kaneda [53] studovali kompatibilitu a biodegradaci hořčíkových slitin v krvi. Jakožto modelová slitina sloužila slitina série AZ obsahujících 3–9 % hliníku a 1 % zinku. Bylo zjištěno, že hliník zlepšuje odolnost vůči degradaci v krvi u hořčíkových slitin série AZ. Krevní kompatibilita byla zkoumána z hlediska jejich hemolýzy (předčasného zániku červených krvinek [54]), faktoru anti Xa aktivity (aktivovaný koagulační faktor X, který se podílí na krevním srážení [55]), pomocí spektrofotometrie a chromogenní analýzy, případně měření času koagulace (protrombinový čas a aktivovaný parciální tromboplastinový čas). Z výsledků je zřejmé, že krevní kompatibilita těchto slitin je výborná a to bez ohledu na jejich složení. Tato výborná krevní kompatibilita s koagulačním systémem by mohla být způsobena elucí Mg^{2+} iontů, které potlačují aktivaci určitých koagulačních faktorů ve vnitřních a/nebo vnějších koagulačních dráhách. Bylo zjištěno, že eluce hořečnatých a zinečnatých iontů do krve a s tím spojená změna pH krve je pomalejší, pokud je ve slitině přítomno více hliníku. S vyšším obsahem hliníku tedy ve slitině klesá rychlost biodegradace. Stupeň hemolýzy slitin byl nízký. Faktor anti Xa aktivity plasmy obdržené z krve obsahující hořčíkové slitiny byl srovnatelný s kontrolním plazmatem nebo s preplasmatem, bez ohledu na typ slitiny. To znamená, že čistý hořčík stejně jako hořčíkové slitiny by neměly aktivovat koagulační systém. Je to vhodný materiál na používání v lékařských zařízeních, která jsou v kontaktu s krví.

Zomorodian a kolektiv [56] zkoumali vliv silanového povlaku na hořčíkové slitině AZ31 v Hankově roztoku (složení uvedeno v tabulce 9) na ochranu proti korozi. Povlaky se na hořčíkové slitiny používají, aby zajistily zvýšenou korozní odolnost a zamezily tak rychlému rozpouštění hořčíkových slitin v prostředí tělesných tekutin. Bylo zjištěno, že ke snížení korozní rychlosti jsou vhodné silanové povlaky. V této studii byl testován glycidoxypropyltrimethoxysilanový (GPTMS) povlak na hořčíkové slitině AZ31. Povrch slitiny byl před depozicí povlaku podroben rozdílným úpravám a to buď leptání v kyselině fluorovodíkové (HF) nebo polarizací jednosměrným proudem (Po) v alkalickém prostředí. Vzorky se zkoumaným povlakem byly ponořeny do Hankova roztoku a ochranná účinnost byla měřena pomocí EIS. Výsledky z EIS ukázaly, že povrchová úprava vzorků hraje významnou roli. Vzorky leptané v kyselině vykazovaly nejvyšší hodnotu impedance a docházelo k degradaci povlaku později ve srovnání s mechanicky leštěnými vzorky (MP) nebo těmi podrobenými Po (obrázek 19). Tloušťka silanových povlaků byla 2 μm a povlak obsahoval dvě rozdílné oblasti. Vnější vrstva byla porézní s tloušťkou několik stovek nanometrů a ta vnitřní byla hustá, bez pórů s tloušťkou více než 1,5 μm. Předúprava pomocí Po v roztoku hydroxidu sodného o pH 12 nemá žádný vliv na ochranu silanového povlaku a obecně tato předúprava vede ke snížení impedance. Pokud byl povrch vzorku MP bez další předúpravy, výsledky EIS odhalily stabilní korozní ochranu zapříčiněnou silanovým povlakem. Ovšem po 48 hod ponoru v Hankově roztoku impedance prudce poklesla a byla zjištěna tvorba obrovských defektů v povlaku. Předúprava zahrnující leptání v HF zvýšila korozní odolnost poskytnutou silanovým povlakem a zvýšila se i celková pevnost vzorků.

Tabulka 9: Složení Hankova roztoku, SBF roztoku a krevní plasmy [56]

Koncentrace iontů [mmol/l]	**Na^+**	**K^+**	**Mg^{2+}**	**Cl^-**	**HCO_3^-**	**$H_2PO_4^-$**	**HPO_4^{2-}**	**SO_4^{2-}**
Hankův roztok	142	5,8	0,8	145	4,2	0,4	0,3	0,8
SBF	142	5	1	131	5	0	1	1
Krevní plasma	142	3,6–5,5	1	95–107	27	0	0,7–1,5	1



Obrázek 19: Graf závislosti polarizačního odporu na čase pro vzorky leptané v HF, vzorky MP a vzorky podrobené Po [56].

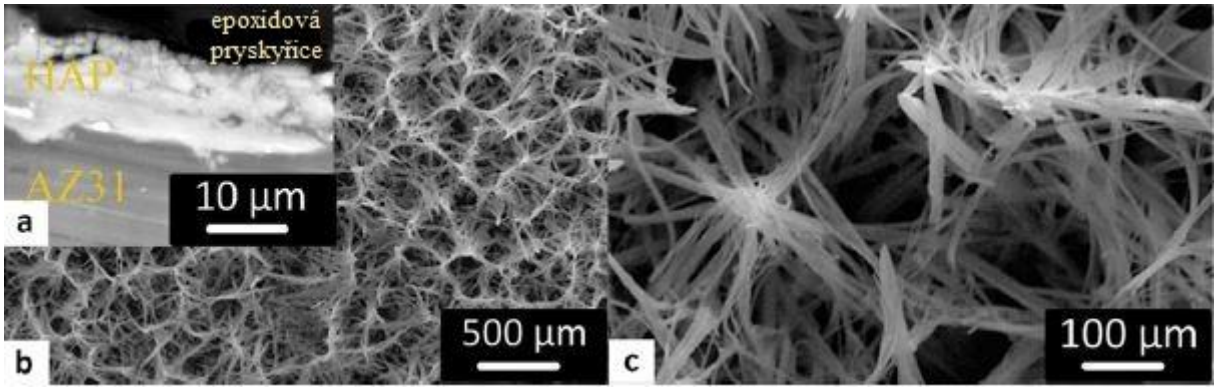
Mohajernia a kolektiv [57] zkoumali korozní odolnost hydroxyapatitových povlaků na povrchu slitiny AZ31 ponořené do SBF roztoku.

Nanostrukturní povlaky (n-HAP) byly připraveny pomocí pulzní a konstantní napěťové elektrodepozice Při elektrodepozici za konstantního napětí byl deponovaný hydroxyapatit (CVE-HAP) při –3000 mV.

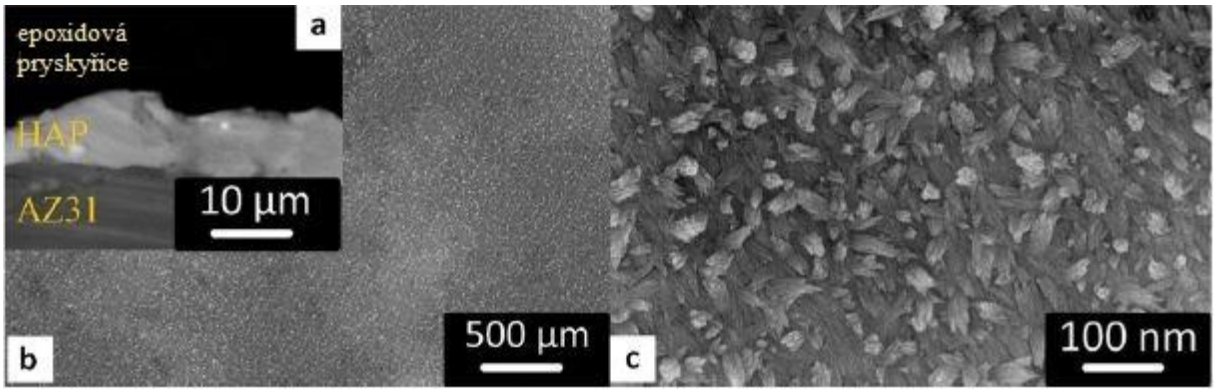
Povlaky připravené pomocí pulzní depozice vykazovaly lepší vlastnosti v porovnání s povlaky vytvořenými pomocí konstantního napětí. Při přípravě CVE-HAP povlaků docházelo k tvorbě $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (DCPD), který pro funkci povlaku není žádoucí. Příčný řez na obrázku 20 a) pořízený pomocí SEM ukazuje popraskaný povlak bez struktury. Na obrázku 20 b) a 20 c) je vidět, že povlak nebyl homogenní, byl vláknitý s dírami. Naproti tomu, při přípravě n-HAP vznikl povlak obsahující fosforečnany (např. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), který je kompaktnější, má schopnost stabilizovat alkalické chování a zlepšovat korozní ochranu těchto slitin (obrázek 21) Došlo také k desetinásobnému snížení vývoje vodíku (obrázek 22).

Povlaky vytvořené pomocí pulzních metod tedy vykazují stabilní pH, které může vést k lepšímu buněčnému růstu a proliferaci a na hořčíkových slitinách jsou vhodné pro použití jako biodegradabilní materiál.

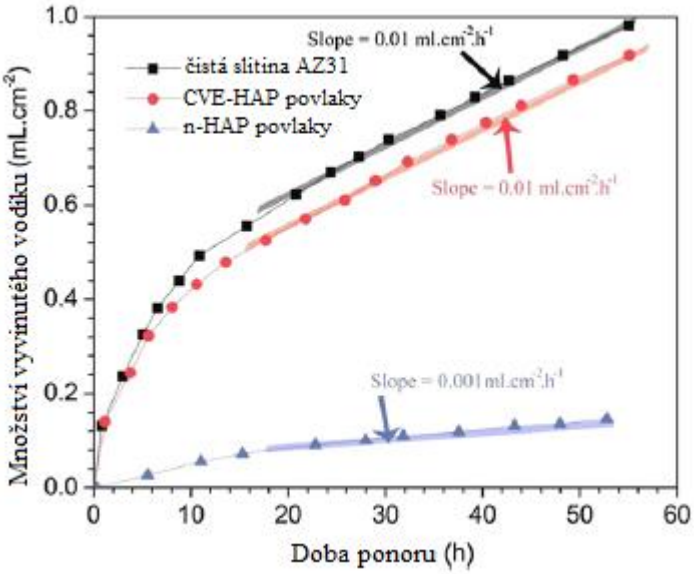
Výsledky z elektrochemických měření jsou uvedeny na obrázku 23.



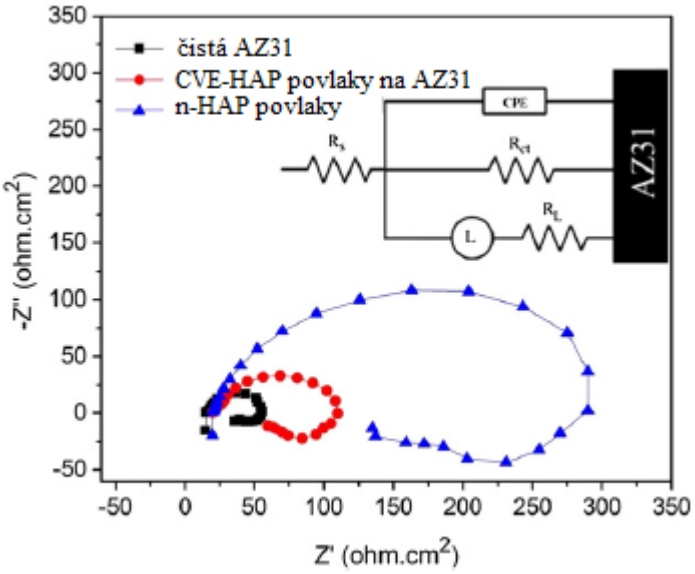
Obrázek 20: Snímky ze SEM a) příčného řezu, b, c) mikrostruktury CVE-HAP povlaku [57].



Obrázek 21: Snímky ze SEM a) příčného řezu, b, c) nanostruktury n-HAP povlaku [57].



Obrázek 22: Množství vývoje vodíku během expozice v SBF roztoku [57].



Obrázek 23: Výsledky naměřené pomocí EIS metody pro n-HAP povlak, CVE-HAP a čistá slitina AZ31 v SBF roztoku [57].

5. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích. Cílem práce je posouzení vlivu chemického složení a struktury tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn na výsledné elektrochemické charakteristiky.

Pro dosažení cílů práce byly vykonány následující úlohy:

- byla vykonána metalografická analýza mikrostruktury experimentálních tvářených slitin,
- byly připraveny vzorky s leštěným a broušeným povrchem,
- pro hodnocení elektrochemických charakteristik slitin byly využity metody EIS a LP,
- pro měření korozní odolnosti slitin byly použity Hankovy roztoky s přídavkem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF+) a bez jejich přídavku (SBF) o teplotě 37 ± 1 °C,
- využitím Tafelovy analýzy byly stanoveny hodnoty korozních potenciálů a korozní proudové hustoty jednotlivých typů vzorků v použitých roztocích,
- byly stanoveny polarizační odpory jednotlivých typů vzorků při různých časech expozice koroznímu prostředí (5 min a 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hod),

byl diskutován vliv chemického složení a struktury slitin AZ31 a AZ61 a vliv stavu povrchu na jejich korozní odolnost v SBF a SBF+.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1. Použité chemikálie

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně),
kyselina chlorovodíková (min. 35%, Lach:ner),
kyselina octová (p.a., Lach:ner),
kyselina pikrová (p.a., Fluka),
Hankův roztok
(SBF 1×, GE Healthcare) bez obsahu iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF) a s obsahem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF+), chemické složení je uvedeno v tabulce 10 [GE Healthcare])
ethanol (min. 96%, Lihovar Kolín),
isopropanol (čistý, Lach:ner).

Tabulka 10: Složení SBF a SBF+ roztoku [GE Healthcare]

Roztok	**SBF**	**SBF+**
Látka	**složení v [mg·dm^{-3}]**	
NaCl	8000	8000
KCl	400	400
KH_2PO_4	60	60
glukóza	1000	1000
Na_2HPO_4 (anhydrid)	47,86	48
$MgSO_4$ (anhydrid)	–	98
$CaCl_2$ (anhydrid)		140
Na_2CO_3	350	350

6.2. Použitý experimentální materiál

Měření byla provedena na dvou tvářených hořčíkových slitinách AZ31 a AZ61. Jejich složení bylo analyzováno pomocí SEM s využitím EDS. Jejich normované i analyzované složení je uvedeno v tabulce 11 pro slitinu AZ31 (obrázek 24) a v tabulce 12 pro slitinu AZ61 (obrázek 26).

Tabula 11: Hořčíková slitina AZ31 – normované složení (norma ASTM B90M [24]) a složení analyzované pomocí EDS

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	Ostatní
Norma [hm. %]	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2–1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	zbytek	max. 0,3
Analýza [hm. %]	3,2	0,9	0,4					95,5	

Tabulka 12: Hořčíková slitina AZ61 – normované složení (norma ASTM B107M [24]) a složení analyzované pomocí EDS

Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	Ostatní
Norma [hm %]	5,8–7,2	0,4–1,5	0,15–0,5	max. 0,15	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	zbytek	max. 0,3
Analýza [hm. %]	6,0	0,7	0,3					93,0	

6.3. Příprava vzorků

K dispozici byly pláty tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61. Z plátů byly pomocí metalografické pily Discotom-6 (Struers) nařezány vzorky o rozměrech 20,0×20,0×1,6 mm u slitiny AZ31 a 20,0×20,0×0,8 mm u slitiny AZ61.

Vzorky byly vloženy do automatického lisu Citopress-10 (Struers). Zalisovány byly do bakelitové směsi Multifast Black (Struers). Vzniklé tablety byly broušeny SiC kotouči o zrnitosti 1 200 a 4 000, leštěny byly na kotoučích MOL s diamantovou pastou o velikosti částic 3 μm a NAP s diamantovou pastou o velikosti částic 1 μm a následně 0,25 μm. Mezi jednotlivými kroky byly vzorky oplachovány pomocí isopropanolu a sušeny byly proudem horkého vzduchu. Po vyleštění byly vzorky naleptány a byla zkoumána jejich mikrostruktura.

Pro měření na zařízení potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300 byl povrch připravených vzorků upravován pomocí automatické brusky Tegramin-25. Všechny vzorky byly broušeny z obou stran pomocí SiC kotouče o zrnitosti 1 200. U broušených vzorků se jednalo o tento jediný krok. U leštěných vzorků následovalo broušení strany vzorku určené k měření na SiC kotouči o zrnitosti 4 000. Poté byly vzorky leštěny na leštících kotoučích (MOL – velikost částic diamantové pasty 3 μm a NAP – velikost částic diamantové pasty 1 μm a následně 0,25 μm). Při leštění byl použit isopropanol jako smáčedlo. Pomocí něj byly vzorky i oplachovány. Sušeny byly proudem horkého vzduchu.

6.4. Analýza povrchu hořčíkových slitin

Připravené vzorky byly leptány v leptadle Pikral o složení [58]: 2,1 g kyseliny pikrové, 2,5 ml kyseliny octové, 5 ml vody a 35 ml ethanolu. Doba leptání vzorků byla 1 s. Byly pořízeny snímky mikrostruktury povrchu slitiny AZ31 (obrázek 24) a AZ61 (obrázek 26) pomocí SEM (ZEISS EVO LS10) při urychlujícím napětí 10 kV, pracovní vzdálenosti 12 mm a dead time kolem 40 %. Složení slitiny AZ31 (tabulka 11) i slitiny AZ61 (tabulka 12) bylo zkoumáno pomocí EDS analyzátoru firmy OXFORD – X-Max 80 mm^2. K vyhodnocení byl použit software Oxford AZtec.

6.5. Měření na zařízení potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300

Připravené vzorky byly měřeny na potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300. Bylo využito tříelektrodového zapojení. Jako WE sloužily připravené vzorky tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61, jako RE byla použita nasycená kalomelová elektroda (SCE) a jako CE sloužila platinová síťka. Měření bylo provedeno ve dvou Hankových roztocích (SBF – bez přítomnosti iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} a SBF+ – s obsahem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+}). Teplota roztoků byla 37 ± 1 °C. Ke krátkodobým měřením byla využita metoda LP, kdy byly vzorky

měřeny po 5 min ustálení v roztoku. Pro dlouhodobá měření a pro doplnění výsledků LP metody sloužila metoda EIS. Měření EIS probíhala po 5 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hod. expozice vzorků v roztocích. Byly měřeny vzorky jak s broušeným (finální úprava – kotouč o zrnitosti 1 200), tak s leštěným (finální úprava – diamantová pasta o velikosti částic 0,25 μm) povrchem. Měřená plocha vzorků byla 1 cm^2. Schéma měření je názorněji uvedeno v tabulce 13.

Tabulka 13: Schéma měření tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61

AZ31 AZ61							
Leštěná (0,25 μm)				**Broušená (1200)**			
SBF		**SBF+**		**SBF**		**SBF+**	
LP	**EIS**	**LP**	**EIS**	**LP**	**EIS**	**LP**	**EIS**
5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min
	1 hod		1 hod		1 hod		1 hod
	2 hod		2 hod		2 hod		2 hod
	4 hod		4 hod		4 hod		4 hod
	8 hod		8 hod		8 hod		8 hod
	12 hod		12 hod		12 hod		12 hod
	24 hod		24 hod		24 hod		24 hod
	48 hod		48hod		48hod		48hod
	72 hod		72 hod		72 hod		72 hod
	96 hod		96 hod		96 hod		96 hod
	168 hod		168 hod		168 hod		168 hod

6.5.1. Potenciodynamická měření

V programu EC-Lab byla zvolena metoda LP. Rozsah měření byl nastaven od –0,1 V do +0,2 V od hodnoty E_{OCP}, přičemž krok měření do katodové oblasti byl 100 mV a do anodové 200 mV. Rychlost měření byla 1 $mV \cdot s^{-1}$. Vzorky byly vystaveny koroznímu prostředí po dobu 5 min, tím došlo k ustálení vzorku. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru EC-Lab® V10.21 pomocí fitování Tafelovy části křivky.

6.5.2. Měření pomocí metody EIS

Pomocí metody EIS byly měřeny vzorky po určitých časových intervalech (viz tabulka 13). Měření probíhalo od hodnoty frekvence 100 kHz až po 10 mHz. Vzorky byly před měřením ustalovány v roztoku po dobu 5 min. Naměřené výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru EC-Lab® V10.21.

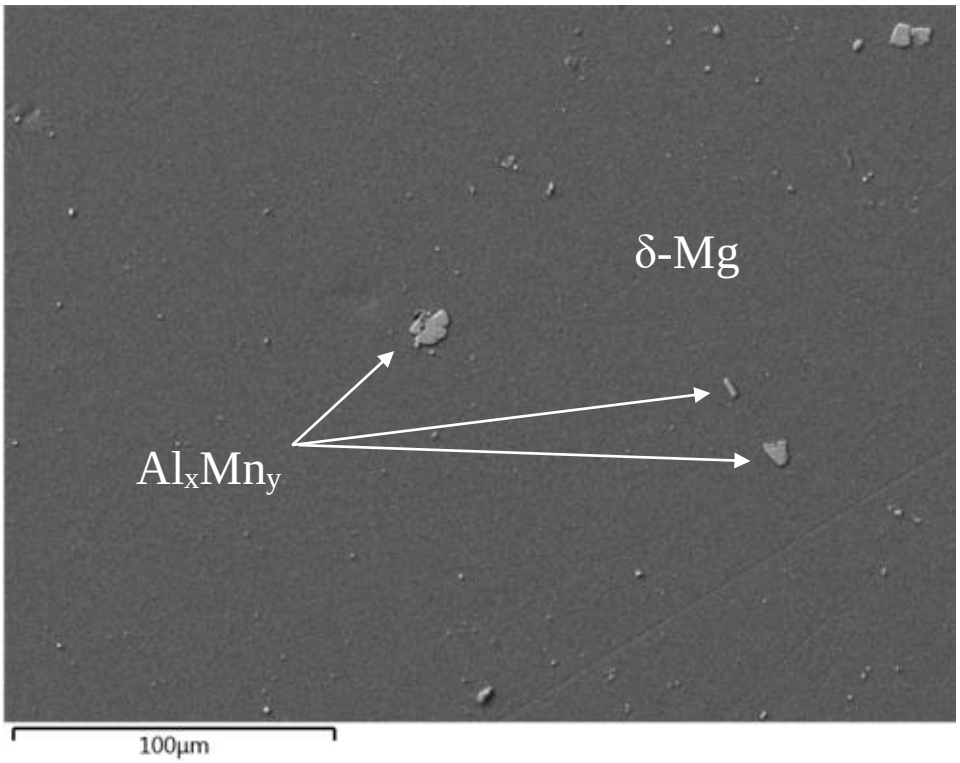
7. VÝSLEDKY

7.1. Metalografická analýza

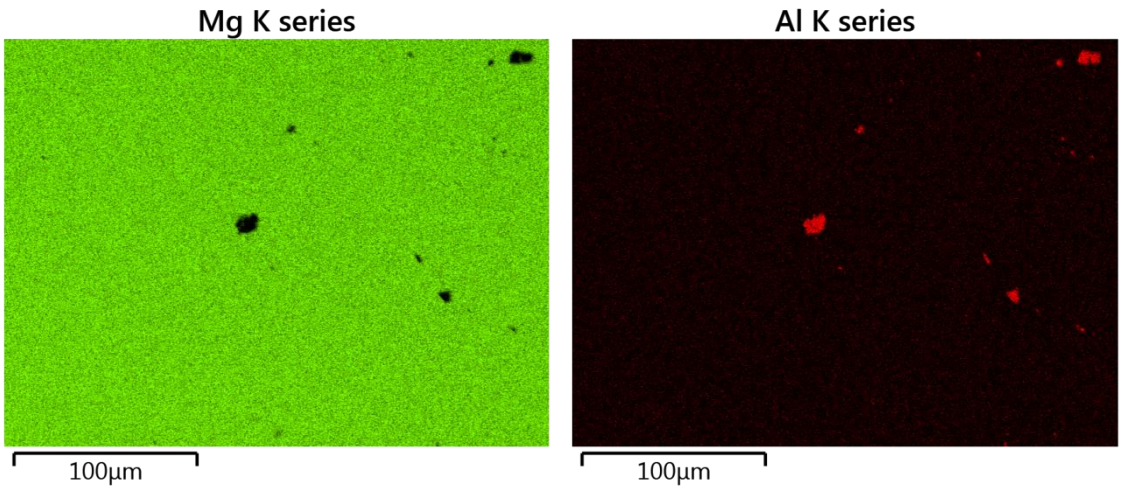
Metalografická analýza byla provedena na naleptaných metalografických výbrusech slitin AZ31 a AZ61 pomocí SEM s využitím EDS pro stanovení chemického složení přítomných fází.

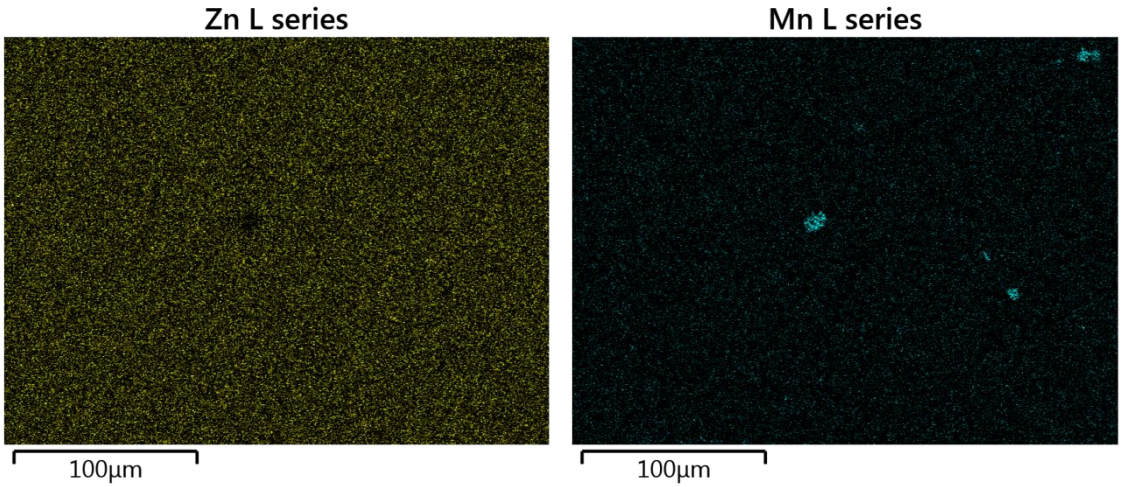
7.1.1. Hořčíková slitina AZ31

Mikrostruktura naleptané hořčíkové slitiny je zobrazena na obrázku 24. Největší část tvoří tuhý roztok δ-Mg. Dále jsou zde přítomny fáze Al_xMn_y. Malé množství intermetalických fází je způsobeno nízkým obsahem legur. Může se jednat o fáze Al_8Mn_5, $Al_{11}Mn_4$, Al_9Mn_{11} nebo *β*-Mn(Al), v závislosti na rychlosti chlazení [59]). Na obrázku 25 je zobrazena prvková mapa slitiny AZ31.



Obrázek 24: Mikrostruktura naleptané hořčíkové slitiny AZ31 (SEM).

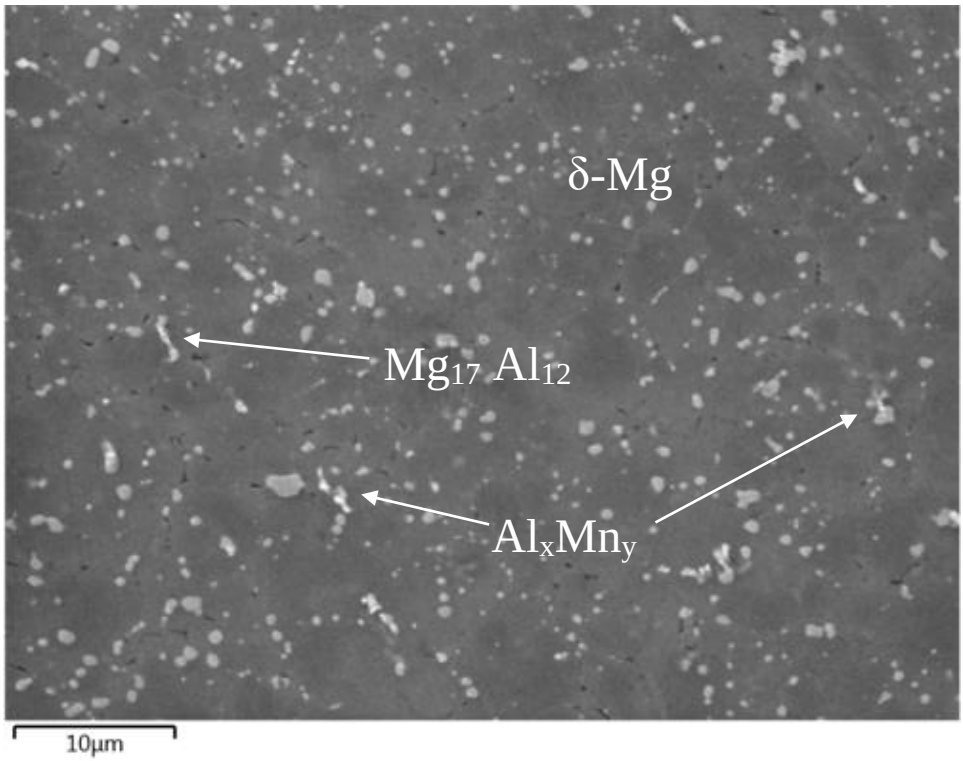




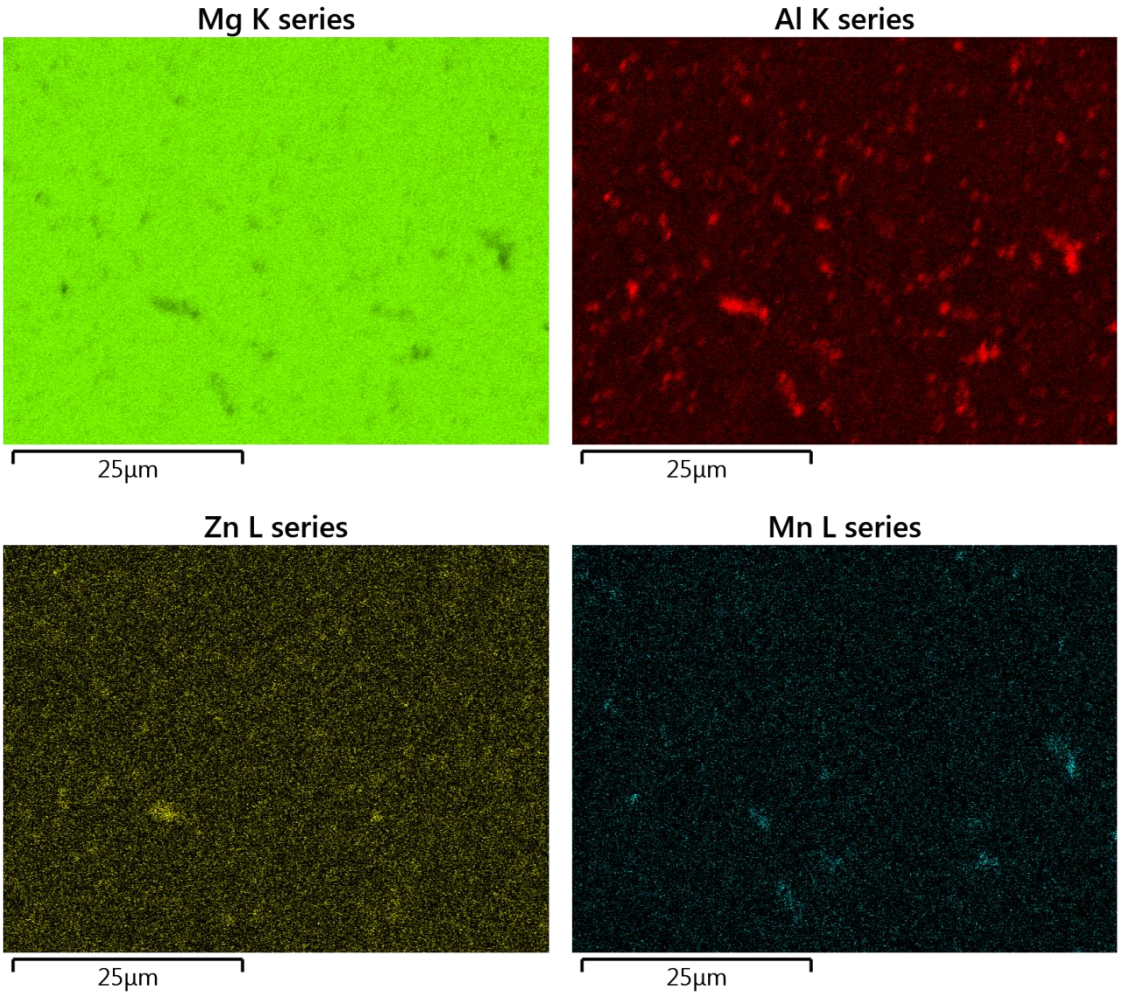
Obrázek 25: Rozložení hořčíku, hliníku, zinku a manganu ve slitině AZ31.

7.1.2. Hořčíková slitina AZ61

Mikrostruktura hořčíkové slitiny AZ61 leptané pomocí leptadla Pikral [58] je zobrazena na obrázku 26, který byl pořízen pomocí SEM. Největší část je opět zastoupena tuhým roztokem δ-Mg. Intermetalické fáze jsou zde přítomny ve větším množství díky vyššímu obsahu legujících prvků ve slitině. Jedná se o γ-fázi $Mg_{17}Al_{12}$ a intermetalickou fázi Al_xMn_y, kde opět může jít o fáze Al_8Mn_5, $Al_{11}Mn_4$, Al_9Mn_{11} nebo *β*-Mn(Al) [59]. Na obrázku 27 je zobrazena prvková mapa slitiny AZ61.



Obrázek 26: Mikrostruktura naleptané hořčíkové slitiny AZ61 (SEM).



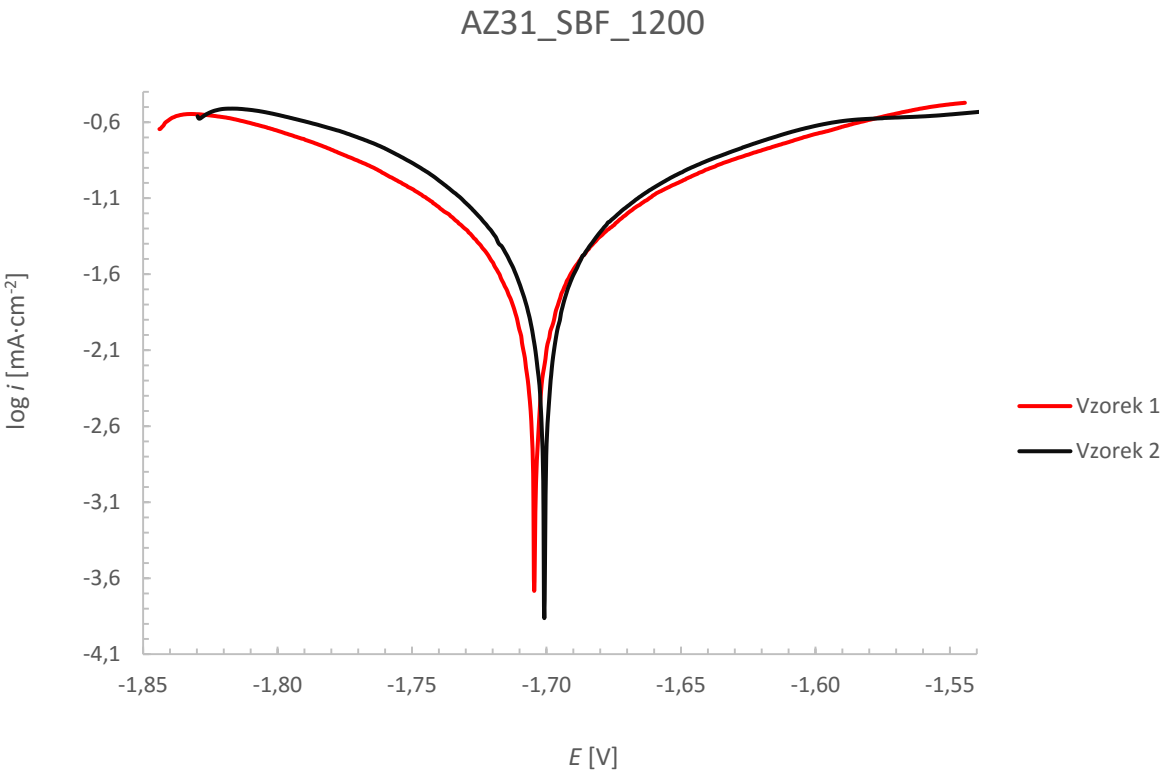
Obrázek 27: Rozložení hořčíku, hliníku, zinku a manganu ve slitině AZ61.

7.2. Výsledky potenciodynamických měření

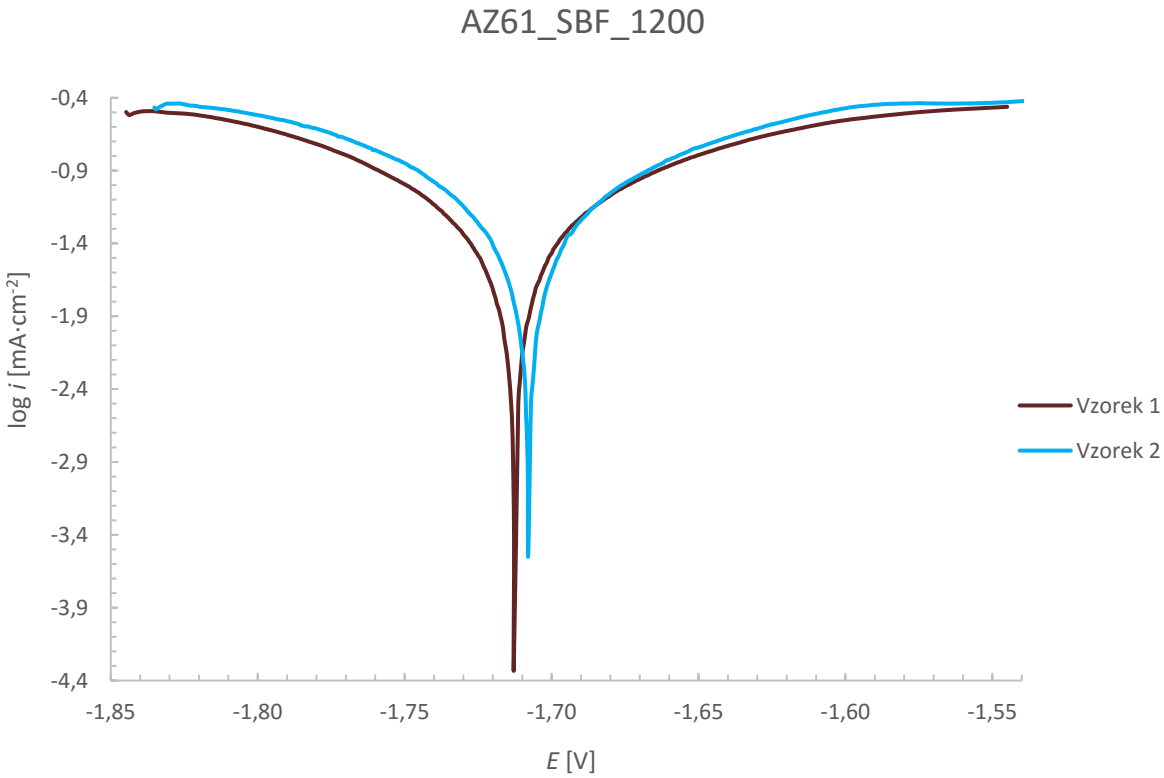
Cílem bylo porovnat chování dvou hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 ve dvou fyziologických roztocích (SBF a SBF+). Dalším zkoumaným faktorem byla rozdílná povrchová úprava vzorků použitých slitin. Jeden z povrchů byl leštěný pomocí diamantové pasty o velikosti částic 0,25 µm a druhý povrch byl vybroušen kotoučem zrnitosti 1 200. Vyhodnocené potenciodynamické charakteristiky jsou uvedeny pod grafy naměřených potenciodynamických křivek jednotlivých vzorků. Vyhodnocen byl potenciál vůči nezatíženému obvodu (tzn. při nulové hodnotě proudu) E_{OCP} [V], korozní potenciál E_{kor} [V], korozní proudová hustota i_{kor} [$\mu A \cdot cm^{-2}$], b_a a b_k (Tafelovy koeficienty vypovídající o sklonu částečných semilogaritmických křivek v anodové a katodové oblasti) [mV] a korozní rychlost v_{kor} [$mm \cdot rok^{-1}$]. Průměrné hodnoty potenciodynamických charakteristik jsou uvedeny s odchylkou 2σ.

7.2.1. AZ31 a AZ61, v SBF roztoku, broušený povrch

Z výsledků (tabulka 14) je patrné, že korozní potenciál je u obou slitin s broušeným povrchem téměř stejný. Korozní proudová hustota vychází v případě slitiny AZ31 nižší než u slitiny AZ61. Rychlost koroze je nižší u slitiny AZ31. Potenciodynamické křivky pro slitinu AZ31 jsou uvedeny na obrázku 28 a pro slitinu AZ61 na obrázku 29.



Obrázek 28: Potenciodynamické křivky pro broušenou slitinu AZ31 v SBF roztoku.



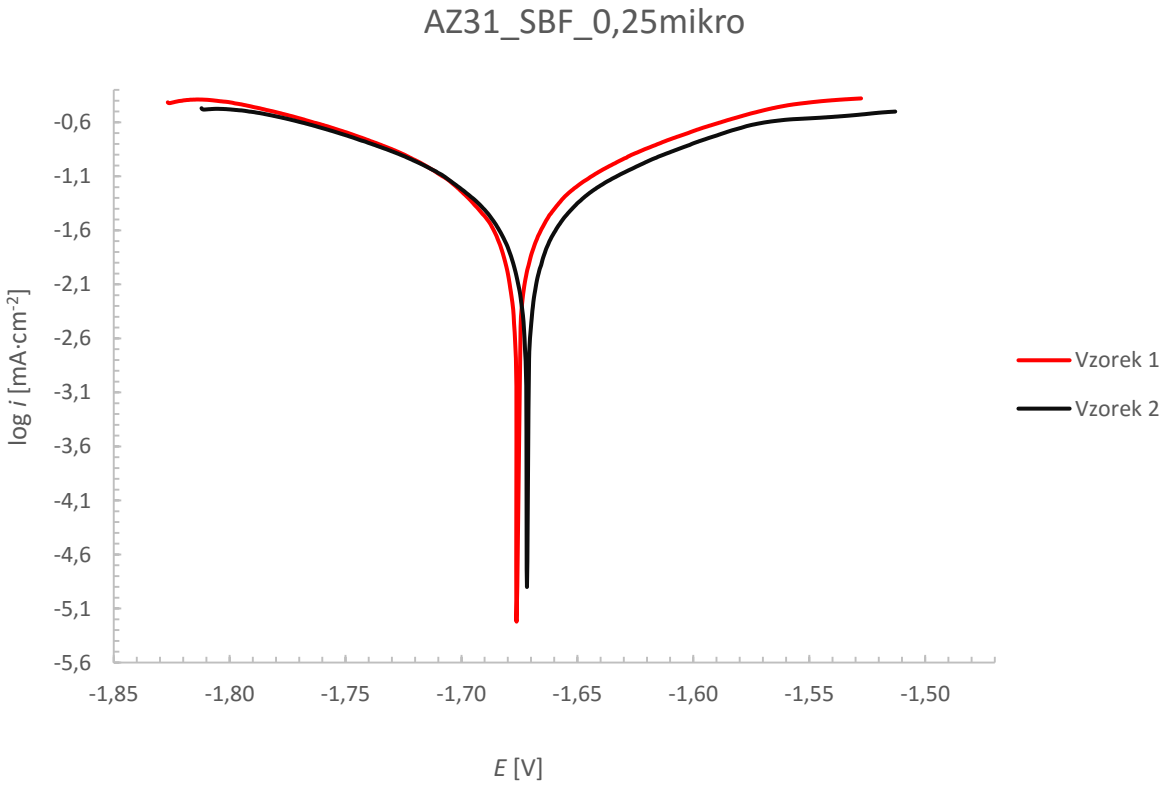
Obrázek 29: Potenciodynamické křivky pro broušenou slitinu AZ61 v SBF roztoku.

Tabulka 14: Potenciodynamické charakteristiky broušených slitin v SBF roztoku

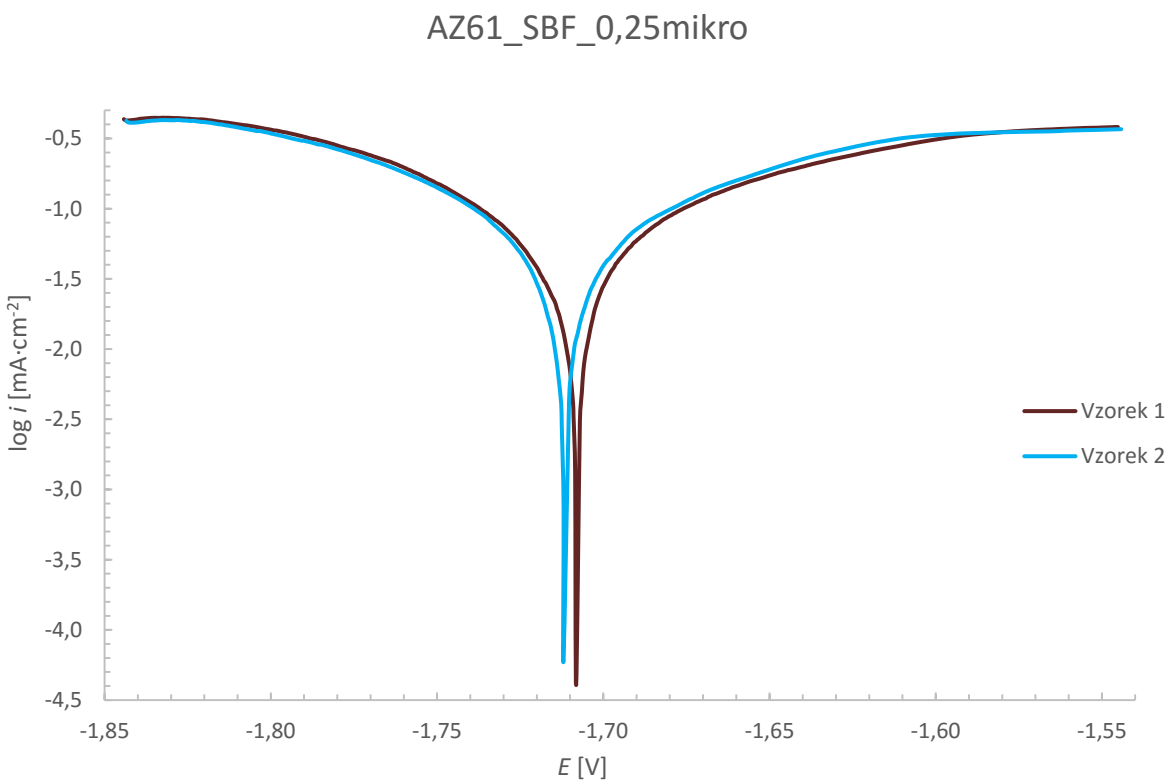
Slitina	E_{OCP} [V]	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_a [mV]	b_k [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31	–1,837 ± 0,020	–1,703 ± 0,006	61,2 ± 12,0	180 ± 13	153 ± 25	1,43 ± 0,28
AZ61	–1,835 ± 0,014	–1,705 ± 0,007	73,6 ± 11,6	163 ± 20	149 ± 12	1,72 ± 0,27

7.2.2. AZ31 a AZ61, SBF roztok, leštěný povrch

U vzorků s leštěným povrchem ponořených také do SBF roztoku byl naměřen nižší korozní potenciál u slitiny AZ61 než u slitiny AZ31 (viz tabulka 15). Naopak korozní proudová hustota a korozní rychlost byly nižší u slitiny AZ31. Potenciodynamické křivky pro slitinu AZ31 jsou uvedeny na obrázku 30 a pro slitinu AZ61 na obrázku 31.



Obrázek 30: Potenciodynamické křivky pro leštěnou slitinu AZ31 v SBF roztoku.



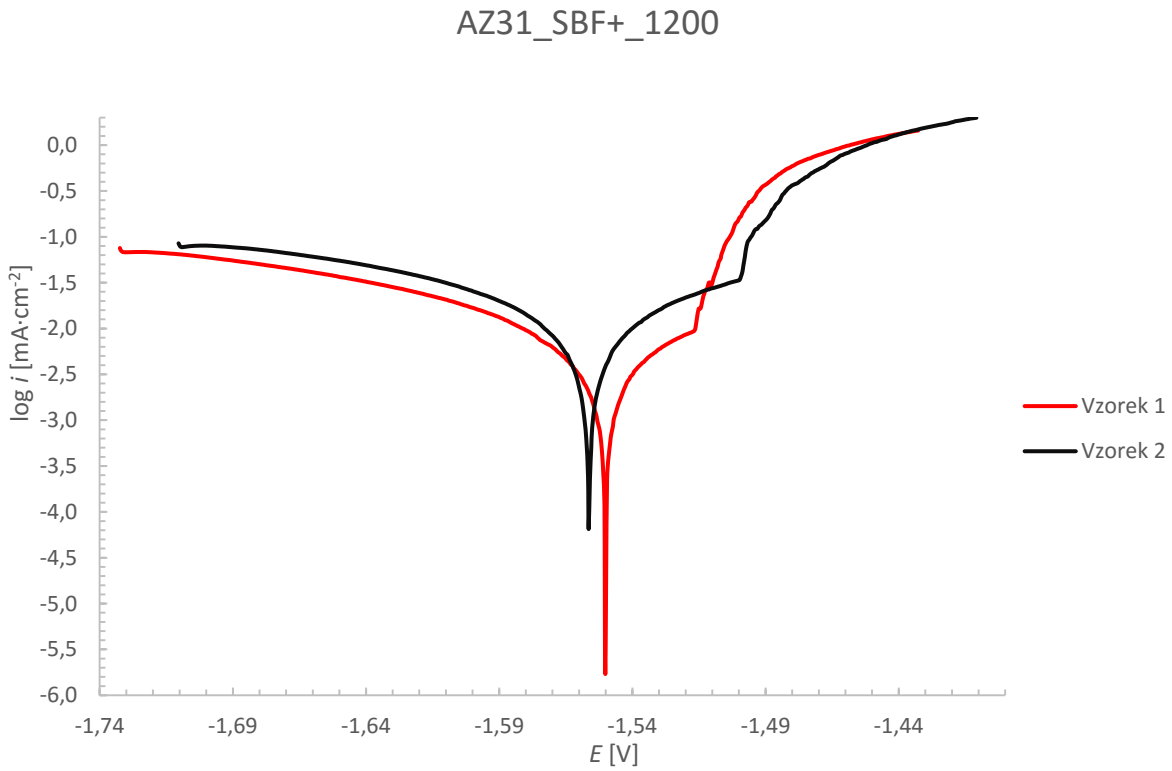
Obrázek 31: Potenciodynamické křivky pro leštěnou slitinu AZ61 v SBF roztoku.

Tabulka 15: Potenciodynamické charakteristiky leštěných slitin v SBF roztoku

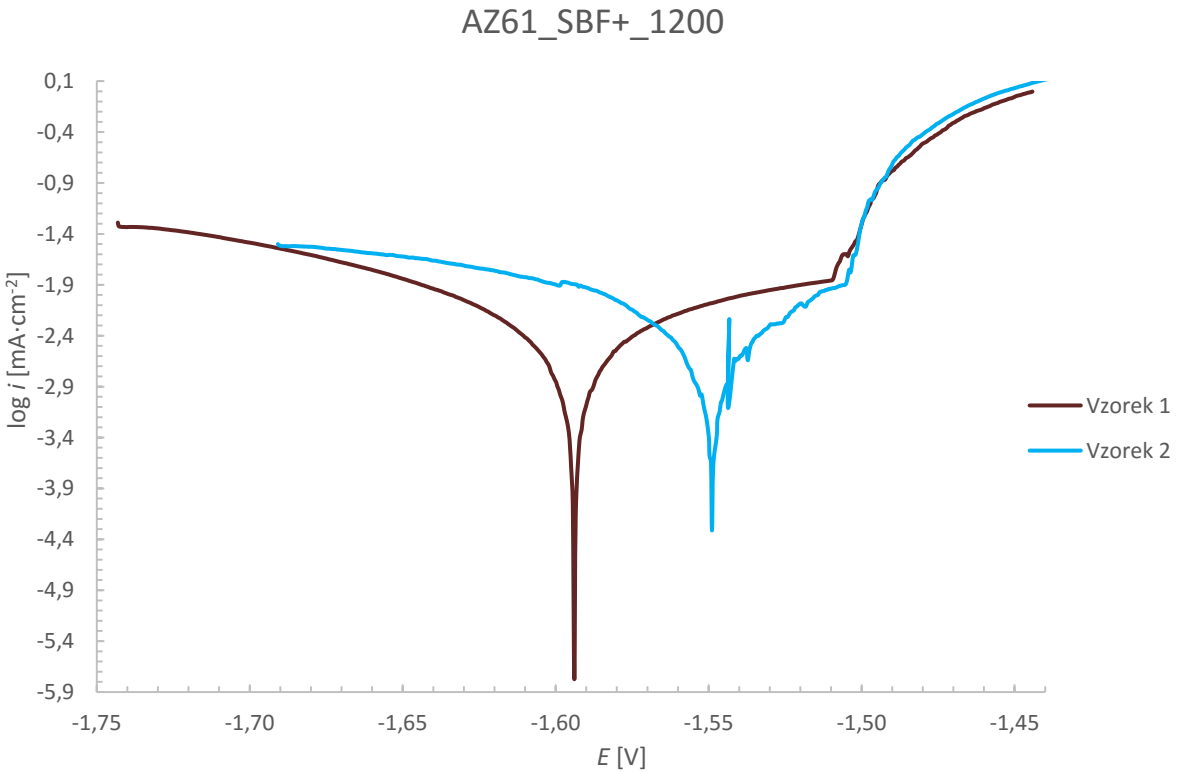
Slitina	E_{OCP} [V]	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_a [mV]	b_k [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31	–1,819 ± 0,021	–1,674 ± 0,006	47,9 ± 23,9	126 ± 24	121 ± 34	1,12 ± 0,56
AZ61	–1,844 ± 0,001	–1,710 ± 0,005	75,0 ± 21,4	158 ± 58	124 ± 32	1,75 ± 0,50

7.2.3. AZ31 a AZ61, v SBF+ roztoku, broušený povrch

Hodnoty korozních potenciálů, korozních proudových hustot i korozních rychlostí jsou u obou slitin srovnatelné (tabulka 16). U vzorků ponořených do SBF+ roztoku je na potenciodynamických křivkách (obrázek 32 a 33) v anodové oblasti znatelný skok korozní proudové hustoty. Tento skok odpovídá počátku pittingu [52], který byl po měření na vzorcích pozorován i pouhým okem.



Obrázek 32: Potenciodynamické křivky pro broušenou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.



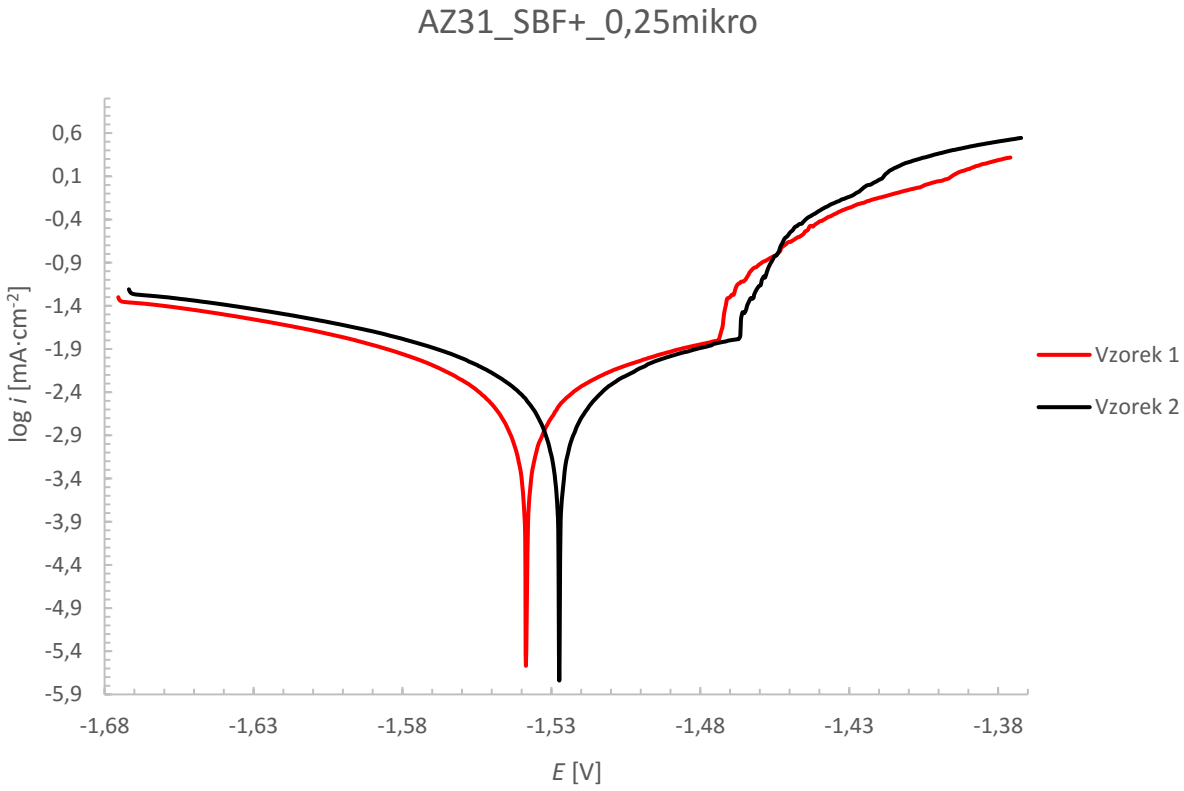
Obrázek 33: Potenciodynamické křivky pro broušenou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.

Tabulka 16: Potenciodynamické charakteristiky broušených slitin v SBF+ roztoku

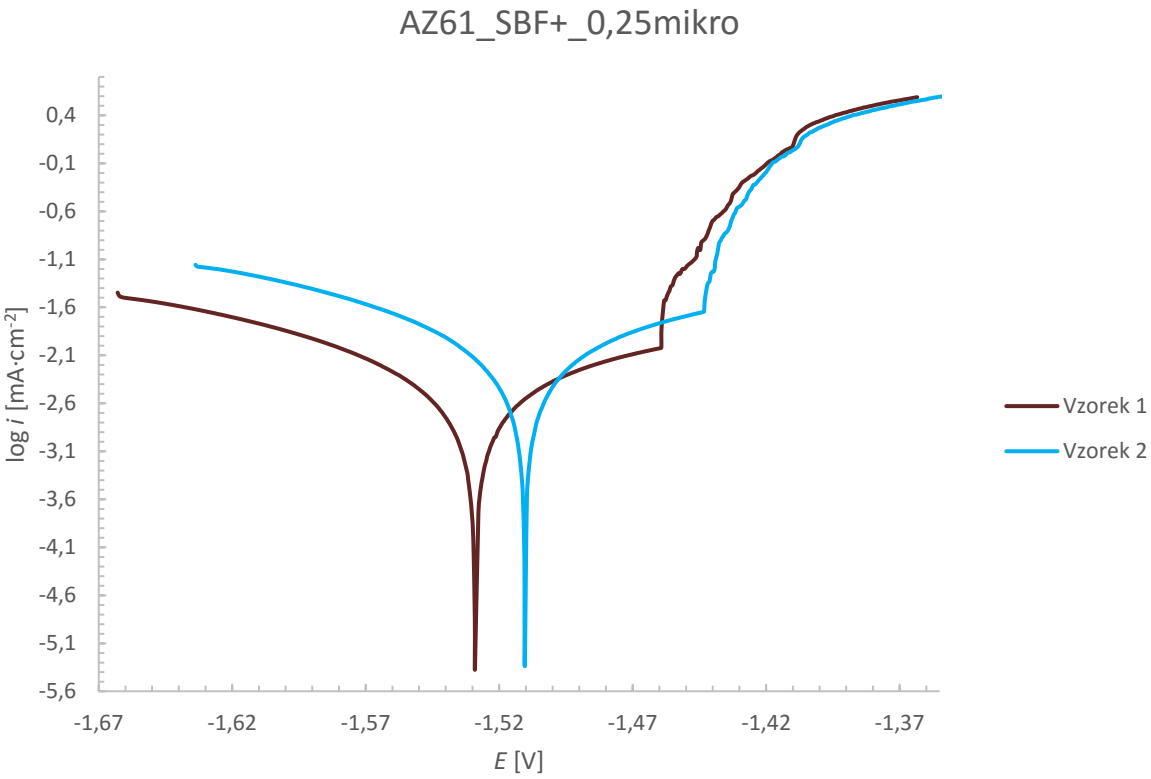
Slitina	E_{OCP} [V]	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_a [mV]	b_k [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31	–1,721 ± 0,031	–1,553 ± 0,010	6,8 ± 11,6	87 ± 80	87 ± 85	0,16 ± 0,27
AZ61	–1,717 ± 0,074	–1,568 ± 0,075	4,0 ± 3,6	122 ± 213	102 ± 69	0,09 ± 0,08

7.2.4. AZ31 a AZ61, v SBF+ roztoku, leštěný povrch

U vzorků obou hořčíkových slitin s leštěným povrchem (obrázek 34 a 35) ponořených do SBF+ roztoku byly naměřeny srovnatelné hodnoty korozních potenciálů, korozních proudových hustot i korozních rychlostí (tabulka 17). Stejně jako u broušených vzorků ponořených do SBF+ roztoku, tak i u vzorků s leštěným povrchem docházelo v anodové oblasti křivky k náhlé změně korozní proudové hustoty, což značí počátek pittingu.



Obrázek 34: Potenciodynamické křivky pro leštěnou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.



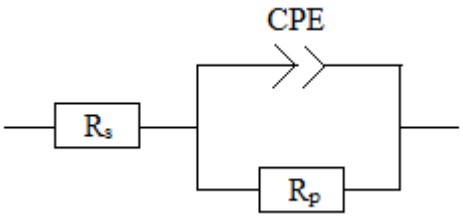
Obrázek 35: Potenciodynamické křivky pro leštěnou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.

Tabulka 17: Potenciodynamické charakteristiky leštěných slitin v SBF+ roztoku

Slitina	E_{OCP} [V]	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	b_a [mV]	b_k [mV]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31	–1,674 ± 0,005	–1,533 ± 0,016	5,6 ± 1,6	135 ± 14	119 ± 11	0,13 ± 0,04
AZ61	–1,643 ± 0,041	–1,515 ± 0,026	5,6 ± 6,1	150 ± 19	111 ± 5	0,13 ± 0,14

7.3. Výsledky polarizačních odporů získaných metodou EIS

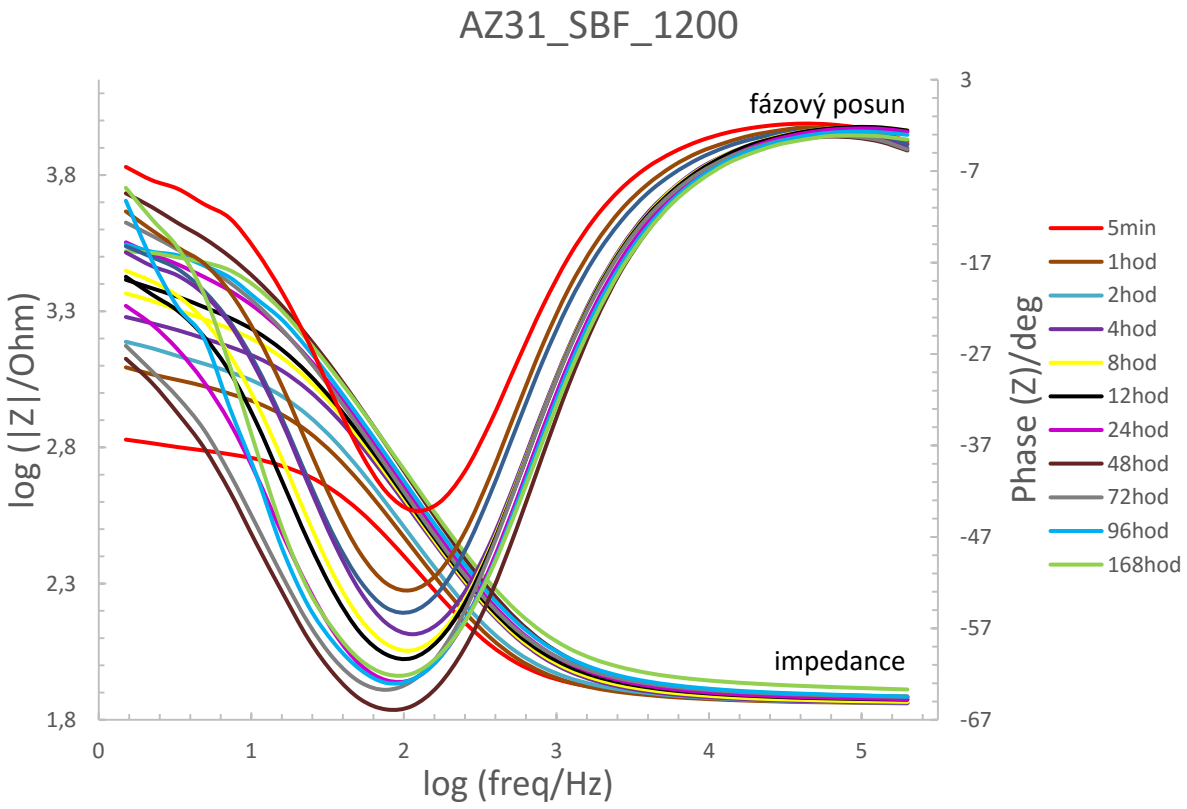
Stejně jako u krátkodobých potenciodynamických měření bylo cílem porovnat chování vzorků slitin AZ31 a AZ61 s broušeným a leštěným povrchem v prostředí roztoků SBF a SBF+. Tato měření doplňují výsledky získané metodou LP. Vyhodnocené výsledky měření metodou EIS jsou uvedeny v tabulkách 18–25 pod grafy naměřených křivek (obrázky 37–44, zbylé grafy naměřených křivek jsou uvedeny v příloze 1 na obrázcích 57–64). Charakteristickými veličinami jsou odpor elektrolytu R_s [Ω·cm^{-2}], polarizační odpor R_p [Ω·cm^{-2}], kapacitní prvek *CPE* (constant phase element) [F·s^{n-1}·10^{-6}] a frakční koeficient n_1. Data byla fitována matematickým modelem odpovídajícím vhodnému ekvivalentnímu obvodu (obrázek 36). Průměrné hodnoty daných veličin jsou uvedeny v tabulkách 18–25 s odchylkou 2σ a byly získány v programu EC-Lab V10.12.



Obrázek 36: Schéma použitého obvodu při vyhodnocení dat naměřených pomocí metody EIS pro všechny vzorky

7.3.1. Slitina AZ31, roztok SBF, broušený povrch

Z vyhodnocených hodnot R_p je patrné, že od 5 min do 48 hod ponoru v roztoku docházelo k růstu vrstvy korozních produktů (stále rostoucí hodnoty polarizačního odporu). Ovšem po 72 hod hodnota R_p poklesla, takže mohlo dojít k popraskání této vrstvy a jejímu odlupování. Pokles byl zaznamenán i po 96 hod. Po 168 hod hodnota R_p opět vzrostla, mohlo dojít k opětovnému růstu vrstvy korozních produktů. Bodeho diagram pro slitinu AZ31 je uveden na obrázku 37.



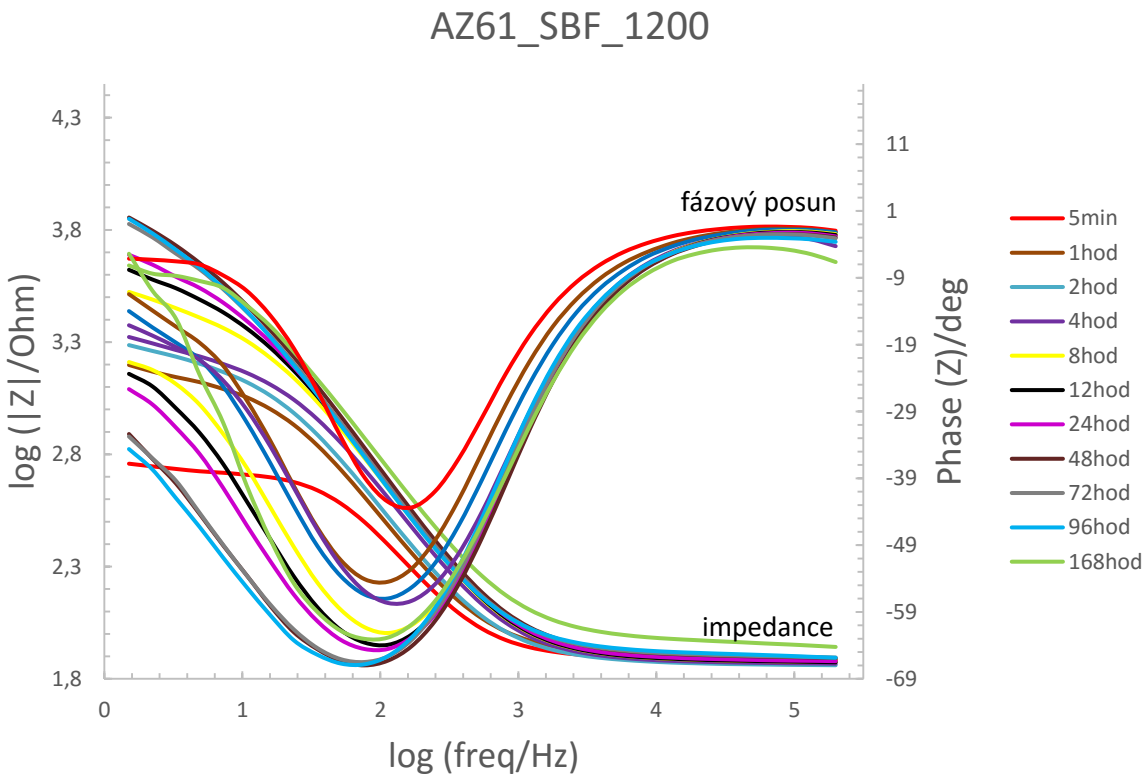
Obrázek 37: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF roztoku.

Tabulka 18: Vyhodnocení EIS měření pro broušenou slitinu AZ31 v SBF roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	70 ± 4	480 ± 85	28 ± 6	0,893
1	70 ± 10	1041 ± 291	25 ± 1	0,881
2	69 ± 6	1159 ± 122	24 ± 1	0,871
4	73 ± 16	1398 ± 297	20 ± 1	0,869
8	73 ± 17	1828 ± 144	20 ± 1	0,863
12	72 ± 11	2036 ± 269	18 ± 3	0,871
24	75 ± 17	3296 ± 875	18 ± 0	0,854
48	76 ± 18	3979 ± 3101	18 ± 3	0,849
72	76 ± 18	3623 ± 1908	22 ± 6	0,835
96	73 ± 6	3088 ± 414	19 ± 4	0,852
168	75 ± 4	3251 ± 503	19 ± 13	0,843

7.3.2. Slitina AZ61, roztok SBF, broušený povrch

Z hodnot R_p je patrné v čase od 5 min do 72 hod stejné korozní chování jako u slitiny AZ31. Ovšem po 96 hod hodnota R_p opět narostla, což mohlo být způsobené opětovným růstem vrstvy korozních produktů nebo jejím zacelením po popraskání. Po 168 hod hodnota R_p poklesla, vrstva nejspíše opět popraskala. Bodeho diagram pro slitinu AZ61 je uveden na obrázku 38.



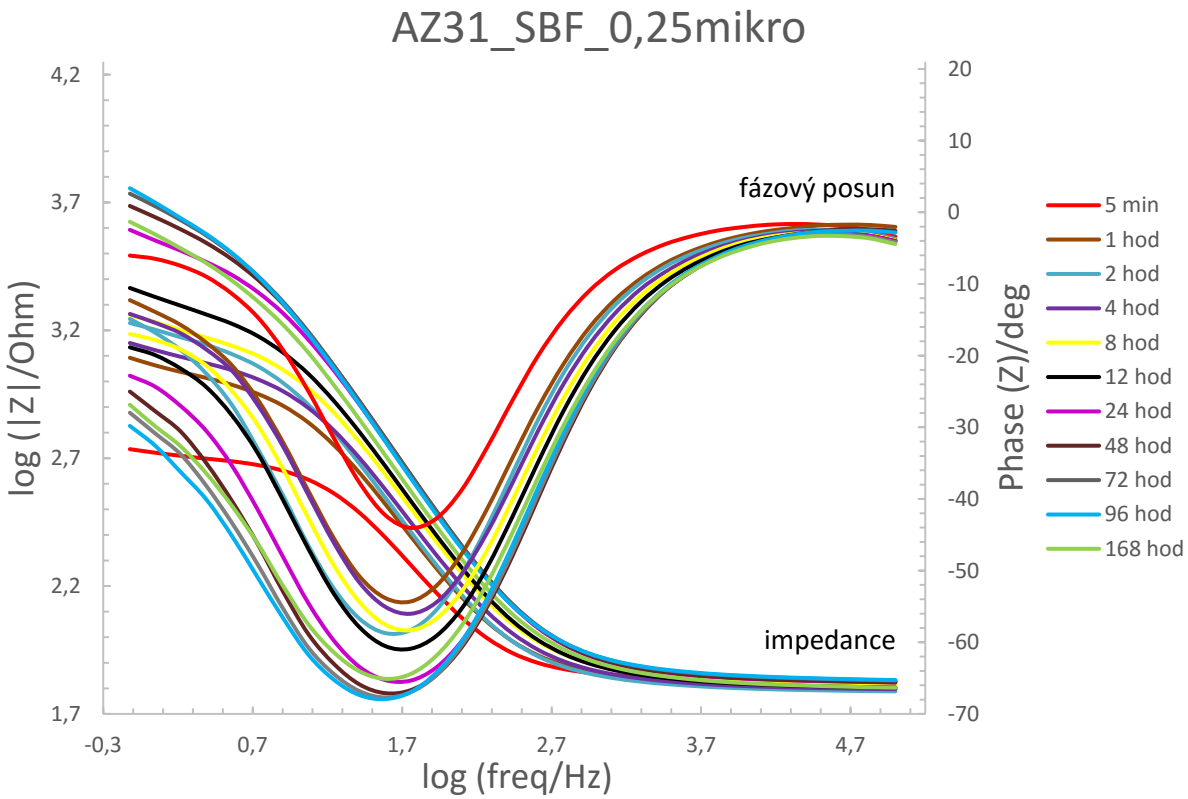
Obrázek 38: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF roztoku.

Tabulka 19: Vyhodnocení EIS měření pro broušenou slitinu AZ61 v SBF roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	71 ± 4	447 ± 76	24 ± 3	0,899
1	71 ± 3	1183 ± 123	25 ± 6	0,864
2	67 ± 6	1509 ± 231	25 ± 4	0,852
4	67 ± 6	1635 ± 272	22 ± 4	0,849
8	68 ± 4	2432 ± 1331	19 ± 3	0,855
12	66 ± 13	3043 ± 2246	20 ± 1	0,849
24	67 ± 1	4341 ± 1584	19 ± 1	0,847
48	69 ± 0	7168 ± 3031	18 ± 0	0,844
72	69 ± 0	7106 ± 3033	20 ± 3	0,836
96	71 ± 1	8314 ± 2049	20 ± 3	0,834
168	81 ± 21	7846 ± 11138	16 ± 10	0,860

7.3.3. Slitina AZ31, roztok SBF, leštěný povrch

Z hodnot R_p je v čase 5 min až 2 hod opět patrný růst vrstvy korozních produktů. V čase 4 hod došlo nejspíše k mírnému popraskání vrstvy, avšak po 8 hod vrstva vykazovala opětovný růst, který probíhal až do 96 hod ponoru vzorku v roztoku. Po 168 hod vrstva opět popraskala. Bodeho diagram pro slitinu AZ31 je uveden na obrázku 39.



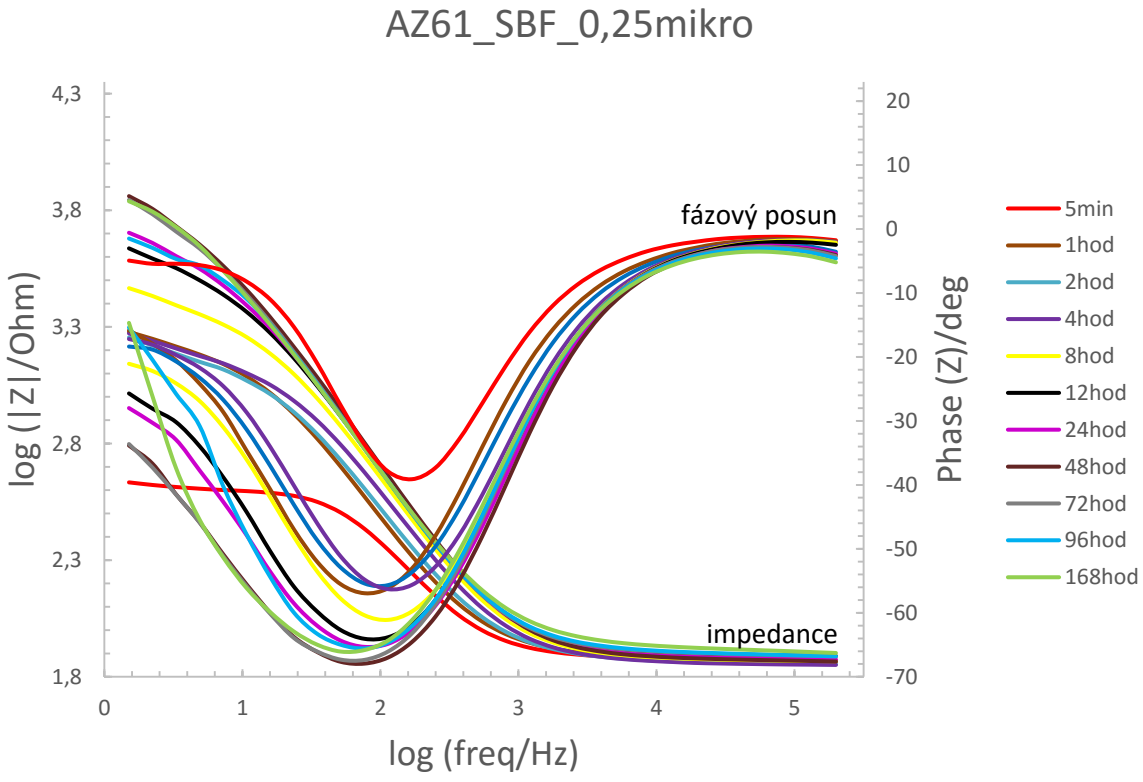
Obrázek 39: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF roztoku.

Tabulka 20: Vyhodnocení EIS měření pro leštěnou slitinu AZ31 v SBF roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	69 ± 3	419 ± 99	30 ± 3	0,898
1	67 ± 8	1185 ± 202	25 ± 8	0,871
2	65 ± 6	1313 ± 826	24 ± 4	0,873
4	66 ± 6	1240 ± 239	23 ± 8	0,865
8	67 ± 3	1657 ± 228	21 ± 6	0,859
12	68 ± 4	1927 ± 365	18 ± 1	0,874
24	69 ± 4	3279 ± 865	14 ± 3	0,880
48	69 ± 1	4274 ± 1713	16 ± 4	0,865
72	70 ± 0	4379 ± 3301	14 ± 1	0,877
96	70 ± 0	4729 ± 4046	15 ± 3	0,866
168	66 ± 1	3399 ± 2032	19 ± 1	0,853

7.3.4. Slitina AZ61, roztok SBF, leštěný povrch

Až po dobu ponoru 72 hod je zde vidět stejný trend jako u slitiny AZ31 s leštěným povrchem ponořené do SBF roztoku. Po 96 hod je patný výrazný pokles hodnoty R_p, který souvisí s výraznějším poškozením vrstvy. Po 168 hodinách vrstva opět narostla a byla dosažena maximální hodnota R_p. Bodeho diagram pro slitinu AZ61 je uveden na obrázku 40.



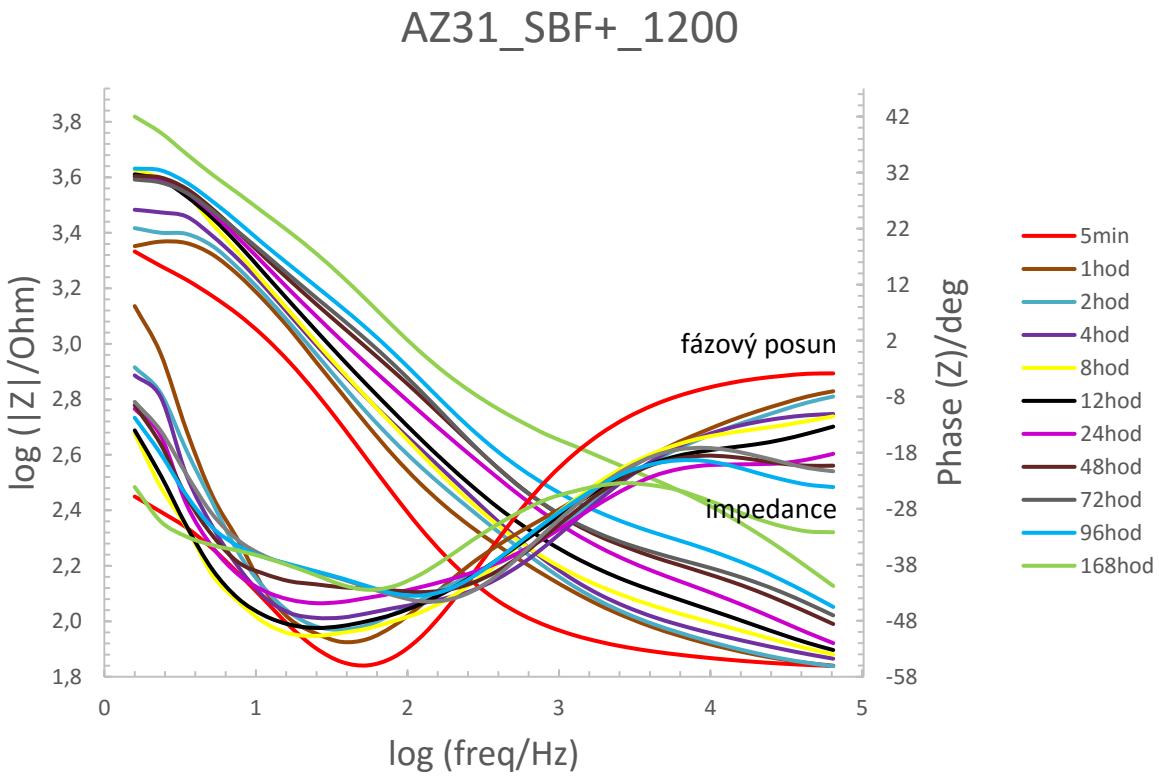
Obrázek 40: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF roztoku.

Tabulka 21: Vyhodnocení EIS měření pro leštěnou slitinu AZ61 v SBF roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	69 ± 3	351 ± 148	24 ± 1	0,910
1	68 ± 4	1283 ± 827	27 ± 4	0,859
2	67 ± 7	1240 ± 525	26 ± 3	0,852
4	63 ± 11	1407 ± 132	22 ± 3	0,852
8	62 ± 14	2001 ± 1117	20 ± 1	0,857
12	68 ± 4	2845 ± 2300	18 ± 4	0,867
24	61 ± 20	4191 ± 2003	19 ± 1	0,846
48	67 ± 6	6318 ± 4079	18 ± 1	0,853
72	62 ± 20	7223 ± 3941	21 ± 1	0,825
96	71 ± 10	5614 ± 4299	18 ± 10	0,854
168	73 ± 11	9564 ± 8194	21 ± 13	0,823

7.3.5. Slitina AZ31, roztok SBF+, broušený povrch

U vzorku slitiny AZ31 s broušeným povrchem ponořené do SBF+ roztoku je patrné proměnlivé korozní chování. Hodnoty polarizačního odporu R_p neustále kolísají. To může být způsobeno tvorbou dvojvrstvy a následným popraskáním a odplavením části korozních produktů. Bodeho diagram pro slitinu AZ31 je uveden na obrázku 41.



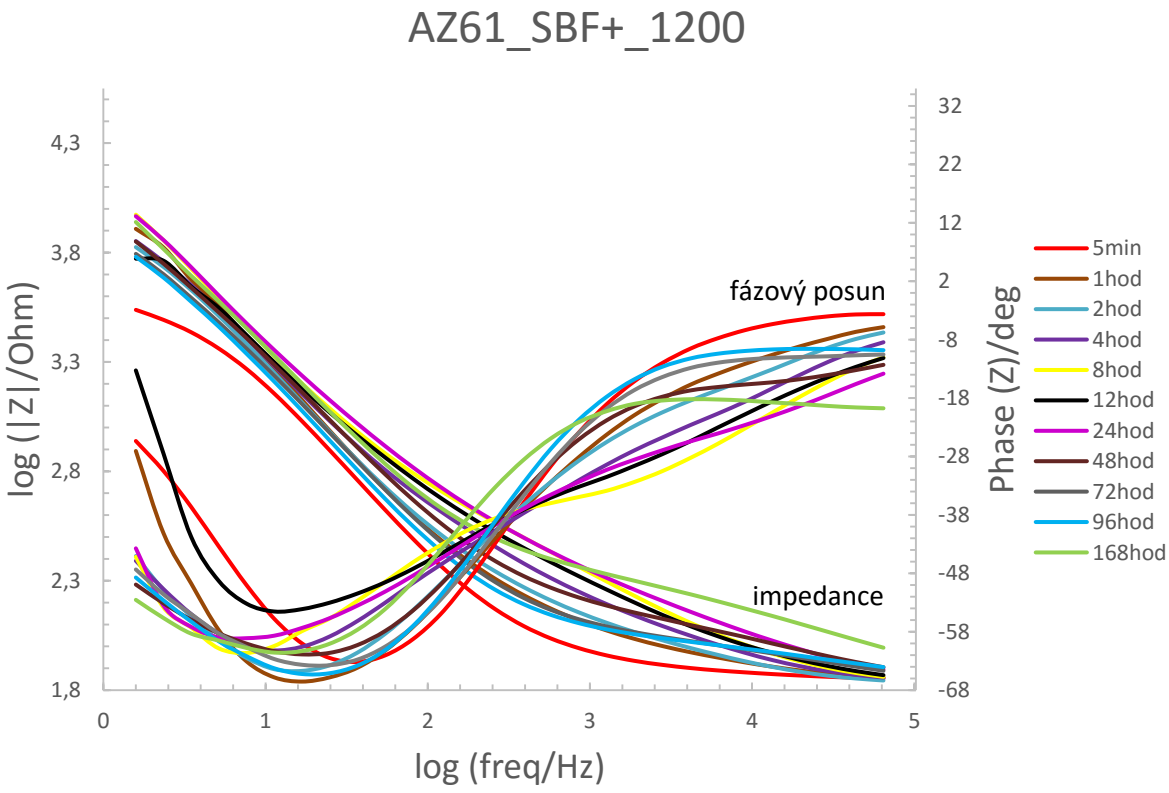
Obrázek 41: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.

Tabulka 22: Vyhodnocení EIS měření pro broušenou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	82 ± 40	2860 ± 1331	17 ± 3	0,802
1	70 ± 7	4983 ± 7017	12 ± 11	0,808
2	68 ± 8	3391 ± 2082	11 ± 7	0,833
4	74 ± 4	3823 ± 1871	9 ± 3	0,852
8	76 ± 7	6845 ± 6681	14 ± 17	0,784
12	78 ± 7	5579 ± 2977	8 ± 0	0,853
24	82 ± 4	6115 ± 5343	9 ± 3	0,799
48	94 ± 7	5228 ± 3052	12 ± 10	0,732
72	101 ± 4	5752 ± 4684	12 ± 7	0,711
96	150 ± 126	5279 ± 2302	8 ± 1	0,746
168	115 ± 13	8600 ± 3318	15 ± 16	0,701

7.3.6. Slitina AZ61, roztok SBF+, broušený povrch

Až po dobu ponoru 8 hod docházelo ke vzniku stabilní vrstvy na povrchu vzorku. Po 12 hod bylo patrné výraznější poškození vrstvy. Po 24 hod byl patrný nárůst vrstvy. Po 72 hod ponoru vrstva přestala být kompaktní a po 168 hod se opět zacelila, či začala opětovně růst. Bodeho diagram pro slitinu AZ61 je uveden na obrázku 42.



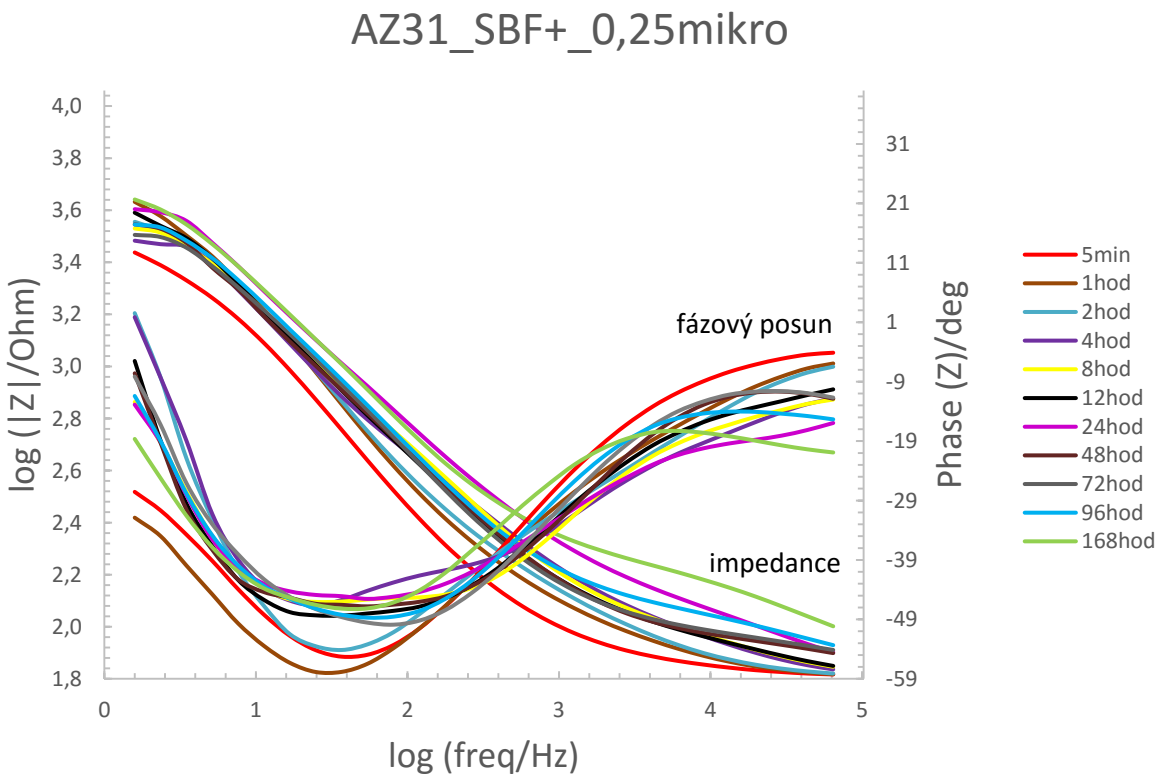
Obrázek 42: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.

Tabulka 23: Vyhodnocení EIS měření pro broušenou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	70 ± 4	4119 ± 443	12 ± 1	0,842
1	70 ± 6	7786 ± 92	8 ± 8	0,920
2	87 ± 58	11327 ± 13427	15 ± 1	0,791
4	69 ± 6	12725 ± 15723	11 ± 8	0,815
8	70 ± 3	13761 ± 5424	8 ± 6	0,897
12	72 ± 1	7657 ± 4350	8 ± 4	0,929
24	75 ± 3	16413 ± 2466	7 ± 3	0,903
48	79 ± 3	18508 ± 18159	12 ± 16	0,817
72	83 ± 20	16534 ± 1673	11 ± 14	0,824
96	88 ± 25	13617 ± 9487	13 ± 11	0,743
168	102 ± 24	16362 ± 4531	7 ± 6	0,924

7.3.7. Slitina AZ31, roztok SBF+, leštěný povrch

Kolísání hodnot R_p vypovídá o proměnlivém chování korozního systému. Po 1 hod ponoru se vytvořila na povrchu vzorku vrstva korozních produktů, která ovšem už po 4 hod popraskala. Po 8 hod došlo k dalšímu růstu vrstvy, ale po 12 hod byla opět narušena. Po 24 hod se vrstva zacelila, ale po 48 hod opět poškozena. Její opětovný růst by zaznamenán po 96 hod ponoru. Bodeho diagram pro slitinu AZ31 je uveden na obrázku 43.



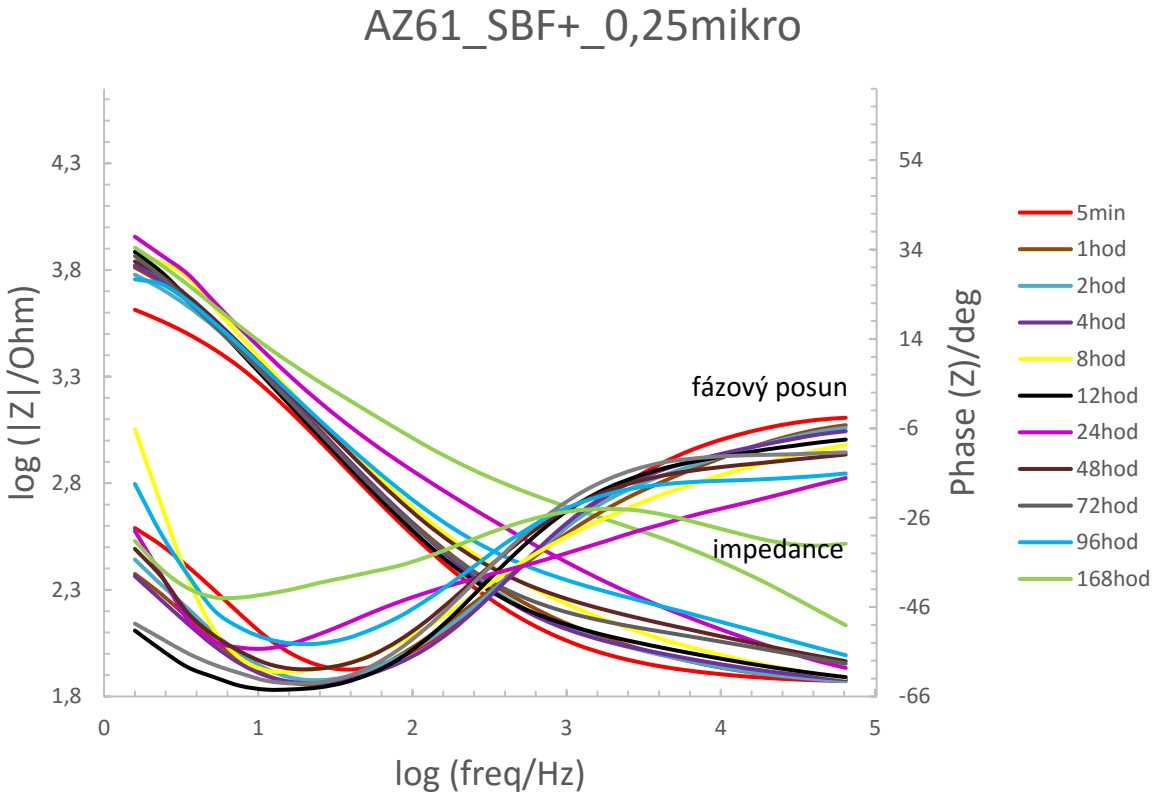
Obrázek 43: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.

Tabulka 24: Vyhodnocení EIS pro leštěnou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	68 ± 0	3523 ± 1626	20 ± 13	0,766
1	67 ± 6	6427 ± 453	15 ± 3	0,776
2	67 ± 1	3386 ± 263	13 ± 7	0,795
4	69 ± 4	3168 ± 3373	22 ± 33	0,731
8	73 ± 10	4815 ± 4470	26 ± 51	0,722
12	75 ± 14	4368 ± 2971	14 ± 20	0,802
24	82 ± 13	4510 ± 2616	15 ± 24	0,782
48	86 ± 25	4431 ± 3446	13 ± 13	0,799
72	90 ± 27	3805 ± 1312	12 ± 6	0,757
96	93 ± 30	4247 ± 1720	11 ± 6	0,771
168	100 ± 17	5088 ± 359	13 ± 6	0,737

7.3.8. Slitina AZ61, roztok SBF+, leštěný povrch

Opět je zde patrný proměnlivý průběh korozního chování systému. Vrstva korozních produktů neustále rostla a praskala. Pouze v časech 24, 48 a 72 hod je vidět stabilnější nárůst vrstvy. Maximum polarizačního odporu R_p (14315 Ω·cm^{-2}) bylo dosaženo po 12 hod ponoru. Bodeho diagram pro slitinu AZ61 je uveden na obrázku 44.



Obrázek 44: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.

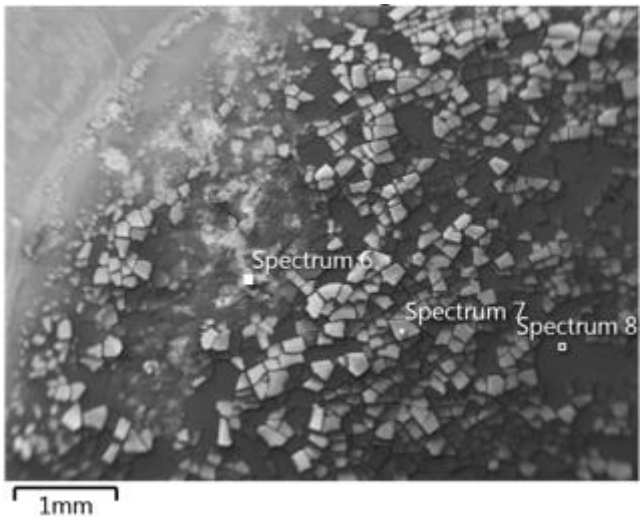
Tabulka 25: Vyhodnocení EIS měření pro leštěnou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku

Doba ponoru [hod]	R_s [Ω·cm^{-2}]	R_p [Ω·cm^{-2}]	*CPE* [F·s^{n-1}·10^{-6}]	n_1
0,083	70 ± 1	4328 ± 3189	15 ± 8	0,789
1	66 ± 4	9066 ± 1071	15 ± 10	0,803
2	66 ± 1	8231 ± 143	16 ± 10	0,793
4	67 ± 0	10110 ± 1751	14 ± 1	0,793
8	69 ± 3	7117 ± 1908	7 ± 6	0,897
12	70 ± 3	14315 ± 17136	12 ± 7	0,812
24	74 ± 1	7780 ± 4861	7 ± 3	0,889
48	84 ± 8	8912 ± 96	10 ± 1	0,795
72	86 ± 18	12469 ± 2062	9 ± 4	0,947
96	91 ± 20	7585 ± 7152	6 ± 0	0,952
168	110 ± 20	8497 ± 37	10 ± 6	0,793

7.4. Chemická analýza korozních produktů po 168 hod

Po měření vzorků (vystavených po dobu 168 hod kontaktu s SBF nebo SBF+ roztokem) metodou EIS byla provedena prvková analýza korozních produktů pomocí EDS. Analyzované oblasti jsou zobrazeny na obrázcích 45–52 a zjištěné prvky a jejich množství je uvedeno v tabulkách 26–33.

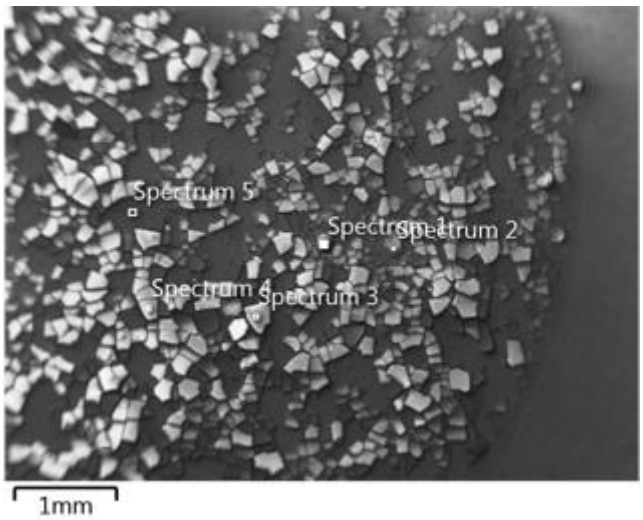
Prvky C, Na, P, O, Cl, K a Mg zjištěné touto metodou odpovídají korozním produktům vzniklým z roztoku SBF (viz tabulka 10). Prvky C, Na, P, O, Cl, K, Mg, Ca a S odpovídají korozním produktům vzniklým z roztoku SBF+ (viz tabulka 10). Zjištěné prvky jsou také v souladu s chemickými reakcemi [48], uvedenými v kapitole 4.



Obrázek 45: Korozní produkty po expozici v SBF roztoku na povrchu broušené slitiny AZ31.

Tabulka 26: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu broušené slitiny AZ31 v SBF roztoku pomocí EDS analýzy

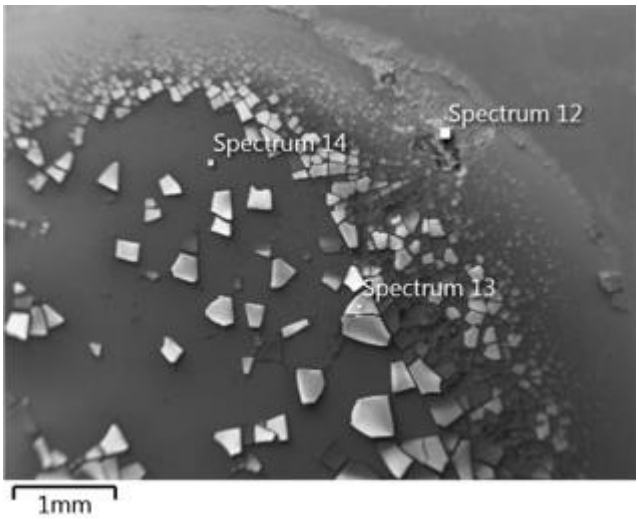
Prvky	Spektrum 6 Složení [hm. %]	Spektrum 7 Složení [hm. %]	Spektrum 8 Složení [hm. %]
C	8,1 ± 0,5	12,7 ± 0,6	12,2 ± 0,8
O	49,6 ± 0,4	48,8 ± 0,5	15,8 ± 0,4
Na	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1	
Mg	24,6 ± 0,3	21,0 ± 0,3	64,5 ± 0,7
Al	0,16 ± 0,08	6,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2
P	16,5 ± 0,3	8,1 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Cl	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	
Zn		2,1 ± 0,3	1,3 ± 0,2



Obrázek 46: Korozní produkty po expozici v SBF roztoku na povrchu leštěné slitiny AZ31.

Tabulka 27: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu leštěné slitiny AZ31 v SBF roztoku pomocí EDS analýzy

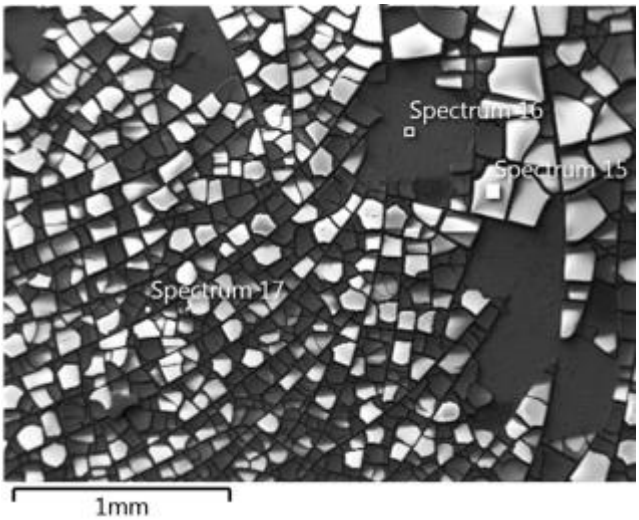
Prvky	Spektrum 1 Složení [hm. %]	Spektrum 2 Složení [hm. %]	Spektrum 3 Složení [hm. %]	Spektrum 4 Složení [hm. %]	Spektrum 5 Složení [hm. %]
C	69,0 ± 0,4	18,3 ± 0,6	13,2 ± 0,6	14,5 ± 0,5	11,4 ± 0,7
O	20,9 ± 0,4	40,5 ± 0,4	46,0 ± 0,5	44,2 ± 0,4	7,1 ± 0,2
Na	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	
Mg	6,3 ± 0,1	24,8 ± 0,3	20,6 ± 0,3	20,7 ± 0,2	77,0 ± 0,7
Al	0,30 ± 0,08	0,8 ± 0,1	7,0 ± 0,2	7,0 ± 0,2	2,5 ± 0,1
P	2,4 ± 0,2	13,7 ± 0,3	8,4 ± 0,2	8,7 ± 0,2	1,2 ± 0,2
Cl	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	
Zn			3,34 ± 0,3	3,5 ± 0,3	0,8 ± 0,2



Obrázek 47: Korozní produkty po expozici v SBF roztoku na povrchu broušené slitiny AZ61.

Tabulka 28: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu broušené slitiny AZ61 v SBF roztoku pomocí EDS analýzy

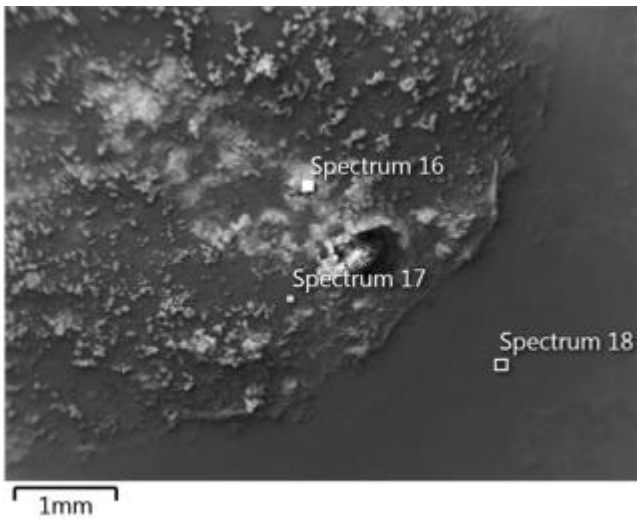
Prvky	Spektrum 12 Složení [hm. %]	Spektrum 13 Složení [hm. %]	Spektrum 14 Složení [hm. %]
C	14,3 ± 0,6	12,8 ± 0,6	11,6 ± 0,8
O	45,1 ± 0,5	36,4 ± 0,4	12,0 ± 0,3
Na	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	
Mg	24,1 ± 0,3	24,2 ± 0,3	66,6 ± 0,7
Al	1,0 ± 0,1	10,4 ± 0,2	5,8 ± 0,2
P	13,9 ± 0,3	12,2 ± 0,3	3,0 ± 0,2
Cl	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,2	
Zn		2,1 ± 0,3	1,0 ± 0,2



Obrázek 48: Korozní produkty po expozici v SBF roztoku na povrchu leštěné slitiny AZ61.

Tabulka 29: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu leštěné slitiny AZ61 v SBF roztoku pomocí EDS analýzy

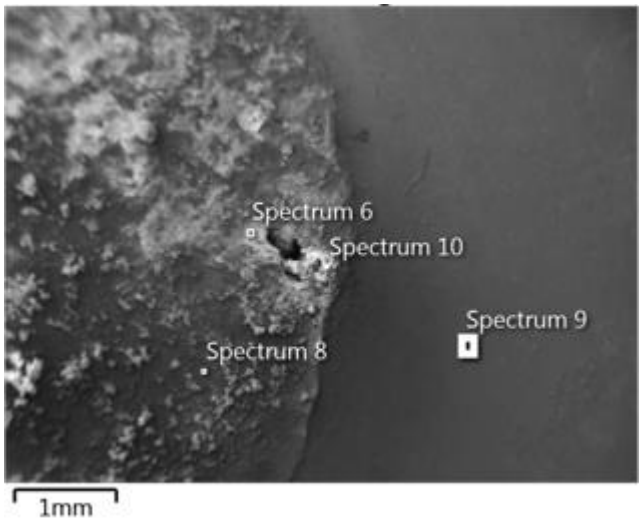
Prvky	Spektrum 15 Složení [hm. %]	Spektrum 16 Složení [hm. %]	Spektrum 17 Složení [hm. %]
C	12,4 ± 0,6	10,2 ± 0,1	10,8 ± 0,6
O	49,3 ± 0,5	11,2 ± 0,4	51,0 ± 0,5
Na	0,6 ± 0,1		0,4 ± 0,2
Mg	19,4 ± 0,3	69,2 ± 0,9	19,6 ± 0,3
Al	8,0 ± 0,2	5,8 ± 0,3	8,1 ± 0,2
P	7,4 ± 0,2	2,7 ± 0,3	6,8 ± 0,3
Cl	0,6 ± 0,1		0,6 ± 0,1
Zn	2,4 ± 0,3	1,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3



Obrázek 49: Korozní produkty po expozici v SBF+ roztoku na povrchu broušené slitiny AZ31.

Tabulka 30: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu broušené slitiny AZ31 v SBF+ roztoku pomocí EDS analýzy

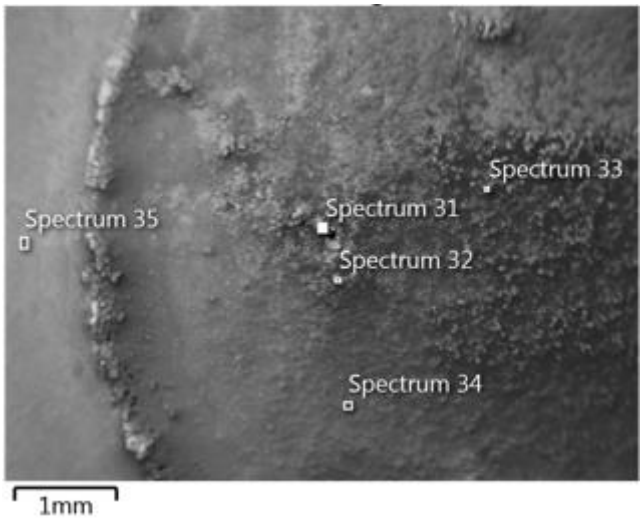
Prvky	Spektrum 16 Složení [hm. %]	Spektrum 17 Složení [hm. %]	Spektrum 18 Složení [hm. %]
C	9,4 ± 0,6	7,4 ± 0,6	
O	51,2 ± 0,5	39,4 ± 0,5	24,6 ± 0,5
Na	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	
Mg	14,9 ± 0,2	20,0 ± 0,3	71,2 ± 0,5
Al	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,1 ± 0,2
P	9,5 ± 0,3	12,6 ± 0,3	
Cl	1,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	
Zn			2,0 ± 0,3
Ca	11,9 ± 0,3	18,9 ± 0,4	



Obrázek 50: Korozní produkty po expozici v SBF+ roztoku na povrchu leštěné slitiny AZ31.

Tabulka 31: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu leštěné slitiny AZ31 v SBF+ roztoku pomocí EDS analýzy

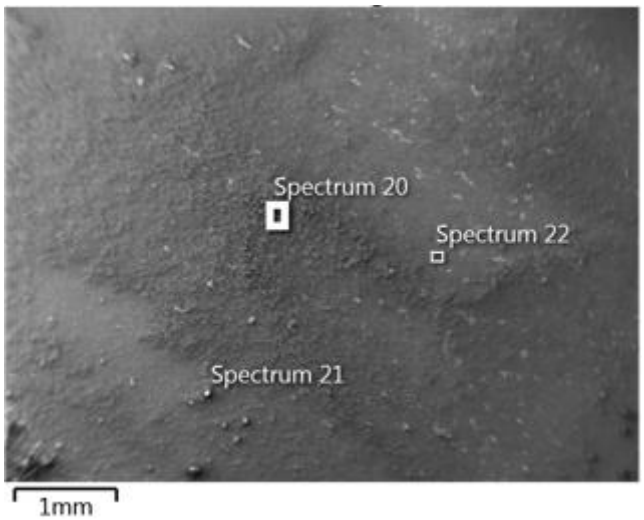
Prvky	Spektrum 6 Složení [hm. %]	Spektrum 8 Složení [hm. %]	Spektrum 9 Složení [hm. %]	Spektrum 10 Složení [hm. %]
C	12,6 ± 0,7	7,0 ± 0,4	11,9 ± 0,5	13,1 ± 0,6
O	49,1 ± 0,5	36,7 ± 0,3	16,2 ± 0,3	51,2 ± 0,5
Na		0,37 ± 0,06		0,38 ± 0,08
Mg	30,8 ± 0,4	26,1 ± 0,2	69,1 ± 0,5	28,3 ± 0,3
Al	0,9 ± 0,1	0,71 ± 0,08	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1
P	1,3 ± 0,2	11,4 ± 0,2		1,1 ± 0,1
Cl	5,3 ± 0,2	0,39 ± 0,08		4,1 ± 0,2
Zn			1,1 ± 0,2	
Ca		17,5 ± 0,3		0,5 ± 0,2



Obrázek 51: Korozní produkty po expozici v SBF+ roztoku na povrchu broušené slitiny AZ61.

Tabulka 32: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu broušené slitiny AZ61 v SBF+ roztoku pomocí EDS analýzy

Prvky	Spektrum 31 Složení [hm. %]	Spektrum 32 Složení [hm. %]	Spektrum 33 Složení [hm. %]	Spektrum 34 Složení [hm. %]	Spektrum 35 Složení [hm. %]
C	8,3 ± 0,7	6,4 ± 0,5	13,3 ± 0,7	12,7 ± 0,6	17,9 ± 1,0
O	50,8 ± 0,6	42,8 ± 0,4	43,7 ± 0,5	43,9 ± 0,5	13,2 ± 0,4
Na	0,2 ± 0,1	0,43 ± 0,06	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	
Mg	30,8 ± 0,4	10,1 ± 0,1	14,1 ± 0,2	13,3 ± 0,2	62,9 ± 0,9
Al	3,1 ± 0,2	0,64 ± 0,06	6,6 ± 0,2	5,1 ± 0,2	3,6 ± 02
P	2,4 ± 0,2	17,3 ± 0,2	10,5 ± 0,3	11,0 ± 0,3	
Cl	3,7 ± 0,2	0,30 ± 0,08	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	
Zn			0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,3 ± 0,3
Ca	0,8 ± 0,3	21,9 ± 0,3	9,7 ± 0,3	12,3 ± 0,3	1,1 ± 0,2
K		0,2 ± 0,1			
S			0,4 ± 0,2		



Obrázek 52: Korozní produkty po expozici v SBF+ roztoku na povrchu leštěné slitiny AZ61.

Tabulka 33: Prvky a jejich množství zjištěné na povrchu leštěné slitiny AZ61 v SBF+ roztoku pomocí EDS analýzy

Prvky	Spektrum 20 Složení [hm. %]	Spektrum 21 Složení [hm. %]	Spektrum 22 Složení [hm. %]
C	11,4 ± 0,6	4,5 ± 0,4	10,9 ± 0,6
O	43,7 ± 0,5	29,0 ± 0,4	42,4 ± 0,5
Na	0,6 ± 0,1	0,38 ± 0,06	0,7 ± 0,1
Mg	12,7 ± 0,2	3,4 ± 0,1	17,4 ± 0,3
Al	4,3 ± 0,1		4,9 ± 0,1
P	12,2 ± 0,3	21,0 ± 0,3	11,7 ± 0,3
Cl	0,6 ± 0,1		0,6 ± 0,1
Ca	14,5 ± 0,3	41,7 ± 0,4	11,2 ± 0,3
S			0,3 ± 0,2

8. DISKUSE

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit elektrochemické charakteristiky tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 po expozici v SBF a SBF+ roztoku. Zkoumán byl také vliv povrchové úpravy vzorků na tyto charakteristiky. Jedna sada vzorků byla ve finálním kroku broušena SiC kotoučem o zrnitosti 1 200 a druhá byla leštěna diamantovou pastou o velikosti částic 0,25 μm.

Pro krátkodobé zkoušky byla použita potenciodynamická měření využívající metodu LP. Tato metoda sloužila k objasnění korozních dějů v jejich počátečním stádiu. V tabulce 34 a 35 jsou shrnuty průměrné hodnoty korozního potenciálu E_{kor}, korozní proudové hustoty i_{kor} a rychlosti koroze v_{kor} zkoumaných vzorků spolu s odchylkami 2σ.

U slitiny AZ31 po ponoru v SBF roztoku je z hodnot E_{kor}, i_{kor} i v_{kor} vidět jistý vliv povrchové úpravy na korozní vlastnosti. Vyšší korozní odolnost vykazuje slitina AZ31 s leštěným povrchem. Tento vliv ovšem není zcela jednoznačný vzhledem k uvedeným odchylkám u i_{kor} a v_{kor}. U slitiny AZ61 jsou hodnoty E_{kor}, i_{kor} i v_{kor} srovnatelné, proto lze usuzovat, že povrchová úprava této slitiny nemá vliv na korozní chování v SBF roztoku.

Tabulka 34: Vybrané potenciodynamické charakteristiky vzorků v SBF roztoku

Slitina	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31 – broušená	–1,703 ± 0,006	61,2 ± 12,0	1,43 ± 0,28
AZ31 – leštěná	–1,674 ± 0,006	47,9 ± 23,9	1,12 ± 0,56
AZ61 – broušená	–1,705 ± 0,007	73,6 ± 11,6	1,72 ± 0,27
AZ61 – leštěná	–1,710 ± 0,005	75,0 ± 21,4	1,75 ± 0,50

Jak u slitiny AZ31, tak u slitiny AZ61 jsou hodnoty E_{kor}, i_{kor} i v_{kor} při expozicí v SBF+ roztoku srovnatelné (vzhledem k uvedeným odchylkám). Není zde patrný žádný vliv povrchové úpravy na korozní vlastnosti.

Tabulka 35: Vybrané potenciodynamické charakteristiky vzorků v SBF+ roztoku

Slitina	E_{kor} [V]	i_{kor} [μA·cm^{-2}]	v_{kor} [mm·rok^{-1}]
AZ31 – broušená	–1,553 ± 0,010	6,8 ± 11,6	0,16 ± 0,27
AZ31 – leštěná	–1,533 ± 0,016	5,6 ± 1,6	0,13 ± 0,04
AZ61 – broušená	–1,568 ± 0,075	4,0 ± 3,6	0,09 ± 0,08
AZ61 – leštěná	–1,515 ± 0,026	5,6 ± 6,1	0,13 ± 0,14

Při porovnání korozního chování slitin v SBF a SBF+ roztoku je vidět rozdíl v hodnotách E_{kor}, ale pak zejména v hodnotách i_{kor} a v_{kor}. Hodnoty E_{kor} byly naměřeny nižší u roztoku SBF, z toho vyplývá, že obě slitiny byly z termodynamického hlediska odolnější v SBF+ roztoku. Naproti tomu u SBF+ roztoku byly naměřeny desetinásobně nižší hodnoty i_{kor} i v_{kor} oproti roztoku SBF. Díky tomu lze říci, že vzorky vystavené SBF+ roztoku podléhaly korozním napadení méně než vzorky v kontaktu s roztokem SBF. Z toho vyplývá, že z kinetického hlediska jsou tvářené slitiny AZ31 a AZ61 také korozně odolnější v SBF+ roztoku. Tuto skutečnost lze vysvětlit přítomností iontů Mg^{2+} a Ca^{2+} v SBF+ roztoku a principu pohyblivé rovnováhy [60]. Ovšem nevýhodou SBF+ roztoku je vznik pittingu na povrchu vzorků. Tento druh koroze je (z hlediska koroze) více nebezpečný než rovnoměrná koroze, která byla patrná u vzorků vystavených SBF roztoku.

Pomocí potenciodynamických měření s využitím LP byla popsána koroze pouze v počátečním stadiu. Vývoj korozního chování lze zjistit z dlouhodobějších měření s využitím metody EIS. Porovnávány byly opět dvě hořčíkové slitiny AZ31 a AZ61, dva roztoky (SBF a SBF+) a dvě povrchové úpravy (leštěné a broušené vzorky).

Při vyhodnocování dat naměřených pomocí metody EIS byl u všech vzorků použit ekvivalentní obvod uvedený na obrázku 36.

Pomocí metody EIS bylo opět zjištěno, že vliv stavu povrchu (broušený vs. leštěný) nemá významný vliv na korozní odolnost tvářených slitin AZ31 a AZ61, ať už v SBF nebo v SBF+ roztoku.

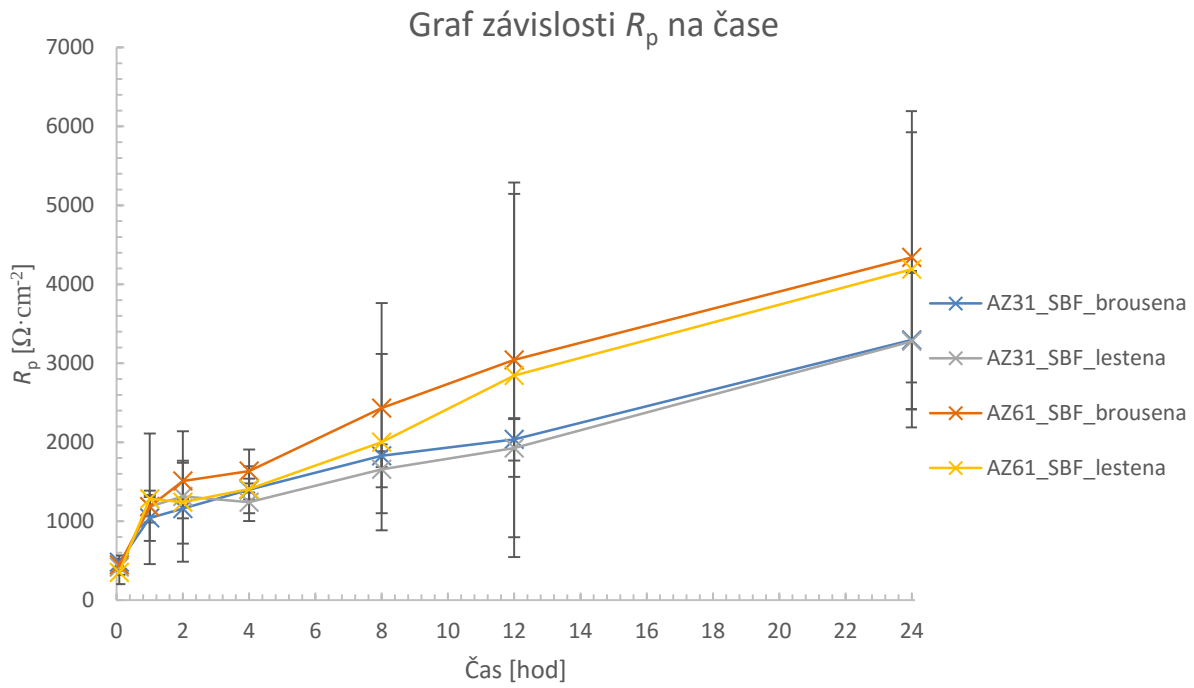
Z hodnot frakčního koeficientu n_1 (tabulka 18–21) je vidět, že u vzorků ponořených do SBF roztoku vznikla mezivrstva mezi materiálem a roztokem, která během celého experimentu vykazovala podobnou stabilitu. Nebyl pozorovaný vliv chemické heterogenity materiálu (mikrostrukturní součásti) ani stavu povrchu. U roztoku SBF+ docházelo ke kolísání stability této mezivrstvy, jak naznačují hodnoty n_1 (tabulka 22–25). Elektrochemicky stabilnější byla mezivrstva vytvořená na povrchu slitiny AZ61. Avšak ani v případě SBF+ roztoku nebyl pozorovaný výrazný vliv chemické heterogenity materiálu (mikrostrukturní součásti) ani stavu povrchu.

U SBF+ roztoku bylo u všech vzorků pozorováno proměnlivější korozní chování než u roztoku SBF. Docházelo ke střídání růstu vrstvy korozních produktů a jejímu porušování, čemu odpovídají změny polarizačních odporů uvedených v tabulkách 22–25.

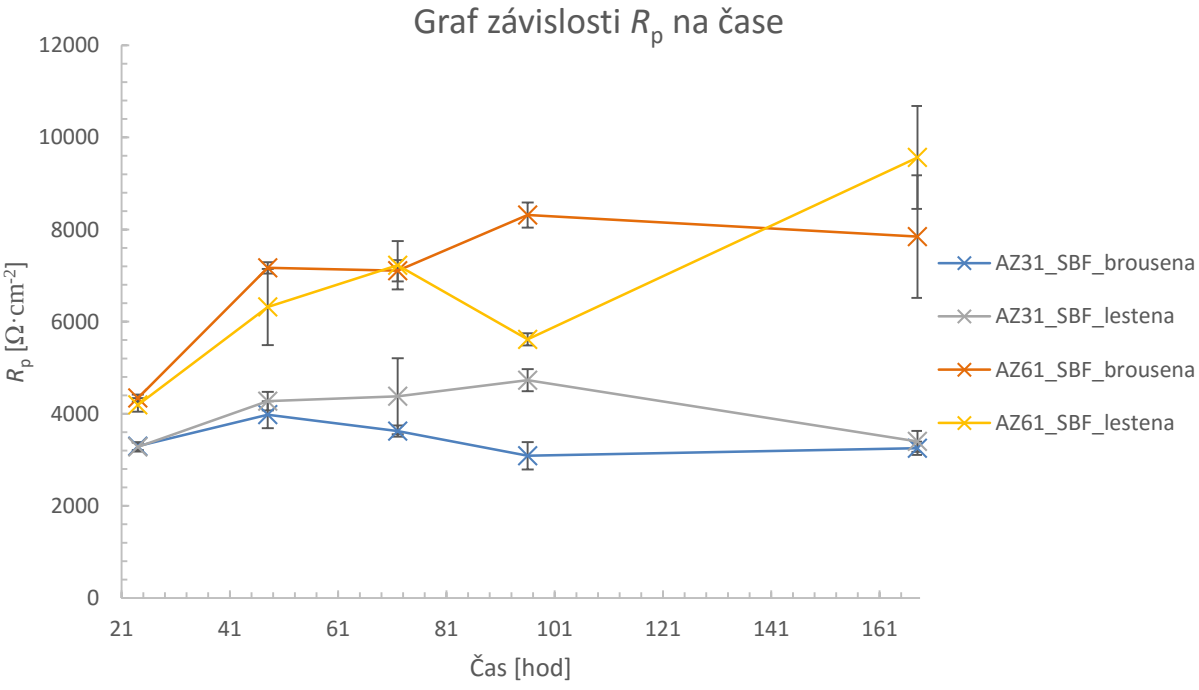
Na obrázku 53–56 jsou uvedeny grafy závislosti polarizačního odporu R_p na čase. Z grafů je patrné, že větší korozní odolnost vykazuje hořčíková slitina AZ61 v porovnání s hořčíkovou slitinou AZ31. Výrazný vliv povrchové úpravy na korozní odolnost není z grafů patrný.

Z grafu závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 v SBF roztoku je v prvních 48 hod vidět u všech vzorků pozvolný nárůst polarizačního odporu (obrázek 53 a 54). Po 48 hod docházelo ke kolísání hodnot.

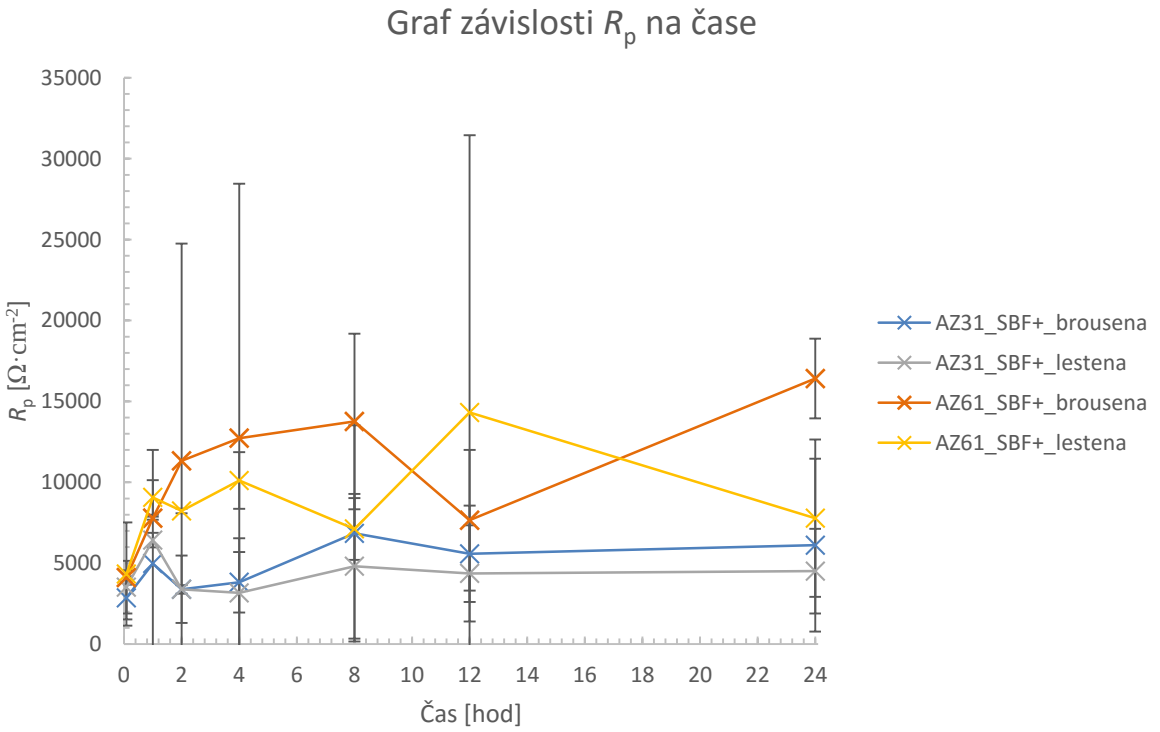
Z grafu závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 v SBF+ roztoku je u všech vzorků od 1 hod po celý průběh měření vidět proměnlivé korozní chování (obrázek 55 a 56).



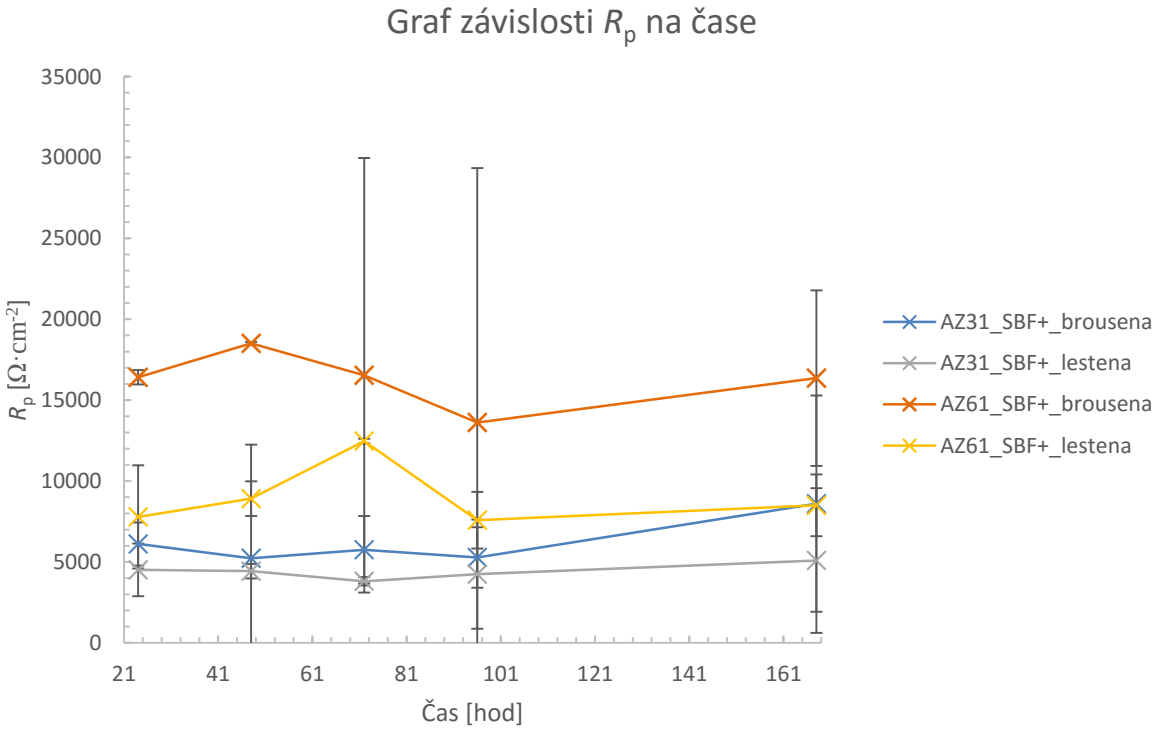
Obrázek 53: Graf závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 od 5 min do 24 hod v SBF roztoku.



Obrázek 54: Graf závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 od 24 hod do 168 hod v SBF roztoku.



Obrázek 55: Graf závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 od 5 min do 24 hod v SBF+ roztoku



Obrázek 56: Graf závislosti R_p na čase pro leštěnou a broušenou slitinu AZ31 a AZ61 od 24 hod po 168 hod v SBF+ roztoku

Odlišnosti naměřených hodnot polarizačních odporů v SBF a SBF+ roztocích pomocí metody EIS mohou být vysvětleny stejně jako v případě potenciodynamických měření. Jedná se o princip pohyblivé rovnováhy, kdy přítomnost iontů Mg^{2+} a Ca^{2+} v SBF+ roztoku od určité doby zpomaluje průběh chemických reakcí mezi povrchem kovu a roztokem.

Ani jednou z použitých metod nebyl zjištěn vliv chemického složení experimentálních slitin. Vzhledem k technologii výroby materiálů (tváření) byly přítomné mikrostrukturní součásti (tuhý roztok přísadových prvků v hořčíku, $Mg_{17}Al_{12}$ částice a Al_xMn_y částice) rovnoměrně rozloženy na povrchu měřených vzorků (obrázek 24 a 26).

Obě metody ovšem odhalily větší reaktivitu zkoumaných hořčíkových slitin v SBF roztoku v porovnání s roztokem SBF+, což souvisí s principem pohyblivé rovnováhy.

Opět ani jednou z metod nebyl zjištěn vliv stavu povrchu (broušení, leštění) na elektrochemické charakteristiky studovaných slitin.

9. ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin AZ31 a AZ61 po expozici ve dvou Hankových roztocích – roztok s obsahem iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} (SBF+) a roztok bez jejich obsahu (SBF).

Pomocí potenciodynamických zkoušek a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) byl zkoumán vliv chemického složení materiálu, stavu povrchu a typu korozního prostředí na korozní odolnost zkoumaných slitin. Z naměřených výsledků vyplývají následující závěry:

- Nebyl pozorován vliv chemického složení ani mikrostruktury materiálu slitin AZ31 a AZ61 na jejich korozní vlastnosti. Korozní chování obou slitin bylo srovnatelné.
- Nebyl pozorován ani vliv stavu povrchu (broušený, leštěný) na korozní odolnost obou slitin.
- Byl ovšem pozorován výrazný vliv korozního prostředí (SBF, SBF+) na korozní chování slitin.
- Z termodynamického i kinetického hlediska byly obě slitiny korozně odolnější v SBF+ roztoku.
- Hodnoty polarizační odporů byly pro obě slitiny naměřeny vyšší u SBF+ roztoku. EIS měření odhalilo stabilnější korozní chování u SBF+ roztoku pro obě použité slitiny.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] JUNG, Ole, Ralf SMEETS, Dario PORCHETTA, Alexander KOPP, Christoph PTOCK, Ute MÜLLER, Max HEILAND, Max SCHWADE, Björn BEHR, et al. Optimized in vitro procedure for assessing the cytocompatibility of magnesium-based biomaterials. *Acta Biomaterialia*. 2015, **23**(1): 354-363. DOI: 10.1016/j.actbio.2015.06.005.

[2] F. FARRARO, Kathryn, Kwang E. KIM, Savio L-Y. WOO, Jonquoil R. FLOWERS a Matthew B. MCCULLOUGH. Revolutionizing orthopaedic biomaterials: The potential of biodegradable and bioresorbable magnesium-based materials for functional tissue engineering. *Journal of Biomechanics*. 2014, **47**(9): 1979-1986. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiomech.2013.12.003.

[3] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A.M. Lindenberg, C.J. Wirth, H.Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, Biomaterials 26 (2005) 3557–3563.

[4] W. Li, S. Guan, J. Chen, J. Hu, S. Chen, L. Wang, S. Zhu, Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradable Mg–Zn–Ca alloy, Mater. Charact. 62 (12) (2011) 1158–1165.

[5] H. Bahman, A. Abdollah, Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of Mg–Zn–Al–Ca alloys as biodegradable materials, J. Alloys Comp. 607 (2014) 1–10.

[6] H.R. Bakhsheshi-Rad, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir, A. Ourdjini, M. Medraj, M. Daroonparvar, E. Hamzah, Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys compared with binary Mg–Ca alloys,Mater. Des. 53 (2014) 283–292.

[7] G.L. Song, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, Corros. Sci. 49 (4) (2007) 1696–1701.

[8] M.P. Laura, L. Rink, H. Haase, The essential toxin: impact of zinc on human health, Int. J. Environ. Res. Public Health 7 (4) (2010) 1342–1365.

[9] SALLEH, Emee Marina, Hussain ZUHAILAWATI, Sivakumar RAMAKRISHNAN a Mohamed ABDEL-HADY GEPREEL. A statistical prediction of density and hardness of biodegradable mechanically alloyed Mg–Zn alloy using fractional factorial design. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **644**: 476-484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.090.

[10] KOÇ, Erkan, M.Bobby KANNAN a Mehmet ÜNAL. Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium–zinc binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **648**: 291-296. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.227.

[11] GU, Xuenan, Yufeng ZHENG, Yan CHENG, Shengping ZHONG a Tingfei XI. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials* [online]. 2009, **30**(4): 484-498 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.021. ISSN 01429612. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961208008284

[12] SINGH, I.B., M. SINGH a S. DAS. A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2015, **3**: 142-148. ISSN 2213-9567.

[13] DRÁPALA, Jaromír. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík -příměs: Magnesium, ist alloy sand Mg –ad mixture binary systems. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská –Technická univerzita, 2004, 172 s.

[14] Magnesium and Magnesium Alloys. *Total Materia* [online]. 2006 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=138

[15] PTÁČEK , L., kolektiv: *Nauka o materiálu II*, Akademické nakladetelství CERM s. r. o., 1999. ISBN 80-7204-130-4.

[16] ROUČKA, J. Metalurgie neželezných slitin. Brno: CERM, 2004, 148 s.

[17] JURSÍK, František. *Anorganická chemie kovů. 1. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-504-8.

[18] Hořčík. *Periodická tabulka* [online]. 2009, 2015 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: http://www.prvky.com/12.html

[19] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. První. Brno: Tribun EU s.r.o., 2008. ISBN 978-80-7399-527-0.

[20] AVEDESIAN, Michael M. ASM INTERNATIONAL. Magnesium and Magnesium Alloys. 1 ed. Materials Park OH: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 08-717-0657-1.

[21] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu I*, Brno: CERM, 2003. 505s. ISBN 80-7204-283-1.

[22] KUŘETOVÁ, Barbora a Miroslav GREGER. Objemové tváření hořčíkových slitin. *METAL*. 2008: 8.

[23] Pandey, Awadh B. Heat treatable L12 aluminum alloys. Spojené státy americké. EP 2 241 644 A1. 10250673.0. 20. 10. 2010 Bulletin 2010/42. Dostupné z: https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20101020/patents/ep2241644nwa1/document.html

[24] Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiálů: *Příprava a hodnocení materiálografických vzorků*. Dostupné z: http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/index.php

[25] HADZIMA, B. Korózia zliatin Mg–Al–Zn (dizertačná práca). Žilina: Žilinská univerzita SjF, 2003. 123s. PLAČEK, P.

[26] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. Základy elektrochemickej korózie kovov. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.

[27] BENEŠ, A. *Nauka o kovech*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1 974. 355 s.

[28] BARTONÍČEK, R. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966. 719 s.

[29] ŠULC, R. PREZENTACE ČVUT: *VIII. Koroze* [online], 2008, [cit. 2015-11-14]. Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze. Dostupné z http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn13-Ko.pdf

[30] HRUBÝ, F. *Povrchová úprava pro III. Ročník středních průmyslových škol hutnických obor 032-02/2*, Statní pedagogické nakladatelství Praha, 1962.

[31] ČÍHAL, V.:*Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. SNTL Praha, Praha 1984.

[32] NOVÁK P, Milan Kouřil. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství. Koroze a degradace kovových materiálů. *Elektrochemická koroze kovů*. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_1.pdf

[33] ČERNÝ, M. a i.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. SNTL Praha, Praha 1984.

[34] LIPTÁKOVÁ, T. – ŠESTINA, I.: *Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve*. EDIS – Žilinská univerzita, Žilina 1997.

[35] TALBOT, D. – TALBOT, J.:*Corrosion science and technology*. CRC Press LLC, Boston 1998.

[36] ORAZEM, Mark E a Bernard TRIBOLLET. Electrochemical impedance spectroscopy. Hoboken: John Wiley, c2008, xxxi, 523 s. Electrochemical Society series. ISBN 978-0-470-04140-6.

[37] MAREK, M.I. a i.: *Fundamentals of Corrosion*. ASM Handbook, Vol.13, Corrosion, ASM International, 4. vydání, 1992, s. 15.

[38] FONTANA, M. G., GREENE, N. *Corrosion engineering*. 2. vyd. New York: Mc Graw–Hill, 1978. 465 s. ISBN 00-702-1461-1.

[39] JONES, D.A.: *Principles and prevention of corrosion*. Prentice Hall, New York 1996.

[40] SEDLÁČEK, V.: Povrchy a povlaky kovů. ČVUT Praha, Praha 1992.

[41] BARTOŇ, K. – SMRČEK, K.: *Methody zkoušení korosní odolnosti materiálů*. SNTL Praha, Praha 1957.

[42] GALIEV, A. – KAIBYSHEV, R. – GOTTSTEIN, G.: Acta mater., roč. 49, 2001, s. 1199.

[43] KÚDELA, S.: In.: Zb. Konferencie ECCM – 8th European Conference on Composite Materials, Naples 1998, s. 91.

[44] PALČEK, P. – HADZIMA, B. – CHALUPOVÁ, M.: Materiálové charakteristiky. EDIS – vydavatelstvo ŽU v Žiline, Žilina 2004.

[45] OLIVEIRA, C.G. – FERREIRA, M.G.S.: Corr. Sci., roč. 45, 2003, s. 123.

[46] OLIVEIRA, C.G. – FERREIRA, M.G.S.: Corr. Sci., roč. 45, 2003, s. 139.

[47] SONG, Yingwei, Dayong SHAN, Rongshi CHEN, Fan ZHANG a En-Hou HAN. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2009, **29**(3): 1039-1045 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.msec.2008.08.026. ISSN 09284931. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108002130

[48] G. Song, Corrosion and Protection of Magnesium Alloys, *Chemistry industry press*, Beijing, 2004, p. 51.

[49] Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang and P. Chu, Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomaterialia*, vol. 4, no. 6, pp. 2008-2015, 2008.

[50] FELIU, S. a I. LLORENTE. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. *Applied Surface Science* [online]. 2015, **347**: 736-746 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.189. ISSN 01694332. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215010557

[51] ZONG, Yang, Guangyin YUAN, Xiaobo ZHANG, Lin MAO, Jialin NIU a Wenjiang DING. Comparison of biodegradable behaviors of AZ31 and Mg–Nd–Zn–Zr alloys in Hank's physiological solution. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2012, **177**(5): 395-401 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.09.042. ISSN 09215107. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510712000323

[52] GHONEIM, A.A., A.M. FEKRY a M.A. AMEER. Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in Hank's solution. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(20): 6028-6035 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.062. ISSN 00134686. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346861000753X

[53] MOCHIZUKI, Akira a Hideki KANEDA. Study on the blood compatibility and biodegradation properties of magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2015, **47**: 204-210 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.msec.2014.11.041. ISSN 09284931. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114007425

[54] Velký lékařský slovník. *Hemolýza* [online]. 1998-2016, [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: http://lekarske.slovniky.cz/pojem/hemolyza

[55] Lab Tests Online.cz. Heparin anti-Xa [online]. 2001-2016, [cit. 2015-11-14]. Dostupné z:http://www.labtestsonline.cz/tests/heparin_anti_xa.html?tab=2

[56] ZOMORODIAN, A., F. BRUSCIOTTI, A. FERNANDES, M.J. CARMEZIM, T. MOURA E SILVA, J.C.S. FERNANDES a M.F. MONTEMOR. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2012, **206**(21): 4368-4375 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.061. ISSN 02578972. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897212003556

[57] MOHAJERNIA, Sh., S. HEJAZI, A. ESLAMI a M. SAREMI. Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **263**: 54-60 [cit. 2015-11-27]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.059. ISSN 02578972. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214012031

[58] VANDER VOORT, George F. *Metallography, principles and practice*. Materials Park, OH: ASM International, c1999.

[59] S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. El-Hadad, I. Llorente and P. Adeva, The effect of low temperature heat treatment on surface chemistry and corrosion resistance ofcommercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0,6M NaCl solution, *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 461 -472, 2014.

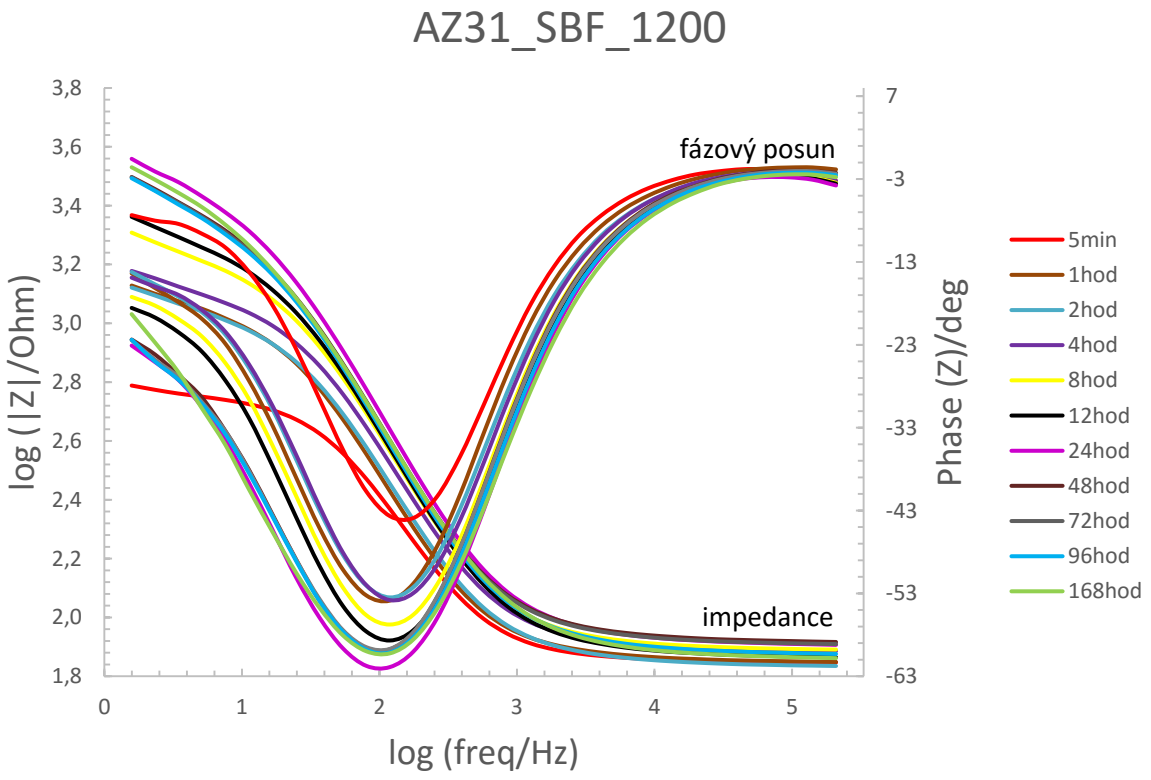
[60] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.

SEZNAM SYMBOLŮ

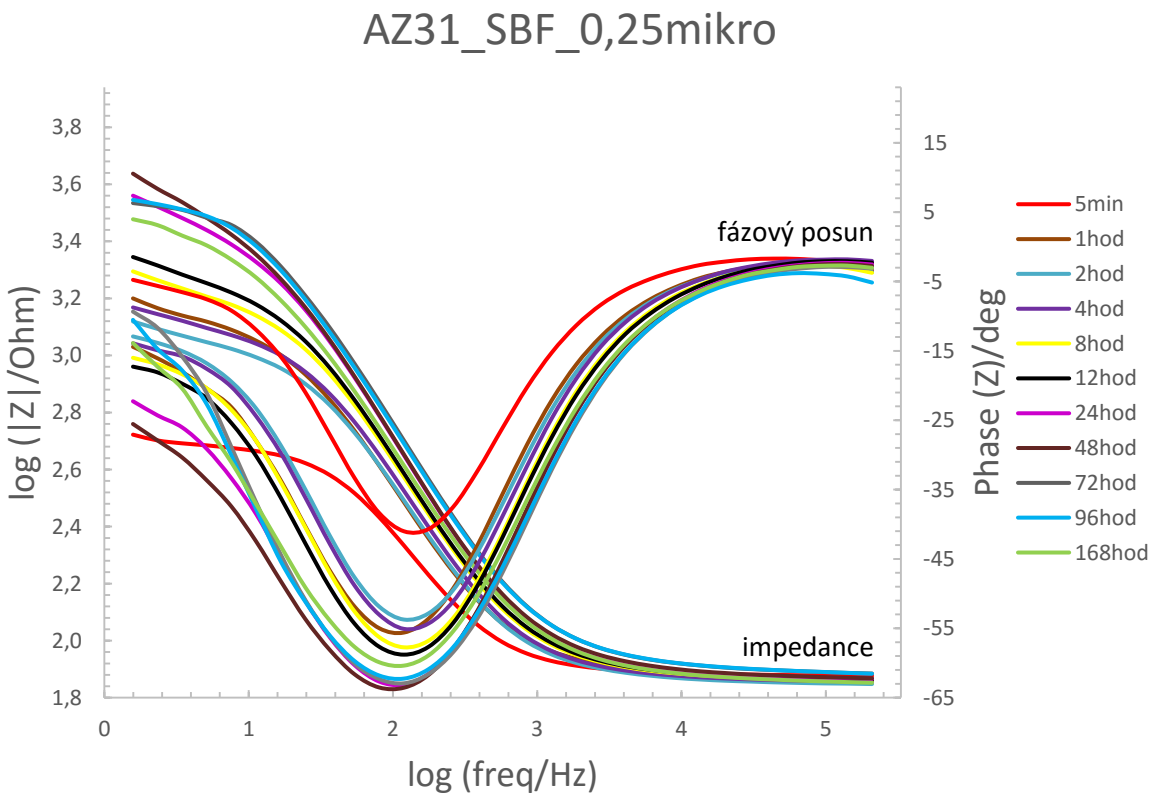
$a_{Me^{n+}}$	aktivita oxidované látky [mol·dm^{-3}]
a_{Me}	aktivita čistého kovu [mol·dm^{-3}]
A_{ekv}	elektrochemický ekvivalent [kg·C^{-1}]
AZ31	hořčíková slitina (3 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
AZ61	hořčíková slitina (6 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
AZ80	hořčíková slitina (8 % Al, zbytek Mg)
AZ91	hořčíková slitina (9 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
a, b	konstanty
b_a, b_k	Tafelovy koeficienty anodové a katodové reakce [V]
C	kapacita vrstvy na rozhraní mezi vzorkem a elektrolytem [F]
CE	pomocná elektroda (counter electrode)
CPE	kapacitní prvek (constant phase element)
CVE-HAP	elektrodepozice HAP povlaků za konstantního napětí (constant voltageelectrodeposited hydroxyapatite)
DCPD	dihydrát hydrogenfosforečnanu vápenatého (dicalcium phosphate dihydrate)
e^-	elektron
E	elektrodový potenciál (potenciál kovu) [V]
E^0	standardní elektrodový potenciál [V]
E_{OCP}	potenciál nezatíženého obvodu (Open Circuit Potential) [V]
E_{kor}	korozní potenciál [V]
E_r	rovnovážný potenciál kovu [V]
EDS	energiově-disperzní spektroskopie
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
F	Faradayova konstanta (96 487 C·mol^{-1})
FCC	mřížka kubická plošně centrovaná (face centered cubic)
G	Gibbsova energie [J]
G^0	Gibbsova energie za standardních podmínek (T = 298 K, p = 131,3 kPa) [J]
GPTMS	glycidoxypropyltrimethoxysilanový povlak (glycidoxypropyltrimethoxysilane)
HCP	šesterečná mřížka (hexagonal-close-packed)
HF	kyselina fluorovodíková
I	intenzita elektrického proudu [A]
i	proudová hustota [A·m^{-2}]
i_a	anodová proudová hustota [A·m^{-2}]
i_k	katodová proudová hustota [A·m^{-2}]
i_0	výměnná proudová hustota [A·m^{-2}]
$i_{0,a}$	výměnná proudová hustota anodové reakce [A·m^{-2}]
$i_{0,k}$	výměnná proudová hustota anodové reakce [A·m^{-2}]
i_{kor}	korozní proudová hustota [A·m^{-2}]
JDBM	JDBioMg slitiny
K	rovnovážná konstanta
LP	lineární polarizace
m	hmotnost materiálu [g]
M	molární hmotnost [g·mol^{-1}]
Me^0	čistý kov
Me^{n+}	kov v oxidované formě
MP	mechanické leštění (mechsnically polished)

n	počet elektronů
n_1	frakční koeficient
n-HAP	nanostrukturní hydroxyapatitové povlaky (nano-hydroxyapatite)
Ox	oxidovaná látka
Po	polarizace jednosměrným proudem (direct current polarisation)
PSP	periodická soustava prvků
Q	elektrický náboj [C]
r	elektrochemická reakce
R	univerzální plynová konstanta (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_p	polarizační odpor[$\Omega \cdot m^2$]
R_s	odpor elektrolytu [$\Omega \cdot m^2$]
RE	referenční elektroda (reference electrode)
Red	redukovaná látka
SBF	roztok tělních tekutin – simulated body fluid (bez iontů Ca^{2+} a Mg^{2+})
SBF+	roztok tělních tekutin – simulated body fluid (s ionty Ca^{2+} a Mg^{2+})
SCE	nasycená kalomelová elektroda (saturated calomel electrode)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SHE	standardní vodíková elektroda (saturated calomel electrode)
T	termodynamická teplota [K]
T5	ochlazování a umělé stárnutí
T6	rozpouštěcí žíhání s umělým stárnutím
v_{kor}	korozní rychlost [$mm \cdot rok^{-1}$]
WE	pracovní elektroda (working electrode)
X	depolarizátor
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	rentgenová difrakční analýza (x-ray diffraction)
Z	impedance [$\Omega \cdot m^2$]
Z_i	imaginární část komplexního čísla [$\Omega \cdot m^2$]
Z_r	reálná část komplexního čísla [$\Omega \cdot m^2$]
Z_1	odpor elektrolytu (R_s) [$\Omega \cdot m^2$]
Z_2	odpor polarizační vrstvy (R_p) [$\Omega \cdot m^2$]
Z_3	kapacita vrstvy na rozhraní mezi vzorkem a elektrolytem (C) [$\Omega \cdot m^2$]
α	koeficient přenosu náboje
γ-fáze	intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$
δ-fáze	substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku
η	přepětí [V]
η_a	přepětí anodové reakce [V]
η_k	přepětí katodové reakce [V]
τ	čas [s]
ω	úhlová frekvence [$rad \cdot s^{-1}$]
ω_m	rezonanční frekvence [$rad \cdot s^{-1}$]

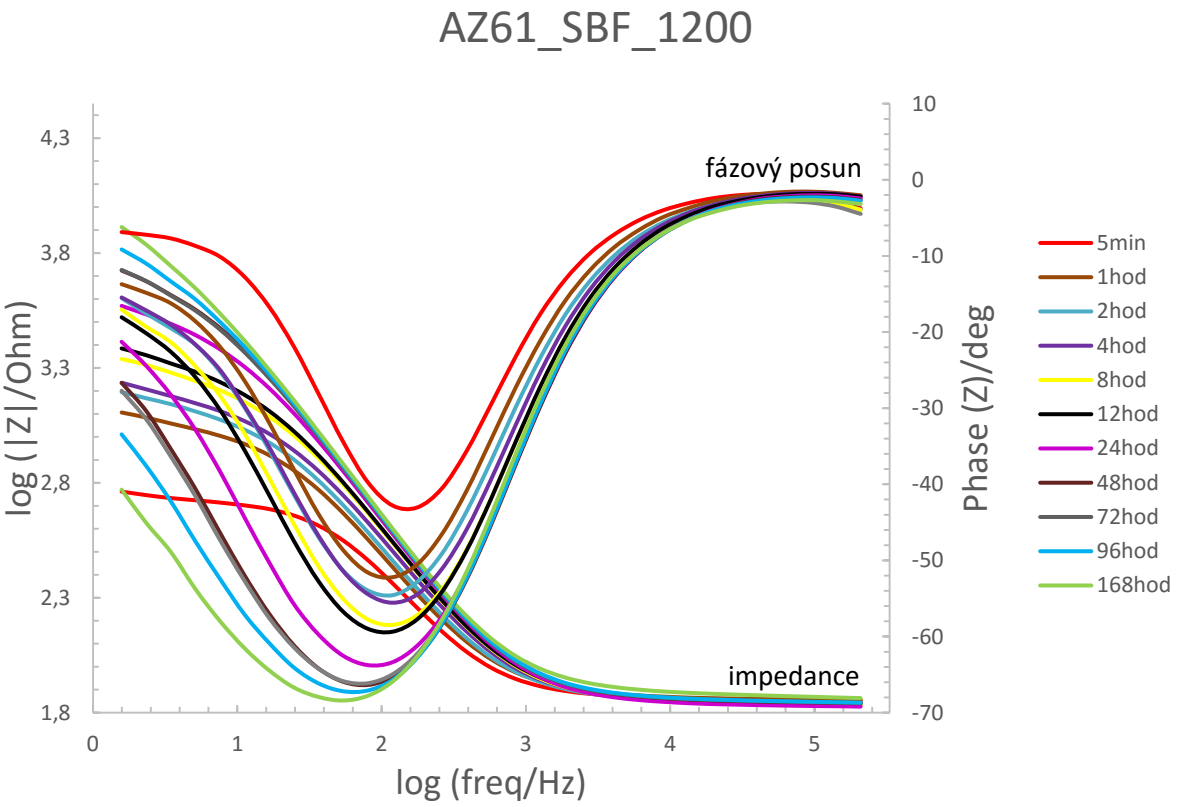
PŘÍLOHA 1



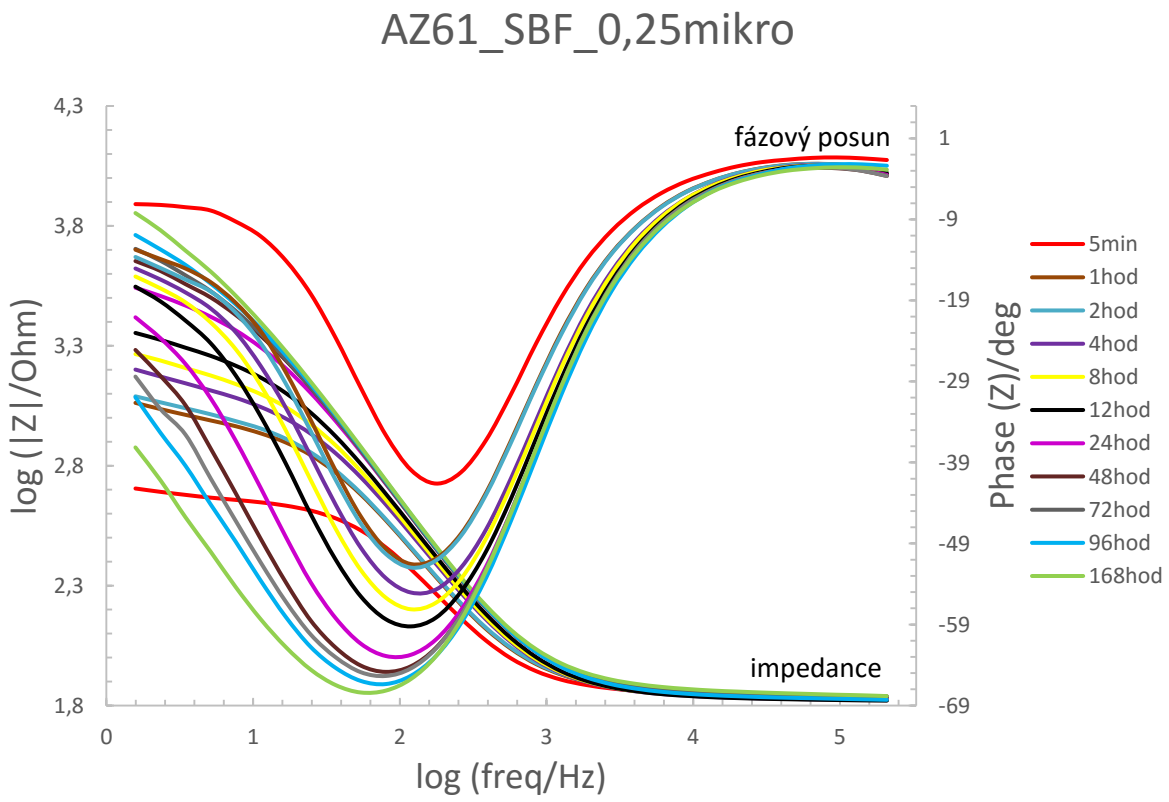
Obrázek 57: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF roztoku.



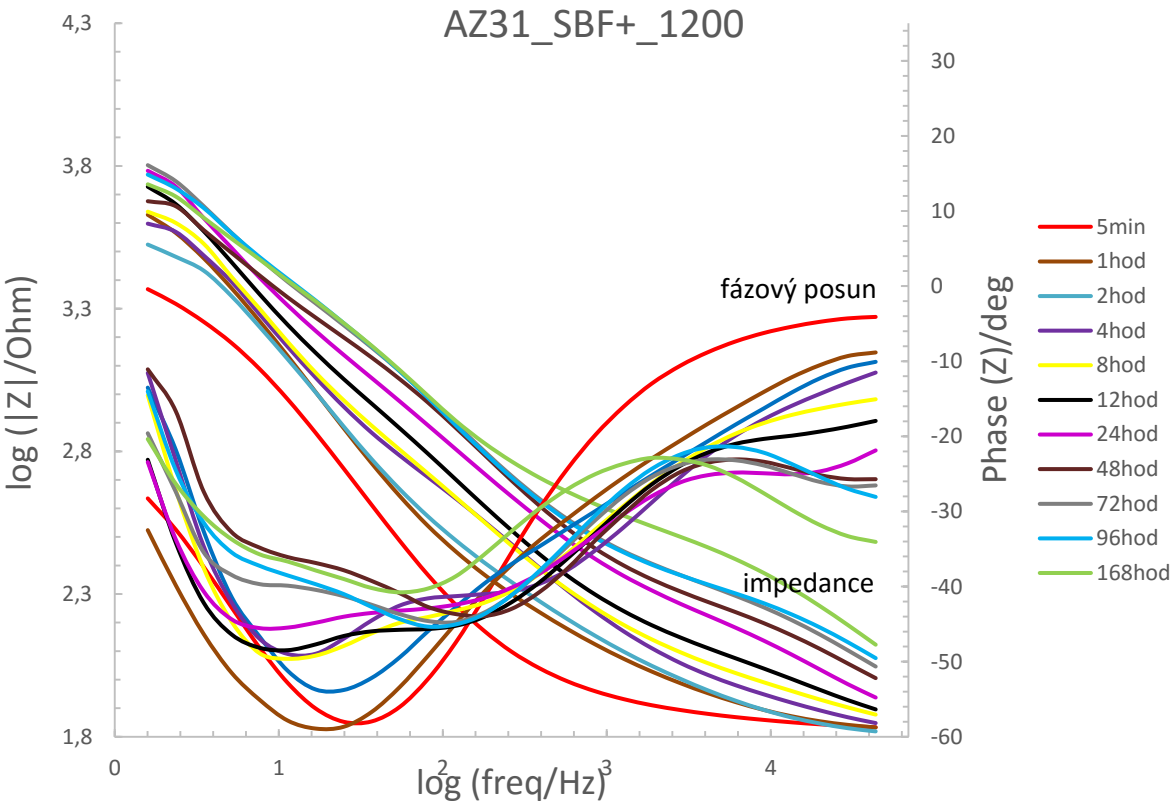
Obrázek 58: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF roztoku.



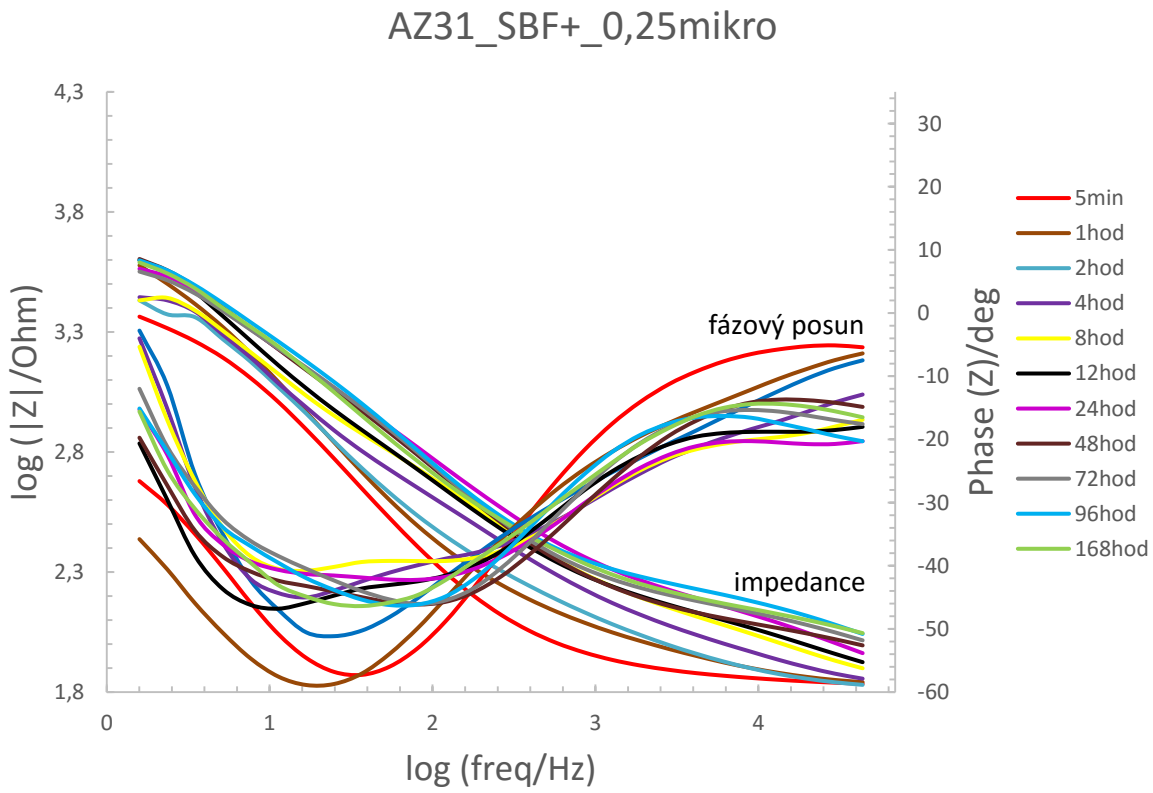
Obrázek 59: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF roztoku.



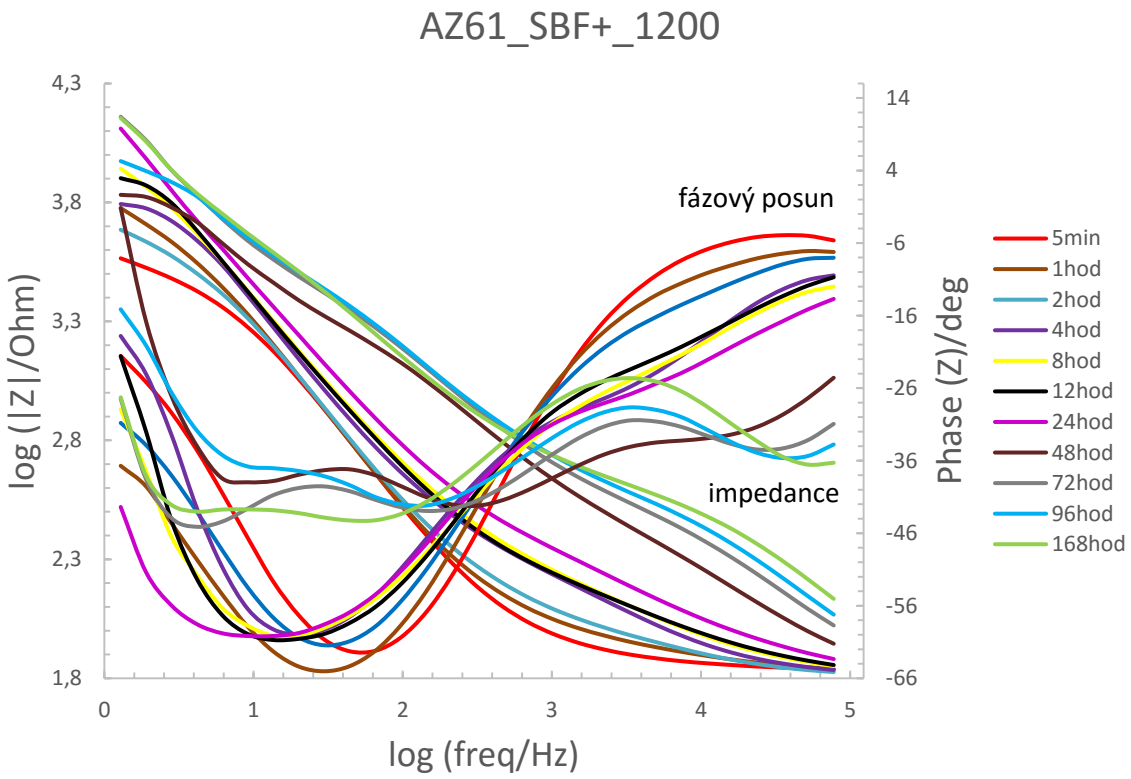
Obrázek 60: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF roztoku.



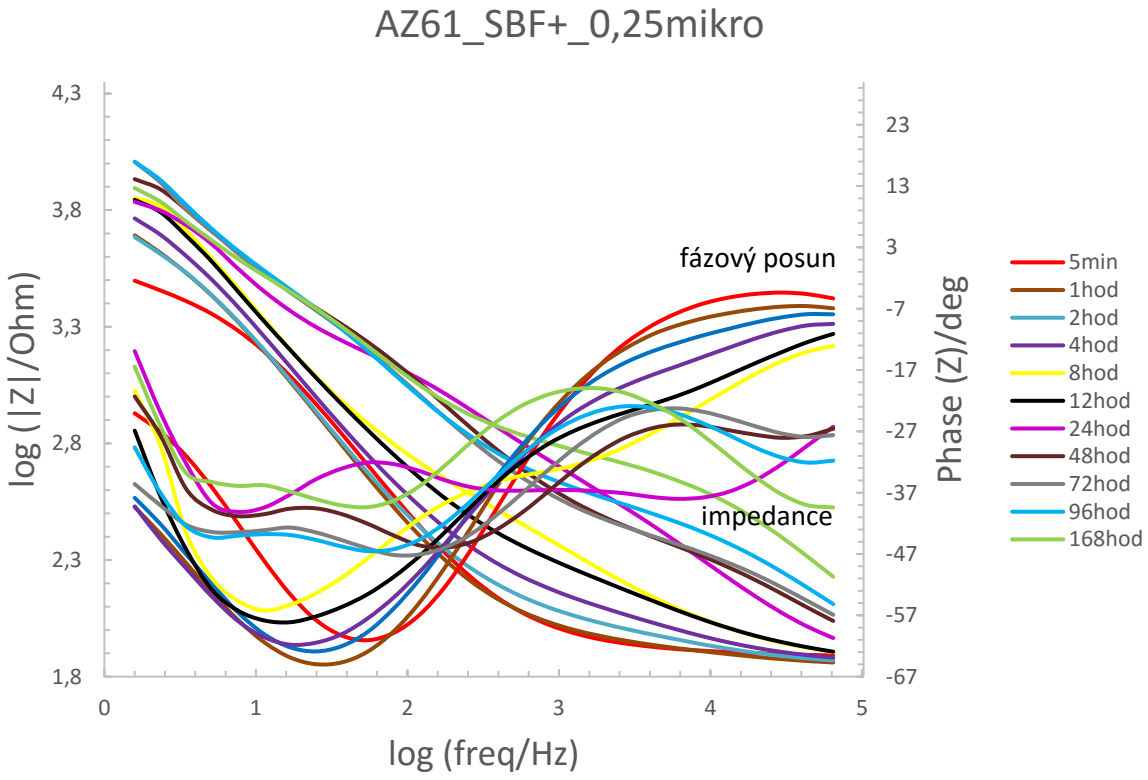
Obrázek 61: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.



Obrázek 62: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ31 v SBF+ roztoku.



Obrázek 63: Bodeho diagram pro broušenou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.



Obrázek 64: Bodeho diagram pro leštěnou hořčíkovou slitinu AZ61 v SBF+ roztoku.