



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KONVERZNÍCH
FLUORIDOVÝCH POVLAKŮ NA BIODEGRADABILNÍCH
HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLUORIDE CONVERSION COATINGS ON
BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Juliána Drábiková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Ing. Juliána Drábiková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název dizertační práce:

Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách

Zadání dizertační práce:

Hlavními cíli práce sú:

- Příprava fluoridových konverzních povlaků v tavenině soli Na[BF₄] s obměnou technologických parametrů procesu na hořčíkových zliatinách AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41
- Analýza vlivu parametrů přípravy nekonvenčního fluoridového konverzního povlaku na jeho výslednou morfológiu, hrúbku, kompaktnost' a chemické zloženie.
- Stanovenie elektrochemických charakteristík biologicky odbúrateľných hořčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41s nekonvenčním fluoridovým konverzným povlakom a popis degradácie v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C.
- Popis možného mechanizmu vzniku a kinetiky rastu nekonvenčního fluoridového konverzního povlaku na hořčíkovéj zliatine AZ61.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2018

Ing. Juliána Drábiková
student(ka)

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.9.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Predložená práca sa zaoberá nekonvenčnou technológiou prípravy fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41, a to vložением zliatin do roztavenej soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$. V práci je posudzovaný vplyv technologických parametrov prípravy (teplota a čas) na kvalitu vzniknutého fluoridového konverzného povlaku, a to z hľadiska morfológie, chemického zloženia a jeho dosiahnutej hrúbky, kedy boli využité metódy svetelnej a elektrónovej mikroskopie. Vybrané vzorky bez a s fluoridovým konverzným povlakom boli podrobené krátkodobým a dlhodobým koróznym skúškam v roztoku simulovaných telesných tekutín pri teplote $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Na vyhodnotenie krátkodobých skúšok boli využité potenciodynamické skúšky, konkrétne metóda lineárnej polarizácie a pre dlhodobé experimenty bola využitá metóda elektrochemickej impedančnej spektroskopie, ako aj ponorové skúšky. Na základe dosiahnutých výsledkov bol definovaný vplyv parametrov prípravy na charakter vytvoreného fluoridového konverzného povlaku.

Ďalšia časť práce je zameraná na popis možného mechanizmu vzniku a kinetiky rastu nekonvenčného fluoridového konverzného povlaku na vybranej horčíkovej zliatine AZ61. V tejto časti práce bola ďalej detailne vykonaná analýza mikroštruktúry a chemického zloženia fluoridového konverzného povlaku s využitím fokusovaného iónového zväzku, transmisnej elektrónovej mikroskopie a röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Horčíková zliatina, AZ31, AZ61, ZE10, ZE41, fluoridový konverzný povlak, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, roztok simulovaných telesných tekutín, lineárna polarizácia, elektrochemická impedančná spektroskopia, ponorové skúšky, kinetické rovnice

ABSTRACT

The submitted work is aimed at the unconventional fluoride conversion coating preparation technology on the AZ31, AZ61, ZE10 and ZE41 magnesium alloys by their immersion in $\text{Na}[\text{BF}_4]$ molten salt. The influence of the preparation parameters (such as temperature and time) on the quality of the fluoride conversion coating is investigated. Methods of light and scanning electron microscopy were used for the evaluation of morphology, chemical composition and thickness of the coating. Short and long-term corrosion tests were executed to analyze the corrosion performance in simulated body fluid solution at $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ with and without the fluoride conversion coating. The short-term behavior was evaluated by potentiodynamic tests, namely by the linear polarization. Long-term performance was assessed by electrochemical impedance spectroscopy and immersion tests. The coating preparation parameters influence on the character of the formed fluoride conversion coating was defined based on the obtained results.

The next part of the thesis deals with the description of the possible mechanism of formation and kinetics of growth of the unconventional fluoride conversion coating on the selected AZ61 magnesium alloy. In this part, further detailed analyses were carried out to investigate the microstructure and chemical composition of the fluoride conversion coating using focused ion beam, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

KEY WORDS

Magnesium alloy, AZ31, AZ61, ZE10, ZE41, fluoride conversion coating, $\text{Na}[\text{BF}_4]$, simulated body fluid, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy, immersion tests, kinetic equations

DRÁBIKOVÁ, J. *Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 140 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som dizertačnú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Dizertačná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho dizertačnej práce a dekana Fakulty chemickej VUT v Brně.

.....
podpis

POĎAKOVANIE

Ďakujem môjmu školiteľovi doc. Ing. Petrovi Ptáčkovi, Ph.D. a školiteľke špecialistke Ing. Stanislave Fintovej Ph.D. za odborné vedenie, cenné rady, pripomienky a trpezlivosť pri spracovaní dizertačnej práce. Ďalej moje poďakovanie patrí Ing. Filipovi Pastorkovi, Ph.D.; Ing. Liborovi Trškovi Ph.D. a Ing. Ivovi Kuběnovi, Ph.D. za pomoc pri realizácii experimentov a ich rady a pripomienky. Moja vďaka za pomoc pri riešení dizertačnej práce patrí kolegom Ing. Jaromírovi Wasserbauerovi, Ph.D.; Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D.; Ing. Pavlovi Doležalovi; Ph.D., Ing. Matějovi Březinovi; Ing. Jozefovi Mindovi; Ing. Leošovi Doskočilovi, Ph.D.; Ing. Petrovi Kosárovi, Ph.D.; Ing. Martinovi Buchtíkovi; Ing. Michaelae Krystýnovej a ďalším.

Veľká vďaka patrí mojim rodičom za modlitby a podporu počas celého štúdia na vysokej škole. Taktiež moja vďaka patrí bratovi a priateľovi za podporu, pomoc, povzbudenie a trpezlivosť.

Záverom by som sa chcela poďakovať projektu r.č. LO1211, Centrum materiálového výskumu na FCH VUT v Brně – udržiteľnosť a rozvoj (Národného programu udržiteľnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy), za financovanie a ústretovosť pri realizácii tejto práce.

OBSAH

1.	Úvod	7
2.	Literárna rešerš súčasného stavu	9
2.1.	Biologicky odbúrateľné horčíkové zliatiny	9
2.1.1.	Základná charakteristika vplyvu jednotlivých legujúcich prvkov využívaných v systémoch Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE na ich vlastnosti	12
2.1.2.	Základná charakteristika zliatin systémov Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE	14
2.1.3.	Využitie horčíkových zliatin systémov Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE pre bio-medicínske aplikácie	17
2.2.	Elektrochemická korózia kovov vo vodnom prostredí	20
2.2.1.	Korózia horčíka vo vodnom prostredí	22
2.2.2.	Vplyv legujúcich prvkov a nečistôt na priebeh korózie horčíka a jeho zliatin vo vodnom prostredí	24
2.2.3.	Korózia horčíka a jeho zliatin v prostredí telesných tekutín	27
2.2.4.	Galvanická a lokalizovaná korózia	29
2.3.	Metódy hodnotenia koróznej odolnosti horčíkových zliatin	31
2.3.1.	Expozičné skúšky koróznej odolnosti	31
2.3.2.	Elektrochemické skúšky koróznej odolnosti	32
2.4.	Konverzné povlaky na horčíkových zliatinách	37
2.4.1.	Fyzikálno-chemické vlastnosti fluoridu horečnatého a fluoridové konverzné povlaky na horčíkových zliatinách	37
2.4.2.	Fluoridové konverzné povlaky pripravené v tavenine tetrafluoroboritanu sodného	38
2.4.3.	Fyzikálno-chemické vlastnosti tetrafluoroboritanu sodného a jeho produktov rozkladu	39
2.4.4.	Kinetika chemickej reakcie a difúzia	41
3.	Ciele práce	45
4.	Experimentálny materiál a metodika experimentov	46
4.1.	Chemikálie	46
4.2.	Experimentálne materiály	46
4.3.	Metodika experimentov	46
4.3.1.	Príprava vzoriek pre metalografickú analýzu	46
4.3.2.	Metodika hodnotenia mikroštruktúry horčíkových zliatin	47
4.3.3.	Metodika prípravy a hodnotenia štruktúry fluoridového konverzného povlaku	47
4.3.4.	Elektrochemické skúšky koróznej odolnosti	47
4.3.5.	Ponorové skúšky	49
4.3.6.	Detailná analýza fluoridového konverzného povlaku pripraveného na AZ61	49
5.	Výsledky – I. časť	52
5.1.	Mikroštruktúrna analýza	52
5.1.1.	AZ31	52
5.1.2.	AZ61	53

5.1.3.	ZE10	53
5.1.4.	ZE41	54
5.1.5.	Zmena mikroštruktúry zliatin v závislosti na čase teplotnej expozície	55
5.2.	Vplyv podmienok prípravy na morfológiu a hrúbku pripraveného fluoridového konverzného povlaku	56
5.2.1.	AZ31	57
5.2.2.	AZ61	57
5.2.3.	ZE10	58
5.2.4.	ZE41	59
5.3.	Kolmé rezy vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom a určenie jeho hrúbky.....	60
5.4.	Elektrochemická charakterizácia fluoridových konverzných povlakov pomocou potenciodynamických skúšok koróznej odolnosti.....	61
5.4.1.	AZ31	62
5.4.2.	AZ61	63
5.4.3.	ZE10	63
5.4.4.	ZE41	64
5.5.	Elektrochemická charakterizácia fluoridových konverzných povlakov pomocou metódy EIS	65
5.5.1.	AZ31	66
5.5.2.	AZ61	68
5.5.3.	ZE10	70
5.5.4.	ZE41	72
5.6.	Ponorové skúšky.....	74
5.6.1.	AZ31	74
5.6.2.	AZ61	76
5.6.3.	ZE10	78
5.6.4.	ZE41	80
6.	Diskusia – I. Časť	83
7.	Výsledky – II. časť	91
7.1.	Detailná analýza fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ61	91
7.2.	Kinetika rastu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine typu AZ61	94
8.	Diskusia – II. Časť	96
9.	Závery	99
10.	Zoznam skratiek a symbolov	102
11.	Bibliografia	104
12.	Prílohy	116

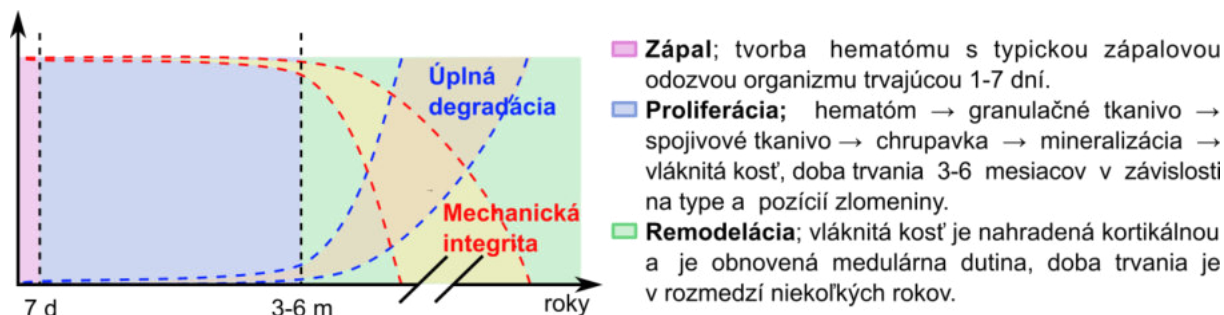
1. ÚVOD

Historicky bola výroba kovového horčíku limitovaná tromi faktormi: jeho náročnou izoláciou, slabou koróznou odolnosťou a mechanickými vlastnosťami ovplyvnenými anizotropiou materiálu. Záujem o tento kov vzrástol pre jeho nízku hustotu ($1,738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1]) až s rozmachom letectva v prvej svetovej vojne.

Prvá zmienka o potenciálnom využití horčíku ako biologicky odbúrateľného implantátu siaha už do konca devätnásteho storočia. V roku 1907 boli po prvýkrát aplikované kovové materiály na báze horčíka do ľudského tela. Pri operácii bol do oblasti predkolenia použitý horčíkový implantát o neznámej čistote. Operácia však nebola úspešná, pretože už po ôsmich dňoch došlo k úplnej degradácii horčíkovej platničky, čo bolo spojené s veľkým vývojom H_2 . Ten sa nahromadil pod kožou a vytvoril plynovú bublinu [2]. Ďalšie obdobie štúdia kovových horčíkových materiálov (napr. článok [3] z roku 1938) bolo zamerané na ich korózne a mechanické charakteristiky. Záznamy o úspešne vykonaných operáciách s využitím horčíkových implantátov pochádzajú však už z roku 1944 [4]. Vzniknuté plynové bubliny z dôsledku degradácie implantátov boli pacientom priebežne injekčne odstraňované.

Moderná vedecká spoločnosť zaoberajúca sa horčíkovými zliatinami z hľadiska medicínskych aplikácií sústreďuje svoj záujem na diferenciáciu funkčných materiálov vzhľadom na konkrétny účel aplikácie a na vývoj vhodných povrchových úprav, ktoré prispievajú k možnosti kontrolovateľnej degradácie implantátov v ľudskom tele. Rastúci dopyt po bio-materiáloch potvrdzuje aj globálny prieskum trhu s bio-materiálmi, ktorý predpokladá, že v roku 2021 hodnota trhu dosiahne takmer US\$ 149,17 miliárd. Pričom v roku 2016 sa táto suma pohybovala len okolo US\$ 70,90 miliardy. Je to preto jedna z najrýchlejšie rastúcich ekonomík sveta vôbec [5].

V súčasnosti je už známych niekoľko typov horčíkových zliatin, ktorých mechanické vlastnosti vyhovujú požiadavkám na výrobu kostných implantátov. Pri ich využití k dočasnej mechanickej podpore poškodeného kostného tkaniva však musí byť okrem iného kladený dôraz na zhodu priebehu hojenia tkaniva s degradáciou horčíkových zliatin. Hojenie zlomenín kostí obecné pozostáva z troch fáz: fáza zápalu, fáza proliferácie a fáza remodelácie (viď. obr. 1). Počas prvých dvoch až troch týždňov po vzniku zlomeniny dochádza medzi jej lomovými plochami k vytvoreniu väzivového spojenia – kalusu. V tomto období by mal implantát poškodenú kosť plne stabilizovať. Následnou mineralizáciou kalusu, kedy dochádza k osifikácii (kostnateniu) a postupnému zvyšovaniu pevnosti a tuhosti kosti na poškodenom mieste by sa mala účinkom degradácie záťaž opätovne postupne prenášať z implantátu na kosť [6, 7]. V prípade využitia horčíkových zliatin na výrobu kostných implantátov je preto nutné zabezpečiť ich dostatočnú podpornú funkciu po celú dobu hojenia zlomeniny. Predĺženie životnosti implantátu na báze horčíka je možné dosiahnuť napríklad technológiou povrchových úprav, ktoré ponúkajú viaceré možnosti ako doceliť riadenú degradáciu horčíkových zliatin bez toxického záťažového pre ľudský organizmus. K týmto povlakom patria napríklad fosfátové, či fluoridové konverzné povlaky [8–17].



Obrázok č. 1: Schematický diagram degraďačného správania a mechanickej integrity biomateriálov využívaných pri liečbe zlomenín kostí. Prevzaté s povolením Elsevier, otvorený prístup (2017) [6].

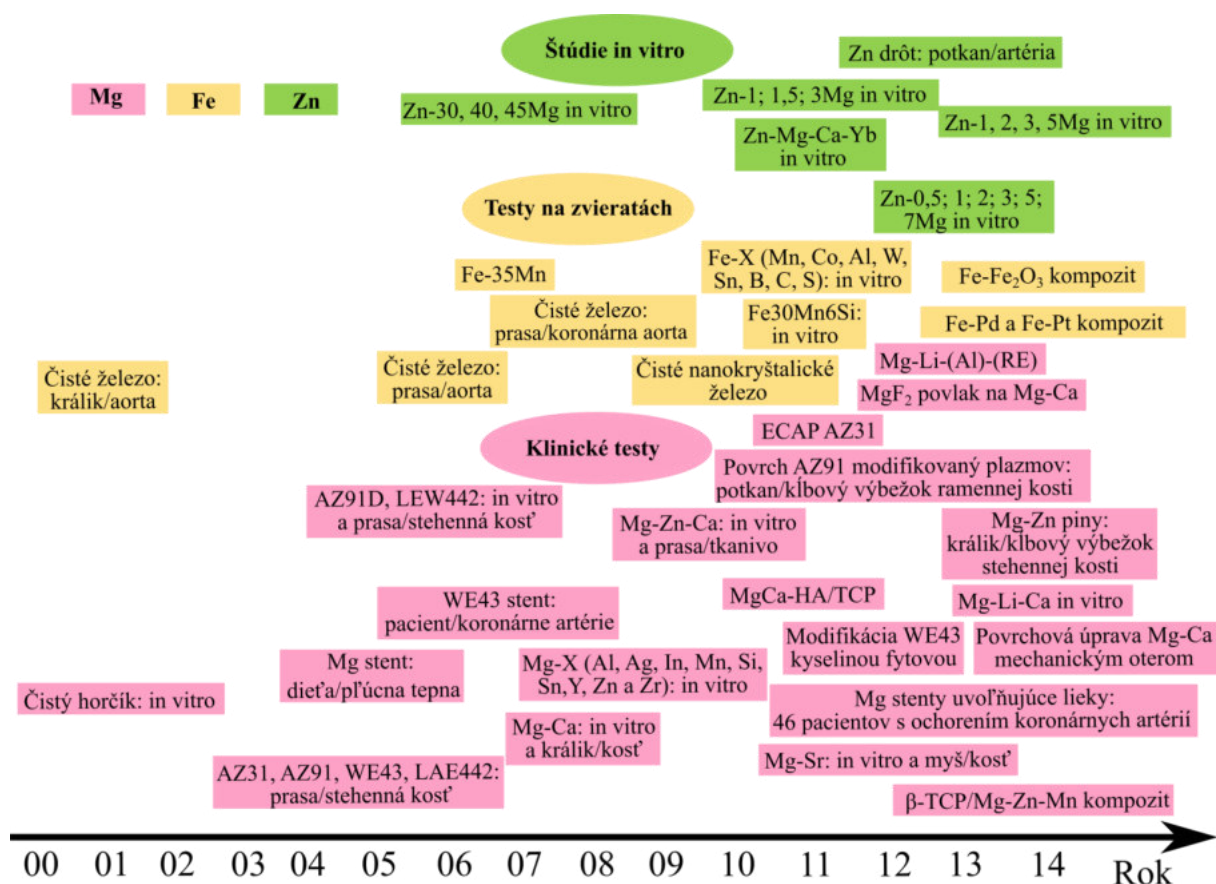
Hlavným cieľom dizertačnej práce je preto optimalizácia a charakterizácia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkových zliatinách, s cieľom zvýšenia koróznej odolnosti horčíkových zliatin a určenia vhodných procesných podmienok k ich príprave so zabezpečením reprodukovateľnosti výsledkov.

2. LITERÁRNA REŠERŠ SÚČASNÉHO STAVU

2.1. Biologicky odbúrateľné horčíkové zliatiny

Biologicky odbúrateľné kovy sú definované ako kovy, ktoré podliehajú korózii v prostredí in vivo, za súčasnej vhodnej odozvy organizmu na uvoľnené korózne produkty. Implantáty z biologicky odbúrateľných kovov sú zhotovené len k dočasnej podpore poškodeného tkaniva a stimulujú proces jeho hojenia až do ich úplnej degradácie. Z tohto dôvodu by ako základná zložka biologicky odbúrateľných kovových materiálov mal vystupovať taký kov, ktorý je ľudským telom metabolizovateľný a vykazoval by v ňom vhodnú formu a rýchlosť degradácie [6, 18].

Horčík a jeho zliatiny patria k perspektívnym biologicky odbúrateľným materiálom, ktoré v prostredí in vivo môžu podliehať degradácii za súčasnej vhodnej odpovede organizmu na uvoľnené korózne produkty až do ich úplného odbúrania [6]. Od roku 2000 do súčasnosti už bolo vykonaných množstvo systematických štúdií ohľadom využitia horčíkových zliatin pre medicínske aplikácie ako biologicky odbúrateľných materiálov. Veľké množstvo vykonaných štúdií predstavuje pre horčíkové zliatiny výhodu pred inými, menej skúmanými biologicky odbúrateľnými zliatinami napríklad na báze železa či zinku, viď. obr. 2 [2, 19]. Doteraz existuje už viac ako 30 in vivo štúdií o horčíkových zliatinách implantovaných do cicavcov, pričom najväčšie zastúpenie majú zliatiny typu Mg-Al-Zn, ďalej zliatiny typu Mg-RE a napokon zliatiny typu Mg-Ca [2].



Obrázok č. 2: Prehľad študovaných biologicky odbúrateľných materiálov s uvedením typu prevedenej skúšky. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2014) [19].

Veľkou výhodou horčíkových zliatin je, že žiadne z iných, v chirurgii doposiaľ používaných materiálov, nedosahujú tak blízke hodnoty fyzikálnych a mechanických vlastností kostiam cicavcov, ako horčíkové zliatiny, vid'. tab. 1 [20]. Medzi ďalšie výhody horčíka patrí osteogenetický potenciál¹, schopnosť tlmenia kmitov a jeho jednoduchá obrobiteľnosť. Horečnatý kation je tiež druhý najdôležitejší intracelulárny a štvrtý najzastúpenejší kation v ľudskom tele (na človeka vážiaceho 70 kg pripadá 1 000,7 mmol horčíka [21]). Optimálny denný príjem horčíka z potravy je pre mužov 400-420 mg·deň⁻¹ a pre ženy 310-320 mg·deň⁻¹ [22]. V kostiach sa nachádza približne 50 % z jeho celkového obsahu, 49 % je súčasťou buniek orgánov či tkanív a 1 % je obsiahnuté v krvi. Ďalším veľkým pozitívom je, že prebytočný horčík nachádzajúci sa v ľudskom tele sa veľmi ľahko vylučuje močom. Z tohto dôvodu je výskyt príznakov hypermagneziémie² pri degradácii implantátov na báze horčíka v ľudskom tele len veľmi vzácny [23].

Tabuľka 1: Porovnanie hodnôt fyzikálnych a mechanických vlastností kosti cicavcov s rôznymi materiálmi používaných na implantáty [20].

Fyzikálne a mechanické vlastnosti	Kosť cicavcov	Mg zliatiny	Ti zliatiny	Co-Cr zliatiny	Nehrdzavejúca oceľ	Syntetický hydroxyapatit
Hustota (g·cm ⁻³)	1,8–2,1	1,74–2,0	4,4–4,5	8,3–9,2	7,9–8,1	3,1
Elastický modul (GPa)	3–20	41–45	110–117	230	189–205	73–117
Pevnosť v tlaku (MPa)	130–180	65–100	758–117	450–1 000	170–310	600
Lomová húževnatosť (MPa·m ^{1/2})	3–6	15–40	55–115		50–200	0,7

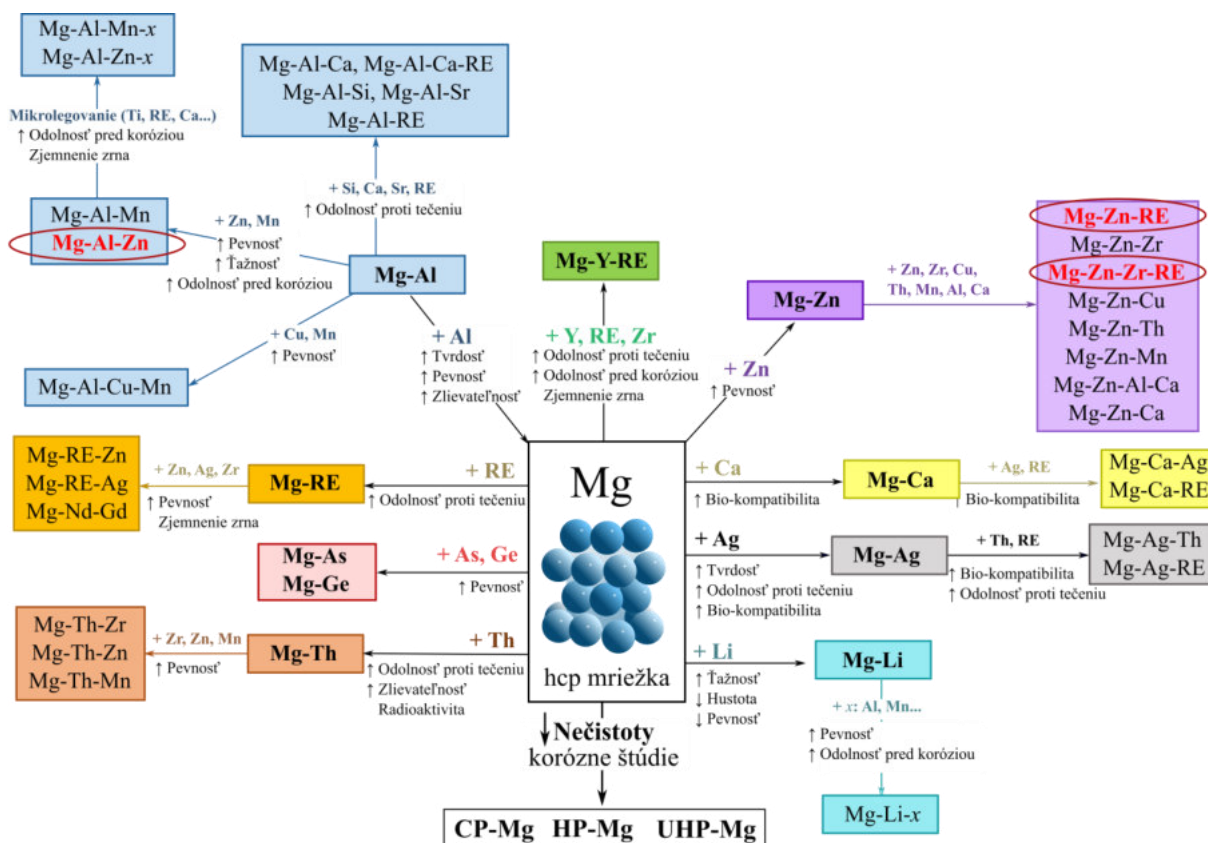
Potenciálne problémy biologicky odbúrateľných horčíkových zliatin môžu byť spôsobené ich len veľmi malou koróznou odolnosťou v agresívnom koróznom prostredí in vivo. Do určitej miery je možné rýchlosť korózie materiálu eliminovať napríklad prostredníctvom legujúcich prvkov, technológiou výroby, povrchovou úpravou, či návrhom vhodného dizajnu implantátu. V práci [24] boli autormi Gu et al. vyhodnotené ako vhodné legujúce prvky pre vývoj biologicky odbúrateľných horčíkových zliatin nasledovné: Ca, Mn, Zn, Sn, Si, Al, Bi, Li, Sr, Zr, Sb, Y a prvky vzácnych zemín (rare earth, RE). Naopak ako nevhodné legujúce prvky (prípadne nečistoty, ktorých množstvo sa musí v horčíkovej zliatine prísne sledovať) boli vyhodnotené: Fe, Ni, Cu, Ag³ [25], Pb, Cd, Th a Cr. Okrem zohľadnenia biologickej kompatibility prvkov je však potrebné zvážiť aj ďalší dôležitý faktor, ktorým je celkový obsah legujúcich prvkov použitý v danej zliatine. Nevhodný výber, kombinácia či obsah legujúcich prvkov v horčíkových zliatinách by mohli viesť k nežiaducim účinkom na ľudský organizmus.

¹ Osteogénny – schopný tvoriť kosti, zúčastňujúci sa na vývoji a raste kostí.

² Hypermagneziémia – predávkovanie horčíkom, k jej prejavom môže dochádzať pri koncentrácii horčíka v plazme 2,5 mmol l⁻¹.

³ Niektoré štúdie [25] uvádzajú, že Ag naopak bio-kompatibilitu horčíkových zliatin zvyšuje.

Autori Esmaily et al. v práci [25] uviedli názornú schému ovplyvnenia mechanických vlastností a odolnosti proti korózii horčička pomocou systému legujúcich prvkov (vid'. obr. č. 3). V schéme sú červenou farbou zvýraznené systémy Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE, ktoré sú predmetom štúdia dizertačnej práce. Vplyv konkrétnych legujúcich prvkov prítomných v uvedených typoch zliatin je popísaný v kapitole 2.1.1 a vlastnosti jednotlivých systémov v kapitole 2.1.2.



Obrázok č. 3: Názorná schéma ovplyvnenia mechanických vlastností a koróznej odolnosti horčička rôznou kombináciou legujúcich prvkov. Prevzaté s povolením Elsevier, otvorený prístup (2017) [25].

2.1.1. Základná charakteristika vplyvu jednotlivých legujúcich prvkov využívaných v systémoch Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE na ich vlastnosti

Výber vhodných legujúcich prvkov pre biologicky odbúrateľné horčíkové zliatiny nemusí byť podmienený len zlepšením mechanických, fyzikálnych, či chemických (elektrochemických) vlastností, ale hlavne zaručením bio-kompatibility výslednej zliatiny s fyziologickým prostredím. Dnešné, biologicky odbúrateľné horčíkové zliatiny, sú najčastejšie legované Al, Zn, Ca, RE, Mn, Zr, Sr, Li a Ag. V Tab. 2 sú uvedené jednotlivé legujúce prvky a ich vplyv na mechanické vlastnosti a bio-kompatibilitu.

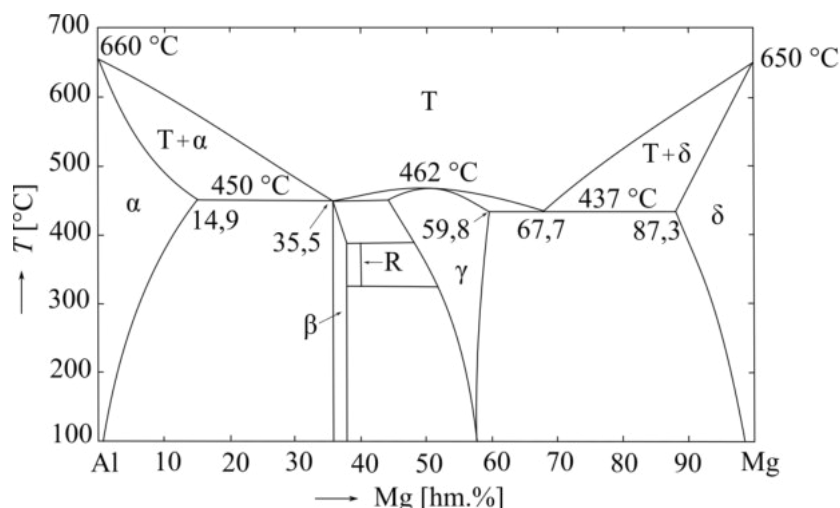
Tabuľka 2: Vplyv jednotlivých legujúcich prvkov horčíkových zliatin na mechanické vlastnosti, odolnosť proti korózii a bio-kompatibilitu [26, 27].

Legujúce prvky	Mechanické vlastnosti			Odolnosť proti korózii	Bio-kompatibilita / toxicita
	Pevnosť v ťahu	Ťažnosť	Odolnosť proti tečeniu		
Al	+	+			Podozrenie na neurotoxicitu
Ca	+		++	–	Esenciálny prvok
RE			++		Môže dochádzať k ich agregácii v mozgu
Mn	+	+	+	+(len s kombináciou s Al)	Esenciálny prvok, toxický pri veľkom obsahu
Zn	+	–(pri veľkom obsahu)			Esenciálny prvok, toxický pri veľkom obsahu
Zr	+	+			Môže súvisieť so vznikom rakoviny pečene a pľúc
Sr	+	+	+		Stopový prvok
Li	–	+		–	Žiadne významné riziko
Ag	+		+	–	Neistá

Uvedené dostupné údaje o vplyve legujúcich prvkov na mechanické vlastnosti a koróznú odolnosť sú označené ako: – negatívny vplyv; + pozitívny vplyv; ++ výrazne pozitívny vplyv.

Hliník: je najbežnejší legujúci prvok horčíkových zliatin. Má priaznivý vplyv na mechanické vlastnosti zliatin. Maximálna rozpustnosť Al v Mg je 12,7 hm. %, ktorú dosahuje pri teplote 437 °C, vid'. obr. 4. Pri tejto teplote vzniká tiež eutektikum, ktoré je tvorené zmesou δ a γ fázy. Ako δ fáza sa označuje substitučný tuhý roztok Al v Mg (hexagonálna mriežka) a ako γ fáza sa označuje intermetalická, Hume-Rotheryho elektrónová zlúčenina $Mg_{17}Al_{12}$ (kubická mriežka). S klesajúcou teplotou klesá tiež rozpustnosť Al v Mg na približne 1 hm. % pri izbovej teplote. Hliník zlepšuje pevnosť a tvrdosť zliatiny prostredníctvom diskontinuálneho precipitátu intermetalickej fázy $Mg_{17}Al_{12}$. Táto fáza je však veľmi krehká, a preto je obsah Al v horčíkových zliatinách limitovaný. Taktiež dochádza k zhoršeniu odolnosti proti tečeniu a plastických vlastností zliatin [1, 28].

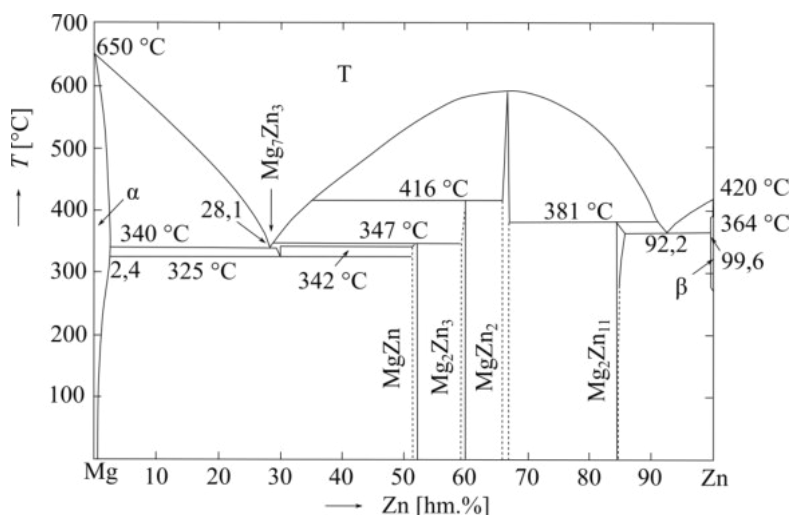
V prípade biomedicínskych aplikácií je nutné obsah Al v horčíkových zliatinách kontrolovať, a to pre jeho možnú akumuláciu v ľudskom tele spojenú s negatívnym vplyvom na nervový systém. Al je spojovaný s neurologickými poruchami, ktoré môžu viesť k demencii, či Alzheimerovej chorobe. Normálna hladina Al v krvnom sére sa pohybuje v rozmedzí 2,1-4,8 $\mu g \cdot l^{-1}$ [27]. Dlhodobé účinky expozície Al na ľudský organizmus sú však stále nejasné, a preto naďalej prebieha výskum horčíkových zliatin legovaných Al so zameraním na medicínske aplikácie [29–31].



Obrázok č. 4: Binárny diagram Al-Mg. Prevzaté s povolením ASM International, práva vyhradené (1999) [1].

Zinok: sa najčastejšie pridáva do horčíkových zliatin pre zlepšenie pevnosti pri izbovej teplote. Ak zliatina obsahuje 7-10 hm. % Al, prídavok Zn by nemal prekročiť obsah 1 hm. %. Dochádzalo by tak k vzniku vnútorného pnutia pri zmene teploty a k vzniku mikropórov. Vysoký obsah zinku môže tiež spôsobiť zvýšenie teplotného intervalu kryštalizácie, čo súvisí s náchylnosťou k rastu zrna zliatiny. Zinok sa tiež používa v kombinácii so zirkóniom a prvkami vzácnych zemín k výrobe precipitačne spevnených horčíkových zliatin a na elimináciu negatívneho vplyvu Fe a Ni. Binárny diagram Mg-Zn je uvedený na obr. č. 5.

Zinok je nevyhnutný esenciálny stopový prvok v ľudskom tele, ktorý sa podieľa na kostnom metabolizme, či funkcii imunitného systému [32]. Až 90 % z jeho celkového obsahu v ľudskom tele sa nachádza vo svaloch a v kostnom tkanive. Udržiava fyziologické funkcie v tele a zlepšuje aktivitu osteoblastov v kostiach [1]. Normálna hladina zinku v krvnom sére sa pohybuje v rozmedzí 12,4-17,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [27]. Pri vyšších koncentráciách však existuje podozrenie na jeho neurotoxické účinky [33].



Obrázok č. 5: Binárny diagram Mg-Zn. Prevzaté s povolením ASM International, práva vyhradené (1999) [1].

Mangán: zvyšuje koróznú odolnosť, zjemňuje zrna a zlepšuje zvárateľnosť horčíkových zliatin. V zliatinách Mg-Al a Mg-Al-Zn viaže Fe a ťažké kovy na stabilné zlúčeniny, a tým potláča ich škodlivý vplyv na koróznú odolnosť. Kritickým faktorom korózie pre horčíkové zliatiny Mg-Al-Zn je pomer železa k mangánu, ktorého hodnota je 0,032. Pod touto hodnotou dôjde k výraznému zníženiu koróznej rýchlosti zliatiny. Rozpustnosť mangánu v horčíku je maximálne 2,2 hm. % [1].

V ľudskom tele sa jedná o základný stopový prvok, ktorý sa uplatňuje v rade enzýmových reakcií. Ovplyvňuje funkciu imunitného systému, rast kostí, zrážanie krvi a syntézu neurotransmiterov. Taktiež zohráva dôležitú úlohu v metabolickom cykle lipidov, aminokyselín a sacharidov [27, 34]. Obsah Mn v krvnom sére by mal byť $0,05\text{--}0,12\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dl}^{-1}$ [35]. Jeho prípadný nadmerný obsah môže viesť k vzniku neurologických porúch, môže tiež spôsobiť závažnú cytotoxicitu a má negatívny vplyv na životaschopnosť a proliferáciu buniek [36].

Prvky RE; (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu): sa do horčíkových zliatin pridávajú najmä vo forme prírodných zmesí mischmetal (obsahuje približne 50 hm. % Ce a zvyšok je zložený z La a Nd), alebo didymium (zmes Pr a Nd). Prvky vzácnych zemín v horčíkových zliatinách vykazujú nízku schopnosť difúzie, čo prispieva k zvýšeniu odolnosti zliatin voči tečeniu pri vysokej teplote. Redukujú praskanie zvarov a pórovitosť odliatkov, pretože zužujú oblasť tuhnutia zliatin. Avšak u binárnych systémov Mg s Ce a La vznikajú intermetalické zlúčeniny Mg_{12}Ce a Mg_{12}La , ktoré sú ušľachtilejšie v porovnaní s čistým horčíkom a vedú tak k urýchleniu korózie zliatiny prostredníctvom vzniku mikročlánkov [1, 37, 38].

RE v horčíkových zliatinách obecné zlepšujú ich mechanické vlastnosti, zvyšujú odolnosť proti korózii, a tiež bio-kompatibilitu vo fyziologickom prostredí [33]. V literatúre boli preukázané pozitívne účinky RE na liečbu rakoviny [33], ale zároveň existuje podozrenie na ich potenciálnu cytotoxicitu [39].

Zirkónium: jeho maximálna rozpustnosť v horčíku je 0,6 hm. %. Využíva sa na zjemnenie zrna horčíkových zliatin, ktoré obsahujú Zn, Y, RE a Th pretože s týmito legúrami Zr netvorí stabilné zlúčeniny. Naopak ho nie je možné použiť v horčíkových zliatinách, ktoré obsahujú Al a Mn [1, 40].

Doterajšie výsledky ohľadom bio-kompatibility Zr poukazujú na možnosť vzniku zdravotných problémov, keďže niektoré druhy rakoviny (rakovina pečene a pľúc) boli spojené s prítomnosťou Zr v organizme [40].

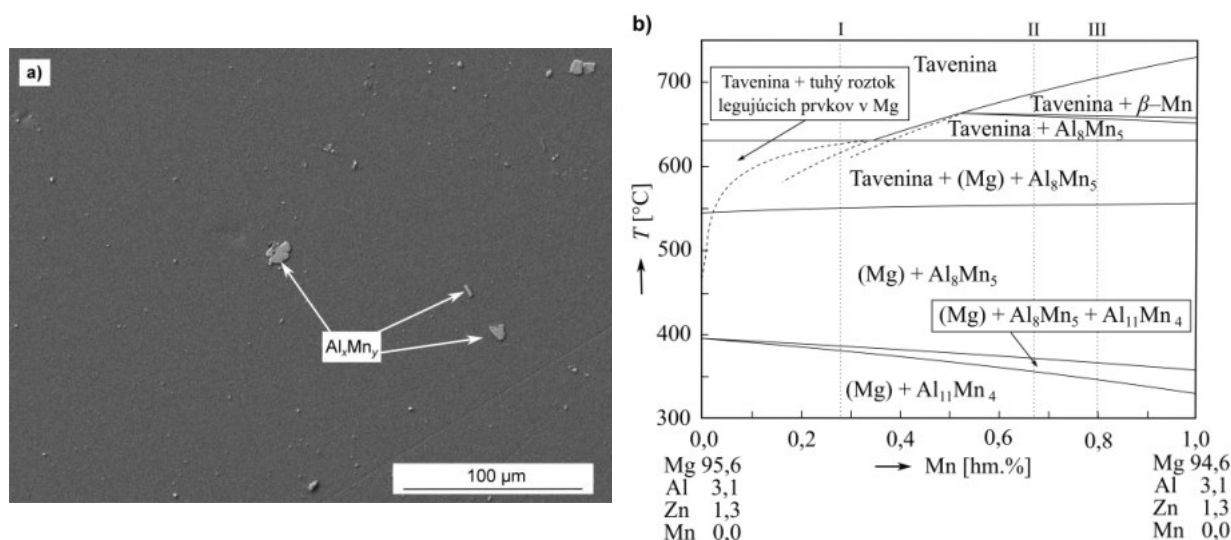
2.1.2. Základná charakteristika zliatin systémov Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE

Mg-Al-Zn: jedná sa o relatívne bežný a z hľadiska mechanických vlastností dobre známy systém komerčne využívaných horčíkových zliatin. Tento systém bol vďaka vhodným mechanickým vlastnostiam a relatívne vysokej odolnosti proti korózii podrobený viacerým in vivo a in vitro štúdiám napr. [41–46]. V súčasnosti sa z dôvodu potenciálnych negatívnych účinkov Al na ľudský organizmus (viď. kapitola 2.1.1.) upúšťa od klinického využitia tohto systému [27].

Horčíková zliatina AZ31 sa používa na tvárnenie, ale aj na odliatky. Zliatina je veľmi dobre trieskovo obrobiteľná, je možné ju zväť, ale prakticky nie je vytvrditeľná. Výrobky z tejto zliatiny sú určené pre nízke zaťaženia a teploty [1, 28]. Chemické zloženie zliatiny podľa normy ASTM B90M, [47], je uvedené v tab. č. 3. Pri danom zložení by mala byť v zliatine prítomná intermetalická fáza $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, ktorá by sa mala vylučovať pod eutektickú teplotou (viď. obr. 6 (a)). V zliatine sa však táto intermetalická fáza nenachádza, a to z dôvodu väčšej afinity Al k Mn (viď. tab. 2), s ktorým tvorí intermetalické zlúčeniny Al_xMn_y . Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ31 je uvedená na obr. 6 (a).

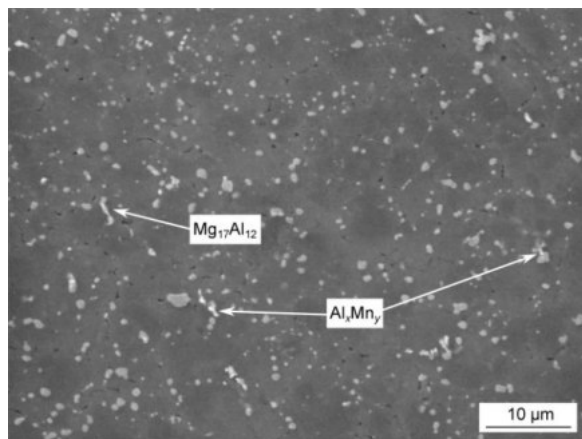
Autori Laser et al. v práci [48] analyzovali horčíkové zliatiny typu AZ31 s rôznym obsahom Mn: 0,28 hm.% (I), 0,67 hm. % (II) a 0,80 hm. % (III) s cieľom určenia vplyvu Mn na ich tuhnutie v nerovnovážnych podmienkach. Jednotlivé zliatiny boli odliate a následne valcované pri teplote 450 °C. Pripravené vzorky zliatin boli potom analyzované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (scanning electron microscopy, SEM) a energiovo

disperzného spektrometra (energy dispersive spectroscopy, EDS) na identifikáciu prítomných intermetalických fáz. Svoje výsledky porovnali s teoretickým rovnovážnym diagramom AZ31(Mn-0,0)-AZ31(Mn-1,0) vid'. obr. 6 (b). V prípade zliatin o zložení II a III dochádzalo aj pri nerovnovážnych podmienkach tuhnutia k vylúčeniu fázy β -Mn (tzn. tuhý roztok Al v β modifikácii Mn) a Al_8Mn_5 častíc, čo bolo v zhode s ich predpokladom. Zliatina o zložení I však vykazovala prítomnosť len fázy β -Mn, ktorá by sa za daných podmienok v zliatine nemala vyskytovať. Autori túto skutočnosť vysvetľujú lokálnou nerovnováhou obsahu Mn v tavenine, prípadne veľkou nukleačnou bariérou intermetalickej zlúčeniny Al_8Mn_5 (čo súvisí s termodynamikou vzniku a zániku zárodkov v tuhúcej tavenine).



Obrázok č. 6: a) Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ31, SEM. Prevzaté s povolením MDPI, otvorený prístup (2017) [49]. b) časť fázového diagramu systému Mg-Al-Zn-Mn s obsahom Mn od 0,0 do 1,0 hm. %. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2006) [48].

Horčíková zliatina AZ61 sa majoritne používa na tvárnenie a v porovnaní so zliatinou AZ31 dosahuje vďaka väčšiemu obsahu hliníka vyšších hodnôt medze pevnosti. Typická hodnota medze pevnosti pre tvárnenú AZ31 je 262 MPa a pre tvárnenú AZ61 310 MPa, [1]. Zliatina sa po tvárnení rekryštalizačne žiha. Chemické zloženie podľa normy ASTM B107M, [50], je uvedené v tab. č. 3. Mikroštruktúra tvárnenej zliatiny je uvedená na obr. 7. Zliatina je tvorená tuhým roztokom legujúcich prvkov v horčíku, časticami na báze Al_xMn_y a na rozdiel od horčíkovej zliatiny AZ31 aj intermetalickou fázou $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, ktorej vznik je umožnený vzhľadom na vyšší obsah Al v zliatine [1].



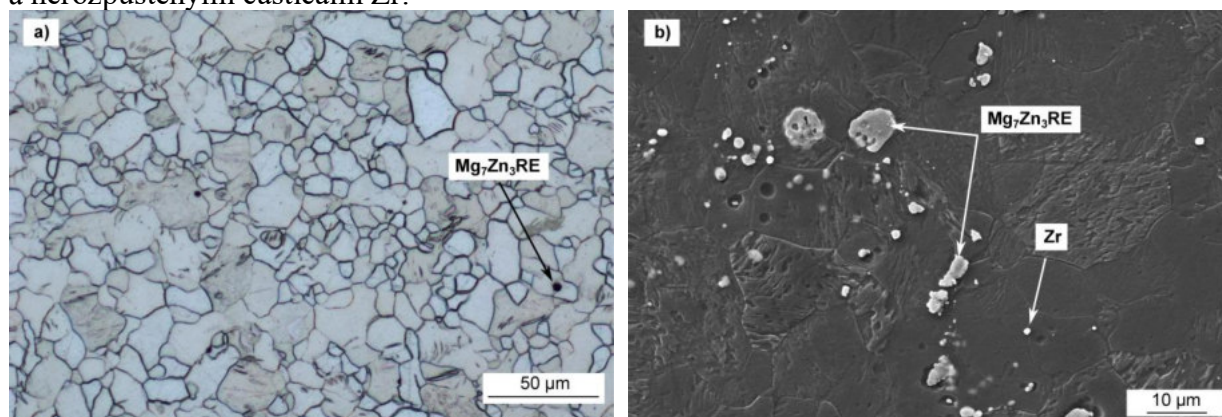
Obrázok č. 7: Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny, SEM. Prevzaté s povolením MDPI, otvorený prístup (2017) [49].

Tabuľka č. 3: Chemické zloženie horčíkových zliatin typu AZ31 a AZ61 podľa ASTM [47, 51].

Typ	Obsah prvkov [hm. %]								
	Al	Zn	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Mg	ost.
AZ31	2,5-3,5	0,7-1,3	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,05	0,2-1,0	max. 0,005	zost.	max. 0,3
AZ61	5,8-7,2	0,4-1,5	max. 0,15	max. 0,005	max. 0,05	0,15-0,5	max. 0,005	zost.	max. 0,3

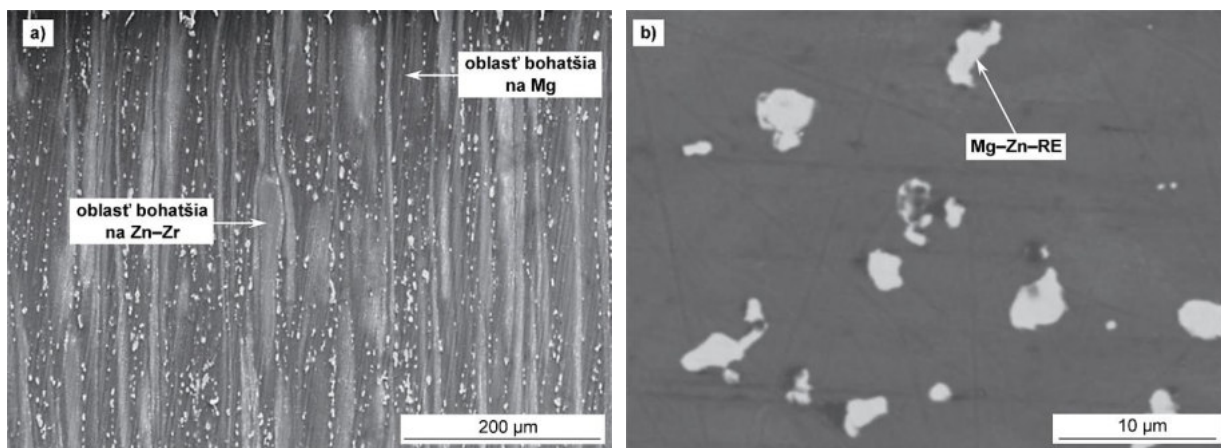
Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE: pridaním prvkov vzácnych zemí do horčíkových zliatin dochádza k ovplyvneniu parametrov kryštálovej mriežky, elastických konštánt a mechanických vlastností, čo sa využíva pri optimalizácii vlastností biologicky odbúrateľných implantátov. Prvky vzácnych zemín na hraniciach zŕn substitučného tuhého roztoku vytvárajú nízko-tavitel'né eutektikum tvorené fázou o zložení Mg_7Zn_3RE a $Mg_{12}RE$. Zliatiny s prídavkom Zr môžu v zrnách obsahovať nerozpustený Zr, ale ak sa zliatiny tepelne spracujú, dôjde k vyprecipitovaniu častíc fázy Zn_xZr_y (Zr_4Zn , prípadne Zn_2Zr_3). Táto fáza spoločne s fázami na hraniciach zŕn zvyšujú odolnosť zliatiny proti tečeniu [38, 52–54].

Horčíková zliatina ZE10 obsahuje len veľmi nízku hladinu RE a to ešte z väčšej časti céra a lantán s percentuálnym obsahom od 0,1 do 0,2 hm. %. Chemické zloženie zliatiny podľa normy ASTM B90M, [47], je uvedené v tab. č. 4. Tento typ zliatiny sa využíva na konštrukčné účely, pretože pridanie malého množstva prvkov vzácnych zemín zlepšuje tvárnosť a zliatiny vykazujú pomerne dobrú odolnosť proti koróznemu praskaniu [1]. Typická mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny ZE10 je uvedená na obr. 8. Mikroštruktúra zliatiny je tvorená fázou tuhého roztoku legujúcich prvkov v horčíku, intermetalickou fázou Mg-Zn-RE (jej predpokladané zloženie je Mg_7Zn_3RE) a nerozpustenými časticami Zr.



Obrázok č. 8: Mikroštruktúra povrchu tvárnenej horčíkovej zliatiny ZE10; a) svetelná mikroskopia (light microscopy, LM); b) SEM. Prevzaté s povolením MDPI, otvorený prístup (2018) [55].

Horčíková zliatina ZE41 obsahuje na rozdiel od horčíkovej zliatiny ZE10 zirkón, v rozmedzí 0,4 až 1,0 hm. %, ktorý pôsobí na zjemnenie zrna. Tento typ horčíkových zliatin vykazuje relatívne dobré mechanické vlastnosti, ale má len veľmi malú odolnosť proti korózii [1, 52]. V tab. č. 4 je uvedené chemické zloženie zliatiny podľa normy ASTM B80, [56]. Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny (viď. obr. 9) je prevažne tvorená substitučným tuhým roztokom legujúcich prvkov v horčíku a intermetalickou fázou Mg-Zn-RE (jej predpokladané zloženie je Mg_7Zn_3RE). Na obr. 9(a) je uvedený priečny rez zliatiny ZE41, s viditeľne usmernenou štruktúrou v dôsledku tvárnenia. Bolo zistené, že svetlejšie pásy substitučného tuhého roztoku legujúcich prvkov v horčíku sú bohatšie na obsah Zn a Zr v porovnaní s tmavšími pásmi.



Obrázok č. 9: Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny ZE41; a) priečny rez, SEM; b) povrch, SEM. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2010) [57].

Tabuľka č. 4: Chemické zloženie horčíkových zliatin typu ZE10 a ZE41 podľa ASTM [47, 56].

Typ	Obsah prvkov [hm. %]							
	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Mg	ost.
ZE10	1,0-1,5						zost.	max. 0,3
ZE41	3,5-5,0	0,4-1,0	0,75-1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	zost.	max. 0,3

2.1.3. Využitie horčíkových zliatin systémov Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE pre bio-medicínske aplikácie

Horčíkové zliatiny boli pre ich potenciálne využitie v bio-medicíne podrobené už viacerým štúdiám ohľadom bio-kompatibility. Stručný prehľad vybraných štúdií ohľadom horčíkových zliatin vystavených prostrediu in vivo je uvedený v tab. č. 5. Väčšina štúdií poukázala na potenciálne problémy, ktoré môžu súvisieť s veľmi rýchlo prebiehajúcou koróziou horčíkových zliatin v prostredí in vivo. Z tohto dôvodu autori štúdií poukazujú na nutnosť uváženého výberu zliatiny a návrhu vhodných tvarov a veľkostí implantátov na báze horčíka, ako aj na použitie vhodných povrchových úprav. Autori ďalej zhodnotili, že systémy horčíkových zliatin Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE majú potenciál pre využitie v biomedicínskych aplikáciách, a to hlavne v oblastiach vývoja kostných implantátov, či koronárnych stentov.

Tabuľka č. 5: Vybrané skúšky na horčíkových zliatinách systému Mg-Al-Zn, Mg-Zn-RE a Mg-Zn-Zr-RE v prostredí in vivo.

Rok/Materiál/ Zvieratá/ Umiestnenie	Hlavné závery práce	Zdroj
2007/AZ31/ ovce /bedrová kosť	Autori pozorovali, že po troch mesiacoch umiestnenia AZ31 v prostredí in vivo, vykazovala zliatina veľkú mieru korózneho napadnutia a na rozhraní kov – in vivo prostredie zaznamenali tvorbu novej kosti. Autori tak dospeli k záveru, že horčíkové zliatiny majú potenciál vo využití ako kostné implantáty.	[42]
2007/AZ31/ králiky/stehenná kosť	Pri skúšaní zliatiny AZ31 v prostredí in vitro (Hankov roztok) autori pozorovali jej primeranú rýchlosť degradácie. Uvoľňujúci sa H_2 bol pod limitom, ktorý by mohol negatívne vplývať na metabolizmus hostiteľského tkaniva. Pri aplikovaní zliatiny do prostredia in vivo sa zliatina počas deviatich týždňov pomaly biologicky odbúravela a vytvorené nové tkanivo okolo implantátu malo pomer Ca k P veľmi blízky k prirodzenej kosti. Autori tak vyhodnotili, že zliatina má potenciál v ortopedickej chirurgii pre nový typ biologicky odbúrateľného implantátu.	[43]
2007/AZ31,AZ91, WE43/morčatá/ intradermálne	Po 24 h od aplikácie pevných horčíkových zliatin či ich roztokov (pripravených rozpustením horčíkových zliatin v roztoku HCl a pufrovaných roztokom NaOH na pH 5,5) nebola na koži zvierat pozorovaná žiadna alergická reakcia. Z biopsií koži autori vyhodnotili, že testované vzorky nespôsobujú kožnú hypersenzitivitu.	[58]
2015/AZ31/ myši/chrbát	Na experiment boli použité tri typy vzoriek AZ31, a to chemicky leštená, s povlakom z hydroxiapatitu a $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$. Pripravené vzorky boli implantované do myši po dobu 16 týždňov. U myši nebol pozorovaný výrazný zápal po implantácii zliatin. V prípade vzoriek s povlakom bolo pozorované menšie korózne napadnutie implantátu v porovnaní s chemicky leštenou AZ31.	[45]
2016/MgZnYNd/ miniprasiatka/ koronárna tepna	Povrch zliatiny MgZnYNd, ktorý bol pred nanesením poly(mliečnej-co-glykolovej kyseliny) upravený 3-aminopropyltriethoxysilánom vykazoval zlepšenie protikorózných, bio-aktívnych a bio-kompatibilných vlastností in vitro v porovnaní s neupravenou zliatinou, či so zliatinou upravenou len poly(mliečnou-co-glykolovou) kyselinou. V prostredí in vivo bola vyhodnotená benígna (neškodná) tkanivová zlučiteľnosť.	[59]

2017/AZ31/ králiky/kĺbový výbežok stehennej kosti	Skafold z horčíkovej zliatiny AZ31 bol vložený do kyseliny fluorovodíkovej k príprave fluoridového konverzného povlaku na jeho povrchu. Následne bol skafold bez povlaku a s povlakom implantovaný do tela králika až po dobu 18 týždňov. Autori vyhodnotili, že skafold s fluoridovým konverzným povlakom vykazoval lepšiu odolnosť proti korózii, bio-kompatibilitu a lepšie osteokondukčné či osteoindukčné účinky v porovnaní so skafoldom bez fluoridového konverzného povlaku.	[44]
2017/MgZnZr/ králiky/kĺbový výbežok stehennej kosti	V práci boli k fixácii zlomenín kostí použité skrutky z horčíkovej zliatiny bez a s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným vložením zliatiny do 40% roztoku HF po dobu 12 h pri 30 °C. Doba expozície v prostredí in vivo bola od 1 do 6 mesiacov. Skrutky s fluoridovým konverzným povlakom v porovnaní so skrutkami bez povlaku vykazovali lepšiu cytokompatibilitu a lepšie osteokondukčné či osteoindukčné účinky. Autori vyhodnotili, že horčíkové zliatiny s fluoridovým konverzným povlakom majú potenciál k ich klinickému využitiu na fixáciu zlomenín kostí.	[60]
2017/WE43/ králiky/holenná kosť	V práci bolo preukázané, že tento typ zliatiny v podobe skrutky bol schopný zachovať stabilnú veľkosť a tvar počas 12-týždňovej expozície in vivo. Autori vo svojich záveroch uviedli, že zliatina WE43 nevyhovuje podmienkam osteosyntetickému materiálu, keďže v tele hostiteľa dochádza k jeho degradácii. Avšak ďalej dodávajú, že pri vhodnej voľbe tvaru a hrúbky skrutky zo zliatiny WE43 by bolo možné tieto materiály využívať pre fixáciu zlomenín, bez ďalšieho nutného zásahu potrebného k vyňatiu implantátu z tela hostiteľa (čo je nutnosťou u doteraz využívaných osteosyntetických materiálov).	[61]

2.2. Elektrochemická korózia kovov vo vodnom prostredí

Korózia obecné je súhrn heterogénnych chemických a elektrochemických reakcií, ktoré prebiehajú na rozhraní kov – okolité prostredie, pričom tieto procesy vedú k znehodnoteniu kovového materiálu. Norma ČSN EN ISO 8044 definuje elektrochemickú koróziu ako koróziu, ktorá v sebe zahŕňa najmenej jednu anodickú a jednu katodickú reakciu [62].

Spontánnosť priebehu jednotlivých reakcií určujú hodnoty zmien Gibbsových energií. Pre priebeh korózných reakcií vo vodivom prostredí je možné zmeny Gibsových energií vyjadriť pomocou Nernst – Petersonovho vzťahu (1) [63, 64]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{M^{n-}}}{a_{M^{n+}}}, \quad (1)$$

kde ΔG^0 je zmena Gibbsovej energie za štandardných podmienok (25 °C; 101,3 kPa), $a_{M^{n+}}$ resp. $a_{M^{n-}}$ sú aktivity oxidujúcej resp. redukujúcej sa látky, R je univerzálna plynová konštanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) a T je termodynamická teplota.

Pre elektrochemickú reakciu vzhľadom na elektrický prúd prechádzajúci kovom počas reakcie platí Faradayov zákon (vzťah (2)), ktorý vyjadruje, že látkové množstvá rôznych látok, ktoré sa vylúčia rovnakým nábojom sú chemicky ekvivalentné a chemický ekvivalent, A , tak závisí priamo úmerne na mólovej hmotnosti látky:

$$A = \frac{M}{n \cdot F}, \quad (2)$$

kde M je mólová hmotnosť, n je počet elektrónov potrebných na vylúčenie jednej chemickej entity a F je Faradayova konštanta ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pre rýchlosť chemických zmien (hmotnosť zreagovanej látky za čas) je možné potom písať vzťah (3):

$$\frac{m}{t} = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I, \quad (3)$$

kde m je hmotnosť zreagovanej látky za čas t a I je prúd, ktorý prešiel obvodom za čas.

V dôsledku vzájomného pôsobenia rozdielných hodnôt vnútorných energií vzniká pri ponorení kovu do elektrolytu potenciálový skok, ktorý sa systém snaží energeticky vyrovnať. Z tohto dôvodu dochádza k elektrochemickým procesom v podobe výmeny častíc a nábojov na rozhraní kov – elektrolyt. Táto výmena je sprevádzaná elektrickou prácou definovanou vzťahom (4):

$$W = n \cdot F \cdot E, \quad (4)$$

kde W je práca, n je počet vymenených elektrónov v rámci jedného atómu a E je elektródový potenciál kovu.

Ak výmena elektrónov prebieha pri konštantnom tlaku a teplote, potom platí, že $\Delta G = -W$. Z toho potom vyplýva, že spojením rovníc (1) a (4) získame vzťah (5) pre potenciál kovu v stave dosiahnutia rovnováhy v roztoku svojich iónov [64]:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^{n-}}}, \quad (5)$$

kde E_r je rovnovážny potenciál a E^0 je štandardný elektródový potenciál.

Uvedený elektródový potenciál kovu, (E), vo vzťahu (4) má zásadný vplyv na priebeh elektródovej reakcie. Ak je potenciál elektródy zhodný s rovnovážnym potenciálom sú oxidačno – redukčné reakcie v termodynamickej rovnováhe a prebiehajú rovnako rýchlo za súčasného zachovania podmienky elektroneutrality. Narušením rovnováhy dochádza k odchýleniu hodnoty E od E_r . Túto odchýlku je možné vyjadriť ako:

$$E - E_r = \eta, \quad (6)$$

kde veličina η sa nazýva nadpätie a odpovedá hnacej sile reakcie. Na jej hodnote tiež závisí smer reakcie. Ak je $\eta > 0$ reakcie bude prebiehať v smere oxidácie, a naopak ak $\eta < 0$

reakcia bude prebiehať v smere redukcie. V prípade, že $\eta = 0$, sústava sa nachádza v termodynamickej rovnováhe [63].

Ak reakcia kovu prebieha podľa rovnice oxidácie:



potom je možné E_r vyjadriť pomocou zjednodušeného vzťahu (9) ako:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{n+}}. \quad (9)$$

Pri ustálení E_r sa kov nachádza v stave termodynamickej rovnováhy a na jeho povrchu elektrochemické reakcie prebiehajú rovnako rýchlo, ale opačným smerom. Za týchto rovnovážnych podmienok systémom navonok neprechádza žiaden prúd, pretože prúdové hustoty anodickej (i_a), či katodickej (i_k) reakcie sú protichodné (majú opačné znamienko) a sú rovnako veľké:

$$i_a + i_k = 0. \quad (10)$$

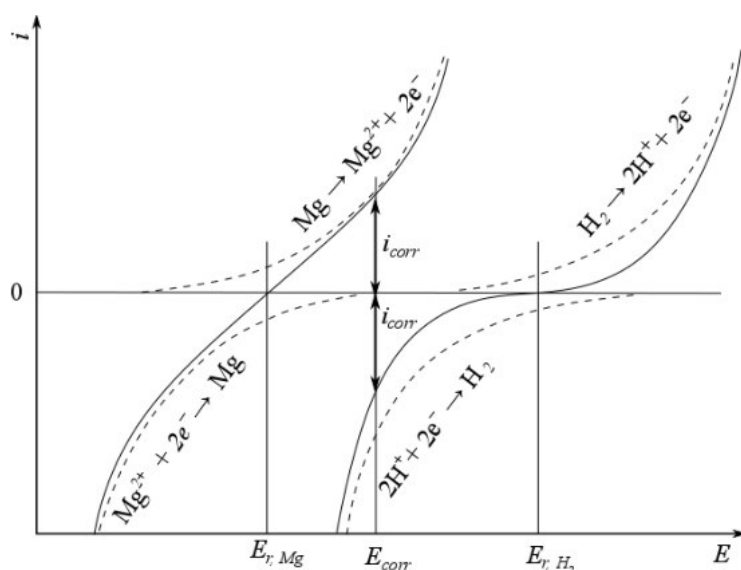
Na povrchu kovu ponoreného do elektrolytu prebiehajú katodické aj anodické reakcie, ktoré sú ovplyvnené kinetikou častkových elektródových reakcií a prúdovou hustotou danej reakcie. Z tohto dôvodu sa teda nejedná o ustálený termodynamický potenciál a v prípade koróznych reakcií sa označuje ako korózný potenciál E_{corr} . Anodické a katodické reakcie tak prebiehajú pri určitom nadpätí (η). Jedny v oblasti anodickej:

$$\eta_a = E_{\text{corr}} + E_{r, \text{Mg}} \quad (11)$$

a druhé v oblasti katodickej:

$$\eta_k = E_{\text{corr}} + E_{r, \text{H}_2}. \quad (12)$$

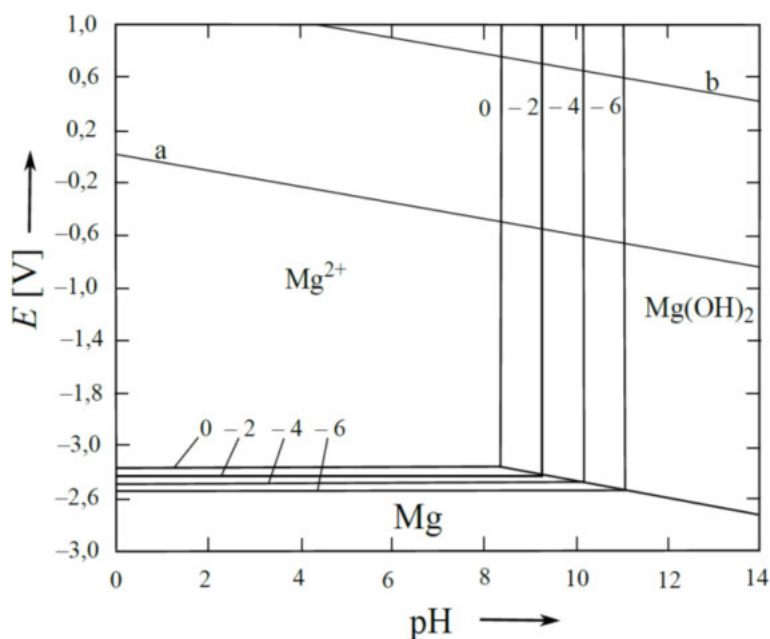
Priebeh anodického a katodického deja je možné názorne vyjadriť polarizačnými krivkami, ktoré vyjadrujú závislosť prúdovej hustoty od potenciálu. Na obr. 10 je uvedený tzv. Evansov diagram, ktorý predstavuje závislosť prúdovej hustoty (i) na potenciáli (E). Uvedené krivky vyjadrujú oxidačno-redukčné reakcie horčíka a depolarizátora (vodíka). Pri koróznom procese dochádza k ich súčasnému priebehu a nazývame ich spriahnuté reakcie. Miesto kde polarizačná krivka pretína os x ($E = E_{\text{corr}}$), predstavuje stav termodynamickej rovnováhy. Hodnotu prúdovej hustoty anodického a katodického deja pri E_{corr} sa nazýva korózná prúdová hustota, i_{corr} , a jej veľkosť určuje koróznú rýchlosť v rovnovážnom stave, do ktorého dospejú kovy bez vonkajšieho zásahu aj v reálnych podmienkach [63, 65].



Obrázok č.10: Evansov diagram pre Mg. Prevzaté s povolením Žilinskej univerzity v Žiline, práva vyhradené (2008) [63].

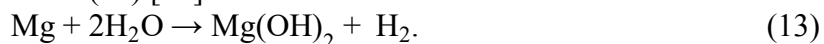
2.2.1. Korózia horčíka vo vodnom prostredí

Horčík má veľmi nízku hodnotu štandardného elektródového potenciálu, $-2,37\text{ V}$ [66, 67]. V závislosti na vzniku korózných produktov v neutrálnych roztokoch s obsahom chloridov, sa hodnoty korózneho potenciálu horčíka a jeho zliatin pohybujú v rozmedzí od $-1,73$ do $-1,67\text{ V}$ (merané proti štandardnej vodíkovej elektróde, SHE) [67]. Korózne chovanie horčíka a jeho zliatin je viazané na korózne prostredie. Výstižnejšie ako štandardné potenciály kovov charakterizujú termodynamické správanie sa kovov Pourbaixove diagramy. Tie boli vypočítané pre reakcie čistých kovov s vodíkovými kationmi a hydroxidovými aniónmi. Na obr. 11 je uvedený Pourbaixov diagram pre systém $\text{Mg-H}_2\text{O}$ pri 25 °C . Diagram vychádza z termodynamických zákonov a popisuje správanie horčíka v závislosti na pH a potenciáli. V diagrame je vymedzená oblasť (i) imunity, kde je kov termodynamicky stabilný (odpovedá oblasti „ Mg “), (ii) oblasť aktivity, kde prebieha korózia a tvoria sa termodynamicky stabilné kationy, či oxoanióny (odpovedá oblasti „ Mg^{2+} “) a napokon (iii) oblasť pasivity, kde dochádza napr. k vzniku nerozpustných oxidov či hydroxidov (odpovedá oblasti „ Mg(OH)_2 “). Oblasť imunity leží pri veľmi zápornom potenciáli, ktorý je možné dosiahnuť len v prostredí veľmi silných redukčných činidiel a veľmi hlboko pod redukčným potenciálom vodíka. V diagrame je priamkami „a“ a „b“ vyznačená oblasť stability vody. Vo vymedzenej strednej časti sa nachádza pásмо jej termodynamickej stability, v hornej časti dochádza k vývoju kyslíka (nad priamkou „b“) a v spodnej časti, (pod priamkou „a“) dochádza k produkcii vodíka. Pourbaixov diagram však nevypovedá nič o rýchlosti jednotlivých reakcií, čo má na koróznú odolnosť rozhodujúci vplyv. Tuhý korózný produkt s malou rozpustnosťou nemusí nutne znamenať vznik pasívnej vrstvy, ktorá bude kov dostatočne chrániť. Okrem toho je oblasť mimo neutrálneho pH spojená s prítomnosťou ďalších iónov, ktoré môžu výrazne ovplyvniť oblasť stability tvorbou nerozpustných produktov, alebo vytváraním rozpustných komplexov, ktoré zásadne posúvajú rovnováhu jednotlivých reakcií. V prípade horčíka je odolnosť voči korózii viazaná na alkalické prostredie ($\text{pH} > 11$), [1]. Polpriamky, ktoré sú označené 0, -2, -4 a -6 predstavujú termodynamickú situáciu pre rôzne aktivity iónov Mg^{2+} v roztoku (uvedené v logaritmickom meradle) [1, 63, 68].

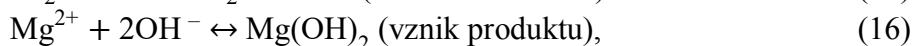
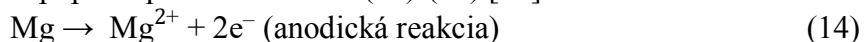


Obrázok č. 11: Pourbaixov diagram pre systém $\text{Mg-H}_2\text{O}$ pri 25 °C . Prevzaté s povolením Žilinskej univerzity v Žiline, práva vyhradené (2008) [63].

Pri korózii horčíka vo vodnom prostredí bude dochádzať k elektrochemickej reakcii s prostredím podľa sumárnej rovnice (13) [63]:

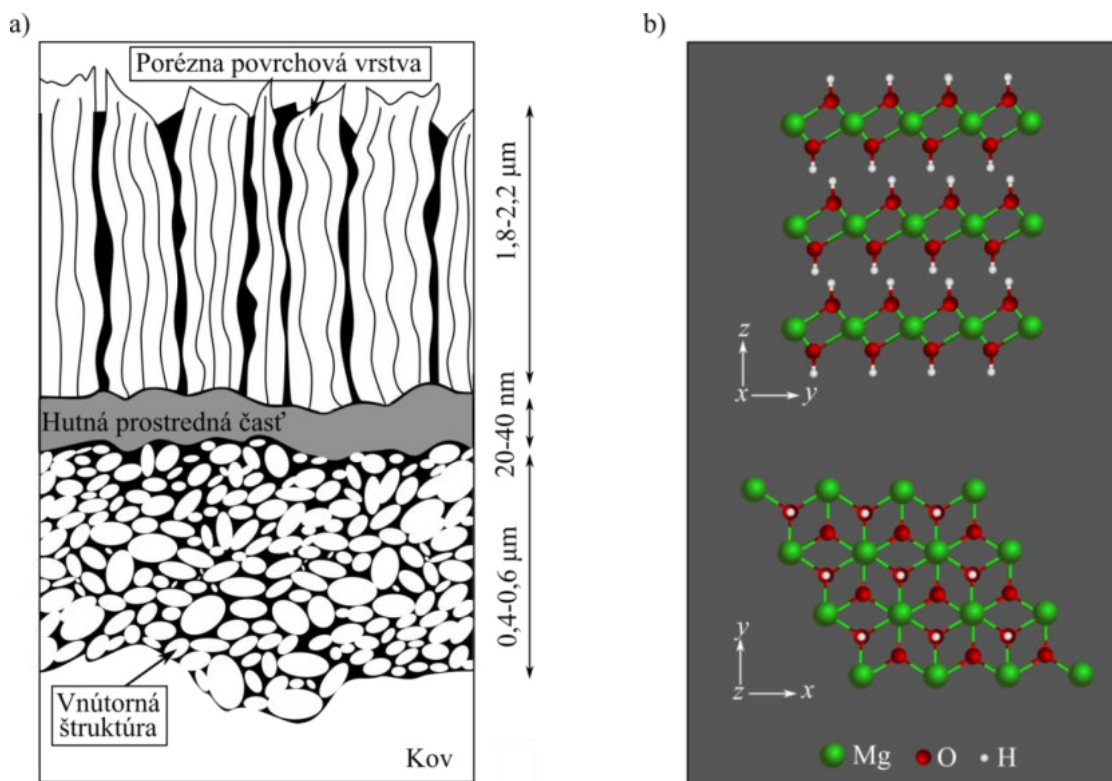


Reakciu je možné detailnejšie popísať pomocou rovníc (14)-(16) [63]:



avšak podľa literatúry [68] je rovnica (14) pravdepodobne zložená ešte z čiastkovej reakcie, kde dochádza k vzniku metastabilného Mg^+ , ktorý ďalej ihneď oxiduje na Mg^{2+} .

Ako pevný produkt elektrochemickej reakcie medzi Mg a prostredím (rovnica (13)) vystupuje $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktorý vytvára na povrchu horčíku pasivačnú vrstvu. Tá pôsobí ako kinetická bariéra proti presunu iónov z roztoku k povrchu kovu. Táto vrstva je však nesúmerná a pozostáva z troch častí: (i) vnútorná štruktúra o hrúbke 0,4-0,6 μm , (ii) hutná prostredná oblasť o hrúbke len 20-40 nm, a napokon (iii) veľmi porézna povrchová vrstva, ktorá dosahuje hrúbku 1,8-2,2 μm (viď. obr. 12 (a)). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ má hexagonálnu kryštalovú mriežku, kde sa jednotlivito striedajú Mg^{2+} kationy s OH^- aniónmi (obr. 12 (b)). Toto vrstevnaté usporiadanie v mriežke uľahčuje jej možné porušenie [69].



Obrázok č. 12: Grafické znázornenie a) pasivačnej vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vytvorenej na horčíku. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2011) [68]. b) mriežka $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Prevzaté s povolením American Chemical Society, práva vyhradené (2009) [67].

Podľa Pilling-Bedworthovho vzťahu je pomer molekulárneho objemu pasivačnej vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ k atómovému objemu Mg rovný 1,77, pričom uvedená hodnota odpovedá pasivačnej vrstve, ktorá by mala vykazovať dlhodobé ochranné účinky [67]. Avšak kombináciou vnútorných pnutí, ktoré vedú k jej praskaniu (spôsobené pravdepodobne uvoľňovaním H_2 pri tvorbe vrstvy, rovnica (13)) a krehkým porušovaním v dôsledku usporiadania Mg^{2+} kationov a OH^- aniónov v kryštalovej mriežke $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vedie k jej dlhodobo nedostatočnej ochrannej funkcii vo vodnom prostredí [67, 70].

2.2.2. Vplyv legujúcich prvkov a nečistôt na priebeh korózie horčíka a jeho zliatin vo vodnom prostredí

Prídavkom legujúcich prvkov do horčíka môže dochádzať v jeho objeme k vylúčeniu ich čistých foriem, ďalej k vzniku intermediárnych fáz, či k rozpusteniu v tuhom roztoku. V prípade, že dôjde k precipitácii čistých foriem legujúcich prvkov (poprípade nečistôt), alebo k vzniku intermediárnych fáz, vznikajú medzi vytvorenými časticami a tuhým roztokom mikrogalvanické články, ktoré ovplyvňujú korózne správanie sa horčíkových zliatin [67]. Vylúčené častice sú zvyčajne ušľachtilejšie v porovnaní s potenciálom tuhého roztoku, u ktorého tak v koróznom prostredí dochádza k prednostnému rozpúšťaniu. Toto tvrdenie súhlasí s výsledkami práce [71] autorov Südholz et al., v ktorej určili pomocou metódy potenciodynamickej polarizácie v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku NaCl hodnoty E_{corr} pre čisté fázy tvorené legujúcimi prvkami, prípadne nečistotami, ktoré sa vyskytujú v bežných komerčných horčíkových zliatinách (vid'. tab. 6). Iba v prípade fázy Mg_2Ca bola zistená nižšia hodnota korózneho potenciálu v porovnaní s čistým horčíkom.

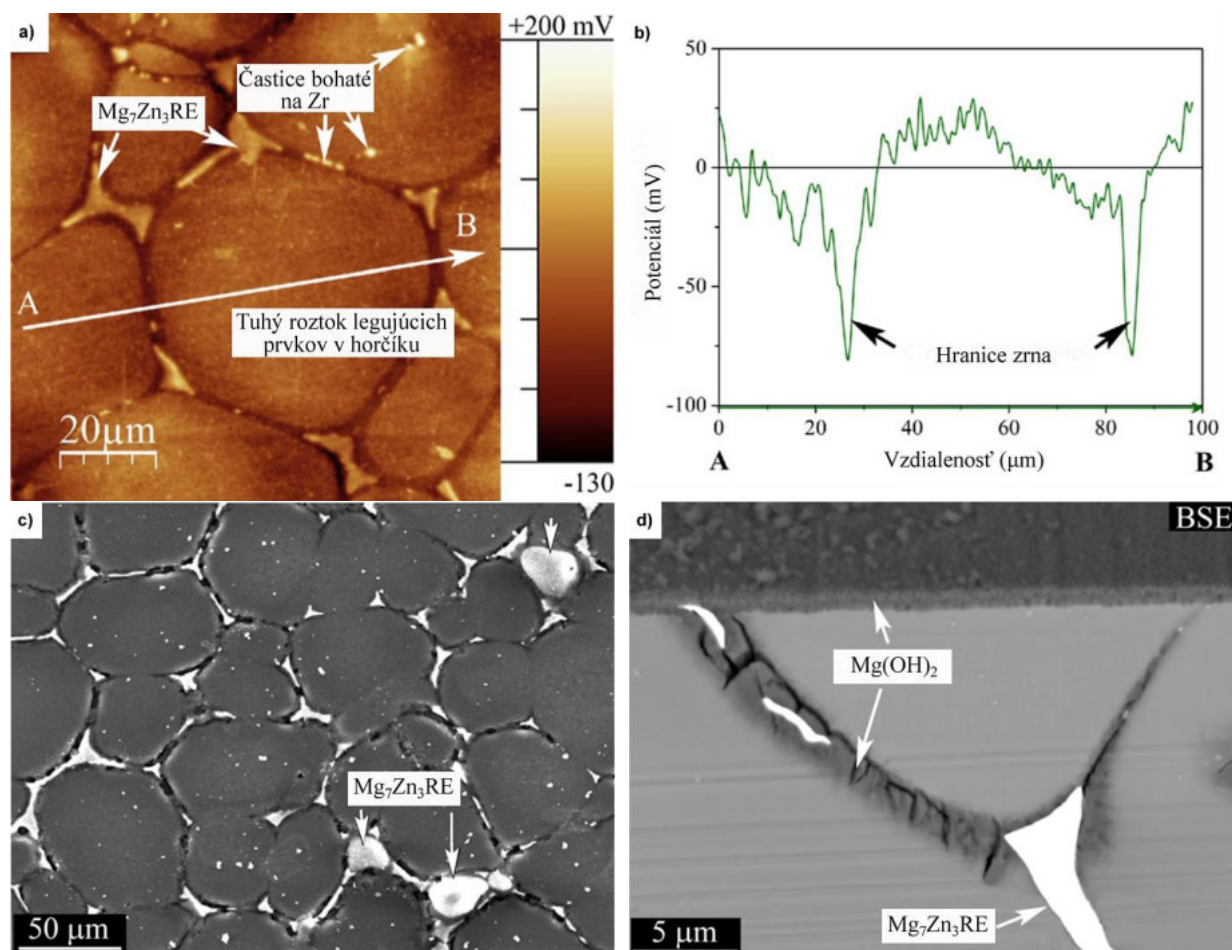
Tabuľka č. 6: Hodnoty E_{corr} pre čisté fázy legujúcich prvkov a nečistôt, ktoré sa vyskytujú v bežných komerčných horčíkových zliatinách [71].

Systém prvkov	Čistá intermetalická fáza	E_{corr} (V)*
Mg-Ca	Mg_2Ca	- 1,75
Mg	-	- 1,65
Mg-Y	Mg_{24}Y_5	- 1,60
Mg-La	Mg_{12}La	- 1,60
Mg-Nd	Mg_3Nd	- 1,55
Mg-Si	Mg_2Si	- 1,54
Mg-Ce	Mg_{12}Ce	- 1,50
Mg-Al	$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	- 1,35
Mn	-	- 1,28
Mg-Zn	MgZn_2	- 1,03
Fe	Mg_2Al_3	- 0,60
Ni	-	- 0,22
Cu	-	- 0,15

* merané proti SHE

Na obr. 13(a) je schematické znázornenie mikrogalvanických procesov, ktoré môžu nastať na povrchu horčíkových zliatin vystavených koróznemu prostrediu. Oblasť α^a predstavuje tuhý roztok s nižším obsahom legujúcich prvkov v horčíkovej matrici, táto oblasť vystupuje ako mikroanóda a dochádza k jej prednostnému rozpúšťaniu v koróznom prostredí. Naopak, ako mikrokatóda vystupuje oblasť tuhého roztoku označená ako α^b , teda s vyšším obsahom legujúcich prvkov, či oblasť β , ktorá predstavuje intermediárne fázy a oblasť ϵ , ktorá predstavuje nečistotu [68]. Rozloženie a tvar intermediárnych fáz v tuhom roztoku horčíkových zliatin je tiež veľmi dôležitým faktorom, ktorý vplýva na priebeh korózie (vid'. obr. 13 (b)). Ak sú ušľachtilejšie intermediárne fázy väčšie a nerovnomerne rozptýlené v tuhom roztoku, budú priebeh korózie horčíkových zliatin urýchľovať. Ak však budú ušľachtilejšie intermediárne fázy menšie a rovnomerne rozptýlené, budú po odstránení tuhého roztoku v dôsledku jeho prednostnej korózie súvisle pokrývať celý povrch horčíkovej zliatiny. Týmto mechanizmom tak môžu ušľachtilejšie intermetalické fázy vytvárať na horčíkových zliatinách určitú bariéru pred postupujúcou koróziou [68].

oblastami. Najväčší rozdiel potenciálov ($+180 \pm 10$ mV) autori zaznamenali medzi časticami bohatými na Zr a tuhým roztokom legujúcich prvkov v horčíku⁴[54]. Medzi fázou Mg_7Zn_3RE a tuhým roztokom bol rozdiel potenciálov $+100 \pm 5$ mV a napokon najnižšie hodnoty potenciálov dosahovali hranice zŕn, kde bol zaznamenaný rozdiel potenciálov medzi tuhým roztokom a hranicami zŕn -80 ± 5 mV. Po vystavení horčíkovej zliatiny ZE41 koróznemu 3,5% roztoku NaCl po dobu 60 min bolo na priečnom reze horčíkovej zliatiny pozorované korózne napadnutie na jej povrchu a na mieste hraníc zŕn (viď. obr. 14 (b)).



Obrázok č. 14: Horčíková zliatina ZE41 a) potenciálová mapa jej povrchu, KPFM b) lineárna analýza priebehu potenciálu, KPFM; c) povrch, SEM a d) priečný rez horčíkovej zliatiny ZE41 po vystavení 3,5% roztoku NaCl po dobu 60 min, SEM. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2010) [54].

Všeobecne platí, že horčíkové zliatiny podliehajú korózii prednostne na miestach so zvýšeným obsahom vakancií alebo intersticií, po sklzových pásoch a dislokačných čiarach. Ďalej kryštalografické roviny s menšou hustotou zaplnenia atómami dosahujú väčšiu hodnotu povrchovej energie⁵, s čím ďalej súvisí aj väčšia aktivita takéhoto povrchu. Väčšia aktivita povrchu má všeobecne za dôsledok nárast korózneho rýchlosti [68, 73].

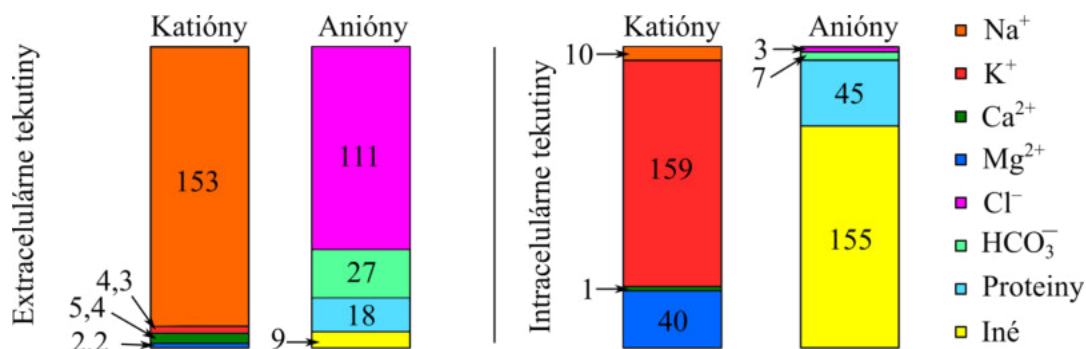
Z uvedených dôvodov tak môže dôjsť k tzv. „chunk effect-u“, čo je celkové fyzické oddelenie častí materiálu zliatiny z jej objemu v dôsledku obkorodovania ušľachtilejších častí z povrchu materiálu (viď. obr. 13 (b)). K tomuto efektu ďalej prispieva aj vývoj H₂ na lokálnych mikrokatódach (rovnice (13) a (15)) [68].

⁴ Tuhý roztok v liatej ZE41 horčíkovej zliatine môže obsahovať 0,2-2,1 at. % Zr.

⁵ Bazálna rovina (0001) dosahuje najväčšiu hustotu obsadenia atómami, za ňou nasleduje rovina (11 $\bar{2}$ 0) a napokon rovina (10 $\bar{1}$ 0).

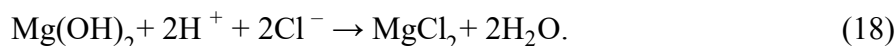
2.2.3. Korózia horčíka a jeho zliatin v prostredí telesných tekutín

Teplota, pH, či zložky obsiahnuté v telesných tekutinách predstavujú špecifické korózne prostredie pre horčík a jeho zliatiny [74]. V telesných tekutinách sú prítomné nízkomolekulárne organické látky (močovina, glukóza, aminokyseliny), vysokomolekulárne organické látky (bielkoviny) a anorganické látky (elektrolyty) [75]. Grafické znázornenie obsahu základných kationov a aniónov v extracelulárnych a intracelulárnych tekutinách je uvedené na obr. 15.



Obrázok č. 15: Grafické znázornenie obsahu (v mEq · kgH₂O⁻¹)⁶ základných kationov a aniónov v extracelulárnych a intracelulárnych tekutinách. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2012) [75].

Z obr. 15 je viditeľné, že prostredie telesných tekutín obsahuje veľké množstvo Cl⁻ aniónov. V krvnej plazme bola koncentrácia Cl⁻ stanovená na ~103 mmol · l⁻¹ [76], pričom kritická koncentrácia chloridových aniónov k vzniku bodového korózneho napadnutia (pittingu) na horčíku je v závislosti na pH len približne 2-20 mmol · l⁻¹ [77]. Anióny Cl⁻ sú pre horčík agresívne z dôvodu ich adsorpcie na pasivačnú vrstvu Mg(OH)₂, ktorú prevádzajú na ľahko rozpustný MgCl₂ [78]. Tým dochádza k ďalšiemu zníženiu protikorózných ochranných účinkov pasivačnej vrstvy a k vyššej aktivite povrchu horčíka. Reakcie je možné zapísať v tvare:



Teplota má na priebeh korózie horčíka taktiež výrazný vplyv. S nárastom teploty dochádza k exponenciálnemu rastu jeho korózneho rýchlosti [26]. Teplota telesných tekutín sa pohybuje okolo 37 °C. Pri korózii horčíka dochádza k lokálnemu nárastu koncentrácie OH⁻ aniónov, ktoré posúvajú pH telesných tekutín⁷[2] k vyšším hodnotám. Vyššia hodnota pH urýchľuje vylúčenie uhličitanov a fosforečnanov z telesných tekutín na povrch horčíkových zliatin. Tie tak do určitej miery môžu stabilizovať pasivačnú vrstvu Mg(OH)₂. Uhličitaný môžu ďalej reagovať s pasivačnou vrstvou za vzniku stabilnejšieho Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 5H₂O [78]. Významným ukazovateľom pri využití horčíkových zliatin v podobe ortopedických implantátov je prítomnosť vylúčeného fosforečnanu vo forme hydroxylapatitu či karbonatoapatitu⁸ na povrchu horčíkových zliatin. Hodnota pH a teplota v okolí implantátu z horčíkových zliatin ovplyvňuje jednak vylučovanie uhličitanov či fosforečnanov na jeho povrchu, ale v závislosti na tom aj uchycovanie proteínov či buniek z okolitého

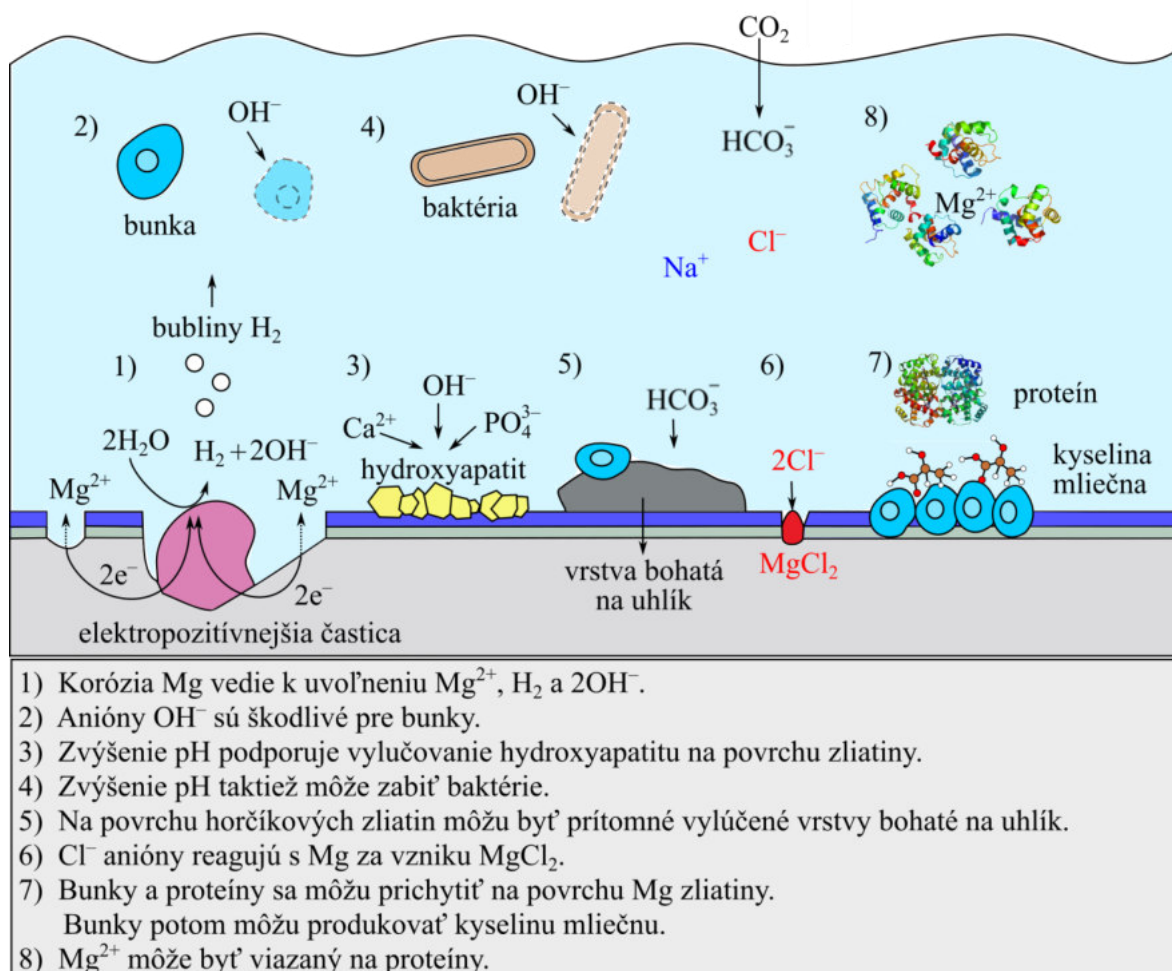
⁶ Jednotka miliekvivalent (mEq) predstavuje množstvo (v miligramoch) rozpustenej látky berúc do úvahy náboj iónov podelené atómovou (molekulovou) hmotnosťou. Výpočet mEq = (hmotnosť látky × náboj) / atómová (molekulová) hmotnosť.

⁷ Hodnota pH telesných tekutín sa pohybuje od 7,4 do 7,6.

⁸ Hydroxylapatit: Ca₅(OH)(PO₄)₃ resp. Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆; karbonatoapatit: 3Ca₃(PO₄)₂ · CaCO₃ · H₂O sú hlavnými anorganickými zložkami kostí či zubov.

prostredia [79]. Z tohto dôvodu má hodnota pH a teplota významnú úlohu pri prijatí či odmietnutí implantátu organizmom [80, 81].

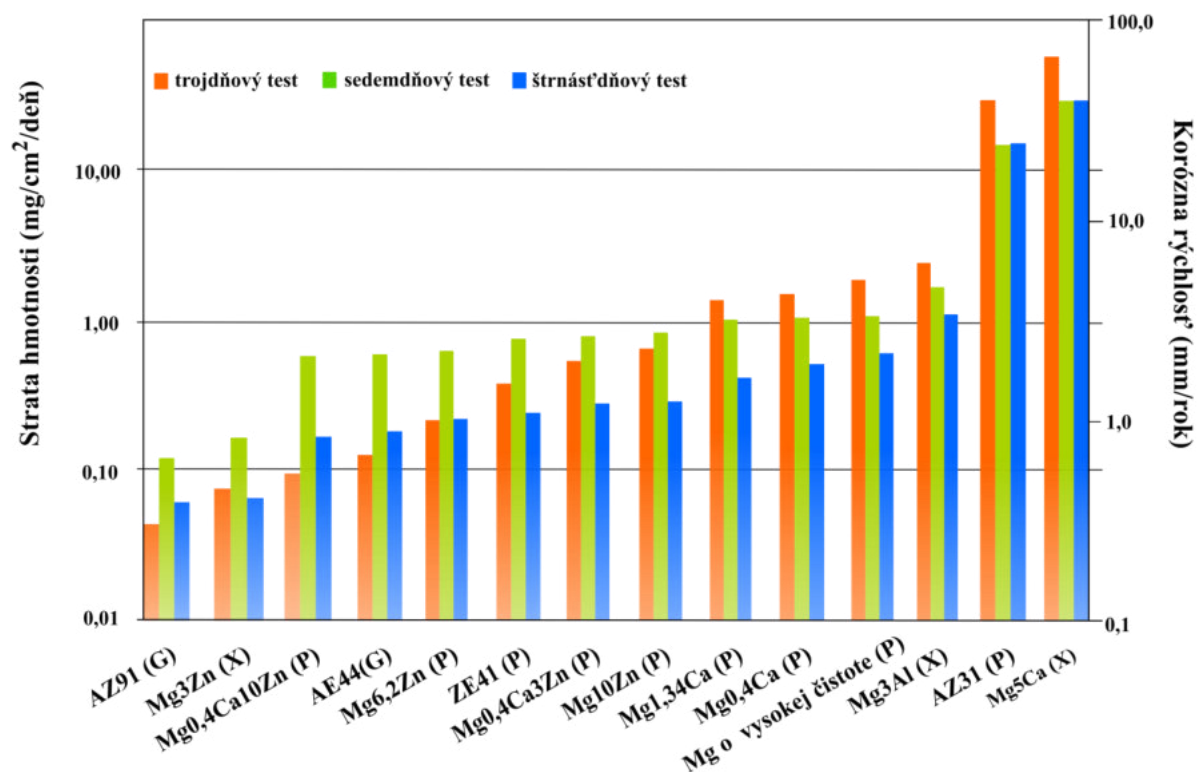
Schematické znázornenie možných interakcií povrchu horčíkových zliatin s prostredím telesných tekutín je uvedený na obr. 16.



Obrázok č. 16: Schematické znázornenie možných interakcií povrchu horčíkových zliatin s prostredím telesných tekutín. Prevzaté s povolením Elsevier, otvorený prístup (2017) [25].

K simulácii podmienok prostredia v živých organizmoch sa využívajú roztoky simulovaných telesných tekutín (simulated body fluid, SBF). Na obr. č. 17 je uvedený graf rýchlosti korózie pre rôzne typy horčíkových zliatin, ktoré boli vystavené prostrediu SBF minimálneho esenciálneho média⁹ (minimum essential medium, MEM) pri teplote 37 °C. Zistené hodnoty rýchlosti korózie sa líšia v niektorých prípadoch až o 2 rády. Degradácia horčíkových zliatin pôsobením telesných tekutín má okrem straty mechanických vlastností aj iné, sekundárne, negatívne dôsledky v podobe nadmerného vývoja H_2 , či vzniku korózných produktov, ktoré môžu mať nežiaduce účinky na pacienta [2]. Redukcia týchto problémov vyžaduje interdisciplinárny prístup, zahŕňajúci spoluprácu metalurgov, toxikológov, korózných inžinierov, dizajnérov a chirurgov. Potreba veľkej skupiny odborníkov bola pravdepodobne najväčšou prekážkou pre rýchly vývoj biologicky odbúrateľných materiálov na báze Mg [2].

⁹ MEM – je jedným z najčastejšie používaných SBF roztokov pre kultiváciu buniek. Môžu byť použité s rôznymi suspenziami či adherentnými bunkami cicavcov.



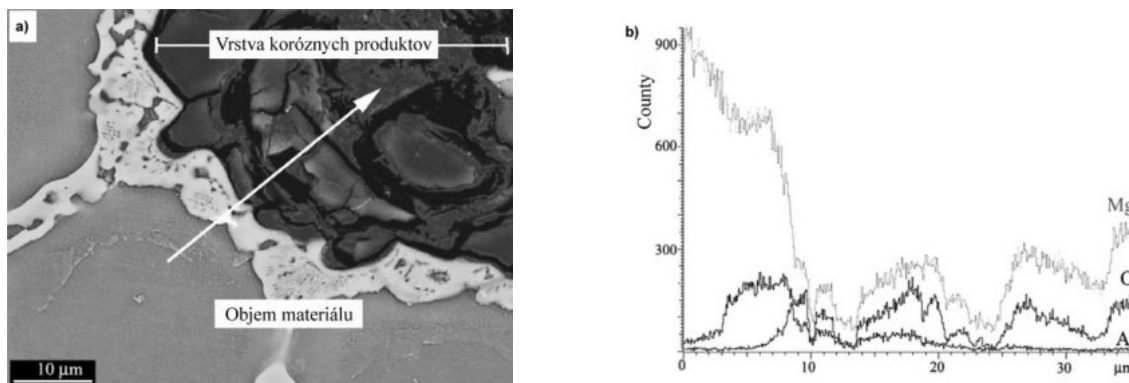
Obrázok č. 17: Graf rýchlosti korózie pre rôzne typy zliatin, ktoré boli vystavené MEM prostrediu pri teplote 37 °C, (označenie G prislúcha korózii prítomnej na celom povrchu, P je pitting a X je pre veľmi lokalizovanú koróziu). Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2010) [82].

2.2.4. Galvanická a lokalizovaná korózia

Horčík a jeho zliatiny v koróznom prostredí telesných tekutín najčastejšie podliehajú nerovnomernej korózii, a to v dôsledku prítomnosti mikrog galvanických článkov na ich povrchu.

2.2.2.1. Galvanická korózia

Korózný mikročlánok môže vzniknúť vo vodivom prostredí na povrchu horčíkovej zliatiny medzi intermediárnymi fázami a tuhým roztokom vid'. kapitola 2.2.2. V prípade horčíkových zliatin intermediárne fázy zvyčajne dosahujú kladnejšie hodnoty E_{corr} v porovnaní s čistým horčíkom (vid'. tab. 6). Medzi fázami tak vznikne mikrog galvanický článok (obr. 13(a)), kde ako mikrokatóda vystupuje intermediárna fáza a ako mikroanóda tuhý roztok legujúcich prvkov v horčíku, čo má za dôsledok jeho prednostné rozpúšťanie. Rýchlosť galvanickej korózie môže byť riadená viacerými faktormi, pričom k jej nárastu dochádza: (i) so zvyšujúcou sa vodivosťou korózneho prostredia, (ii) s nárastom veľkosti rozdielu potenciálu mikrokatóda – mikroanóda, (iii) s malou polarizovateľnosťou mikrokatódy a mikroanódy, (iiii) s nárastom pomeru plošného obsahu mikrokatódy k mikroanóde a (iiii) malou vzdialenosťou medzi mikrokatódou a mikroanódou [83]. Na obr.18 je príklad galvanickej korózie horčíkovej zliatiny AZ91D, kde došlo ku korózii menej ušľachtilej fázy (tuhý roztok legujúcich prvkov v horčíku) a ušľachtilejšia fáza ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) ostala zachovaná [84].



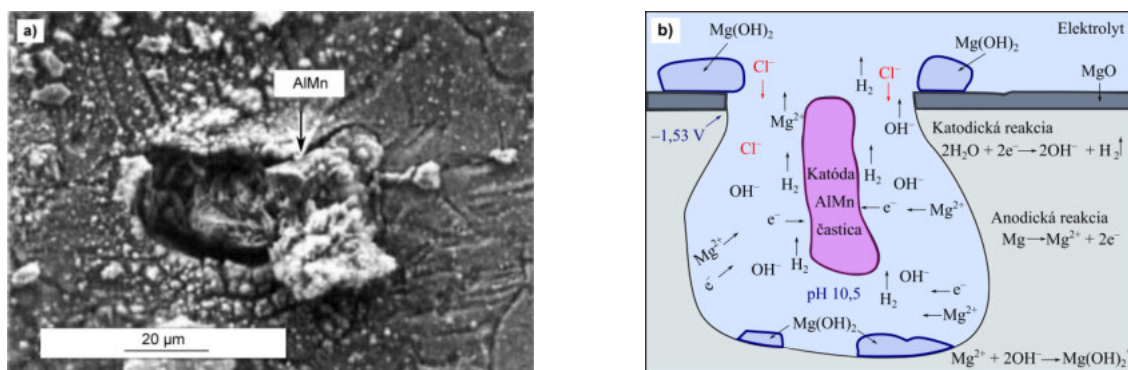
Obrázok č. 18: Horčíková zliatina AZ91D a) prierečný rez zliatinou vystavenej 3,5% roztoku NaCl po dobu 10 dní (SEM); b) EDS čiarová analýza vyznačeného úseku (biela šípka). Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2008) [84].

2.2.2.2. Lokalizovaná korózia

Prostredie telesných tekutín obsahuje veľké množstvo Cl^- aniónov, čo vplýva aj na typ korózneho napadnutia horčíkových zliatin. Najčastejšie sa lokalizovaná korózia prejavuje vo forme pittingu a nitkovej korózie [85, 86].

Korózia vo forme pittingu je charakteristická tým, že v miestach korózneho napadnutia intenzívne postupuje do hĺbky materiálu a na rozdiel od galvanickej korózie okolitý povrch ostáva bez viditeľného korózneho napadnutia. V prípade horčíka a jeho zliatin k nej najčastejšie dochádza pri voľnom koróznom potenciáli v neoxidujúcich médiách obsahujúcich anióny Cl^- . K iniciácii pittingu dochádza na oslabených miestach pasívnej vrstvy nad tuhým roztokom horčíkovej zliatiny hneď vedľa častíc intermetalických fáz ako napríklad $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ či Al_xMn_y . Po odhalení základného kovu dochádza k vzniku elektrolytického článku medzi intermetalickými fázami (ktoré zvyčajne vystupujú ako mikrokatódy) a tuhým roztokom (ktorý zvyčajne vystupuje ako mikroanóda) [26, 66, 87].

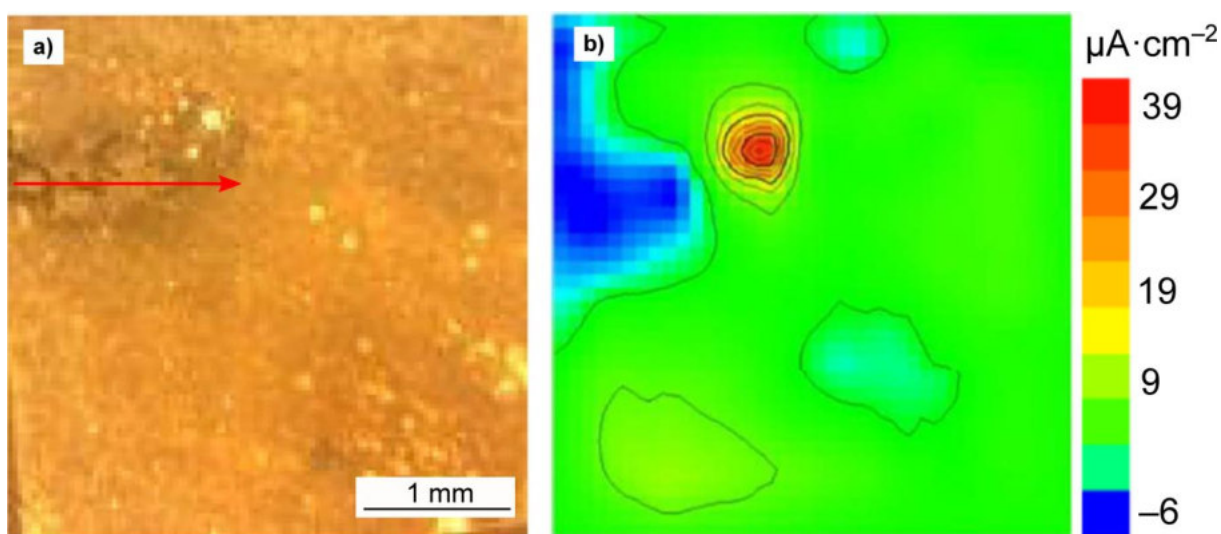
V revue [87] autori Zeng et al. popísali priebeh vzniku pittingu na horčíkovej zliatine AM60, ktorá bola vystavená roztoku obsahujúceho anióny Cl^- . V počiatočnej fáze dochádzalo k absorpcii aniónov Cl^- na miestach pasívnej vrstvy nad tuhým roztokom hraničiacim s intermetalickou fázou Al_xMn_y . Keď depasivačný potenciál (tzn. potenciál pri ktorom dochádza k lokálnej korózii) dosiahol hodnotu korózneho voľného potenciálu zliatiny ($-1,53\text{ V}$), potom nasledovalo rozpúšťanie pasívnej vrstvy blízko Al_xMn_y častíc. Následne prebiehala korózia podľa súhrnnej rovnice (13) na str. 22 a jej výsledkom bol vznik pittingu. V mieste korózneho napadnutia dochádzalo k nárastu pH prostredia dôsledkom vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Hodnota pH sa ustálila medzi 10,4 až 10,5, kedy bolo pozorované vylúčenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na dne korózneho jamky a na povrchu horčíkovej zliatiny (viď. obr. 19).



Obrázok č. 19: Korózne napadnutie vo forme pittingu a) morfológia pittingu na horčíkovej zliatine AM60 vystavenej 3,5% roztoku NaCl; b) schematické znázornenie pittingu. Prevzaté s povolením Elsevier, práva vyhradené (2006) [87].

Nitková korózia sa prejavuje vo forme vlákien, ktoré obvykle vychádzajú z miest nechránených povlakom alebo z miest jeho poškodenia [62]. Je spôsobená preniknutím korózneho prostredia, napr. defektom v povlaku, k podkladovému kovu. Pri pomerne pomalom prívode korózneho prostredia vzniká na odhalenom povrchu kovu korózne aktívna oblasť, ktorá po vytvorení koróznych produktov začne vystupovať ako katóda a korózne aktívna oblasť (anóda) sa presunie na ešte neporušený povrch kovu. Rýchlosť šírenia korózne aktívnej oblasti po povrchu kovu je závislá na zložení korózneho prostredia a na konkrétnom type horčíkovej zliatiny.

V práci [85] autori Wang et al. skúmali mechanizmus nitkovej korózie pomocou rastrovacej vibračnej elektródovej techniky (scanning vibrating electrode technique, SVET). Na obr. 20 je vyznačený smer šírenia nitkovej korózie (červená šípka, obr. 20(a)) a korózne aktívne miesta (červená farba, obr. 20(b)). Naopak modrá oblasť so zápornou prúdovou hustotou vystupovala ako katóda. Autori pozorovali, že po presune lokalizovanej anodickej oblasti na neporušený povrch horčíkovej zliatiny začína pôvodne anodická oblasť vystupovať ako lokalizovaná katóda.



Obrázok č. 20: a) korózny mikrogram; b) distribúcia koróznej prúdovej hustoty zliatiny Mg – 3Zn v 0,0025 M NaCl, 265 min, SVET. Prevzaté s povolením Electrochemical Society, práva vyhradené (2017) [85].

2.3. Metódy hodnotenia koróznej odolnosti horčíkových zliatin

Laboratórne, či prevádzkové korózne skúšky sa používajú prevažne na charakterizáciu koróznych vlastností sledovaného materiálu v danom koróznom prostredí. Korózne skúšky by mali byť navrhnuté tak, aby bola zabezpečená ich spoľahlivosť, reprodukovateľnosť a vysoká vypovedacia schopnosť o chovaní korózneho systému. Metódy hodnotenia koróznych systémov môžeme rozdeliť na dve základné skupiny, a to na expozičné a elektrochemické skúšky.

2.3.1. Expozičné skúšky koróznej odolnosti

Sledovaný materiál sa v tomto prípade vystavuje pôsobeniu rôznych typov koróznych prostredí. Výstupom zo skúšky je zvyčajne určenie koróznej rýchlosti [63].

Medzi základné metódy expozičných skúšok patria:

Strata hmotnosti: cieľom je stanovenie úbytku hmotnosti kovu počas expozície vzorky v korozívne agresívnom prostredí. Výhoda metódy je jej jednoduchosť, nenáročná kontrola

prostredia, a tiež jednoznačnosť získaných dát. Neposkytuje však žiadne informácie o mechanizme korózie [88].

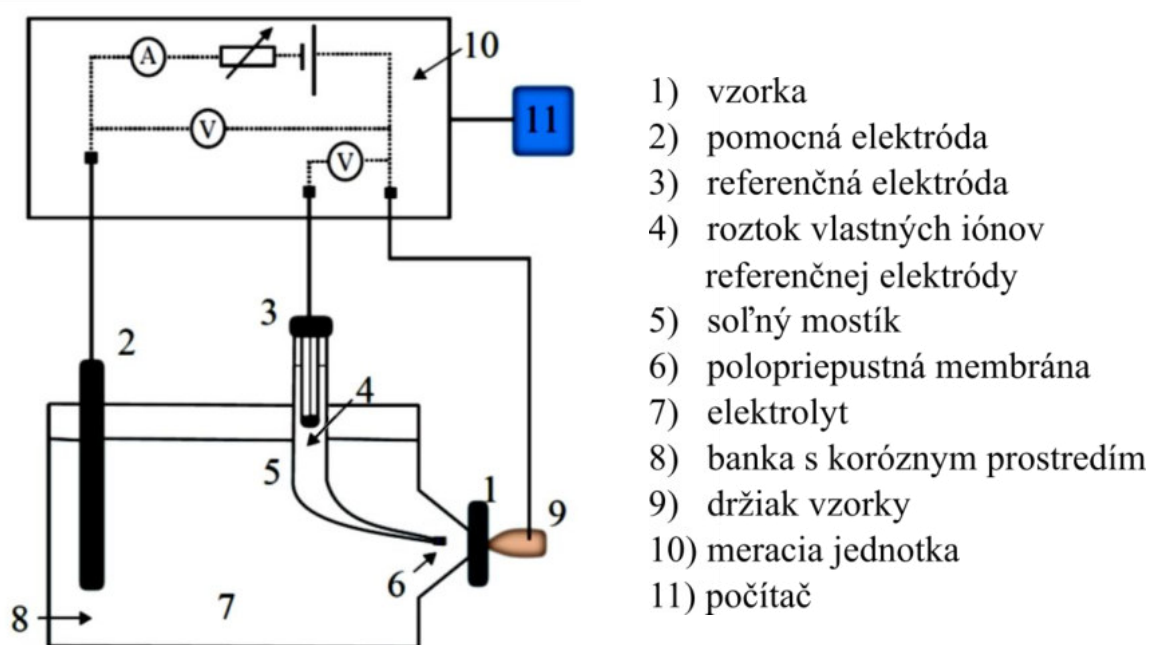
Vývoj vodíka: výhodou je materiálna nenáročnosť vybavenia. Princíp metódy spočíva v meraní množstva uvoľneného H_2 v reálnom čase priebehu korózie. Pri korózii horčíka v in vivo prostredí predstavuje vývoj H_2 veľký problém¹⁰, a preto je meranie tohto atribútu veľmi dôležité [88]. Avšak využitie metódy vývoja H_2 pre stanovenie korózneho rýchlosti horčíka je diskutované vo viacerých štúdiách, napr. [89–91], a to z dôvodu prítomnosti javu nazvaného ako negatívny diferenčný efekt. Ten sa prejavuje pri aplikácii potenciálu na horčík anodickým smerom, kedy na rozdiel od iných kovov (napr. železo či zinok) dochádza so zvyšujúcim sa anodickým nadpätím k nárastu vývoja H_2 . Existujú viaceré štúdie, [92–94], ktoré sa zaoberajú teóriou možných mechanizmov na vysvetlenie tohto javu.

Meranie pH: sleduje sa zmena pH roztoku v závislosti na dobe expozície vzorky. Hodnota pH roztoku sa s časom expozície vzorky mení, a to v dôsledku napríklad tvorby korózných produktov, ktoré vznikajú pri vzájomnej interakcii roztok – kov. Metóda je veľmi jednoduchá, je finančne nenáročná a pH sa dá merať kontinuálne. Vďaka zmene pH je možné predpokladať určitý mechanizmus priebehu korózie v čase [88].

2.3.2. Elektrochemické skúšky korózneho odolnosti

Tieto metódy sú založené na korózii kovov vo vodivých prostrediach. Zo získaných výsledkov je možné určiť predpokladanú rýchlosť korózie v danom prostredí, či predpokladať náchylnosť materiálu na galvanickú, bodovú, interkryštalickú koróziu, korózne praskanie atď. Používajú sa tiež na základné skúmanie mechanizmov korózie a pri kontrole podmienok v praxi [63].

V súčasnosti najbežnejšie používané experimentálne zariadenie pre meranie elektrochemických charakteristík je potenciostat s trojelektrodovým zapojením. Schéma trojelektrodového zapojenia elektrochemickej cely je uvedená na obr. 21 [63].



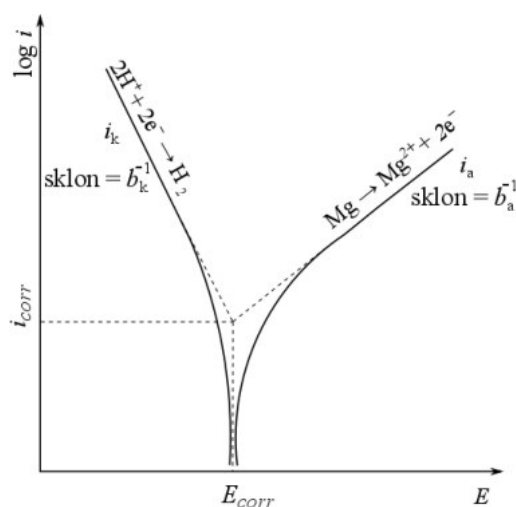
Obrázok č. 21: Schéma trojelektrodového zapojenia elektrochemickej cely.

¹⁰ Pri veľkej rýchlosti korózie horčíka v prostredí in vivo dochádza taktiež k veľkému vývoju vodíka, ktorý telo nestíha vylúčiť. Vodík sa následne zachytáva pod kožou a dochádza tak k vzniku plynovej bubliny

K charakterizácii horčikových zliatin sa najčastejšie využívajú:

Potenciodynamická polarizácia, PD: metóda PD meria závislosť prúdovej hustoty (i) na potenciáli testovanej vzorky voči referenčnej elektróde. Na vzorkách ponorených do elektrolytu dochádza po určitej dobe k ustáleniu ich potenciálu voči referenčnej elektróde. Tento potenciál sa vyznačuje nulovou prúdovou hustotou a odpovedá koróznemu potenciálu E_{corr} . Následne je vzorka polarizovaná vonkajším zdrojom, čo má za dôsledok posun jej potenciálu mimo hodnotu E_{corr} . Ak je povrch vzorky polarizovaný v kladnom smere, vzorka sa bude správať ako anóda a anodický prúd sa zvýši na úkor katodického. Rovnaký princíp platí aj opačným smerom. Vynesením grafu prúdovej hustoty (poprípade jej logaritmu) v závislosti na potenciáli sa získa potenciodynamická polarizačná krivka. Výhodou tejto metódy je relatívne jednoduché nastavenie, príprava vzoriek, dostáva sa okamžitá informácia o koróznej rýchlosti, objasňuje zmeny medzi premennými (napätie, či prúd), a taktiež sú viditeľné rozdiely medzi viacfázovými zliatinami (posun potenciálu a prúdovej hustoty). Medzi negatíva potenciodynamickej polarizácie patrí možnosť merania len vodivých vzoriek, deštrukcia povrchu meraných vzoriek, taktiež touto metódou nie je možné od seba odlíšiť deje prebiehajúce v jednotlivých častiach povlaku a výstup poskytuje informácie len o ochrannej vrstve ako o celku [88].

Experimentálnym meraním sa získa sumárny diagram (obr. 22), ktorý je zložený z anodickej a katodickej krivky vynesenej na tej istej strane logaritmickú osi prúdovej hustoty (tzn. v absolútnej hodnote). Lineárne časti kriviek sa nazývajú tiež Tafelovými oblasťami a takmer sa zhodujú s bežne nemerateľným priebehom parciálnych anodických a katodických reakcií. Následnou extrapoláciou týchto častí kriviek sa určí priesečník zodpovedajúci hodnotám korózneho potenciálu (E_{corr}) a korózneho prúdovej hustoty (i_{corr}), ktoré slúžia ako ukazovatele kinetiky korózie [63, 95].



Obrázok č. 22: Potenciodynamická polarizačná krivka s extrapoláciou Tafelových oblastí. Prevzaté s povolením Žilinskej univerzity v Žiline, práva vyhradené (2008) [63].

Stanoviť koróznú rýchlosť je potom možné pomocou vzťahu (19):

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot M}{n \cdot F}, \quad (19)$$

kde v_{corr} je korózna rýchlosť, i_{corr} korózna prúdová hustota n je počet vymenených elektrónov, M je molárna hmotnosť a F je Faradayova konštanta.

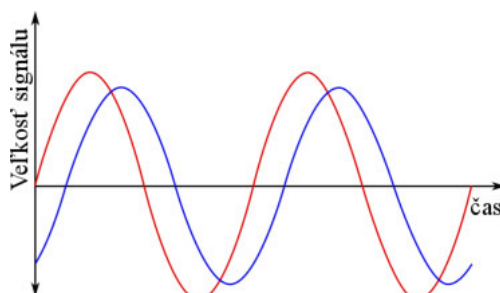
Tafelove koeficienty b_a a b_k uvedené na obr. 22 popisujú sklon čiastkových logaritmických anódových, b_a , a katódových, b_k , oblastí krivky. Z týchto oblastí je ďalej možné pomocou

Sternovej analýzy určiť polarizačný odpor, R_p , ktorý vyjadruje odolnosť kovu proti korózii v danom prostredí. Je možné ho vypočítať podľa vzťahu (20) [63]:

$$R_p = \frac{1}{2,303 i_{\text{corr}}} \frac{b_a |b_k|}{b_a + |b_k|} \quad (20)$$

Elektrochemická impedančná spektroskopia: metóda elektrochemická impedančná spektroskopia (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) sa využíva na elektrochemickú charakterizáciu systémov. S jej využitím je možné skúmať mechanizmy korózie, rozpúšťania, či pasivácie kovov [63, 96, 97].

Princípom metódy je aplikovanie malej amplitúdy (sínusového priebehu) budiaceho signálu o určitej frekvencii, ω , na jednosmerné polarizačné napätie skúmaného systému, pričom sa následne analyzuje jeho odozva (najčastejšie prúd a napätie) [97]. Na obr. 23 je znázornený časový priebeh budiaceho signálu a získaná odpoveď daného systému.



Obrázok č. 23: Časový priebeh budiaceho signálu (červená krivka) a odpovedi daného systému (modrá krivka).

Základnou meranou veličinou je impedancia, Z , ktorá je frekvenčne závislá a je možné ju vyjadriť ako:

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}, \quad (21)$$

kde E_0 je amplitúda napätia, I_0 je amplitúda prúdu, ω je uhlová frekvencia, t je čas a ϕ je fázový posun potenciálu a prúdu [98].

Namerané hodnoty impedancie sa najčastejšie zobrazujú pomocou Nyquistovho grafu (viď. obr. 24(a)). Každá nameraná hodnota impedancie korešponduje s určitou frekvenciou merania. V prípade horčikových zliatin sa preferuje frekvenčný rozsah od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou 10 mV pri potenciáli nezaťaženej obvodu. Uvedený rozsah frekvencií bol zvolený z dôvodu zabezpečenia správnosti merania, kedy by pod 10 mHz mohlo dochádzať k ovplyvneniu merania šumom a nad 100 kHz by mohlo už dochádzať k ovplyvneniu merania fázového posunu. Taktiež zvolenie nižších frekvencií pre meranie by viedlo k výraznému nárastu doby merania [78].

K interpretácii dát sa používa takzvaný ekvivalentný obvod popisujúci chovanie systému. Namerané dáta sú preložené krivkou, ktorá je popísaná rovnicou odpovedajúceho ekvivalentného obvodu [99]. Modely ekvivalentných obvodov bežne používajú dobre známe pasívne prvky obvodov ako rezistory, kondenzátory či cievky, kde odpor roztoku je označovaný ako R_Ω , odpor k preneseniu náboja R_{ct} , kondenzátor predstavuje kapacitu elektrickej dvojvrstvy C_{dl} a induktancia označovaná ako L . Modely však využívajú aj špecifické prvky, ako je Warburgová impedancia (W), ktorá predstavuje procesy riadené difúziou (pohyb iónov elektrolytu k elektródovému rozhraniu), či konštantný fázový posun (constant phase element, CPE), ktorý popisuje v závislosti na konkrétnom systéme buď nerovnosť povrchu elektródy, prípadne chovanie systému, kde sa mení elektrochemická aktivita naprieč elektródou. Tieto prvky sú priradené určitému fyzikálnemu deju a môžu byť pospájané v sérii alebo paralelne, čím sa získa komplexný ekvivalentný obvod charakterizujúci meraný materiál [98, 99].

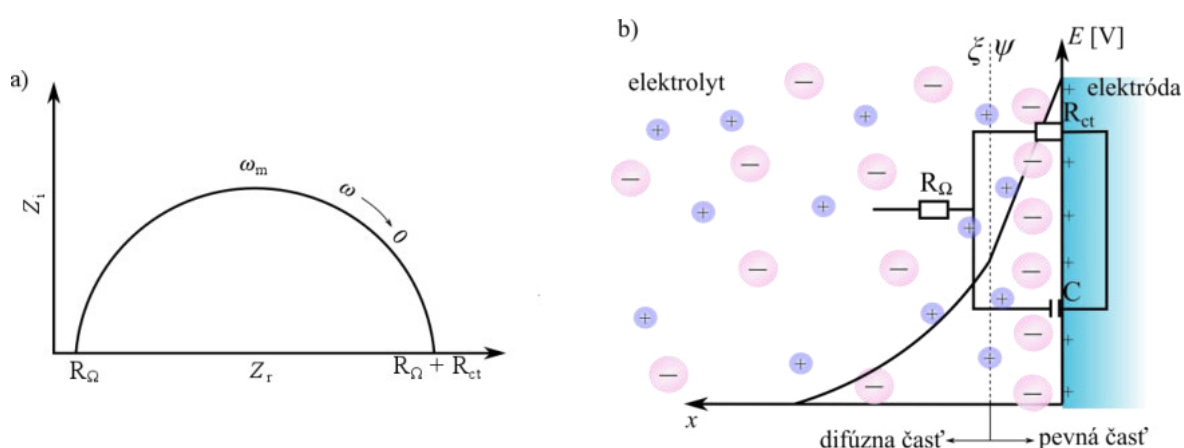
Impedancia rezistora nie je frekvenčne závislá a fázový posun napätia a prúdu je 0° . Kapacitancia kondenzátora je však už na frekvencii závislá a dochádza k posuvu napätia a prúdu o 90° . V prípade Warburgovej impedancie dochádza k fázovému posuvu o 45° . V tab. 7 sú popísané vzťahy pre impedanciu každého prvku a po uplatnení základných pravidiel pre sériovú a paralelnú kombináciu impedancií je možné získať matematický popis chovania systému [98].

Tabuľka č. 7: Matematický popis jednotlivých prvkov ekvivalentného obvodu [98].

Názov prvku	Zástupný symbol	Vzťah
Rezistor	R	$Z_R = R$
Kondenzátor	C	$Z_C = \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C}$
Cievka	L	$Z_L = i \cdot \omega \cdot L$
Konštantný fázový posun	CPE	$Z_{CPE} = \frac{1}{(i \cdot \omega \cdot C)^n}$
Warburgova impedancia	W	$Z_W = \frac{-i \cdot R_\Omega}{\omega}$

kde C je kapacitancia (Ω), L je indukancia (Ω), R je rezistencia (Ω), R_Ω je difúzny odpor (Ω), n je frakčný koeficient charakterizujúci neidealitu CPE oproti ideálnemu kapacitoru ($n = 1$), i je výmenná prúdová hustota a ω je uhlová rýchlosť ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$).

Ekvivalentný obvod pre jednoduchý korózný systém s paralelnou kombináciou kondenzátora a odporu sa nazýva Randlesova cela [63]. Grafické vyjadrenie fyzikálneho významu jej jednotlivých prvkov je uvedený na obr. 24(b) a k tomu odpovedajúci Nyquistov graf je uvedený na obr. 24(a). Hodnota R_Ω meraná pri vysokých frekvenciách, ležiaca v obore reálnych hodnôt, predstavuje odpor prenosu náboja elektrolytom. Prvok R_{ct} , ktorý je v danom prípade totožný s polarizačným odporom, R_p , je výsledkom polarizácie elektródy a obmedzuje transport náboja medzi povrchom elektródy a elektrolytom. Kapacita vytvorenej elektrickej dvojvrstvy (zložená z dvoch vrstiev s opačným nábojom) medzi elektrolytom a elektródou je označená ako C . Limitná hodnota $R_\Omega + R_{ct}$, ktorá pretína os reálnych čísel, je naopak zaznamenaná pri nízkych frekvenciách. Tieto limity sú uvedené v Nyquistovom grafe spolu s charakteristickou frekvenciou systému, ω_m . Tá sa označuje tam, kde imaginárna zložka impedancie dosahuje maximálnu hodnotu [98, 99].



Obrázok č. 24: a) Nyquistov graf pre ekvivalentný obvod jednoduchého korózneho systému; b) elektrochemické usporiadanie prvkov v Randlesovej cele (premenná Ψ resp. ξ predstavuje potenciál v pevnej a difúznej časti elektrickej dvojvrstvy).

Impedancia pre tento ekvivalentný obvod je potom daná vzťahom (22):

$$Z = Z_{R\Omega} + \frac{Z_{Rp} \cdot Z_{Cdl}}{Z_{Rp} + Z_{Cdl}} \quad (22)$$

a ak použijeme vzťahy uvedené v tab. 7 potom môžeme písať [63]:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p \cdot \frac{-i}{\omega C}}{R_p \cdot \frac{-i}{\omega C}} \quad / \cdot \frac{i\omega C}{i\omega C} \quad (23)$$

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p \cdot \frac{i}{\omega C}}{R_p \cdot \frac{i}{\omega C}} \cdot \frac{i\omega C}{i\omega C} = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1+i\omega CR_p}. \quad (24)$$

Pre $\omega \rightarrow 0$ bude platiť:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_{\Omega} + R_p \quad (25)$$

a pre $\omega \rightarrow \infty$ [63]:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = R_{\Omega}. \quad (26)$$

Reálnu a imaginárnu časť vypočítame ako [63]:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1+i\omega CR_p} \quad / \cdot \frac{i\omega CR_p-1}{i\omega CR_p-1} \quad (27)$$

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p(i\omega CR_p-1)}{-\omega^2 C^2 R_p^2-1} = R_{\Omega} - \frac{i\omega CR_p^2-R_p}{(\omega CR_p)^2+1}. \quad (28)$$

Poloha bodov v Nyquistovom grafe, môže poukazovať na možný mechanizmus korózie, alebo prevládajúci jav (pasivácia, rozpúšťanie vzorky a iné). Ak body opisujú dokonalý polkruh, potom impedancia predstavuje jednoduchý proces kontrolovaný aktivačnou energiou. V reálnom systéme sa používajú modely, ktoré obsahujú rôzne kombinácie prvkov obvodov. Tieto kombinácie priamo súvisia s povahou vzorky a s procesmi, ktoré sa na nej odohrávajú. Na prechádzajúci prúd majú vplyv okrem iného aj rôzne filmy adsorbovaných, či elektrochemicky vylúčených látok, súčasne prebiehajúce reakcie, či už na vzorke, alebo v roztoku, atď. Správnym vyhodnotením „elektrochemického impedančného spektra“ – Nyquistovho grafu a navrhnutím ekvivalentného obvodu je možné zistiť parametre, ktoré charakterizujú aj tieto javy [66, 97, 98, 100].

2.4. Konverzné povlaky na horčíkových zliatinách

Konverzné povlaky je možné charakterizovať ako nerozpustné vrstvy anorganických kryštálov alebo ako amorfné kompaktné filmy vytvorené na kovovom povrchu. Vznikajú chemickou reakciou na rozhraní povrchu kovu s inou látkou. Konverzné povlaky tak tvoria pevnú bariéru medzi kovom a koróznym prostredím, čo môže prispieť k nárastu koróznej odolnosti podkladového kovu. Tieto povlaky sa taktiež využívajú ako absorpčná báza k zvýšeniu adhézie lakov, či ako podkladová vrstva pri rôznych technológiách povrchových úprav [101].

Zlúčeniny horčíka ako chrómany, fosforečnany a fluoridy spĺňajú požiadavky na mechanické vlastnosti pre ich potenciálne využitie v technickej praxi. V prípade chrómanov však existuje nebezpečenstvo vylúčenia toxického Cr^{VI} . V súčasnosti je preto ich používanie legislatívne značne obmedzené [102]. Fosforečnany sú intenzívne skúmané na mnohých zahraničných pracoviskách, napr. [8, 9], a problematika fluoridových konverzných povlakov sa rozoberá napr. v prácach [10–17, 103, 104]. Výhodou fluoridových konverzných povlakov na horčíkových zliatinách je ich lepšia kompaktnosť v porovnaní napríklad s fosforečnanmi a ich bio-kompatibilita [105, 106].

2.4.1. Fyzikálno-chemické vlastnosti fluoridu horečnatého a fluoridové konverzné povlaky na horčíkových zliatinách

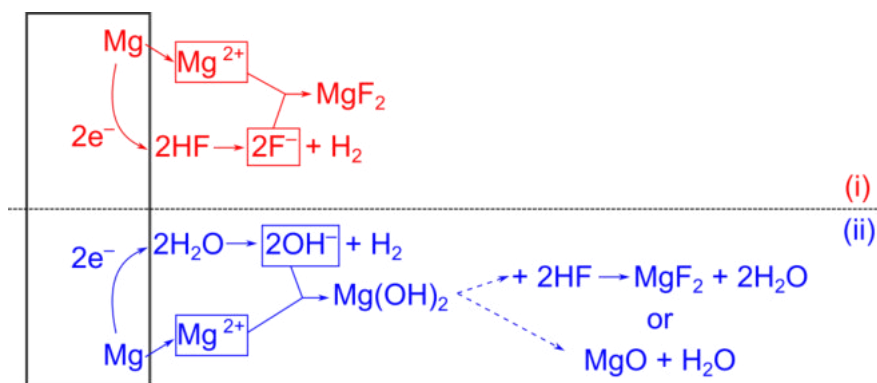
2.4.1.1. Fyzikálno-chemické vlastnosti fluoridu horečnatého

MgF_2 je kryštalická zlúčenina, ktorá dosahuje veľkú mriežkovú energiu ($2\,957\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [107]), čo súvisí s jej veľmi malou rozpustnosťou vo vode (len $0,0076\text{ g}$ na $100\text{ g H}_2\text{O}$ pri $18\text{ }^\circ\text{C}$ [108]). Vo vodnom prostredí prechádza na $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ pričom tak môže dôjsť k ovplyvneniu hodnoty pH roztoku [109]. S inými fluoridmi alkalických kovov môžu vytvárať podvojné zlúčeniny. LD_{50} (orálne, potkan) ¹¹ bola pre MgF_2 stanovená na $2\,330\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [110].

2.4.1.2. Fluoridové konverzné povlaky na horčíkových zliatinách

V literatúre sú uvedené viaceré možnosti prípravy fluoridových konverzných povlakov. Konvenčný spôsob prípravy spočíva vo vložení horčíkovej zliatiny do kyseliny fluorovodíkovej o rôznych koncentráciách [10–12, 17, 103, 104]. Predpokladaný mechanizmus reakcie medzi horčíkovým substrátom a kyselinou fluorovodíkovou je možné popísať rovnicami uvedenými na obr. 25. Horčík reaguje súčasne s 2HF a $2\text{H}_2\text{O}$ za vzniku MgF_2 prípadne $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je však nestabilný v danom prostredí a ďalej môže reagovať s 2HF za vzniku MgF_2 prípadne môže dôjsť k jeho rozkladu na MgO a H_2O [111]. EDS analýza povlaku v prácach [10, 12, 104] preukázala prítomnosť prvkov Mg, F a O a to v pomere $3,3 : 5,7 : 1,0$ v at. %. Prítomnosť kyslíku je možné vysvetliť prostredníctvom predpokladaného mechanizmu reakcie (obr. 25), kde dochádza k vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO .

¹¹ Letálna (smrteľná) dávka päťdesiat t.j. dávka po ktorej uhynie 50 % testovaných zvierat počas stanovenej doby pokusu. V praxi sa vyjadruje v miligramoch na kilogram živej váhy pokusného zvieraťa.



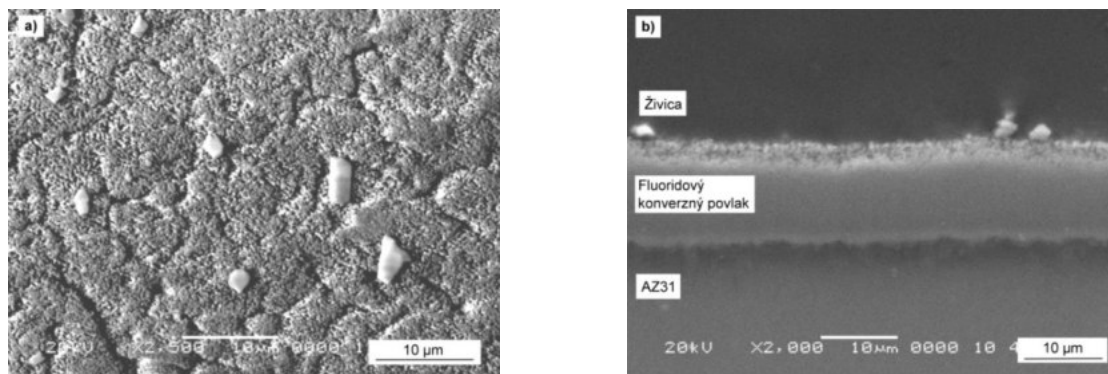
Obrázok č. 25: Predpokladaný mechanizmus vzniku konverzného povlaku z kyseliny HF. Prevzaté s povolením Emerald Publishing Limited, práva vyhradené (2017) [17].

Relatívne menej používanou metódou prípravy fluoridových konverzných povlakov na horčíkových zliatinách, ktorá je predmetom dizertačnej práce, je pomocou roztavenej soli Na[BF₄] vid'. kapitola 2.4.2.

S ohľadom na potenciálne využitie fluoridových konverzných povlakov pre rôzne biomedicínske aplikácie je možné ich povrch ďalej upraviť pomocou hydroxyapatitu, fosforečnanu či hydrogenfosforečnanu vápenatého, čo by mohlo prispieť k ešte lepšej biokompatibilitate takto upravených zliatin [112, 113].

2.4.2. Fluoridové konverzné povlaky pripravené v tavenine tetrafluoroboritanu sodného

Autori Ohse et al v práci [13] popisujú proces prípravy fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine AZ31, ktorá bola vložená do roztavenej soli Na[BF₄] pri 450 °C počas 24 h. Po vyňatí vzorky z taveniny autori pozorovali na povrchu horčíkovej zliatiny povlak, ktorý bol analyzovaný pomocou SEM (vid'. obr. 26(a)). Povrch povlaku bol zvrásnený, no neboli tu prítomné žiadne pozorovateľné defekty, ktoré by siahali až na podkladový kov. Röntgenová difrakcia (x-ray diffraction, XRD) preukázala, že povlak bol tvorený podvojným fluoridom sodno-horečnatým¹²[114], Na[MgF₃]. Hrúbka pripraveného povlaku bola autormi určená na približne 10 µm (vid'. obr. 26(b)). Po vložení takto upravených vzoriek do 1% roztoku NaCl došlo k viditeľnému koróznemu napadnutiu až po pätnástom dni expozície. V 1% roztoku HCl viditeľná korózia nastala po ôsmich hodinách, v 1% roztoku HNO₃ to bolo po desiatich hodinách a v 1% roztoku H₂SO₄ po päťdesiatich minútach expozície.



Obrázok č. 26: Fluoridový konverzný povlak pripravený z taveniny Na[BF₄] a) morfológia, SEM; b) priečny rez, SEM. Prevzaté s povolením Trans Tech Publications, práva vyhradené (2005) [13].

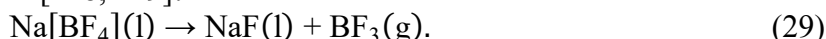
¹² Jedná sa o skutočné chemické individuum s vlastnou kryštálovou mriežkou, nejde o zmes fluoridov. Jeho spektrum je možné nájsť v databáze ICDD a iných publikáciách s triviálnym názvom neborit.

Autori Yamamoto et al v práci [14] vo výskume pokračovali ďalej. Vzorky horčíkovej zliatiny AZ31B boli pred vložením do taveniny soli Na[BF₄] ešte povrchovo upravené fyzikálnym naparovaním (physical vapour deposition, PVD) vrstvou čistého horčíka. Táto predúprava mala zabezpečiť jednotný povrch horčíkovej zliatiny pre zamedzenie vplyvu chemickej heterogenity v štruktúre. Po tejto úprave boli vzorky vložené do taveniny soli pri teplote 420 °C po rôznu dobu expozície. Štruktúra povlaku bola hodnotená pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (transmission electron microscopy, TEM) a XRD. Analýzou povrchu bola preukázaná prítomnosť dvoch vrstiev, pričom primárna (vrstva v kontakte s horčíkovou zliatinou) bola tvorená fázou stechiometricky presne odpovedajúcou fluoridu horečnatému, MgF₂, a sekundárnou vrstvou Na[MgF₃]. Sekundárnu vrstvu bolo možné odstrániť v zmesi HCl a metanolu v pomere 1 : 2.

Na našom pracovisku už boli publikované ďalšie práce [15–17] ohľadom fluoridových konverzných povlakov pričom závery publikácií budú súčasťou predkladanej práce.

2.4.3. Fyzikálno-chemické vlastnosti tetrafluoroboritanu sodného a jeho produktov rozkladu

Bod topenia soli Na[BF₄] stanovili autori Cantor et al. v práci [115] na 407 ± 1 °C (čo súhlasí s výsledkami práce [116]). Ďalej pri teplote 245 ± 1 °C zaznamenali fázovú premenu, pri ktorej sa mení kubická mriežka Na[BF₄] na ortorombickú (čo súhlasí s [117]). Soľ Na[BF₄] podlieha rozkladu podľa rovnice [118, 119]:



Produkt rozkladu NaF je potom rozpustený vo zvyšnej tavenine Na[BF₄] a parciálny tlak (p_{BF_3}) uvoľneného plynu BF₃ nad taveninou bol autormi Cantor et al. v práci [115] popísaný vzťahom (30):

$$p_{\text{BF}_3} = K \frac{a_{\text{[NaBF}_4\text{]}}}{a_{\text{NaF}}}, \quad (30)$$

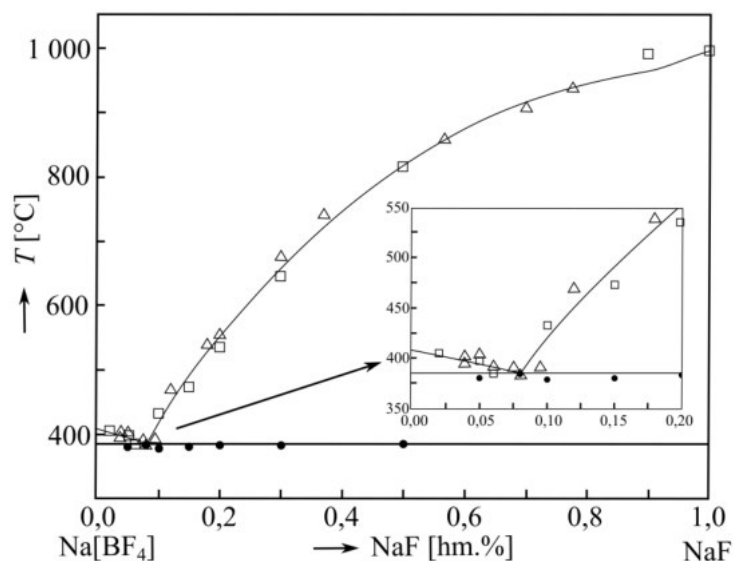
kde K je rovnovážna konštanta závislá na teplote a $a_{\text{[NaBF}_4\text{]}}$, a_{NaF} sú príslušné aktivity. K sa dá vyjadriť pomocou vzťahu (31):

$$\ln K = \frac{-29,800}{R \cdot T} + \frac{26,41}{R}, \quad (31)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta (v podobe 1,98717 cal · K⁻¹ · mol⁻¹) a T je teplota (K) [115].

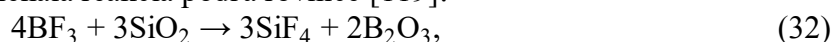
Na obr. 27 je uvedený rovnovážny diagram pre systém Na[BF₄] a NaF [116]. Tento systém vytvára eutektikum, ktoré autori určili pri obsahu zložiek 8,1 mol. % NaF a 91,9 mol. % Na[BF₄] a teplote 385,7 °C (čo sa zhoduje aj so staršou prácou Bartona et al. [118]).

V literatúre [120, 121] je uvedená nižšia teplota topenia (357 a 384 °C) soli Na[BF₄] v porovnaní s teplotou 407 ± 1 °C. Autori Mlynaríková et al. v práci [116] vysvetľujú tento rozdiel tým, že soľ Na[BF₄] podlieha rozkladu podľa vzťahu (29) už pri teplote 384 °C [122], čím dochádza k obohacovaniu soli Na[BF₄] o NaF. Zvýšenie obsahu NaF tak môže ovplyvniť meranie teploty topenia soli Na[BF₄] podľa diagramu uvedeného na obr. 27 [116]. Ďalším dôvodom určenia nižšej teploty topenia soli Na[BF₄] môže byť podľa autorov Cantor et al. v práci [115] jej znečistenie produktom hydrolyzy v podobe Na[BF₃OH].

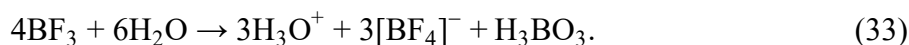


Obrázok č. 27: Rovnovážny diagram systému $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a NaF . Prevzaté s povolením Springer Nature, práva vyhradené (2007) [116].

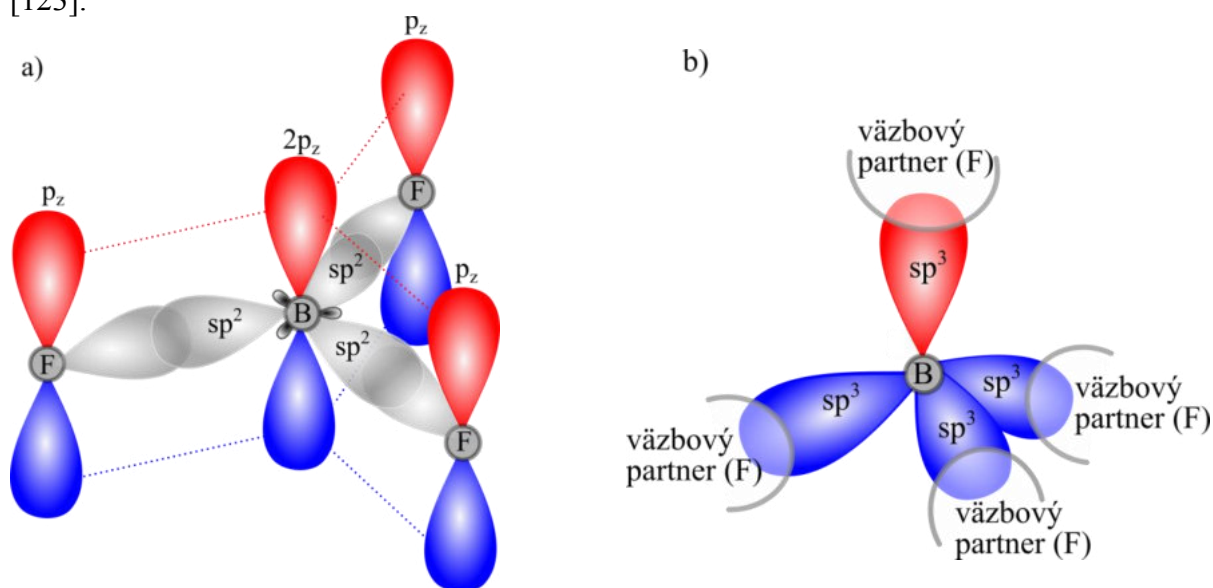
Produkt rozkladu – BF_3 je toxický, nehorľavý, bezfarebný plyn dusivého zápachu, ktorý je ťažší ako vzduch [119, 123]. V technologickej praxi by bolo možné pre elimináciu zdravotných rizík v dôsledku prítomnosti uvoľneného BF_3 tento plyn zachytávať v kolóne s SiO_2 časticami, kde by prebiehala reakcia podľa rovnice [119]:



A následne ešte plyn z kolóny viesť cez vodu kde by ešte zvyšný BF_3 podliehal hydrolýze podľa rovnice [123]:



BF_3 je planárna molekula v tvare rovnostranného trojuholníka (hybridizácia sp^2 , koordinačné číslo 3), v ktorej sa uplatňujú okrem troch σ väzieb aj intramolekulárne donor-akceptorové π väzby vid'. obr. 28(a). Jedná sa teda o slabú Lewisovu kyselinu, pretože bór už nie je schopný prijať ďalší elektrónový pár (má plne obsadené väzbové orbitály) [124]. Pri zmene sp^2 hybridizácie na sp^3 dochádza k zmene preusporiadania molekuly z planárneho na tetraédrické, s koordinačným číslom 4. Toto usporiadanie sa predpokladá v anióne $[\text{BF}_4]^-$ (vid'. obr. 28(b)) [123].



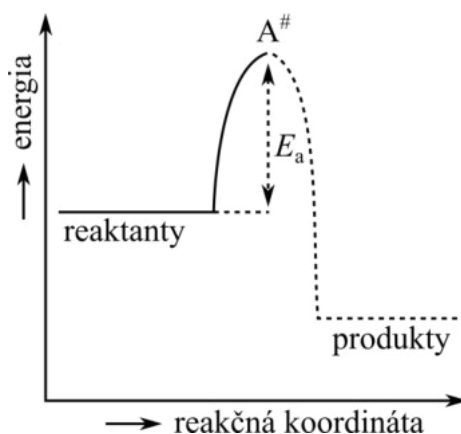
Obrázok č. 28: a) intramolekulárna donor-akceptorová väzba; b) tetraédrické usporiadanie molekuly.

2.4.4. Kinetika chemickej reakcie a difúzia

Pre možný popis priebehu vzniku fluoridového konverzného povlaku je nutné určiť riadiaci dej, ktorým docielime vznik produktu. Rýchlosť reakcie všeobecne nemôže byť väčšia, ako najpomalší krok procesu umožňujúci jej vznik. Z tohto dôvodu môže byť rýchlosť rastu riadená buď kinetikou samotnej chemickej reakcie, alebo difúziou reagujúcich častíc k miestu ich stretu.

2.4.4.1. Kinetika chemickej reakcie

K uskutočneniu chemickej reakcie je nutný prechod energetických stavov reagujúcich častíc z počiatočnej polohy (reaktanty) do konečnej polohy (produkty) podľa reakčnej koordináty (viď. obr. 29). Prechod prvkov je však podmienený určitou energetickou bariérou, ktorá oddeľuje počiatočný stav od konečného. Súčasná teória, známa tiež ako Eyringova teória, popisuje vznik produktu cez aktivovaný komplex $A^\#$. Tento nestabilný medziprodukt dosahuje energeticky najbohatšiu konfiguráciu na ceste k vzniku produktu. Rozdiel energií medzi počiatočným stavom a $A^\#$ vyjadruje tzv. aktivačná energia, E_a . Častice reaktantov pri určitej teplote nadobúdajú konkrétnu hodnotu priemernej energie tepelného pohybu. Od tejto hodnoty bude závisieť, či pri zrážkach častíc dôjde k prekonaniu E_a , a tým sa umožní vznik produktov [123, 125].



Obrázok č. 29: Graf závislosti zmeny energie reaktantov k produktom podľa reakčnej koordináty.

Ak reakcia prebieha podľa mechanizmu popísaného rovnicou:



kde A a B sú reaktanty, $AB^\#$ je aktivovaný komplex, P sú produkty, $K^\#$ je rýchlostná konštanta premeny reaktantov na aktivovaný komplex a $k^\#$ je rýchlostná konštanta premeny aktivovaného komplexu na produkty. Ak predpokladáme rovnováhu medzi vstupnými látkami a aktivovaným komplexom, a tiež že produkt P vzniká monomolekulárnym rozkladom aktivovaného komplexu, potom sa jedná o takzvaný „pre-equilibria“ mechanizmus. Pre rýchlosť vzniku produktu (v) môžeme písať vzťah (35):

$$v = k^\# \cdot c_{AB^\#} = k^\# \cdot K^\# \cdot c_A \cdot c_B, \quad (35)$$

kde $c_{AB^\#}$ je koncentrácia aktivovaného komplexu a c_A resp. c_B je koncentrácia reaktantov [123, 125].

2.4.4.2. *Difúzia*

Difúzia je samovoľný proces prenikania častíc jednej látky medzi častice druhej látky. Jedným z najjednoduchších foriem difúzie, je prechádzanie jednej zložky do druhej v mieste kontaktu. V kovových materiáloch rozlišujeme dva základné mechanizmy difúzie, a to vakantnú a intersticiálnu difúziu. Vakantný mechanizmus sa uprednostňuje tam, kde sú veľkosti difundujúcich častíc približne rovnako veľké ako častice základnej látky. Naopak mechanizmus intersticiálnej difúzie sa uprednostňuje v látkach, kde sú difundujúce častice dostatočne malé, aby sa mohli pohybovať medzi atómami v mriežke základnej látky [126].

2.4.4.3. *Reakčná difúzia*

Reakčná difúzia je fyzikálno-chemický proces, ktorý sa odohráva na rozhraní pevnej látky s ďalšou pevnou, kvapalnou, či plynnou látkou. Termín reakčná difúzia popisuje rast vrstvy, ktorá je závislá na dvoch krokoch. Prvým krokom je difúzia reaktantov A a B cez priestor proti sebe. V druhom kroku prebehne na mieste stretu pA a qB chemická premena na produkty $ApBq$, pričom následná difúzia aspoň jednej zložky A, alebo B už musí prebiehať aj cez objem novovytvorenej vrstvy produktov $ApBq$. Vo všeobecnosti, ak máme látku A a B prítomnú v medzivrstve o zložení $ApBq$, potom rast tejto medzivrstvy bude závislý na difúzii jednotlivých zložiek k medzifázovému rozhraniu [127]:



Rýchlosť týchto reakcií je rozdielna, a to v závislosti na rýchlosti difúzie zložky A a B cez vytvorenú vrstvu $ApBq$ až k povrchu druhého reaktantu, kde dochádza k samotnej chemickej reakcii látky A s látkou B a naopak. Z kinetického hľadiska sa preto jedná o dve rozdielne reakcie. Rýchlosť rastu vrstvy vždy určuje najpomalší krok, a preto môžu nastať dva extrémy. Jedným je rast riadený chemickou reakciou pA a qB a druhým je rast riadený difúziou. V prípade ak by bol rast závislý na difúzii látky B, rast vrstvy je možné popísať vzťahom (38) [127]:

$$dt = \left(\frac{x}{k_{1B1}} + \frac{1}{k_{0B1}} \right) dx_{B1}, \quad (38)$$

kde dt je zmena času, x je hrúbka povlaku, k_{0B1} je chemická konštanta a k_{1B1} je fyzikálna (difúzna) konštanta dx_{B1} je zmena hrúbky vrstvy $ApBq$.

2.4.4.4. *Kinetika heterogénnych reakcií a jej určenie pomocou izotermické metódy*

Ak reakcia prebieha najmenej v dvoch fázach, jedná sa o reakciu heterogénnu [128]. V týchto systémoch sa definuje tzv. stupeň premeny (α)¹³, ktorý vyjadruje pomer množstva zreagovanej látky, m_t , v čase t k maximálnemu množstvu zreagovanej látky, m_∞ , v $t = \infty$:

$$\alpha = \frac{m_t}{m_\infty}. \quad (39)$$

Hodnoty α tak $\in \langle 0,1 \rangle$. Cieľom štúdia kinetického procesu je jeho matematický popis časového priebehu a jeho závislosti na daných podmienkach, ktoré ho ovplyvňujú. Pri izotermických metódach je experimentálne určená závislosť α na čase pri konštantnej teplote a iných podmienkach ako napr. charakter povrchu, tvar a pod.

¹³ Pre náš systém budeme využívať stupeň konverzie (α), ktorý vyjadruje pomer hrúbky povlaku, y_t , v čase t k maximálnej hrúbke vytvoreného povlaku, y_∞ , v $t = \infty$.

Na experimentálne získanú závislosť:

$$\alpha = f(t), \quad (40)$$

sa potom aplikuje taký tvar kinetickej rovnice (tab. 8), u ktorej je predpoklad, že by mohol odpovedať mechanizmu študovaného procesu. Vzťah (40) je tak možné ďalej previesť na tvar:

$$g(\alpha) = k \cdot t, \quad (41)$$

kde k je rýchlostná konštanta, ktorá je závislá na teplote a prípadne na ďalších premenných. Nie je však závislá na čase a ani na α . Výsledná závislosť $g(\alpha)$ na čase je priamka, ktorá prechádza počiatkom súradnicového systému. Z grafu funkcie je potom určená hodnota rýchlostnej konštanty k ako smernica tejto priamky. K určeniu teplotnej závislosti rýchlostnej konštanty k sa ďalej využíva Arrheniov empirický vzťah (42):

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (42)$$

kde A je predexponenciálny faktor¹⁴, E_a je aktivačná energia, T je teplota a R je univerzálna plynová konštanta. Toto vyjadrenie predpokladá, že v systéme reagujú len častice v aktivovanom stave, teda tie, ktoré majú energiu vyššiu než je určená minimálna hodnota E_a . Arrheniov vzťah (42) je možné vyjadriť v logaritmickom tvare, ktorý slúži na ľahké určenie aktivačnej energie a predexponenciálneho faktoru [123, 125]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (43)$$

Na stanovenie A a E_a je potrebné vyšetriť časovú závislosť stupňa premeny najmenej pri dvoch teplotách (T). Následným dosadením rýchlostných konštánt k_1 (T_1) a k_2 (T_2) do Arrheniovho vzťahu (42) sa stanovia hodnoty A a E_a vynesením závislosti $\ln k(T)$ na $\frac{1}{T}$. V prípade heterogénnych reakcií môže byť zistená závislosť $\ln k(T)$ na $\frac{1}{T}$ nelineárna. Čo môže byť spôsobené zmenou mechanizmu reakcie v závislosti od teploty.

¹⁴ Predexponenciálny faktor, tiež známy ako frekvenčný faktor, predstavuje frekvenciu kolízie medzi reagujúcimi molekulami. V prípade difúzneho koeficientu obsahuje informácie o frekvencii preskokov medzi mriežkovými, prípadne intersticiálnymi polohami.

Tabuľka č. 8: Príklady kinetických rovníc príslušných matematických modelov s uvedením predpokladu riadiaceho deja, ktoré by mohli byť využité k popisu možného mechanizmu vzniku fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine [129].

Č.	Symbol	Názov funkcie	$g(\alpha)$	$f(\alpha)^*$	Predpokladaný riadiaci dej
Chemický proces					
1	$F_{1/3}$	Jedna tretina rádu	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2) - (1 - \alpha)^{1/3}$	Chemická reakcia
2	$F_{3/4}$	Tri štvrtiny rádu	$1 - (1 - \alpha)^{1/4}$	$4(1 - \alpha)^{3/4}$	Chemická reakcia
3	$F_{3/2}$	Jeden a pol rádu	$(1 - \alpha)^{-1/4} - 1$	$2(1 - \alpha)^{3/2}$	Chemická reakcia
4	F_2	Druhý rád	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$	Chemická reakcia
5	F_3	Tretí rád	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$	$(1/2) \cdot (1 - \alpha)^3$	Chemická reakcia
Reakcie riadené difúziou					
6	D_1	Parabolický zákon	α^2	$1/2\alpha$	Difúzia v jednej priestorovej dimenzii
10	D_2	Valensiho rovnica	$\alpha + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	Difúzia v dvoch priestorových dimenziách
11	D_3	Jenderova rovnica	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách (sférická symetria)
12	D_4	Ginstling – Brounsteinova rovnica	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2) \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách (cylindrická symetria)
13	D_5	Zhuravlev, Lesokin, Tempelmanova rovnica	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2) \cdot (1 - \alpha)^{4/3} \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách
14	D_6	Anti-Janderova rovnica	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2) \cdot (1 + \alpha)^{2/3} \cdot [(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách
15	D_7	Anti-Ginstling – Brounsteinova rovnica	$1 + 2\alpha/3 - (1 + \alpha)^{2/3}$	$(3/2) \cdot [(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách
16	D_8	Anti-Zhuravlev, Lesokin, Tempelmanova rovnica	$[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2) \cdot (1 + \alpha)^{4/3} \cdot [(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Difúzia v troch priestorových dimenziách

* $f(\alpha)$ je diferenciál funkcie $g(\alpha)$.

3. CIELE PRÁCE

Dizertačná práca je zameraná na hodnotenie vplyvu technologických parametrov prípravy (teplota a čas ponorenia v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$) na charakter fluoridového konverzného povlaku pripraveného na biologicky odbúrateľných zliatinách horčíku AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 z hľadiska morfológie, chemického zloženia, dosiahnutej hrúbky a koróznej odolnosti. Ďalšia časť dizertačnej práce je zameraná na popis možného mechanizmu vzniku a kinetiky rastu nekonvenčného fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine AZ61.

Hlavnými cieľmi práce sú:

- Príprava fluoridového konverzného povlaku v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ s obmenou technologických parametrov procesu na horčíkových zliatinách AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41
- Analýza vplyvu parametrov prípravy nekonvenčného fluoridového konverzného povlaku na jeho výslednú morfológiu, hrúbku, kompaktnosť a chemické zloženie.
- Stanovenie elektrochemických korózných charakteristík biologicky odbúrateľných horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 s nekonvenčným fluoridovým konverzným povlakom a popis degradácie v SBF roztoku pri teplote $37 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Popis možného mechanizmu vzniku a kinetiky rastu nekonvenčného fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine AZ61.

4. EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

4.1. Chemikálie

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně), etanol (liehovar Kolín), izopropanol (Lachner), tetrafluoroboritan sodný (Ampere), kyselina pikrová (Lachema), kyselina octová (Lachema), chlorid sodný (Dorapis), chlorid draselný (Lachema), glukóza (Penta), hydrogenfosforečnan sodný (Penta), dihydrogenfosforečnan draselný (Penta), uhličitan sodný (Sigma Aldrich).

4.2. Experimentálne materiály

Ako experimentálne materiály boli použité tvárnené horčíkové zliatiny typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 dodané vo forme plechu. Experimentálne materiály boli nadobudnuté v rámci spolupráce s Fakultou Strojního Inženýrství VUT v Brně.

4.3. Metodika experimentov

4.3.1. Příprava vzoriek pre metalografickú analýzu

Na metalografickú analýzu boli odobraté vzorky tvárnených horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 v smere rovnobežnom so smerom tvárnenia plechu. Vzorky boli po odrezaní pomocou pily Struers Discotom-6 opláchnuté vodou, etanolom, vysušené prúdom teplého vzduchu a následne zalisované za tepla do živice ClaroFast v prístroji Struers CitoPress-10. Zalisované vzorky v metalografickej tablete boli na prístroji Struers Tegamin-25 vybrúsené SiC brúsnymi papiermi o zrnitosti 320, 1 200 a 4 000 $\text{zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$ a následne vyleštené 3, 1 a 0,25 μm diamantovou pastou. Ako zmáčadlo sa pri procese brúsenia a leštenia využíval izopropanol. Mikroštruktúra experimentálnych materiálov bola zviditeľnená pomocou leptadla pikral, ktorého zloženie je uvedené v tab. 9. Doba ponorenia metalografických výbrusov v leptadle bola 15-20 s. Po uplynutí daného času boli metalografické výbrusy opláchnuté vodou, etanolom a vysušené prúdom horúceho vzduchu. Mikroštruktúra uvedených zliatin bola analyzovaná pomocou LM (ZEISS Axio Observer Z1M).

Pre zabezpečenie vodivého spojenia naleptaných metalografických výbrusov, potrebného pre ďalšiu mikroštruktúrnú analýzu, bol ich povrch pokrytý naparenou tenkou vrstvičkou zlata. Takto pripravené vzorky boli analyzované pomocou SEM (ZEISS EVO LS 10), s využitím EDS (OXFORDINSTRUMENTS X-MAX 80 mm^2).

Keďže dodané vzorky plechov horčíkových zliatin boli pripravené valcovaním, bola taktiež analyzovaná ich charakteristická textúra. Kryštalografické dáta boli získané využitím techniky difrakcie spätne odrazených elektrónov (electron backscatter diffraction, EBSD) pomocou SEM Tescan LYRA 3 XMU FEG/SEM×FIB. Ak sa rozdiel v náklone dvoch mriežok líšil o viac ako 15° , software vyhodnotil, že sa jedná o dve samostatné zrná.

Tabuľka č. 9: Chemické zloženie použitého leptadla pikral.

Zložka	Množstvo
kyselina pikrová	4,2 g
kyselina octová	10 ml
destilovaná voda	10 ml
etanol	70 ml

4.3.2. Metodika hodnotenia mikroštruktúry horčíkových zliatin

Priemerná veľkosť zŕn skúmaných horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bola určená pomocou lineárnej metódy. Princíp metódy spočíva v určení veľkostí zŕn ako strednej dĺžky úseku o známej veľkosti. Cez fotografiu mikroštruktúry o vhodnom zväčšení bolo preložených desať úsečiek, ktorých dĺžka bola odvodená od mierky na fotografii v μm . Následne bol určený počet zŕn, ktoré úsečky pretínali. Keďže prvé a posledné zrno nebýva úsečkou úplne preťaté, bolo do množiny počtu zŕn prirátané len jedno zrno. Priemerná veľkosť zŕn bola potom určená pomocou vzťahu (44):

$$d = \frac{\sum L}{\sum n}, \quad (44)$$

kde premenná d vyjadruje strednú dĺžku úseku (veľkosť zŕn), $\sum L$ celková dĺžka úsečiek a $\sum n$ je celkový počet úsečkami preťatých zŕn.

4.3.3. Metodika prípravy a hodnotenia štruktúry fluoridového konverzného povlaku

Na obr. 30 je uvedená schéma metodiky prípravy fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách. Pomocou píly Struers Discotom-6 boli z horčíkových zliatin narezané vzorky o rozmeroch $43 \times 40 \times (0,8-3,0)^{15}$ mm. Vzorky boli pred prípravou povlaku vybrúsené a mechanicky vyleštené. Takto pripravené vzorky boli jednotlivo vložené do korundového téglíka s vytemperovanou taveninou $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po určený čas. Vzorky boli po vytiahnutí z taveniny vložené do vriacej destilovanej vody za účelom odstránenia zvyšku taveniny z povrchu, prípadne odstránenia sekundárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Morfológia, hrúbka vylúčeného povlaku, ako aj chemické zloženie a rozloženie prvkov v povlaku boli analyzované pomocou SEM a EDS analýzy.

4.3.4. Elektrochemické skúšky koróznej odolnosti

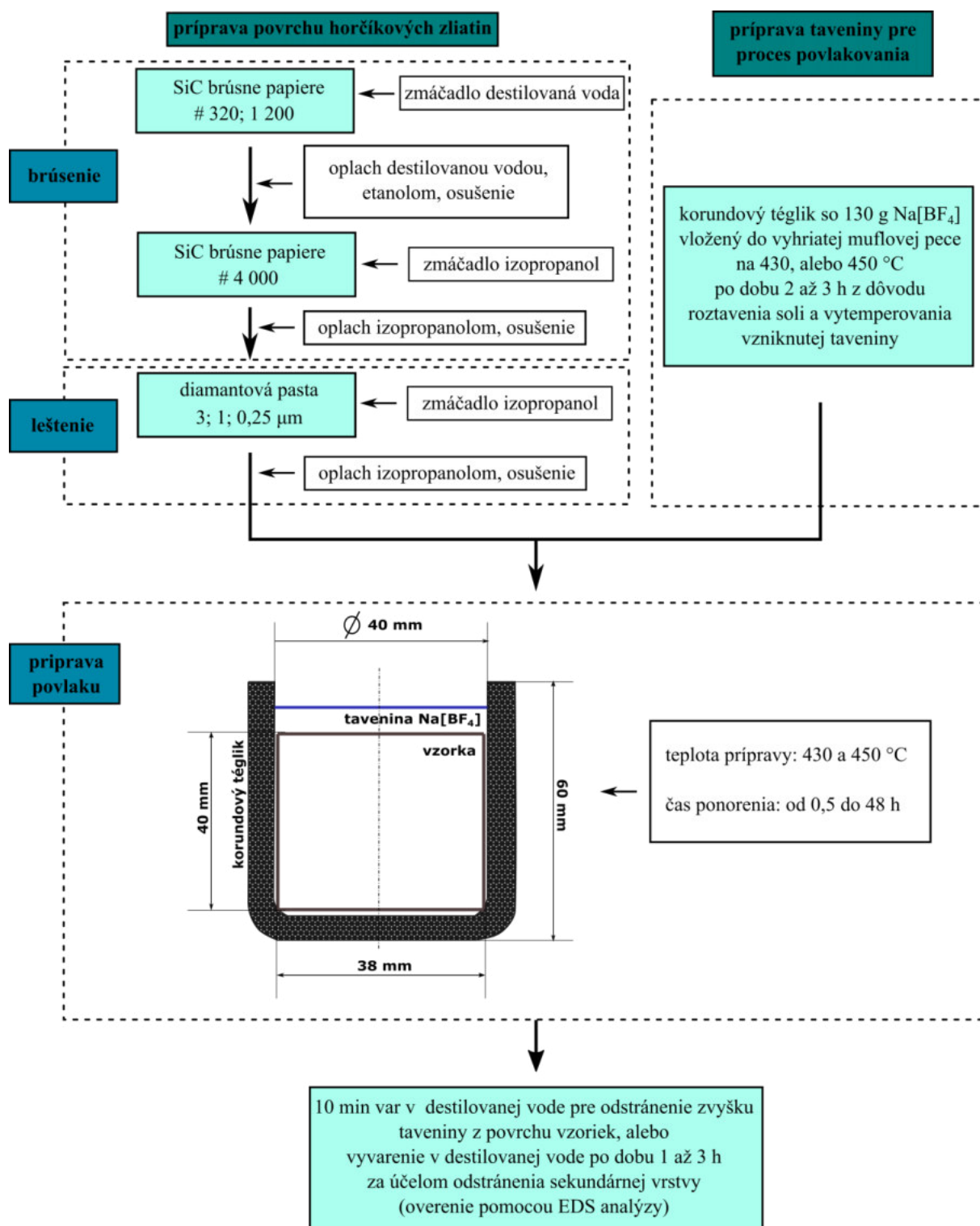
Korózna odolnosť vzoriek horčíkových zliatin bez a s fluoridovým konverzným povlakom bola posúdená pomocou potenciodynamických polarizačných skúšok s využitím techniky lineárnej polarizácie (linear polarization, LP) a EIS. Merania boli vykonané na prístroji Bio-Logic VSP-300 pri teplote 37 ± 2 °C. Ako korózne prostredie bol zvolený SBF roztok, ktorého zloženie je uvedené v tab. 10 [130] – Hanks' Balanced Salt Solution.

Tabuľka č. 10: Chemické zloženie použitého SBF roztoku.

Zložka	Koncentrácia ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
NaCl	8 000
Glukóza	1 000
KCl	400
NaHCO_3	350
KH_2PO_4	60
Na_2HPO_4	47,7

Elektrochemické skúšky boli vykonané v koróznej cele o objeme 250 ml od firmy BioLogic SAS za využitia klasického trojelektrodového zapojenia (obr. 21). V podobe sieťky bola použitá pomocná platínová elektróda, referenčná elektróda bola nasýtená kalomelová elektróda (saturated calomel electrode, SCE, +0,242 V vs. SHE [131]) a vzorka bola pracovnou elektródou. SCE bola zasunutá do elektrolytického mostíka naplneného nasýteným roztokom KCl. Vodivý kontakt medzi elektródou a SBF roztokom bol sprostredkovaný pomocou polopriepustnej membrány. Plocha meranej vzorky vystavená koróznemu prostrediu bola 1 cm^2 .

¹⁵ Hrúbka plechu závisela od konkrétneho typu dodanej zliatiny.



Obrázok č. 30: Schematické znázornenie prípravy fluoridového konverzného povlaku.

Potenciodynamické skúšky

LP prebiehala v rozsahu od $-0,2$ V do $+0,2$ V oproti hodnote voľného potenciálu (open circuit potential, E_{OCP}), s krokom 1 mV s^{-1} . Doba ustáľovania potenciálu po kontakte vzorky s elektrolytom (SBF roztokom) pri teplote 37 ± 2 °C bola 5 min. Pre lepšiu interpretáciu sú namerané dáta uvedené v semilogaritmických súradniciach, kde x -ová os má lineárnu a y -ová os logaritmickú mierku. Na vyhodnotenie nameraných dát bola použitá Tafelová analýza vykonaná pomocou programu EC-Lab V.10.12. Prostredníctvom tejto analýzy boli získané hodnoty E_{corr} , potenciálu bodovej korózie (pitting potencial, E_{pitt}) a i_{corr} . Pre štatistické spracovanie bolo nameraných vždy 6 polarizačných kriviek leštených vzoriek horčíkových zliatin a vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom po vyvarení v destilovanej vode pripraveným pri teplote 430 a 450 °C a dobe povlakovania 0,5; 2 a 8 h.

Elektrochemická impedančná spektroskopia

Pre každé podmienky prípravy povlaku (teplota 430 a 450 °C, doba povlakovania 0,5; 2 a 8 h, vyvarenie v destilovanej vode) a pre leštené horčíkové zliatiny boli vykonané vždy 3 merania. EIS meranie prebiehalo v rozsahu frekvencií od 100 kHz do 10 mHz so zmenou frekvencie 10-krát za dekádu. Amplitúda striedavého napätia bola 10 mV. Jednosmerná zložka napätia, ktorým bola vzorka polarizovaná, bola nastavená na hodnotu E_{OCP} dosiahnutú vždy pred samotným začiatkom merania. EIS merania prebiehali v časovom rozsahu 5 min po kontakte s SBF roztokom (pri teplote 37 ± 2 °C), následne po 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96 a 168 h.

Výstupom EIS meraní sú Nyquistove diagramy. Podľa tvaru a veľkosti Nyquistových diagramov, bolo možné určiť hodnoty charakteristických prvkov ekvivalentných obvodov (viď. kapitola 2.3.2.). Toto vyhodnocovanie bolo uskutočnené pomocou programu EC-Lab V10.12.

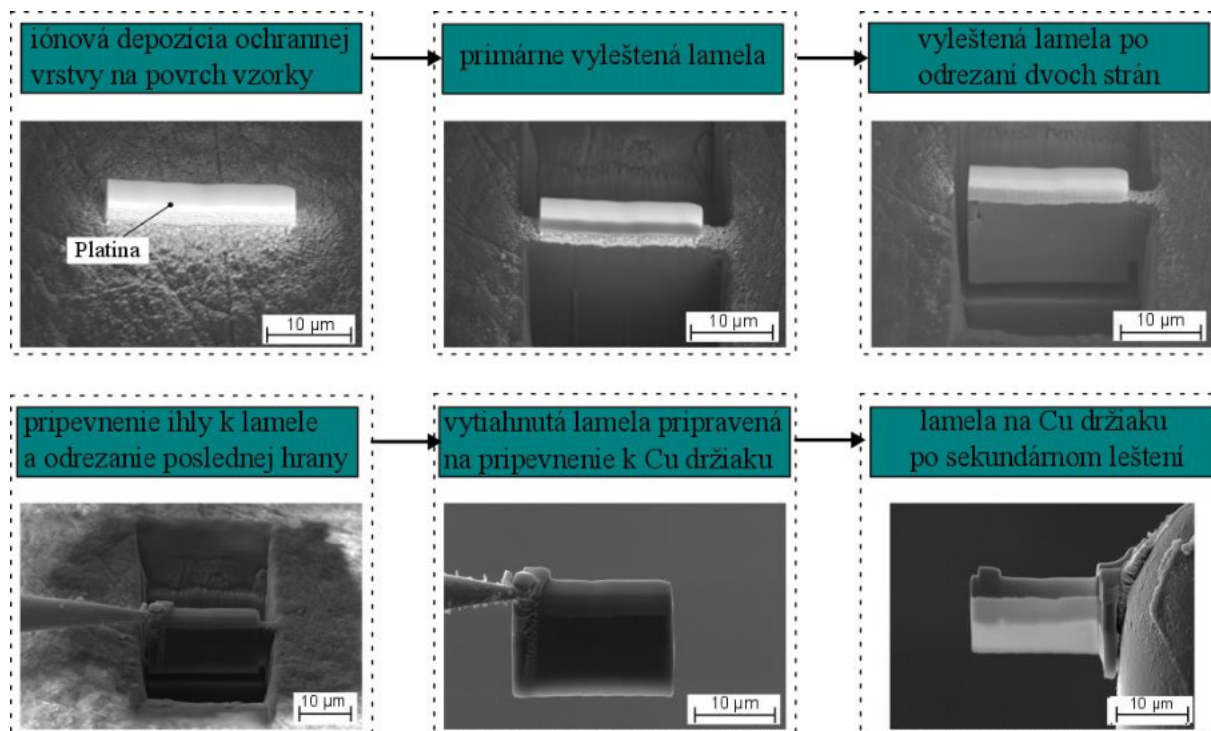
4.3.5. Ponorové skúšky

Ponorové skúšky boli vykonané na vzorkách horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným ponorením horčíkových zliatin do taveniny soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote 430 a 450 °C po dobu 0,5; 2 a 8 h. Pripravené vzorky boli vyvarené v destilovanej vode do doby pokiaľ bol povrch pokrytý len primárnou vrstvou fluoridového konverzného povlaku. Plocha exponovanej časti vzorky horčíkových zliatin koróznemu prostrediu o objeme 250 ml bola 1 cm^2 . Zvyšná časť povrchu vzoriek bola pokrytá epoxidovou živicom. Doba ponorenia vzorky v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C bola 5 min, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96 a 168 h. Vzorky boli vždy v uvedenom čase ponorenia z SBF roztoku vyňaté, následne opláchnuté destilovanou vodou a vysušené prúdom teplého vzduchu. Takto pripravený exponovaný povrch bol dokumentovaný pomocou stereomikroskopu (stereomicroscope, SM) od firmy Zeiss. Po zhotovení obrazového záznamu boli vzorky opätovne vložené do SBF roztoku až do času ponorenia 168 h. Po skúške boli na miestach korózneho napadnutia (ak boli prítomné) vykonané kolmé rezy a následne boli z týchto častí pripravené metalografické výbrusy. Tie boli využité k analýze mechanizmu korózneho napadnutia pomocou SEM s využitím EDS plošnej analýzy.

4.3.6. Detailná analýza fluoridového konverzného povlaku pripraveného na AZ61

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) Thermo Scientific™ K-alpha™ bola využitá na určenie ako kvalitatívneho, tak aj kvantitatívneho zloženia naprieč primárnou vrstvou fluoridového konverzného povlaku. Analyzovaná plocha bola elipsa s hlavnou polosou rozmeru $200 \mu\text{m}$ a vedľajšou osou rozmeru $100 \mu\text{m}$. Hĺbka, z ktorej boli detegované elektróny bola menšia ako 10 nm. Získané informácie sa tak týkali výhradne chemického zloženia povrchu povlaku. Odprašovanie povrchu pre zistenie chemického zloženia naprieč fluoridovým konverzným povlakom bolo vykonané pomocou častíc Ar^+ . XPS analýza bola vykonaná na Výskumnom centre ŽU v Žiline.

Pre detailnú analýzu mikroštruktúry a zloženia fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine AZ61 boli pripravené vzorky v podobe lamiel, a to pomocou fokusovaného iónového zväzku (focused ion beam, FIB) SEM Tescan LYRA 3 XMU FEG/SEM×FIB. Schéma prípravy lamiel pomocou FIB je uvedená na obr. 31. Pripravené lamely v sebe zahŕňali experimentálny materiál a povlak. Lamely o veľkosti cca 20×10 μm boli pomocou Pt pripevnené k hrotu manipulátora vďaka ktorému boli prenesené a pripevnené k Cu držiaku a doleštené na finálnu hrúbku < 100 nm.

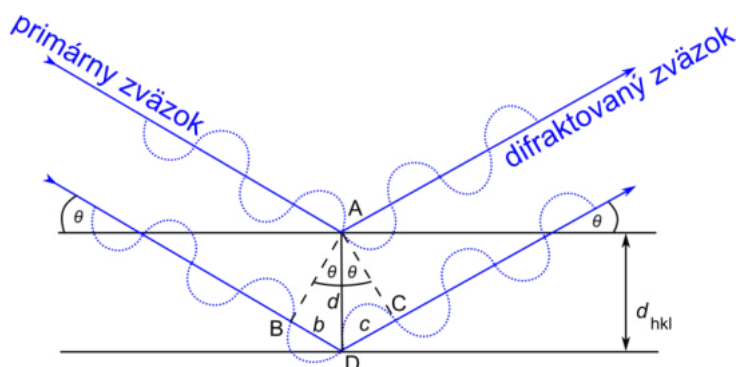


Obrázok č. 31: Schematické znázornenie prípravy lamely pomocou FIB.

Lamely pripevnené na držiaku boli vložené do medenej mriežky a zasunuté do TEM (Jeol 2100F). Pomocou TEM boli na vzorkách lamiel horčíkovej zliatiny typu AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom zhotovené bodové difraktogramy primárnej a sekundárnej vrstvy povlaku. Princíp metódy spočíva v interakcii elektrónového zväzku s periodicky usporiadanými atómami pozorovanej vzorky. Interferencia vlnenia vo fáze s vlnovou dĺžkou λ , ktoré dopadá na vzorku so súborom rovín (hkl) vo vzdialenosti d pod uhlom dopadu θ (viď obr. 32) je možná len pri splnení Braggovej podmienky:

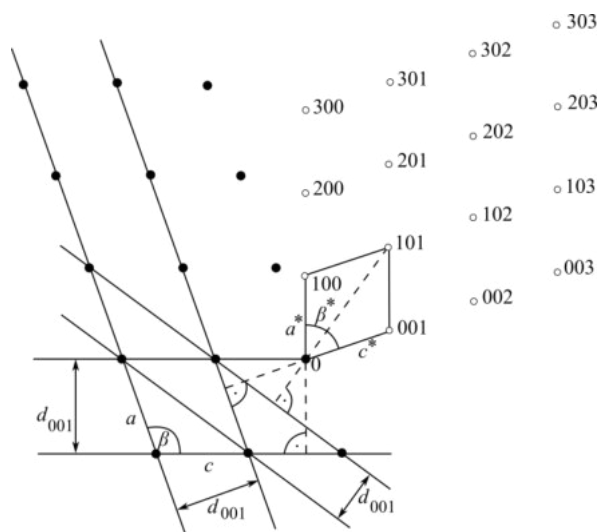
$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (45)$$

kde n je rád difrakcie na súboroch rovín.



Obrázok č. 32: Grafické znázornenie Braggovej podmienky.

Pri difrakčných metódach sa zvykne využívať popis Braggovej podmienky prostredníctvom reciprokej mriežky. Tá sa zobrazuje pomocou normály o dĺžke $K/d_{(hkl)}$, kde K je konštanta, ku každému súboru rovín (hkl) . Koncové body všetkých normál tak vytvoria reciproknú mriežku (viď obr. 33).



Obrázok č. 33: Konštrukcia reciprokej mriežky.

Ewaldova konštrukcia (obr. 34(a)) sa pre svoju názornosť a jednoduchosť používa na vyjadrenie Braggovej podmienky. Pomáha analyzovať elektrónové difrakčné záznamy. Primárny elektrónový zväzok, ktorý dopadá v bode P pod uhlom θ na kryštalografickú rovinu difraktuje, pričom zvierá s primárnym zväzkom uhol 2θ . Ďalej sa z bodu P zhotoví kružnica o polomere $1/\lambda$ a zvolí sa bod 0, ktorý predstavuje počiatok reciprokej mriežky. Porovnaním s Braggovou podmienkou dostaneme:

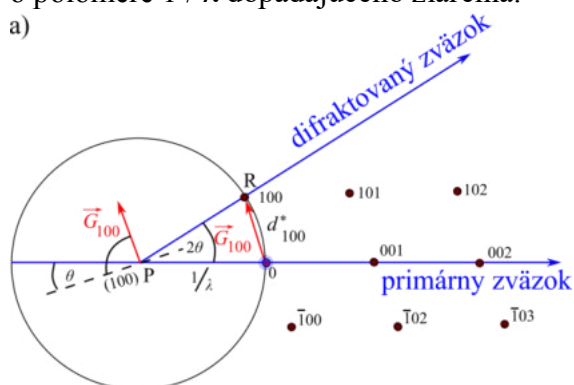
$$\sin\theta = \frac{|\vec{OR}|}{\frac{2}{\lambda}} \quad (46)$$

a po úprave vzťahu (46):

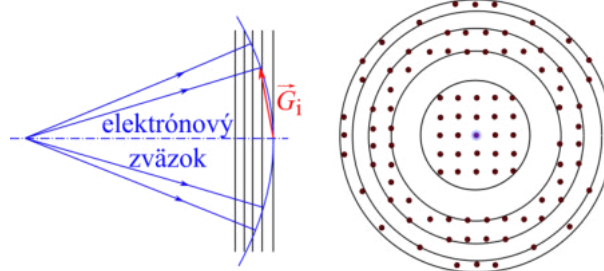
$$\lambda = 2 \left(\frac{1}{|\vec{OR}|} \right) \sin\theta. \quad (47)$$

Difrakčná podmienka je splnená, ak bod R leží na kružnici (v 3D priestore na guli) o polomere $1/\lambda$ dopadajúceho žiarenia.

a)



b)



Obrázok č. 34: Grafické znázornenie: a) Ewaldova konštrukcia reciprokej mriežky; b) rez reciproknou mriežkou povrchom gule s polomerom $1/\lambda$ a difrakčný záznam.

Bodové difraktogramy (obr. 34(b)) boli využité na vyhodnotenie kryštálovej štruktúry primárnej a sekundárnej vrstvy pripraveného povlaku. Príprava lamiel a TEM analýza boli vykonané na Ústave fyziky materiálov v. v. i. Akadémie vied Českej republiky.

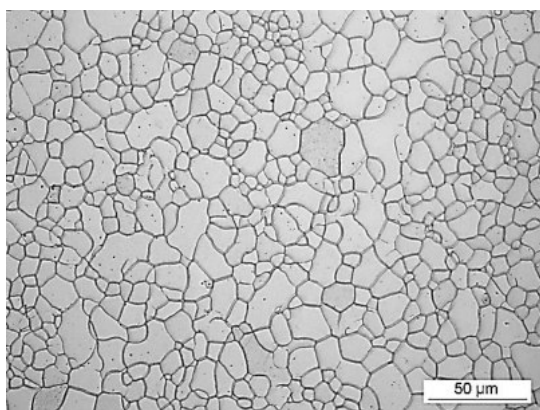
5. VÝSLEDKY – I. ČASŤ

Prvá časť výsledkov je zameraná na hodnotenie mikroštruktúry a jej zmeny v závislosti na čase teplotnej expozície, analýzu morfológie a hrúbky pripraveného fluoridového konverzného povlaku na tvárnených horčíkových zliatinách. Pri vybraných technologických parametroch bola vykonaná elektrochemická charakterizácia vzoriek horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom s porovnaním s elektrochemickými charakteristikami základných materiálov AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41. Na záver tejto časti boli vykonané ponorové skúšky vzoriek bez a s fluoridovým konverzným povlakom pre popis možného mechanizmu vzniku a priebehu korózie na uvedených horčíkových zliatinách.

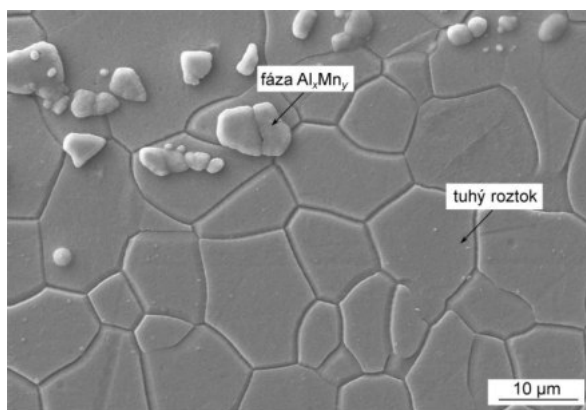
5.1. Mikroštruktúrna analýza

5.1.1. AZ31

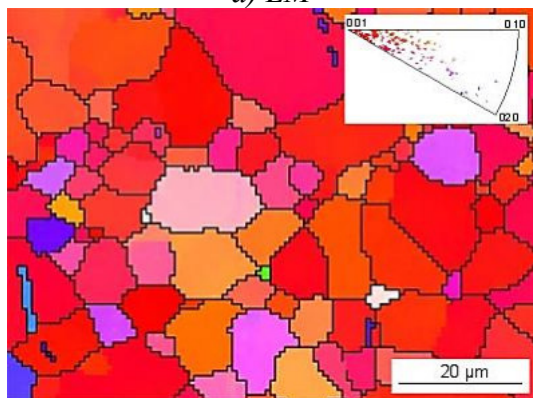
Na obr. 35(a, b) je uvedená mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31 v smere paralelnom so smerom tvárnenia plechu. Mikroštruktúra AZ31 je tvorená primárne polyedrickými zrnami tuhého roztoku prísadových prvkov v horčíku. Priemerná veľkosť zŕn bola určená na $9 \pm 2 \mu\text{m}$. Pri pozorovaní mikroštruktúry bola identifikovaná aj intermetalická fáza Al_xMn_y . Charakteristická textúra materiálu je uvedená na obr. 35(c), kde je pozorované určité natočenie zŕn v smere tvárnenia plechu. Z makroskopického hľadiska je možné uvedenú mikroštruktúru považovať za homogénnu.



a) LM



b) SEM

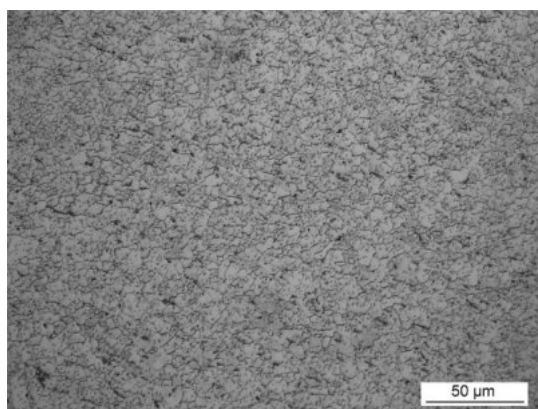


c) EBSD mapa

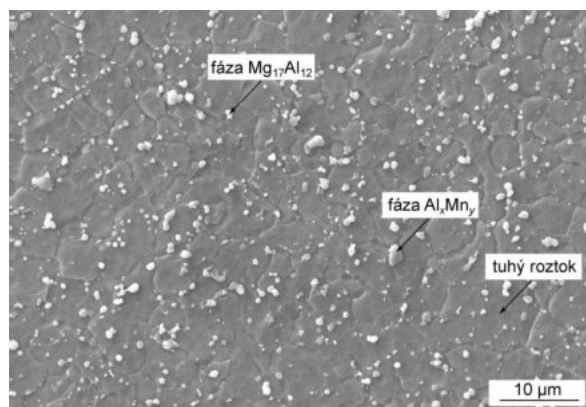
Obrázok č. 35: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31.

5.1.2. AZ61

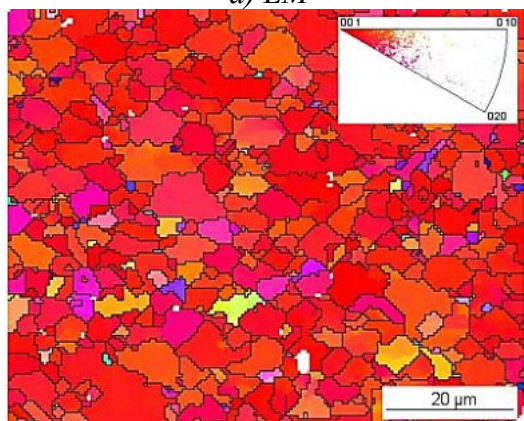
Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ61 v smere paralelnom so smerom tvárnenia plechu je uvedená na obr. 36. Z obr. 36(a, b) je zrejmé, že zliatina je primárne tvorená tuhým roztokom prísadových prvkov v horčíku o veľkosti polyedrických zŕn $6 \pm 1 \mu\text{m}$ a intermetalickými fázami $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a Al_xMn_y . Intermetalické fázy sú pozorovateľné ako v objeme zŕn tuhého roztoku, tak v dôsledku precipitácie aj na ich hraniciach. Zistená charakteristická textúra materiálu je uvedená na obr. 36(c), kde je pozorované natočenie zŕn v smere tvárnenia plechu. Uvedenú mikroštruktúru použitej horčíkovej zliatiny AZ61 je možné z makroskopického hľadiska považovať za homogénnu.



a) LM



b) SEM

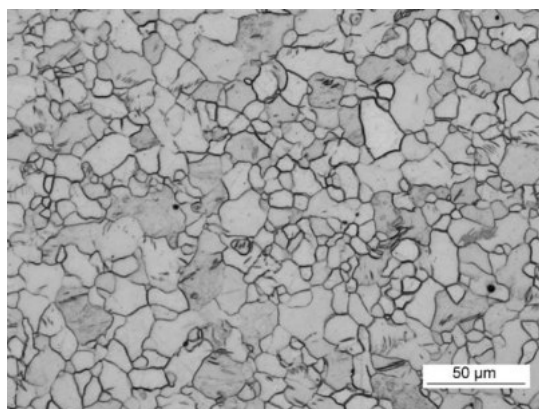


c) EBSD mapa

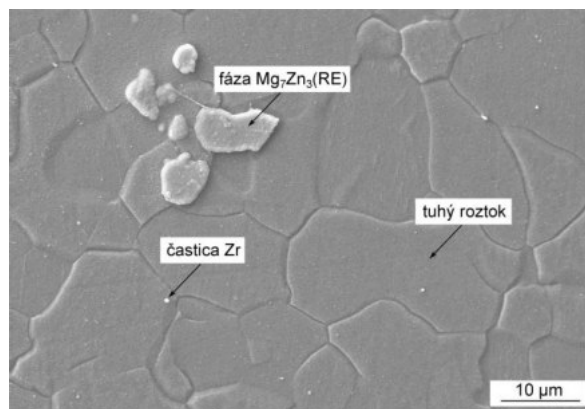
Obrázok č. 36: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ61.

5.1.3. ZE10

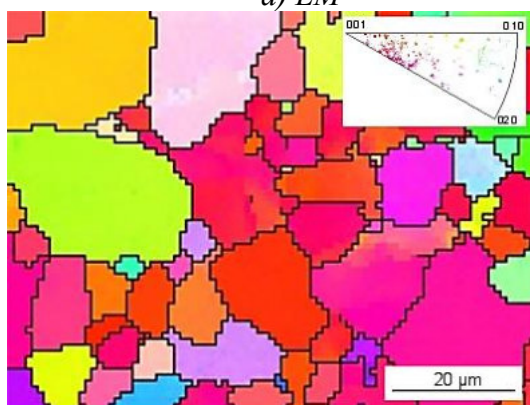
Na obr. 37. je uvedená mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE10 v smere paralelnom so smerom tvárnenia plechu. Zliatina je primárne tvorená polyedrickými zrnami tuhého roztoku prísadových prvkov v horčíku o veľkosti zŕn $11 \pm 2 \mu\text{m}$, intermetalickými fázami $\text{Mg}_7\text{Zn}_3(\text{RE})$ a časticami Zr. Charakteristická textúra je uvedená na obr. 37(c), kde je do určitej miery pozorovateľné natočenie zŕn tuhého roztoku v smere tvárnenia plechu. Mikroštruktúru horčíkovej zliatiny ZE10 je možné z makroskopického hľadiska považovať za homogénnu.



a) LM



b) SEM

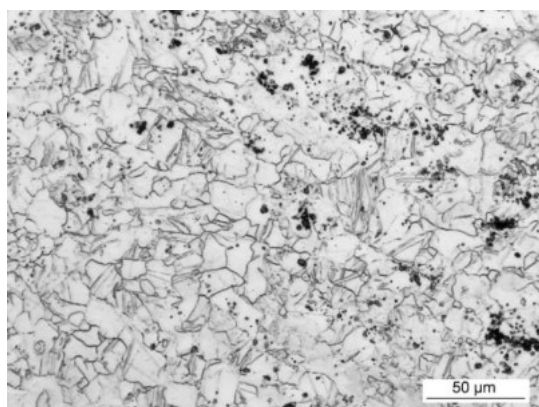


c) EBSD mapa

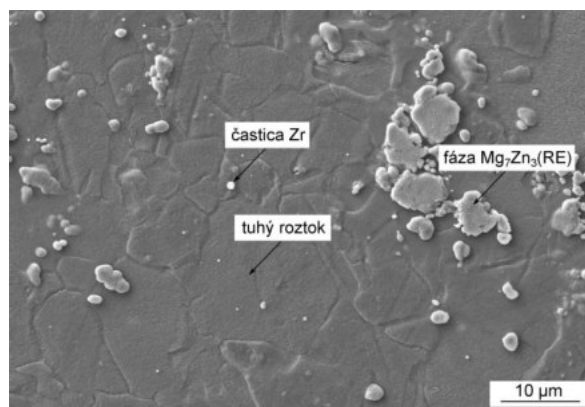
Obrázok č. 37: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE10.

5.1.4. ZE41

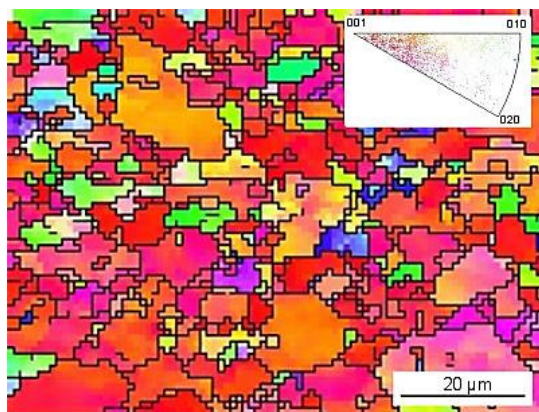
Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE41 pozorovaná v smere paralelnom so smerom tvárnenia plechu je uvedená na obr. 38. Primárne je tvorená tuhým roztokom prísadových prvkov v horčíku. Priemerná veľkosť polyedrických zŕn bola určená na $12 \pm 2 \mu\text{m}$. Pri pozorovaní mikroštruktúry bola identifikovaná intermetalická fáza $\text{Mg}_7\text{Zn}_3(\text{RE})$ a častice Zr. Charakteristická textúra materiálu je uvedená na obr. 38(c), kde je pozorovateľné prednostné natočenie zŕn v smere tvárnenia plechu. Horčíkovú zliatinu ZE41 je možné z makroskopického hľadiska považovať za homogénnu.



a) LM



b) SEM



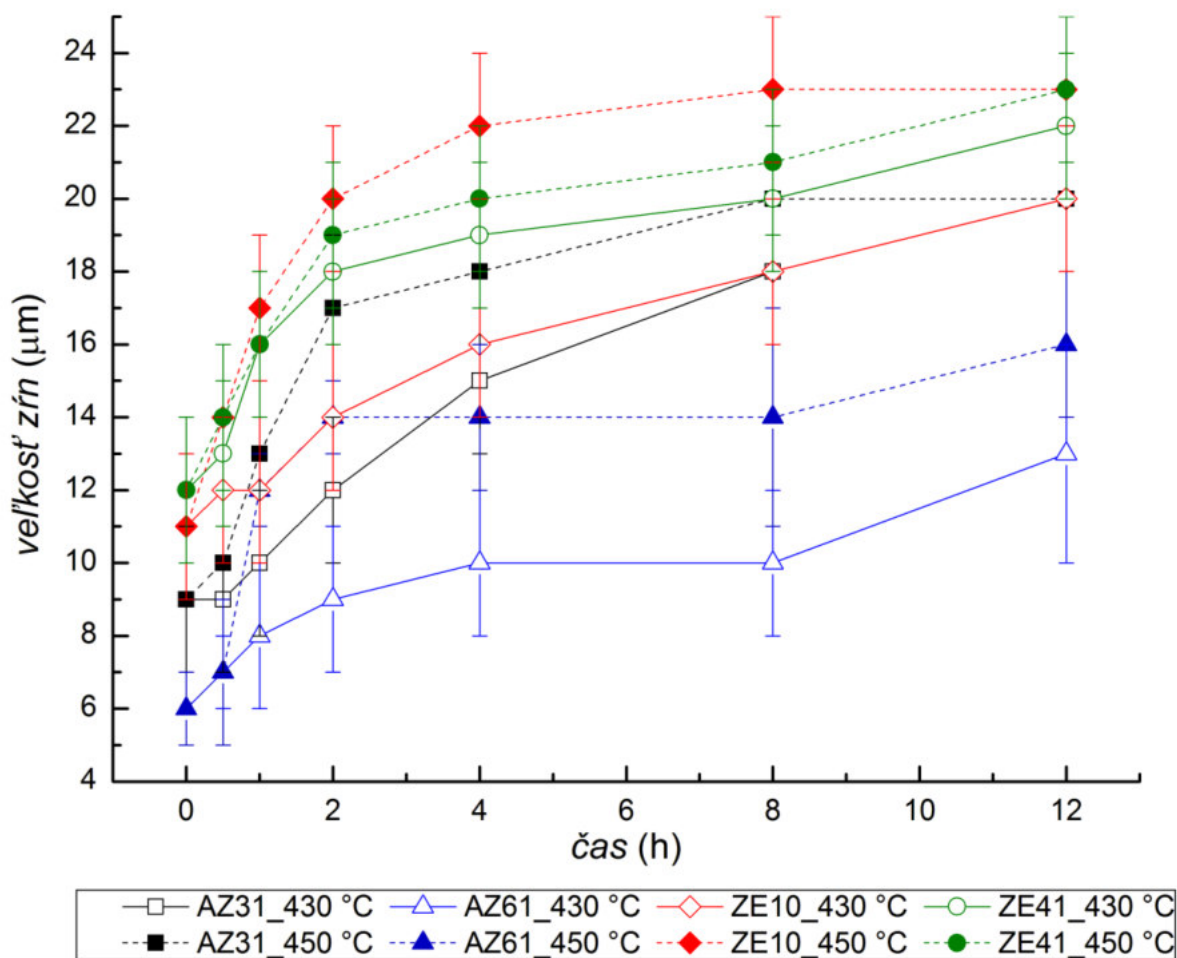
c) EBSD mapa

Obrázok č. 38: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE41.

5.1.5. Zmena mikroštruktúry zliatin v závislosti na čase teplotnej expozície

V tejto časti bola sledovaná zmena mikroštruktúry zliatin v smere paralelnom so smerom ich tvárnenia v závislosti na teplote 430 a 450 °C a čase (0,5-12 h). Mikroštruktúra bola pozorovaná pomocou LM (Príloha 1-A, B, C, D) a priemerná veľkosť zŕn horčíkových zliatin bola vyhodnotená pomocou lineárnej metódy.

Súhrnný graf závislosti určených hodnôt priemerných veľkosti zŕn horčíkových zliatin na čase teplotnej expozície (430 a 450 °C) je uvedený na obr. 39. Z grafu je zrejmé, že najvýraznejší nárast hodnôt priemerných veľkostí zŕn horčíkových zliatin bol zaznamenaný do 2 h vystavenia zliatin teplote 430 a 450 °C. V intervale medzi 2-12 h bol už pozorovaný ich pozvoľnejší nárast. Pri vystavení zliatin vyššej teplote (450 °C) došlo k výraznejšiemu hrubnutiu zŕn v porovnaní s nižšou teplotou (430 °C). V prípade horčíkových zliatin AZ31, ZE10 a ZE41 nebolo pozorované výraznejšie zníženie počtu a veľkosti intermetalických fáz. Horčíková zliatina AZ61 s dlhšími časmi (približne nad 4 h) teplotnej expozície pri oboch teplotách vykazovala mierne zníženie ich počtu (viď. Príloha 1-B).



Obrázok č. 39: Graf závislosti určených hodnôt priemerných veľkosti zŕn horčíkových zliatin na čase teplotnej expozície (430 a 450 °C).

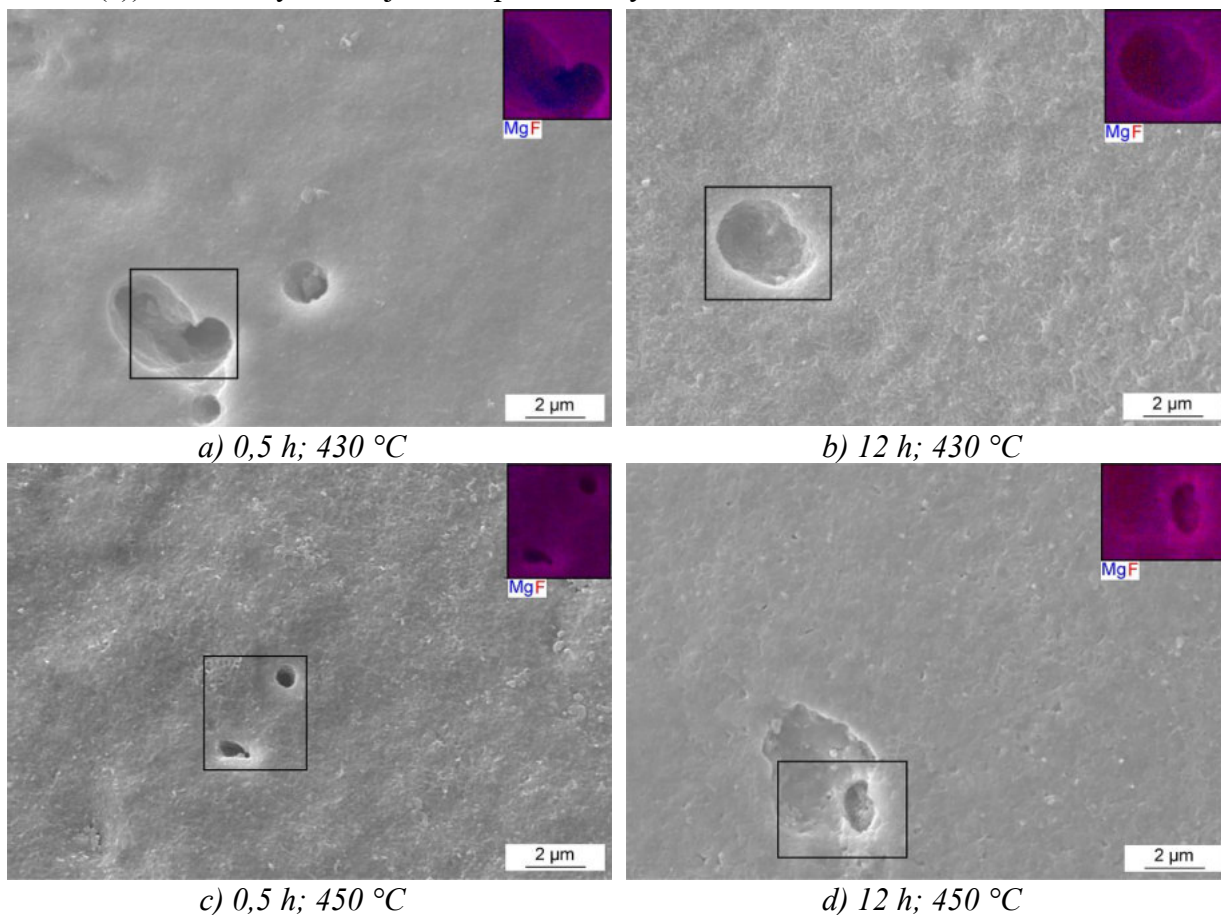
5.2. Vplyv podmienok prípravy na morfológiu a hrúbku pripraveného fluoridového konverzného povlaku

Fluoridový konverzný povlak bol pripravený na horčíkových zliatinách typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 podľa schémy uvedenej na obr. 30.

Sekundárna vrstva Na-Mg-F bola odstránená vyvarením v destilovanej vode, pokým EDS analýza nepreukázala prítomnosť len primárnej vrstvy o prvkovom zložení Mg-F. Po odstránení sekundárnej vrstvy bola pomocou SEM a EDS analýzy sledovaná morfológia a prvkové zloženie pripraveného povlaku. V Prílohe 2-A, B, C a D sú uvedené morfológie primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku s uvedením EDS plošnej analýzy vybraných miest. Všetky pripravené povlaky sa opticky javili ako nepriehľadné, svetlo-šedej farby.

5.2.1. AZ31

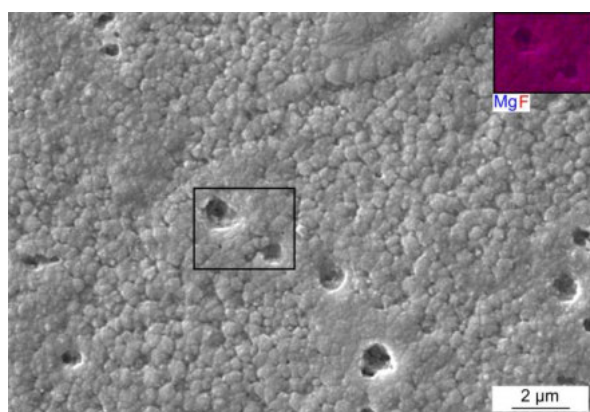
SEM analýza morfológie primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ31 pri teplote 430 a 450 °C (viď. obr. 40) preukázala, že už po 0,5 h ponoru horčíkovej zliatiny AZ31 bol jej povrch pokrytý fluoridovým konverzným povlakom. V povlaku boli identifikované defekty vo forme pórov. Pomocou plošnej EDS analýzy miest defektov nebolo okrem teploty 430 °C a času prípravy 0,5 h preukázané (viď. obr. 40(a)), že defekty zasahujú až na podkladový kov.



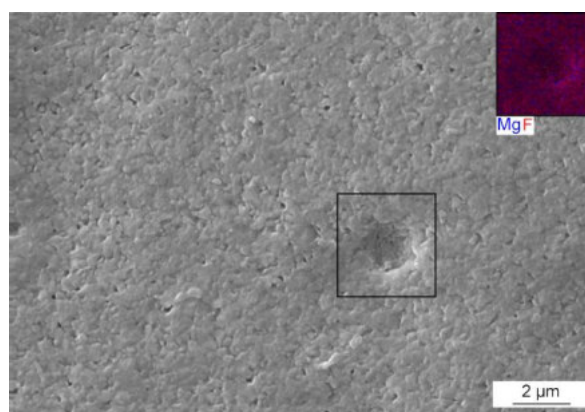
Obrázok č. 40: Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine AZ31 v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pre vybrané podmienky ich prípravy a), b) 430 °C; c), d) 450 °C po dobu expozície 0,5 a 12 h, SEM, EDS.

5.2.2. AZ61

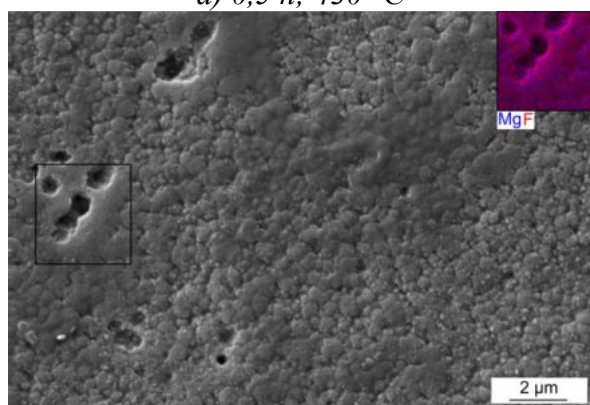
Morfológia primárneho povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine AZ61 je uvedená na obr. 41. Na povrchu vzoriek boli pozorované defekty vo forme pórov, či preliačín, pričom plošná EDS analýza ani v jednom prípade nepreukázala, žeby tieto defekty zasahovali až na podkladový kov. Povrch povlakov vykazoval jemné zvrásnenie, avšak neboli pozorované žiadne iné štruktúrne nedostatky detegovateľné pomocou SEM analýzy. Výrazná zmena morfológie bola pozorovaná pri vzorke ponorenej do taveniny po dobu 12 h a teplote 450 °C, viď. obr. 41(d). V tomto prípade EDS analýza okrem Mg a F preukázala ešte prítomnosť Al v povlaku.



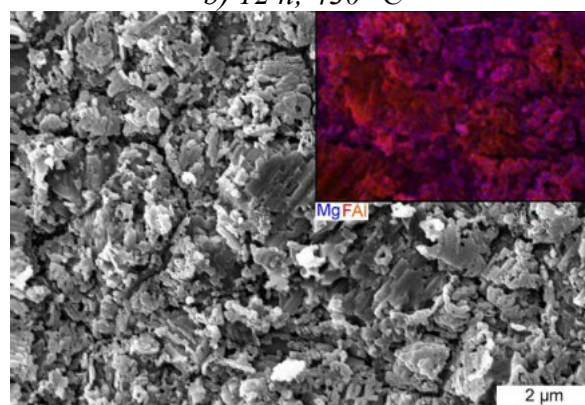
a) 0,5 h; 430 °C



b) 12 h; 430 °C



c) 0,5 h; 450 °C

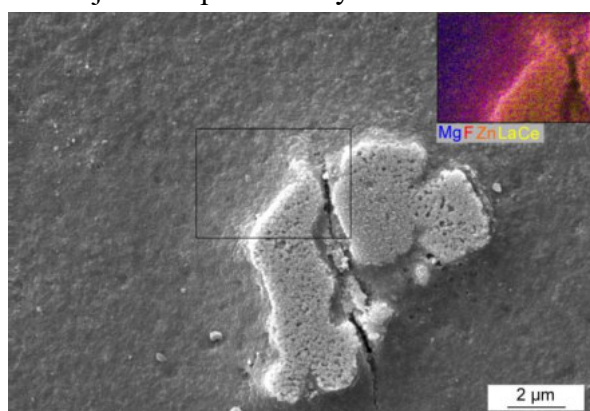


d) 12 h; 450 °C

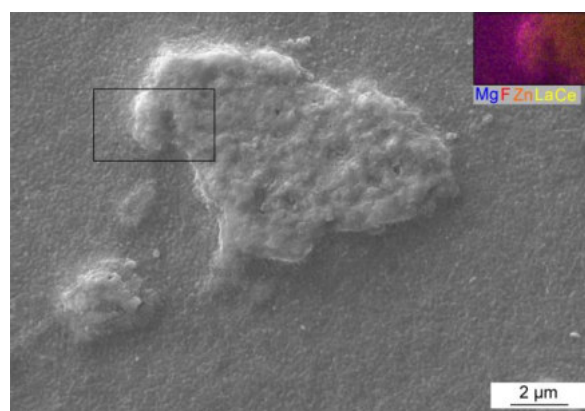
Obrázok č. 41: Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine AZ61 v tavenine Na[BF₄] pre vybrané podmienky ich prípravy a), b) 430 °C; c), d) 450 °C po dobu expozície 0,5 a 12 h, SEM, EDS.

5.2.3. ZE10

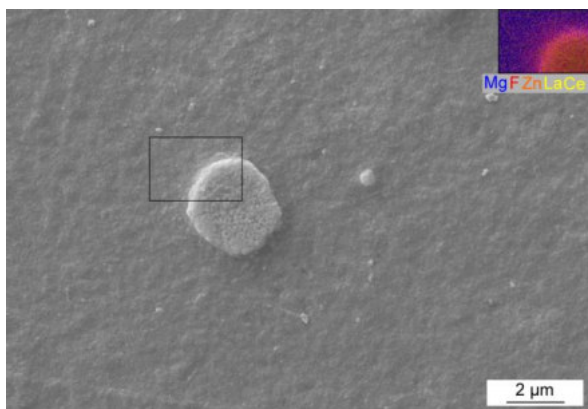
Na obr. 42. je uvedená morfológia primárneho povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine ZE10 pre vybrané časy 0,5 a 12 h pri teplote 430 a 450 °C. Už po 0,5 h vystavenia vzoriek tavenine Na[BF₄] pri oboch teplotách došlo k vzniku súvislej vrstvy fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine ZE10. V povlaku boli prítomné heterogénne oblasti, pričom ich plošná EDS analýza preukázala, že sa jedná o intermetalické fázy s obsahom F. V povlaku boli tiež pozorované defekty v podobe prasklín a pórov, a to hlavne v oblastiach intermetalických fáz. Plošná EDS analýza však nepreukázala, že defekty zasahujú až na podkladový kov.



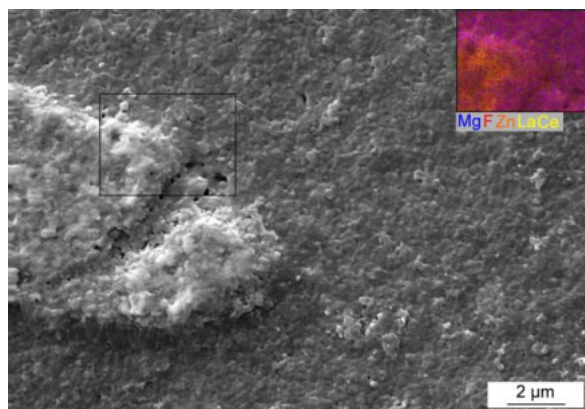
a) 0,5 h; 430 °C



b) 12 h; 430 °C



c) 0,5 h; 450 °C

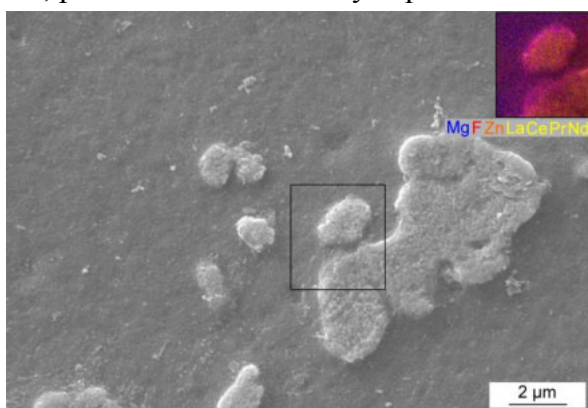


d) 12 h; 450 °C

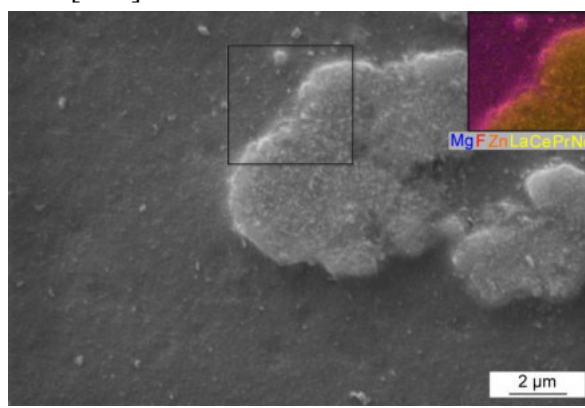
Obrázok č. 42: Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine ZE10 v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pre vybrané podmienky ich prípravy a), b) 430 °C; c), d) 450 °C po dobu expozície 0,5 a 12 h, SEM, EDS.

5.2.4. ZE41

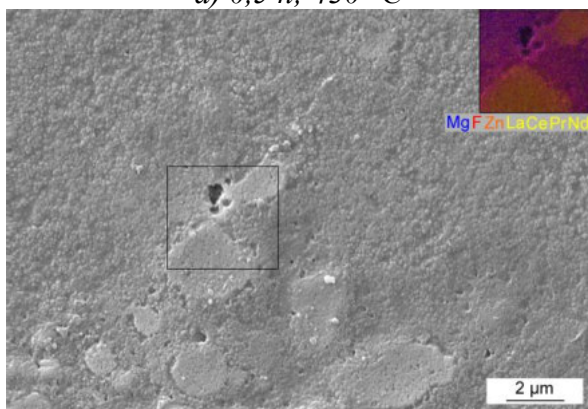
Morfológia primárneho povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine ZE41 pri teplote 430 a 450 °C a dobe povlakovania 0,5 a 12 h je uvedená na obr. 43. Fluoridový konverzný povlak už po 0,5 h vytváral na povrchu zliatiny súvislú vrstvu. V povlaku boli prítomné heterogénne oblasti, ktoré ako potvrdila plošná EDS analýza, predstavovali intermetalické fázy s obsahom F. Malé množstvo defektov v podobe pórov bolo detegované v oblastiach intermetalických fáz, pričom s nárastom doby expozície v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ dochádzalo k ich eliminácii.



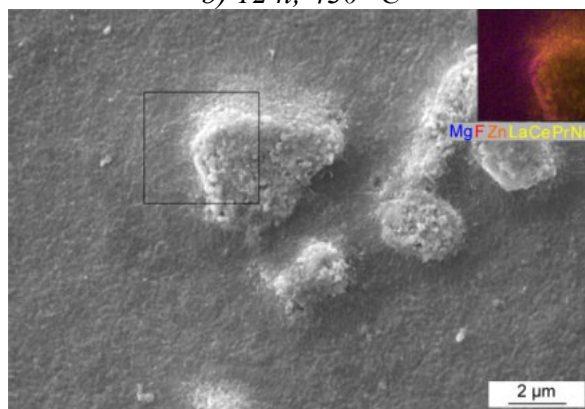
a) 0,5 h; 430 °C



b) 12 h; 430 °C



c) 0,5 h; 450 °C

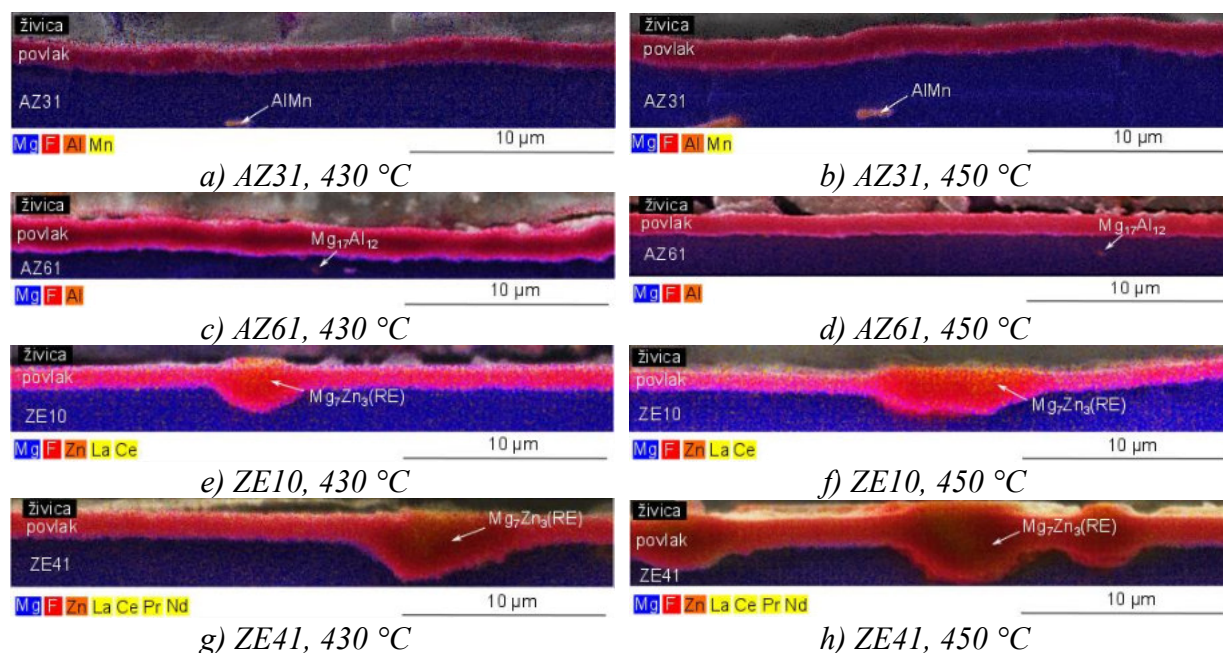


d) 12 h; 450 °C

Obrázok č. 43: Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine ZE41 v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pre vybrané podmienky ich prípravy a), b) 430 °C; c), d) 450 °C po dobu expozície 0,5 a 12 h, SEM, EDS.

5.3. Kolmé rezy vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom a určenie jeho hrúbky

Na obr. 44 sú uvedené EDS plošné analýzy kolmých rezov horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom pripravených ponorením do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 4 h a po vyvarení sekundárnej vrstvy. Vo všetkých prípadoch došlo k vytvoreniu kompaktnej vrstvy. U horčíkových zliatin typu AZ31 a AZ61 bola pozorovaná rovnomerne hrubá vrstva s rovnomerným rozložením prvkov Mg a F. V prípade horčíkových zliatin typu ZE10 a ZE41 boli v povlaku identifikované intermetalické fázy, ktoré vo svojom celom objeme obsahovali F. Fluoridový konverzný povlak tak na miestach prítomnosti intermetalických fáz kopíroval ich tvar.



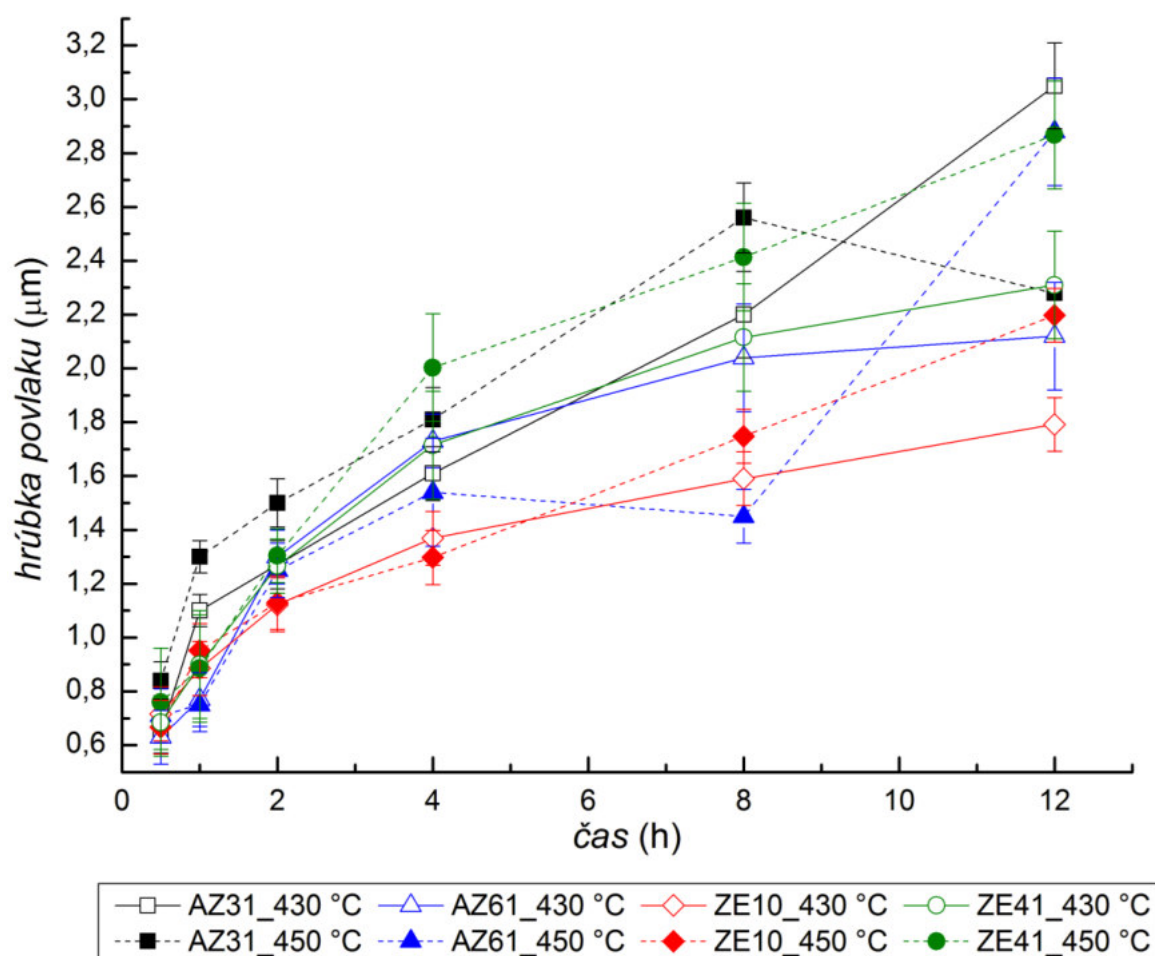
Obrázok č. 44: EDS plošná analýza priečnych rezov zliatin pripravených ponorením do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 4 h.

Graf závislosti hrúbky primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku vzhľadom na čas expozície v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ je uvedený na obr. 45. Z grafu je zrejmý jej postupný nárast s časom expozície vzoriek v tavenine. Do 2-4 h ponoru zliatin v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bol zaznamenaný rýchlejší nárast hrúbky fluoridového konverzného povlaku v porovnaní s dlhšími časmi jeho prípravy.

Fluoridový konverzný povlak pripravený na horčíkovej zliatine typu AZ31 dosahoval v rozmedzí 2-8 h času ponorenia väčší nárast hrúbky primárnej vrstvy povlaku pri teplote 450 °C v porovnaní s nižšou teplotou. Medzi časom ponoru 8-12 h sa však tento trend nepotvrdil a vzorky pripravované pri teplote 450 °C vykazujú pokles hrúbky primárnej vrstvy povlaku, zatiaľ čo pri nižšej teplote prípravy dochádza k jej ďalšiemu nárastu.

V prípade horčíkovej zliatiny AZ61 a teplote prípravy 430 °C je pozorovaný nárast hrúbky povlaku s narastajúcou dobou povlakovania. Pri teplote prípravy povlaku 450 °C a čase ponoru v tavenine 8 h dochádza k poklesu hrúbky primárnej vrstvy povlaku, zatiaľ čo v čase 12 h je pozorovaný jej opätovný výrazný nárast.

V prípade horčíkových zliatin typu ZE10 a ZE41 dochádza k nárastu hrúbky primárnej vrstvy povlaku s časom ponorenia v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$, pričom vyššia teplota prípravy povlaku je spojená s väčším nárastom hrúbky povlaku. Na zliatine ZE41 bola pozorovaná od 1 h ponorenia v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ väčšia hrúbka povlaku v porovnaní so zliatinou ZE10.



Obrázok č. 45: Graf závislosti hrúbky primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku na čase expozície horčikových zliatin v tavenine Na[BF₄].¹⁶

5.4. Elektrochemická charakterizácia fluoridových konverzných povlakov pomocou potenciodynamických skúšok koróznej odolnosti

Pre elektrochemickú charakterizáciu horčikových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bez povlaku a s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným v tavenine soli Na[BF₄] pri teplotách 430 a 450 °C počas rôznej doby expozície v tavenine boli zvolené PD skúšky koróznej odolnosti a EIS.

Pomocou PD skúšok koróznej odolnosti bola vykonaná prvotná charakterizácia vzoriek s pripraveným fluoridovým konverzným povlakom v porovnaní s referenčnými materiálmi (AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41). Na obr. 46-47 sú uvedené namerané polarizačné krivky pre dané podmienky prípravy fluoridového konverzného povlaku.

Hodnoty E_{corr} a i_{corr} , ktoré boli vyhodnotené pomocou Tafelovej analýzy nameraných kriviek, sú uvedené v tab. 11-14.

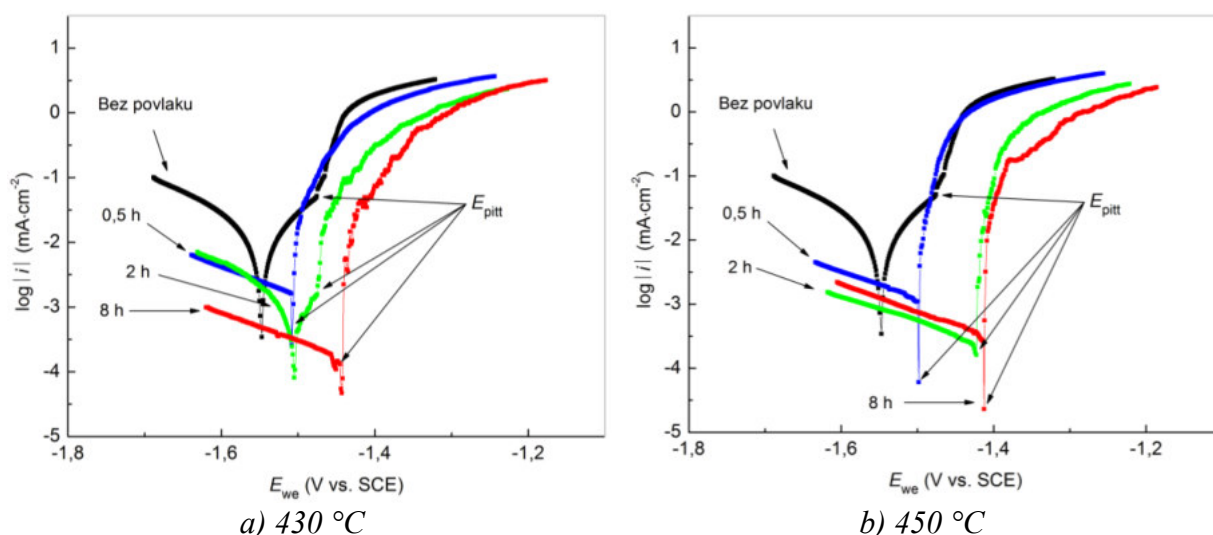
¹⁶ Hrúbka povlaku v prípade horčikových zliatin typu ZE10 a ZE41 bola určovaná na miestach bez prítomnosti intermetalických zlúčenín.

5.4.1. AZ31

V prípade vzoriek pripravených pri teplote 430 °C bolo pozorovateľné výrazné zníženie i_{corr} už pri kratších časoch ponorenia v tavenine Na[BF₄] v porovnaní so základným materiálom. S narastajúcim časom ponorenia vzoriek došlo k ďalšiemu poklesu hodnoty i_{corr} a naopak k nárastu hodnôt E_{corr} (viď. obr. 46(a) a tab. 11). V prípade vzoriek AZ31 bez povlaku, ako aj v prípade všetkých časov ponorenia v tavenine Na[BF₄], bola pozorovaná skoková zmena prúdovej hustoty, ktorá odpovedá E_{pitt} [132].

Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 450 °C vykazovali taktiež nárast hodnôt E_{corr} v porovnaní so základným materiálom (viď. obr. 46(b) a tab. 11). Došlo tiež k poklesu hodnôt i_{corr} , čo súviselo so zvýšením odolnosti proti korózii z kinetického hľadiska. Vo všetkých prípadoch bola pozorovaná skoková zmena potenciálu, E_{pitt} .

Zo stanovených hodnôt elektrochemických charakteristík pre vzorky s fluoridovým konverzným povlakom je možné usudzovať, že s dlhšími časmi ponorenia vzoriek v tavenine Na[BF₄] došlo k zlepšeniu elektrochemických charakteristík. Avšak pri porovnaní hodnôt elektrochemických charakteristík získaných pri nižšej teplote povlakovania (430 °C) s vyššou teplotou prípravy (450 °C) nebol zaznamenaný výraznejší rozdiel.



Obrázok č. 46: Polarizačné krivky horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Tabuľka č. 11: Zistené elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

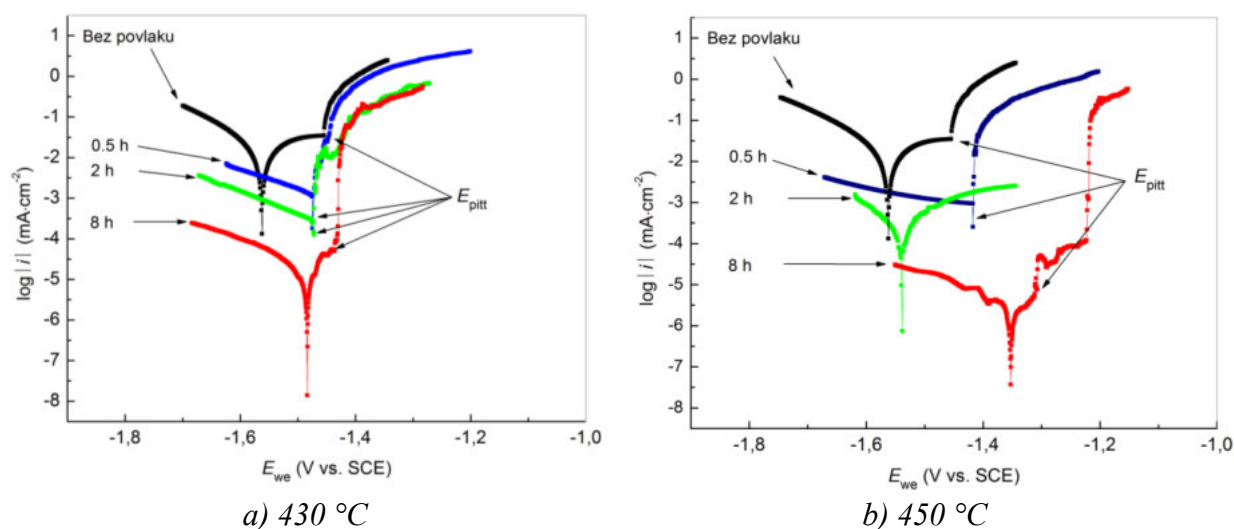
Teplota povlakovania (°C)	Doba povlakovania (h)	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	i_{corr} (nA·cm ⁻²)
-	Bez povlaku	-1 527 ± 5	-1 441 ± 25	19 200 ± 1 115
430	0,5	-1 510 ± 10	-1 510 ± 10	2 145 ± 883
	2	-1 480 ± 22	-1 480 ± 20	568 ± 40
	8	-1 462 ± 29	-1 470 ± 27	185 ± 50
450	0,5	-1 513 ± 13	-1 515 ± 14	1 452 ± 269
	2	-1 465 ± 32	-1 465 ± 32	319 ± 21
	8	-1 453 ± 35	-1 420 ± 10	281 ± 31

5.4.2. AZ61

Výrazné zníženie i_{corr} v porovnaní s horčíkovou zliatinou AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku bolo pozorované už pri vzorkách pripravených pri teplote 430 °C a časom ponorenia v tavenine 0,5 h. S dlhšími časmi ponorenia dochádzalo k ďalšiemu zníženiu hodnôt i_{corr} a k zvýšeniu hodnôt E_{corr} (viď. obr. 47(a) a tab. 12).

Vzorky pripravené pri teplote 450 °C vykazovali nárast hodnôt E_{corr} v porovnaní so zliatinou AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku. Došlo tiež k výraznejšiemu poklesu hodnôt i_{corr} v porovnaní so vzorkami pripravenými pri nižšej teplote (430 °C). Namerané polarizačné krivky a konkrétne zistené hodnoty elektrochemických charakteristík sú uvedené na obr. 47(b) a v tab. 12.

Všetky vzorky okrem času ponorenia 2 h vykazovali skokovú zmenu potenciálu súvisiacu s E_{pitt} .



Obrázok č. 47: Polarizačné krivky horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Tabuľka č. 12: Zistené elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Teplota povlakovania (°C)	Doba povlakovania (h)	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	i_{corr} (nA·cm ⁻²)
-	Bez povlaku	-1 567 ± 3	-1 462 ± 10	26 964 ± 3 042
430	0,5	-1 437 ± 28	-1 461 ± 7	1 379 ± 192
	2	-1 488 ± 23	-1 481 ± 10	236 ± 79
	8	-1 412 ± 56	-1 406 ± 58	13 ± 5
450	0,5	-1 445 ± 24	-1 445 ± 26	588 ± 175
	2	-1 384 ± 134	-	84 ± 93
	8	-1 353 ± 45	-1 445 ± 27	7 ± 5

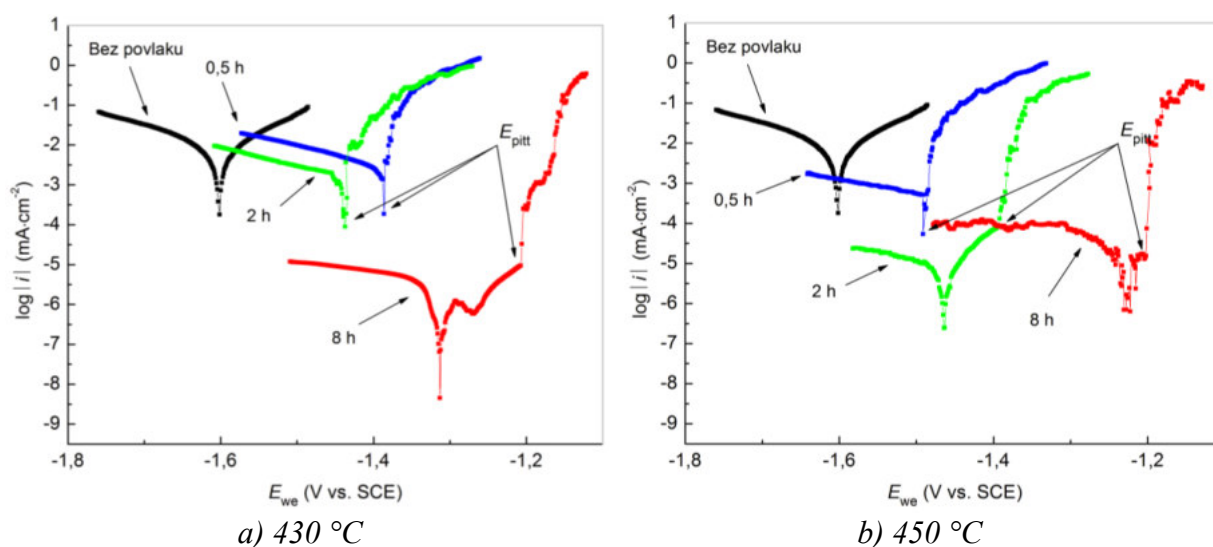
5.4.3. ZE10

Vzorky, ktoré boli upravené fluoridovým konverzným povlakom vykazovali posuv E_{corr} ku kladnejším hodnotám v porovnaní s horčíkovou zliatinou ZE10 bez povlaku. Taktiež bolo pozorované zníženie hodnoty i_{corr} s narastajúcim časom ponorenia v tavenine soli Na[BF₄] viď. obr. 48(a) a tab. 13.

Povlaky pripravené pri teplote 450 °C vykazujú výrazné zníženie hodnôt i_{corr} a zvýšenie hodnôt E_{corr} už po 0,5 h ponorenia v tavenine Na[BF₄]. Medzi hodnotami i_{corr} pre časy ponoru 2 a 8 h v tavenine nebol zaznamenaný už výrazný rozdiel vid'. obr. 48(b) a tab. 13.

Potenciál E_{pitt} bol zaznamenaný pri meraní všetkých vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom okrem vzorky horčíkovej zliatiny ZE10 bez fluoridového konverzného povlaku.

Vzorky horčíkovej zliatiny ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri vyššej teplote (450 °C) a čase ponorenia v tavenine 0,5 a 2 h vykazovali lepšie elektrochemické korózne charakteristiky v porovnaní so vzorkami pripravenými pri nižšej teplote. V prípade vzoriek pripravených ponorením horčíkovej zliatiny ZE10 do roztavenej soli Na[BF₄] po dobu 8 h pri teplote 430 a 450 °C nebol zaznamenaný výraznejší rozdiel v stanovených hodnotách elektrochemických charakteristík.



Obrázok č. 48: Polarizačné krivky horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Tabuľka č. 13: Zistené elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Teplota povlakovania (°C)	Doba povlakovania (h)	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	i_{corr} (nA·cm ⁻²)
-	Bez povlaku	-1 589 ± 5	-	10 494 ± 2 029
430	0,5	-1 451 ± 80	-1 453 ± 79	5 428 ± 1 573
	2	-1 432 ± 64	-1 442 ± 72	1 320 ± 234
	8	-1 288 ± 35	-1 288 ± 42	4 ± 1
450	0,5	-1 452 ± 57	-1 452 ± 57	432 ± 123
	2	-1 444 ± 72	-1 463 ± 63	8 ± 3
	8	-1 203 ± 24	-1 204 ± 32	10 ± 7

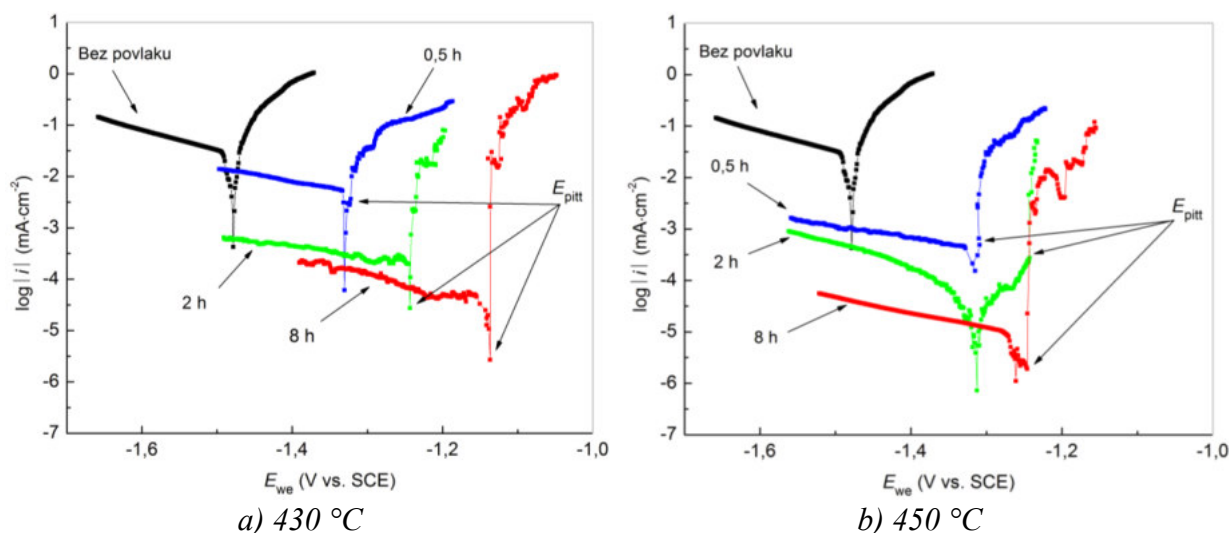
5.4.4. ZE41

Namerané potenciodynamické krivky a výsledné hodnoty E_{corr} a i_{corr} pre horčíkovú zliatinu ZE41 bez fluoridového konverzného povlaku a s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 430 °C sú uvedené na obr. 49(a) a tab. 14. S rastúcim časom ponoru horčíkovej zliatiny v tavenine soli Na[BF₄] dochádzalo k nárastu hodnôt E_{corr} a naopak k poklesu hodnôt i_{corr} .

Vzorky horčíkovej zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom pripravené pri teplote 450 °C, vykazovali výrazné zníženie hodnôt i_{corr} a zvýšenie hodnôt E_{corr} už pri čase ponorenia 0,5 h v tavenine soli Na[BF₄] (viď. obr. 49(b) a tab. 14).

Skoková zmena potenciálu (E_{pitt}) bola pozorovaná pri všetkých vzorkách s fluoridovým konverzným povlakom. V prípade referenčnej vzorky, teda horčíkovej zliatiny ZE41 bez povlaku, nebol pri meraní zaznamenaný E_{pitt} .

Vzorky horčíkovej zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri vyššej teplote (450 °C) vykazovali lepšie elektrochemické korózne charakteristiky v porovnaní so vzorkami pripravenými pri nižšej teplote.



Obrázok č. 49: Polarizačné krivky horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Tabuľka č. 14: Zistené elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

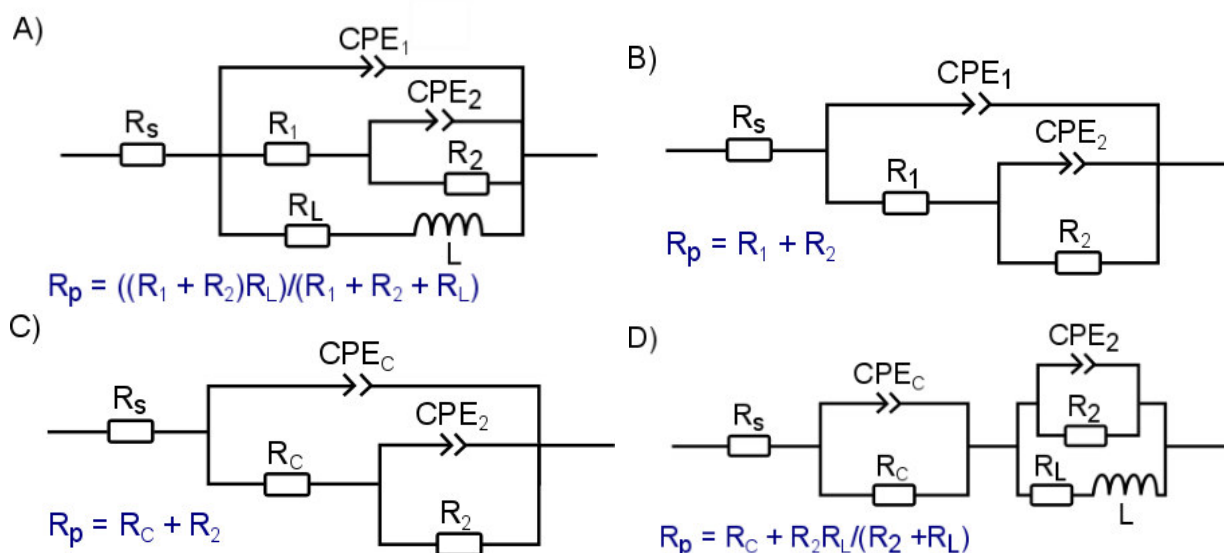
Teplota povlakovania (°C)	Doba povlakovania (h)	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	i_{corr} (nA·cm ⁻²)
-	Bez povlaku	-1 467 ± 16	-	26 306 ± 837
430	0,5	-1 419 ± 126	-1 416 ± 131	5 478 ± 932
	2	-1 268 ± 83	-1 273 ± 87	216 ± 23
	8	-1 148 ± 46	-1 167 ± 54	27 ± 6
450	0,5	-1 330 ± 85	-1 342 ± 89	485 ± 102
	2	-1 290 ± 24	-1 298 ± 33	92 ± 21
	8	-1 249 ± 16	-1 197 ± 68	10 ± 2

5.5. Elektrochemická charakterizácia fluoridových konverzných povlakov pomocou metódy EIS

Na obr. 50 sú uvedené ekvivalentné obvody, ktoré boli použité na vyhodnotenie nameraných Nyquistových diagramov v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C. V prípade horčíkových zliatin bez fluoridového konverzného povlaku dochádzalo k tvorbe vrstvy korózných produktov. Táto vrstva je však porézna a na niektorých miestach defektná, s čím súvisí jej len čiastočná ochrana pred koróziou. Pre popis uvedeného správania sa, je v práci použitý ekvivalentný

obvod A a B (obr. 50) [97, 133]. V prípade obvodu A je zahrnutá aj induktívna vetva pri nízkych frekvenciách, ktorá súvisí s adsorpčnými a desorpčnými procesmi komponent (predovšetkým intermediátu Mg^+) v prostredí na povrchu zliatin [68, 133]. Prvok R_s vyjadruje odpor SBF roztoku, prvok R_1 súvisí s odporom koróznych produktov, CPE_1 súvisí s tvorbou elektrickej dvojvrstvy a predstavuje neideálny kapacitný prvok z dôvodu prítomnosti povrchových a objemových nedokonalostí vo vrstve vytvorených koróznymi produktmi [134, 135]. Prvky R_2 a CPE_2 súvisia s odporom prenosu náboja a s tvorbou elektrickej dvojvrstvy na rozhraní podkladový kov – SBF roztok [134, 136]. Prvok L predstavuje indukčnosť a R_L vyjadruje odpor prvku L a odpor podkladového kovu.

Ekvivalentné obvody C a D uvedené na obr. 50 boli použité na vyhodnotenie Nyquistových diagramov získaných pre vzorky horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom. Ekvivalentný obvod C (obr. 50) predstavuje stabilnú vrstvu fluoridového konverzného povlaku, ktorá chráni horčíkovú zliatinu pred koróziou. Prvky R_C a CPE_C tak súvisia s odporom a neideálnym kapacitným chovaním fluoridových konverzných povlakov a prvky R_2 a CPE_2 súvisia s odporom prenosu náboja a s tvorbou elektrickej dvojvrstvy na rozhraní podkladový kov – SBF roztok [134, 136]. Ekvivalentný obvod D (obr. 50) bol potom využitý v prípade porušenia vrstvy fluoridového konverzného povlaku kde došlo ku kontaktu SBF roztoku s povrchom horčíkovej zliatiny.



Obrázok č. 50: Ekvivalentné obvody využité pri vyhodnocovaní nameraných dát pomocou metódy EIS s uvedením vzťahov pre výpočet R_p .

5.5.1. AZ31

Vypočítané charakteristické hodnoty R_p pre všetky časy ponorenia vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku sú uvedené v tab. 15. V prípade horčíkovej zliatiny AZ31 bez fluoridového konverzného povlaku je viditeľný postupný nárast hodnôt R_p s narastajúcim časom ponorenia v SBF roztoku do času 4 h. Nárast hodnôt R_p môže súvisieť s tvorbou koróznych produktov na exponovanom povrchu AZ31, ktoré predstavovali určitú bariéru pred postupujúcou koróziou. V ďalších časoch ponorenia zliatiny došlo k miernemu poklesu R_p pri 8 h, čo mohlo súvisieť s porušením vrstvy koróznych produktov a s ďalším nárastom doby expozície 96 h bol pozorovaný jeho opätovný nárast. V čase ponorenia 168 h bol zaznamenaný výrazný pokles hodnoty R_p . Ako ekvivalentný obvod bol vo všetkých prípadoch analýzy Nyquistových diagramov zvolený obvod A (obr. 50), kedy boli v diagramoch prítomné známky jednak porušenia vrstvy koróznych produktov a jednak boli prítomné aj indukčné prejavy.

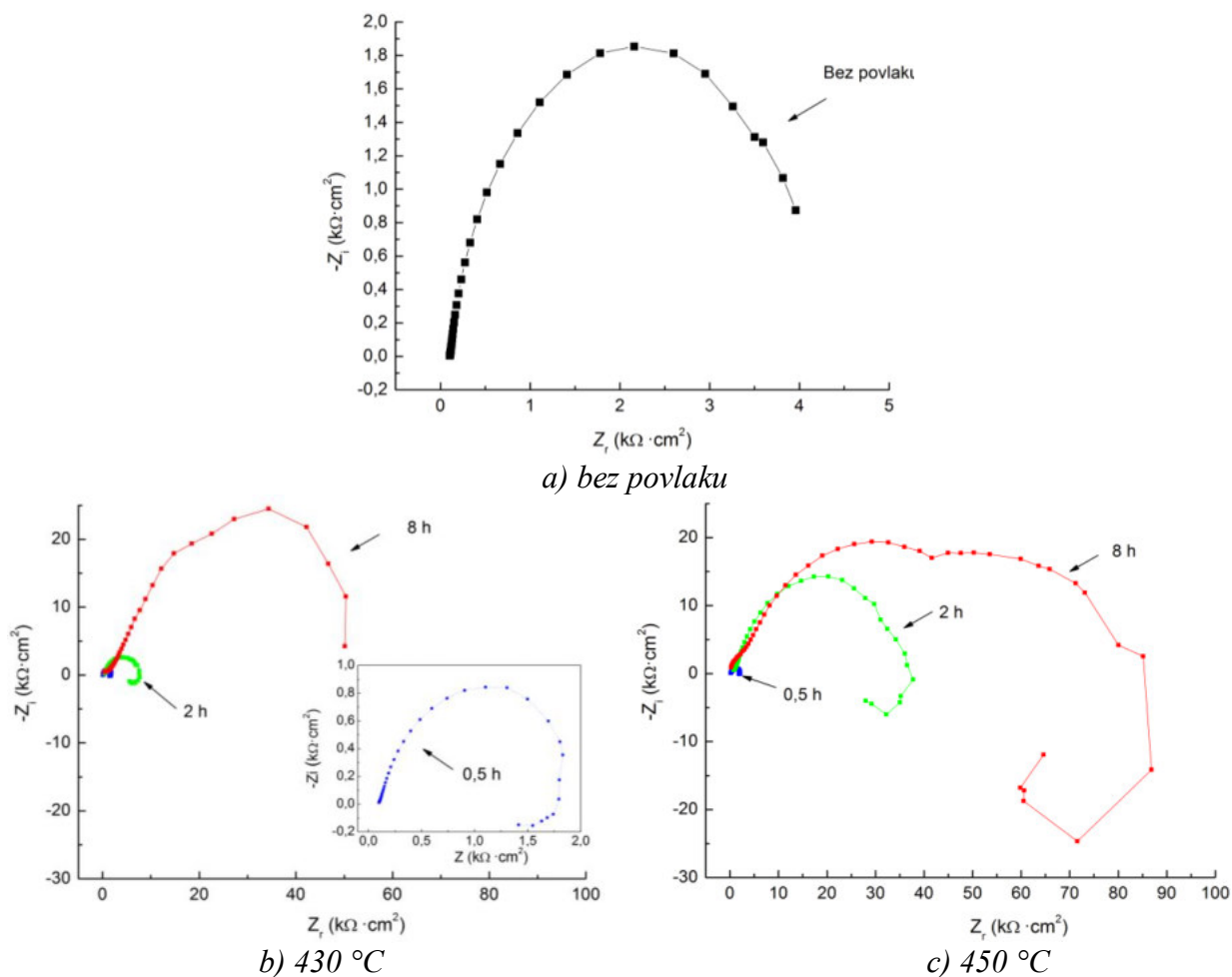
Pri analýze Nyquistových diagramov vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom bol v prípade dlhších časov prípravy povlaku, 2 a 8 h pri teplote 430 a 450 °C, pozorovaný nárast hodnôt R_p . S vyššou teplotou a dlhším časom povlakovania došlo k nárastu hodnôt R_p , čo súviselo so zlepšením koróznej odolnosti takto pripravených vzoriek zliatiny AZ31. Pri teplote 450 °C a dobe povlakovania 8 h došlo pri vzorkách vystavených SBF roztoku po 168 h k zvýšeniu hodnoty R_p až o 1 rád oproti horčíkovej zliatine AZ31 bez fluoridového konverzného povlaku. Fluoridový konverzný povlak pripravený pri teplote 430 °C a dobe povlakovania 0,5 h vykazoval nedostatočnú odolnosť proti korózii, kedy bolo vo všetkých časoch ponorenia v SBF roztoku pozorované zníženie hodnôt R_p v porovnaní so vzorkami horčíkovej zliatiny AZ31 bez povlaku. Pri vyššej teplote prípravy povlaku 450 °C a dobe povlakovania 0,5 h bolo pozorované zlepšenie koróznej odolnosti do času ponorenia v SBF roztoku 8 h v porovnaní so vzorkami bez fluoridového konverzného povlaku. Po tomto čase boli hodnoty R_p už nižšie a fluoridový konverzný povlak tak nevykazoval zlepšenie koróznej odolnosti. Na vyhodnotenie Nyquistových diagramov boli využité obvody C a D (obr. 50).

Tabuľka č. 15: Hodnoty vypočítaných charakteristických R_p^* stanovené z Nyquistových diagramov (získaných pomocou metódy EIS) vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom pri expozícii v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.

Doba povlakovania (h)	Bez povlaku	Teplota povlakovania 430 °C			Teplota povlakovania 450 °C		
		0,5	2	8	0,5	2	8
Doba ponoru v SBF roztoku	R_p (k $\Omega \cdot \text{cm}^2$)						
5 min	0,9 ^A	1,7 ^D	37 ^D	41 ^D	11 ^D	15 ^D	45 ^D
1 h	4,4 ^A	4,9 ^C	13 ^D	56 ^D	12 ^D	13 ^D	70 ^D
2 h	5,6 ^A	4,4 ^C	13 ^D	122 ^C	14 ^D	19 ^D	151 ^C
4 h	6,5 ^A	5,3 ^D	16 ^D	119 ^C	9,6 ^D	18 ^D	153 ^C
8 h	3,9 ^A	4,8 ^D	13 ^D	139 ^D	5,2 ^D	22 ^D	150 ^C
16 h	4,9 ^A	4,2 ^D	12 ^D	135 ^D	2,9 ^D	25 ^D	135 ^C
24 h	5,4 ^A	2,0 ^D	7,6 ^D	55 ^D	1,9 ^D	56 ^C	122 ^C
48 h	6,3 ^A	2,1 ^D	12 ^D	56 ^D	1,8 ^D	62 ^C	103 ^C
96 h	9,1 ^A	1,6 ^D	12 ^D	49 ^D	1,6 ^D	58 ^C	68 ^D
168 h	4,3 ^A	1,3 ^D	5,2 ^D	55 ^D	1,5 ^D	27 ^D	52 ^D

* Indexy A, B, C a D odpovedajú zvoleným ekvivalentným obvodom obr. 50, ktoré boli použité pri analýze získaných Nyquistových diagramov.

Vybrané Nyquistové diagramy prislúchajúce vzorkám horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom po čase ponorenia v SBF roztoku 168 h pri teplote 37 ± 2 °C sú uvedené na obr. 51. Z diagramov vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom je s vyššou teplotou prípravy a dobou povlakovania pozorovateľný pozitívny vplyv na nárast koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ31. Pri analýze Nyquistových diagramov vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom boli pri nízkych frekvenciách pozorované indukčné prejavy.



Obrázok č. 51: Vybrané Nyquistove diagramy namerané po 168 h expozície v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C a) horčíková zliatina AZ31 bez fluoridového konverzného povlaku; b, c) horčíková zliatina AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom s uvedením podmienok jeho prípravy.

5.5.2. AZ61

V tab. 16 sú uvedené charakteristické hodnoty R_p pre všetky časy (5 min-168 h) expozície vzoriek horčíkovej zliatiny typu AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku. Zo získaných výsledkov je možné pozorovať, že R_p vzorky horčíkovej zliatiny AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku rástol až do 16 h expozície v SBF roztoku. Po uvedenej dobe došlo k miernemu poklesu hodnôt R_p . Pre analýzu Nyquistových grafov vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku bol primárne využitý ekvivalentný obvod A obr. 50. Pri čase ponoru 4-16 h, kedy dochádzalo k účinnej ochrane horčíkovej zliatiny koróznymi produktmi bol na vyhodnotenie grafov použitý ekvivalentný obvod B (obr. 50).

Hodnoty R_p získané pre vzorky horčíkovej zliatiny AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom vykazujú výrazný nárast v porovnaní s referenčným stavom (vzorky AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku). Vo všeobecnosti bolo po čase expozície 24 h v SBF roztoku pozorované mierne zníženie stanovených hodnôt R_p pre vzorky s fluoridovým konverzným povlakom v porovnaní s hodnotami R_p stanovenými pri ich kratších časoch expozície. Pri aplikovaní ekvivalentných obvodov na analýzu vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom bol vo väčšine využívaný obvod len s jednou kapacitnou krivkou (obvod C, obr. 50). V prípade vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 430, 450 °C a čase ponorenia v tavenine Na[BF₄] 0,5 h bola zaznamenaná pri nízkych frekvenciách aj indukčná časť krivky, čo súviselo s porušením

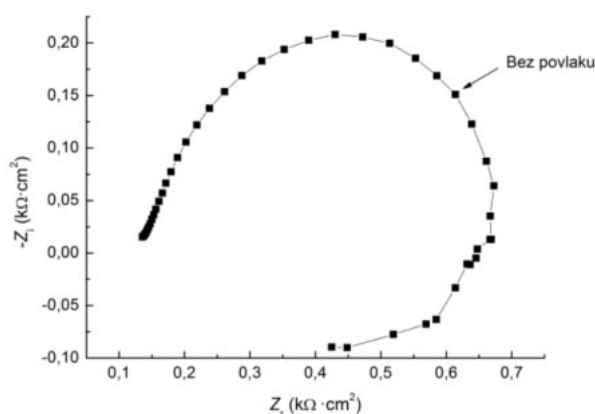
fluoridového konverzného povlaku. Tieto grafy boli preto vyhodnocované pomocou ekvivalentného obvodu D obr. 50.

Tabuľka č. 16: Hodnoty vypočítaných charakteristických R_p^* stanovené z Nyquistových diagramov (získaných pomocou metódy EIS) vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom pri expozícii v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.

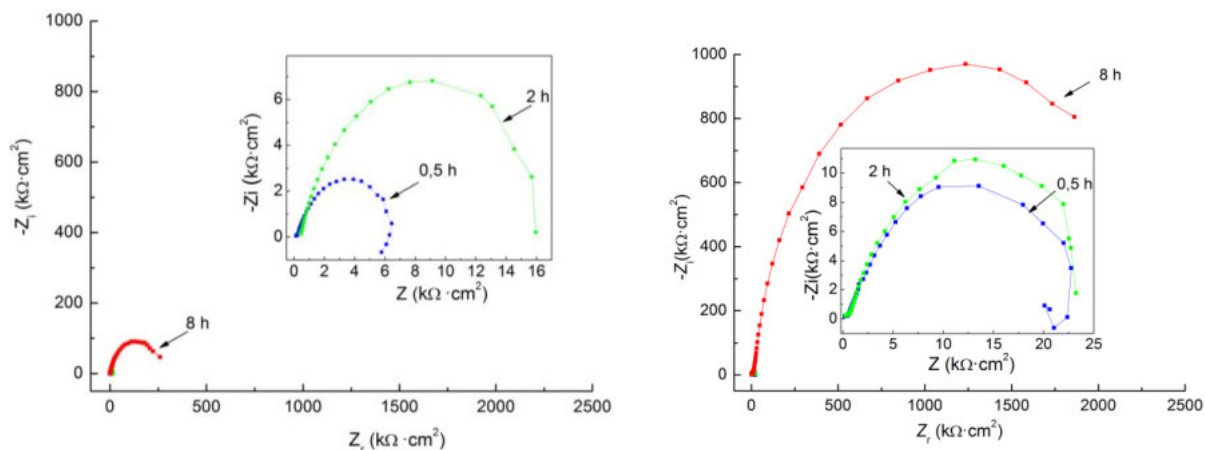
Doba povlakovania (h)	Bez povlaku	Teplota povlakovania 430 °C			Teplota povlakovania 450 °C		
		0,5	2	8	0,5	2	8
Doba ponoru v SBF roztoku	R_p (k Ω ·cm ²)						
5 min	0,1 ^A	229 ^C	234 ^C	3565 ^C	282 ^C	816 ^C	6038 ^C
1 h	0,2 ^A	16 ^C	78 ^C	233 ^C	276 ^C	597 ^C	5103 ^C
2 h	0,2 ^A	94 ^C	226 ^C	280 ^C	139 ^C	747 ^C	5098 ^C
4 h	2,1 ^B	18 ^C	417 ^C	758 ^C	202 ^C	527 ^C	2609 ^C
8 h	3,5 ^B	12 ^D	284 ^C	569 ^C	203 ^C	394 ^C	2428 ^C
16 h	2,7 ^B	20 ^C	240 ^C	273 ^C	136 ^C	279 ^C	2269 ^C
24 h	2,4 ^A	24 ^C	178 ^C	119 ^C	121 ^C	225 ^C	1849 ^C
48 h	1,7 ^A	14 ^C	71 ^C	232 ^C	127 ^C	189 ^C	2309 ^C
96 h	0,8 ^A	10 ^D	12 ^C	100 ^C	50 ^C	183 ^C	2861 ^C
168 h	0,4 ^A	5,7 ^D	17 ^C	262 ^C	20 ^D	79 ^C	2375 ^C

* Indexy A, B, C a D odpovedajú zvoleným ekvivalentným obvodom obr. 50., ktoré boli použité pri analýze získaných Nyquistových diagramov.

Na obr. 52 sú uvedené vybrané Nyquistove diagramy namerané pre vzorky horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom po 168 h expozície v SBF roztoku. Z diagramov je viditeľné, že fluoridový konverzný povlak výrazne prispel ku zvýšeniu koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ61, kedy hodnoty R_p vzrástli až o 1-4 rády. Taktiež je možné pozorovať, že vyššia teplota prípravy (450 °C) mala pozitívnejší vplyv na zvýšenie koróznej odolnosti zliatiny v porovnaní s nižšou teplotou (430 °C).



a) bez povlaku



b) 430 °C

c) 450 °C

Obrázok č. 52: Vybrané Nyquistove diagramy namerané po 168 h expozície v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C a) horčíková zliatina AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku; b, c) horčíková zliatina AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom s uvedením podmienok jeho prípravy.

5.5.3. ZE10

Charakteristické hodnoty R_p pre časy expozície 5 min až 168 h vzoriek horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C sú uvedené v tab. 17. Horčíková zliatina ZE10 bez fluoridového konverzného povlaku vykazovala po čase expozície v SBF roztoku 5 min zníženie hodnoty R_p , čo súviselo s tvorbou korózných produktov na povrchu horčíkovej zliatiny, ktoré však nevykazovali stabilnú ochranu pred ďalšou koróziou (pre vyhodnotenie týchto Nyquistových diagramov bol použitý ekvivalentný obvod A (obr. 50)). Pri dlhších časoch ponorenia dochádzalo k opätovnému pozvoľnému nárastu až do času expozície 16 h kedy bol zvolený ekvivalentný obvod označený písmenom B (obr. 50). Ten prislúcha vzniku vrstvy korózných produktov, ktorá v danom momente vykazovala vyššiu stabilitu a tým aj ochranné účinky v porovnaní s predchádzajúcimi časmi ponorenia. Pri ďalších časoch ponorenia horčíkovej zliatiny ZE10 bez fluoridového konverzného povlaku už nebol zaznamenaný výrazný nárast či pokles hodnoty R_p .

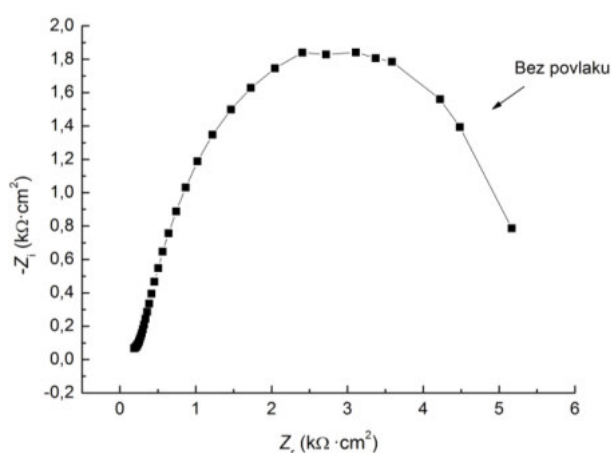
Všetky vzorky horčíkovej zliatiny ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali pri všetkých časoch expozície v SBF roztoku zvýšenie hodnôt R_p v porovnaní so vzorkami leštenej ZE10 bez povlaku. Vyššia teplota taveniny soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a dlhšie časy ponorenia vzoriek ZE10 mali pozitívny vplyv na nárast hodnôt R_p . Vzorky s fluoridovým povlakom pripravené pri vyššej teplote (450 °C) a čase ponorenia 8 h v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ vykazovali najvyššie hodnoty R_p a naopak najnižšie hodnoty R_p boli zaznamenané v prípade vzoriek pripravených pri teplote 430 °C a čase ponorenia 0,5 h. Získané Nyquistové diagramy pre vzorky s fluoridovým konverzným povlakom boli vyhodnocované pomocou ekvivalentných obvodov C a D (obr. 50). Ekvivalentný obvod D bol využitý aj v prípadoch, kde boli prítomné známky prejavu defektov vo fluoridovom konverznom povlak, avšak s potlačením ich indukčnej časti. Tento obvod bol zvolený vzhľadom na predpokladaný vývoj systému.

Tabuľka č. 17: Hodnoty vypočítaných charakteristických R_p^* stanovené z Nyquistových diagramov (získaných pomocou metódy EIS) vzoriek horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom pri expozícii v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.

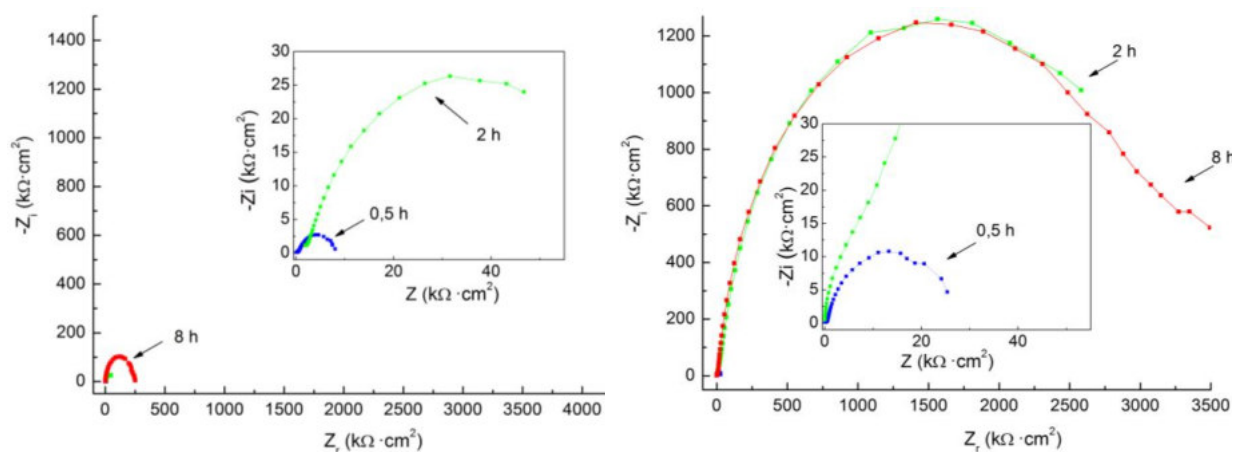
Doba povlakovania (h)	Bez povlaku	Teplota povlakovania 430 °C			Teplota povlakovania 450 °C		
		0,5	2	8	0,5	2	8
Doba ponoru v SBF roztoku	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)						
5 min	3,9 ^B	19 ^C	177 ^D	7 144 ^D	90 ^C	8 011 ^D	39 670 ^D
1 h	0,4 ^A	29 ^C	922 ^D	20 250 ^C	73 ^C	11 940 ^D	46 300 ^D
2 h	0,8 ^A	11 ^C	3 163 ^D	5 095 ^C	62 ^C	2 414 ^D	50 110 ^D
4 h	3,5 ^A	16 ^C	2 459 ^D	4 154 ^C	61 ^C	4 799 ^D	58 570 ^D
8 h	6,4 ^A	21 ^C	1 761 ^D	4 859 ^C	95 ^C	7 334 ^D	61 230 ^D
16 h	6,8 ^B	18 ^C	623 ^D	3 748 ^C	60 ^C	3 045 ^D	41 860 ^D
24 h	7,6 ^B	16 ^C	155 ^D	2 403 ^C	74 ^C	10 587 ^D	54 050 ^D
48 h	7,7 ^B	13 ^C	758 ^D	1 427 ^C	89 ^C	12 555 ^D	21 012 ^D
96 h	6,1 ^B	11 ^D	90 ^D	418 ^D	24 ^C	8 971 ^D	7 204 ^D
168 h	5,4 ^B	8,1 ^D	69 ^D	242 ^D	27 ^D	3 378 ^D	4 059 ^D

* Indexy A, B, C a D odpovedajú zvoleným ekvivalentným obvodom obr. 50, ktoré boli použité pri analýze získaných Nyquistových diagramov.

Vybrané Nyquistové diagramy získané pre vzorky horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom po 168 h expozície v SBF roztoku sú uvedené na obr. 53. Z nich je možné vidieť, že fluoridový konverzný povlak prispel k zvýšeniu koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny ZE10. Najväčší nárast koróznej odolnosti bol zaznamenaný v prípade vzoriek s fluoridovým konverzným pripraveným pri teplote 450 °C a čase ponorenia v tavenine Na[BF₄] 2 a 8 h. Všetky vzorky horčíkovej zliatiny ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali po 168 h ponoru v SBF roztoku v Nyquistových diagramoch prejav prítomnosti defektov v konverznom povlaku s potlačením indukčných prejavov pri nízkych frekvenciách.



a) bez povlaku



b) 430 °C

c) 450 °C

Obrázok č. 53: Vybrané Nyquistove diagramy namerané po 168 h expozície v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C a) horčíková zliatina ZE10 bez fluoridového konverzného povlaku; b, c) horčíková zliatina AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom s uvedením podmienok jeho prípravy.

5.5.4. ZE41

V tab. 18 sú uvedené vypočítané charakteristické hodnoty R_p pre vzorky horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom, ktoré boli ponorené do SBF roztoku. Pri analýze nameraných Nyquistových diagramov horčíkovej zliatiny ZE41 bez fluoridového konverzného povlaku bolo možné pozorovať postupný nárast hodnôt R_p s narastajúcim časom ponorenia vzoriek v SBF roztoku. Nárast R_p pravdepodobne súvisel s tvorbou koróznych produktov na povrchu ZE41, ktoré do určitej miery zvyšovali jej koróznú odolnosť. Po 24 h ponorenia ZE41 bez povlaku bol pozorovaný opätovný pokles hodnôt a od času ponorenia 48 h nebol zaznamenaný výrazný rozdiel v stanovených hodnotách R_p . Pri vyhodnocovaní Nyquistových diagramov vzoriek ZE41 bez fluoridového konverzného povlaku bol použitý len ekvivalentný obvod označený písmenom A (obr. 50).

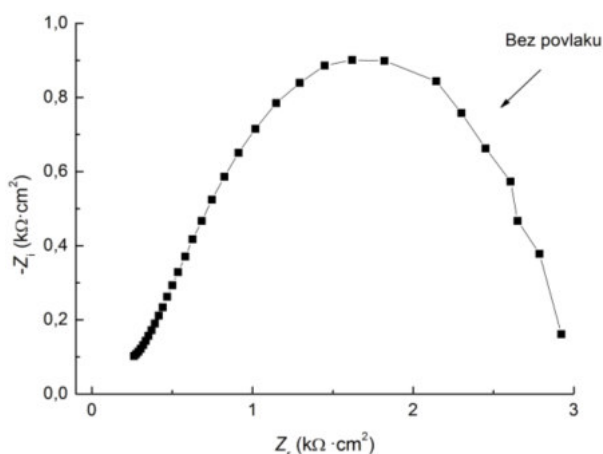
Z tab. 18 je zrejmé, že vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným na horčíkovej zliatine ZE41 vykazovali zvýšenie koróznej odolnosti v porovnaní so vzorkami bez fluoridového konverzného povlaku. Vyššia teplota (450 °C) prípravy povlaku taktiež prispela k zvýšeniu koróznej odolnosti v porovnaní so vzorkami s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri nižšej teplote (430 °C). S rastúcim časom ponorenia vzoriek v tavenine bol taktiež pozorovaný nárast hodnôt R_p . Najväčšia korózná odolnosť bola zaznamenaná v prípade vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 450 °C a dobre povlakovania 8 h. Pri porovnaní hodnôt R_p po 168 h expozície vzoriek v SBF roztoku môžeme vidieť jeho nárast v prípade povlakovaných vzoriek až o 3 rády v porovnaní so vzorkami horčíkovej zliatiny ZE41 bez povlaku. Pre vyhodnotenie Nyquistových diagramov boli využité obvody C a D (obr. 50).

Tabuľka č. 18: Hodnoty vypočítaných charakteristických R_p^* stanovené z Nyquistových diagramov (získaných pomocou metódy EIS) vzoriek horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom pri expozícii v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.

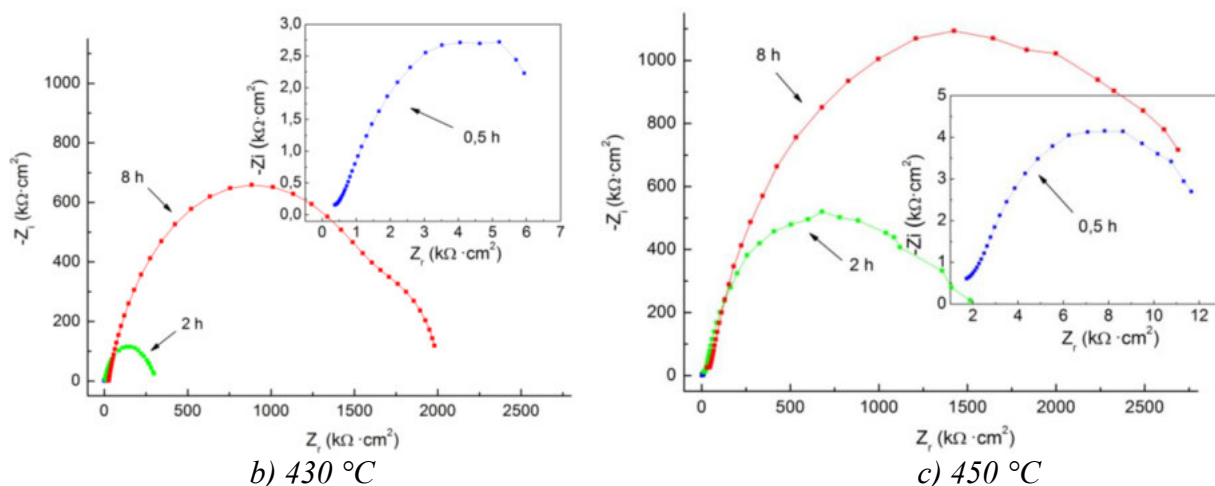
Doba povlakovania (h)	Bez povlaku	Teplota povlakovania 430 °C			Teplota povlakovania 450 °C		
		0,5	2	8	0,5	2	8
Doba ponoru v SBF roztoku	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)						
5 min	0,3 ^A	14 ^C	1 830 ^C	5 731 ^D	439 ^C	12 110 ^C	20 677 ^D
1 h	0,4 ^A	29 ^C	643 ^D	19 530 ^C	262 ^C	6 167 ^C	36 450 ^D
2 h	0,5 ^A	21 ^C	2 148 ^D	12 790 ^C	118 ^C	10 434 ^D	26 920 ^C
4 h	0,9 ^A	35 ^C	3 208 ^D	21 710 ^D	86 ^C	9 879 ^D	37 600 ^C
8 h	0,9 ^A	24 ^C	4 056 ^D	10 845 ^D	64 ^C	12 769 ^D	2 767 ^D
16 h	1,8 ^A	18 ^D	4 596 ^D	9 387 ^D	41 ^D	8 22 ^D	17 326 ^D
24 h	2,0 ^A	16 ^D	246 ^D	3 345 ^D	39 ^D	7 930 ^D	18 970 ^C
48 h	1,0 ^A	15 ^D	85 ^D	4 625 ^D	39 ^D	8 564 ^D	11 750 ^C
96 h	1,0 ^A	11 ^D	235 ^D	2 580 ^D	16 ^D	2 380 ^D	4 434 ^D
168 h	1,1 ^A	7,8 ^D	303 ^D	1 989 ^D	12 ^D	1 510 ^D	3 212 ^D

* Indexy A, B, C a D odpovedajú zvoleným ekvivalentným obvodom obr. 50, ktoré boli použité pri analýze získaných Nyquistových diagramov.

Na obr. 54 sú uvedené vybrané Nyquistové diagramy získané pre vzorky horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom po 168 h expozície v SBF roztoku. Z diagramov je zrejmé, že fluoridový konverzný povlak vo všetkých prípadoch výrazne prispel k zvýšeniu koróznej odolnosti tvárnenej horčíkovej zliatiny ZE41. Na uvedených Nyquistových diagramoch (obr. 54(b, c)) prislúchajúcich vzorkám s fluoridovým konverzným povlakom, je pozorovateľný prejav prítomnosti defektov v podobe pórov, ktoré boli zaznamenané pri SEM analýze povrchu (obr. 43). Nyquistové diagramy tak obsahovali dva kapacitné prvky, jeden súvisel s vrstvou fluoridového konverzného povlaku a druhý s vrstvou korózných produktov (s potlačením indukčného prvku), ktoré mohli vzniknúť v uvedených defektoch. V prípade Nyquistového diagramu pre vzorku ZE41 bez fluoridového povlaku, bolo zaznamenané porušenie vrstvy korózných produktov, ktoré sa prejavovalo prítomnosťou dvoch kapacitných prvkov.



a) bez povlaku



Obrázok č. 54: Vybrané Nyquistove diagramy namerané po 168 h expozície v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C a) horčíková zliatina ZE41 bez fluoridového konverzného povlaku; b, c) horčíková zliatina AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom s uvedením podmienok jeho prípravy.

5.6. Ponorové skúšky

V tejto časti sú uvedené výsledky ponorových skúšok v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, kde bol pozorovaný vývoj korózneho napadnutia horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom v čase (viď. Príloha 3-A, B, C a D). Po 168 h ponoru boli z miest korózneho napadnutia (ak boli prítomné) horčíkových zliatin s povlakom zhotovené priečne rezy, ktoré boli ďalej analyzované pomocou SEM s využitím EDS plošnej analýzy. Exponovaná plocha vzorky bola 1 cm^2 .

5.6.1. AZ31

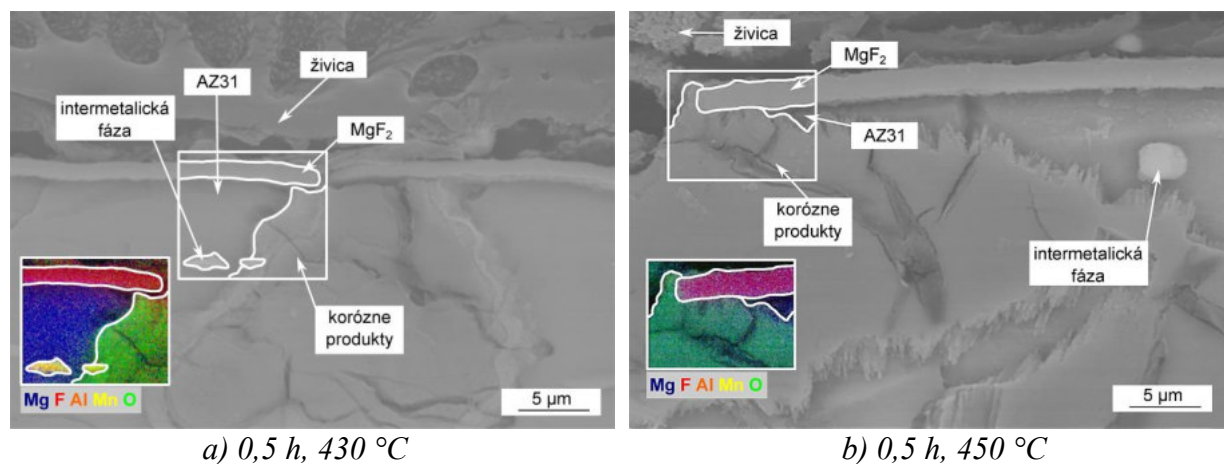
Bezprostredne po ponorení horčíkovej zliatiny AZ31 bez povlaku bol na jej povrchu pozorovaný vývoj vodíkových bublín, ktorý súvisel s koróznym napadnutím, zatiaľ čo v prípade vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom nebolo uvoľňovanie vodíkových bublín zaznamenané.

Už po piatich minútach bolo možné vizuálne pozorovať korózne napadnutie horčíkovej zliatiny AZ31 bez fluoridového konverzného povlaku (viď. tab. 19). Následne dochádzalo k vzniku korózneho napadnutia vo forme nitkovej korózie, ktorá sa s narastajúcim časom rozširovala po povrchu. Prvé korózne napadnutie horčíkovej zliatiny s fluoridovým konverzným povlakom bolo pozorované pre podmienky prípravy 430 °C a čas ponoru v tavenine 0,5 h, a to už po 1 h vystavenia vzorky koróznemu prostrediu. Aj v tomto prípade dochádzalo k vzniku nitkovej korózie, pričom po 168 h expozície v SBF roztoku bolo korózne napadnutie prítomné už na celom exponovanom povrchu vzorky. Pri čase ponoru 8 h v SBF roztoku boli prvé známky korózneho napadnutia pozorované v prípade vzorky s povlakom pripraveným pri teplote 430 °C a čase ponoru 2 h a tiež pri vzorkách pripravených pri teplote 450 °C a čase ponorenia 0,5 a 2 h. Z týchto vzoriek najvýraznejšie korózne napadnutie po 168 h ponoru v koróznom prostredí vykazovala vzorka s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 450 °C a dobe ponoru v tavenine 0,5 h. Prvé korózne napadnutie vzoriek pripravených pri 8 h ponore v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bolo pozorované až po 48 h ponoru v koróznom prostredí. Vzorka pripravená pri nižšej teplote (430 °C) vykazovala po 168 h ponoru v koróznom prostredí rozsiahlejšie korózne napadnutie v porovnaní so vzorkou pripravenou pri vyššej teplote (450 °C). Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom okrem vzorky pripravennej pri teplote 430 °C a čase ponorenia 0,5 h vykazovali známky korózneho napadnutia vo forme pittingu.

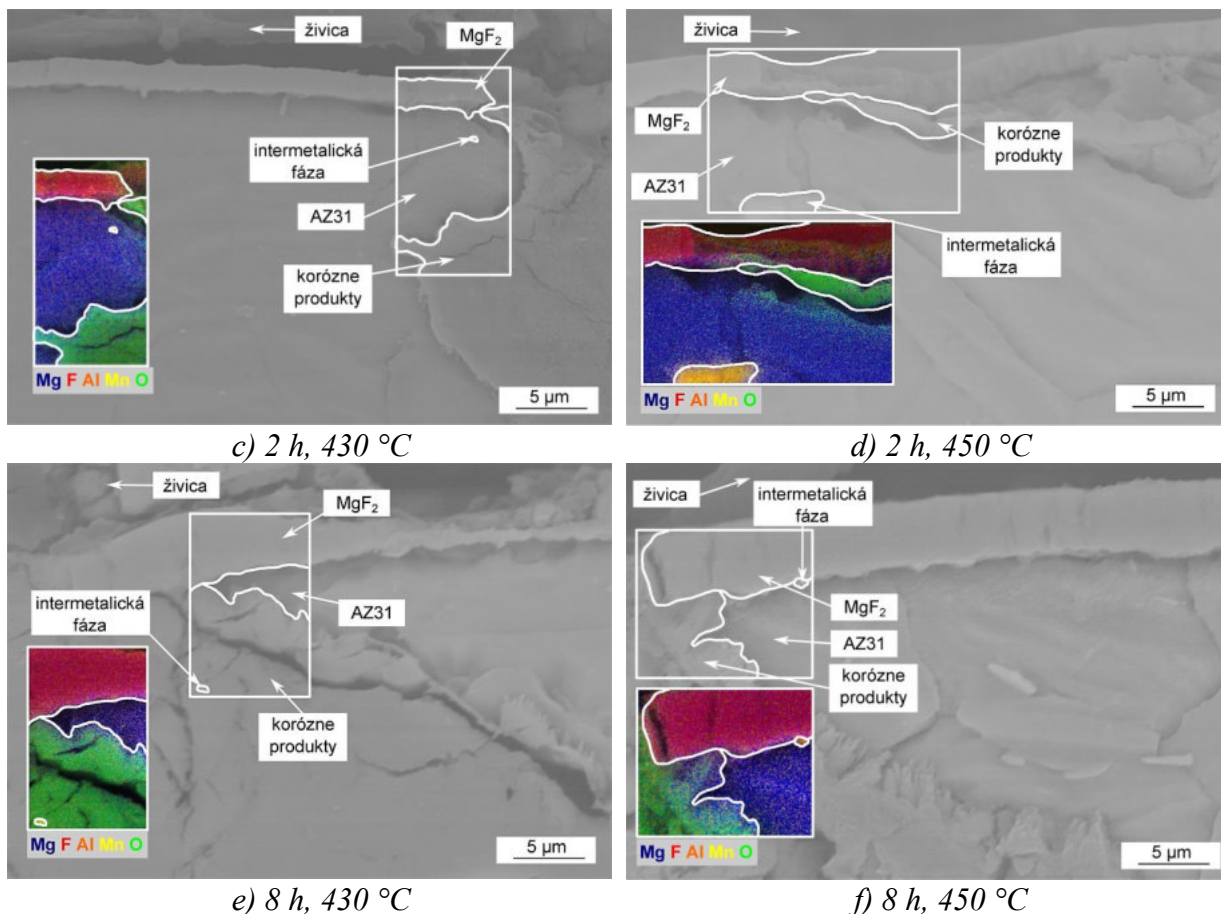
Tabuľka č. 19: Vizuálne hodnotenie exponovaného povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

AZ31 bez povlaku	Teplota 430 °C			Teplota 450 °C		
	0,5 h	2 h	8 h	0,5 h	2 h	8 h
5 min	1 h	8 h	48 h	8 h	8 h	48 h
168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h

SEM analýza s využitím plošnej EDS analýzy priečných rezov vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom, ktoré boli použité pri vizuálnom hodnotení vzoriek po ponorových skúškach je uvedená na obr. 55¹⁷. Vo všetkých prípadoch bolo pozorované korózne napadnutie, ktoré intenzívne prestupovalo do hĺbky materiálu a šírilo sa aj pod fluoridovým konverzným povlakom. Týmto zistením bola okrem vzorky pripravenej pri 430 °C a čase ponorenia v tavenine 0,5 h potvrdená prítomnosť korózneho napadnutia vo forme pittingu. V miestach korózneho napadnutia boli identifikované prvky O, P, C, Cl, Na a Ca.



¹⁷ Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v koróznych produktoch najväčšie zastúpenie.



Obrázok č. 55: Priečne rezy vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 s fluoridovým konverzným povlakom z miesta prítomnosti korózneho napadnutia po 168 h expozície v SBF roztoku, SEM, EDS. (Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v korózných produktoch najväčšie zastúpenie.)

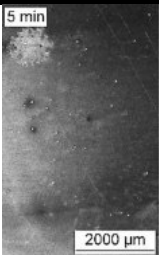
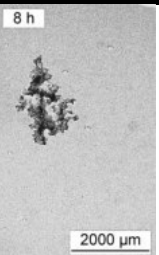
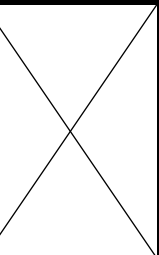
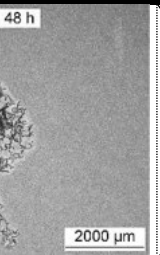
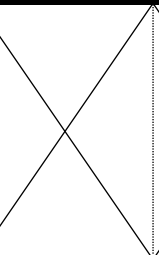
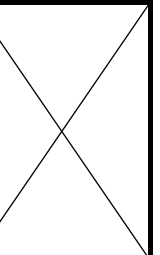
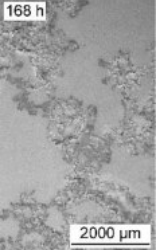
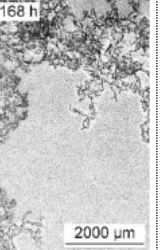
5.6.2. AZ61

Po ponorení horčíkovej zliatiny AZ61 bez fluoridového konverzného povlaku do SBF roztoku pri 37 ± 2 °C bol pozorovaný okamžitý vývoj vodíkových bublín na jej povrchu. Tento jav nebol pozorovaný v prípade vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom.

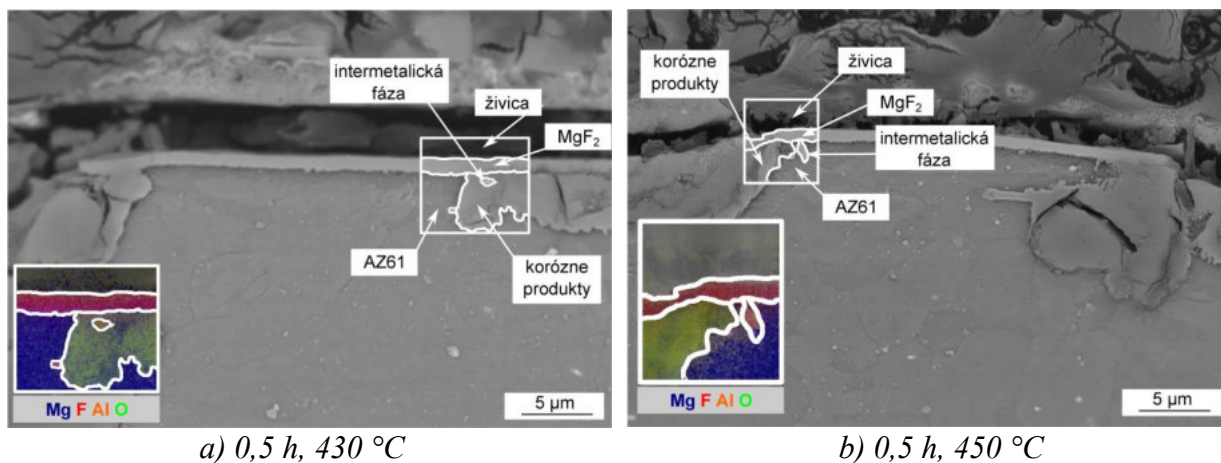
Prvé známky korózneho napadnutia vo forme nitkovej korózie a pittingu boli pozorované už po 5 min ponoru horčíkovej zliatiny AZ61 bez povlaku v SBF roztoku (viď. tab. 20). Po 8 h ponoru horčíkovej zliatiny AZ61 bez povlaku bolo korózne napadnutie pozorované už na jej celom povrchu. Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali lepšiu koróznou odolnosť v porovnaní so zliatinou bez povlaku. Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom, ktoré boli pripravené pri 430 °C a čase ponoru v tavenine 0,5 a 2 h vykazovali viditeľné korózne napadnutie po 2 a 8 h ponoru v SBF roztoku. Kratší čas prípravy fluoridového konverzného povlaku mal za dôsledok rozsiahlejšie korózne napadnutie vo forme nitkovej korózie, v porovnaní so vzorkou pripravenou pri 430 °C a čase ponoru v tavenine 2 h. V tomto prípade však došlo k silne lokalizovanému koróznemu napadnutiu, ktoré prestupovalo do hĺbky materiálu. Pri vyššej teplote prípravy povlaku (450 °C) bolo pozorované korózne napadnutie len pri čase ponoru v tavenine 0,5 h. Po čase ponorenia 48 h takto pripravenej vzorky v SBF roztoku bolo pozorované prvé korózne napadnutie vo forme nitkovej korózie. Po 168 h ponorenia vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku nebolo pozorované žiadne korózne napadnutie pri nižšej teplote prípravy povlaku 430 °C a 8 h ponorenia v tavenine Na[BF₄] a v prípade vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom pripravených pri teplote 450 °C a čase

ponorenia v tavenine 2 a 8 h. Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri vyššej teplote vykazovali vyššiu odolnosť voči korózii v porovnaní s nižšou teplotou prípravy povlaku.

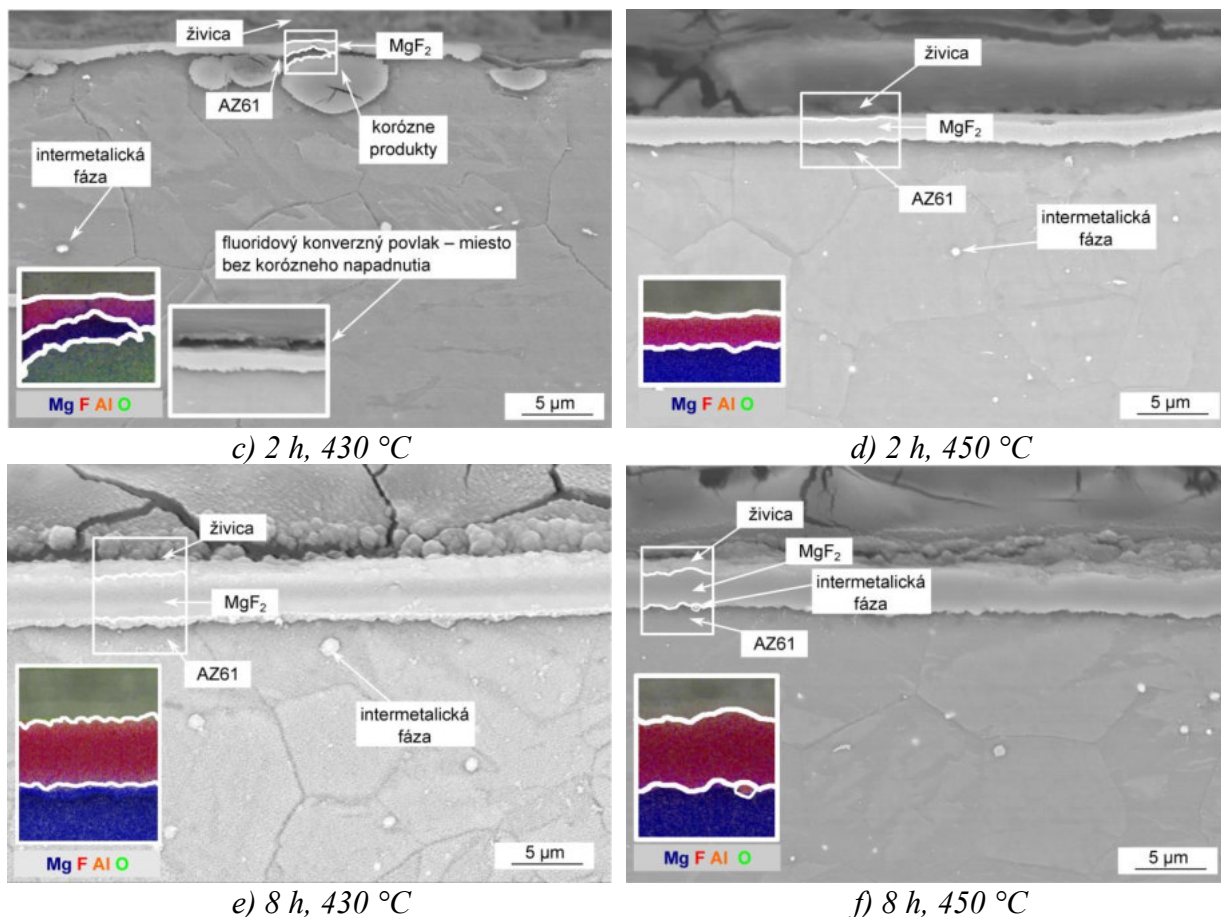
Tabuľka č. 20: Vizuálne hodnotenie exponovaného povrchu horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

AZ61 bez povlaku	Teplota 430 °C			Teplota 450 °C		
	0,5 h	2 h	8 h	0,5 h	2 h	8 h
5 min  2000 µm	2 h  2000 µm	8 h  2000 µm		48 h  2000 µm		
168 h  2000 µm	168 h  2000 µm	168 h  2000 µm	168 h  2000 µm	168 h  2000 µm	168 h  2000 µm	168 h  2000 µm

Po ponorových skúškach boli zhotovené zo vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom priečne rezy z miest prítomnosti korózneho napadnutia, ak sa na vzorke nachádzalo, vid' obr. 55¹⁸. V oblastiach prítomnosti korózneho napadnutia bolo pozorované poškodenie povlaku a prítomnosť koróznych produktov aj pod fluoridovým konverzným povlakom. Tvorba koróznych produktov pod fluoridovým konverzným povlakom viedla k vzniku tlaku, účinkom ktorého dochádzalo k následnému poškodeniu povlaku vid' obr. 56(c). EDS analýzou boli v koróznych produktoch identifikované prvky O, P, C, Cl, Na a Ca.



¹⁸ Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v koróznych produktoch najväčšie zastúpenie.



Obrázok č. 56: Priečne rezy vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom z miesta prítomnosti korózneho napadnutia (ak sa na vzorke nachádzalo) po 168 h expozície v SBF roztoku, SEM, EDS. (Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v korózných produktoch najväčšie zastúpenie.)

5.6.3. ZE10

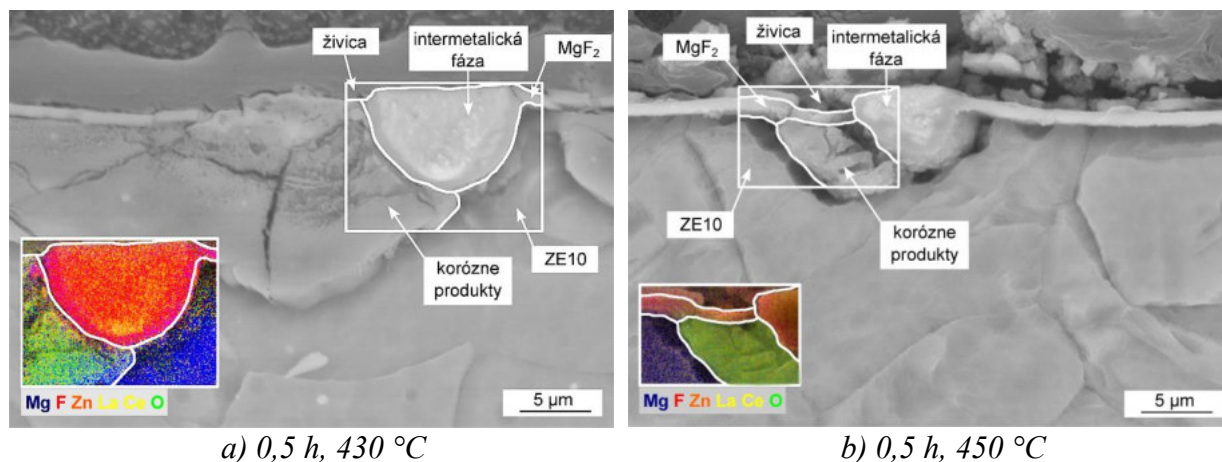
Po ponorení horčíkovej zliatiny ZE10 bez povlaku do SBF roztoku dochádzalo k bezprostrednému vzniku vodíkových bublín na jej povrchu. V prípade vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom vývoj vodíkových bublín na ich povrchu nebol pozorovaný.

Korózne napadnutie čistej horčíkovej zliatiny ZE10 bolo pozorované už po 5 min ponoru v SBF roztoku. Po 168 h ponoru bolo na povrchu čistej horčíkovej zliatiny ZE10 pozorované korózne napadnutie vo forme nitkovej korózie a pittingu (viď. tab. 21). Vzorky horčíkovej zliatiny s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 430 °C vykazovali prvé korózne napadnutie už po 1 h expozície v SBF roztoku. Najvýraznejšie korózne napadnutie po 168 h ponoru vykazovala vzorka s najkratším časom prípravy fluoridového konverzného povlaku. Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripravené pri vyššej teplote vykazovali lepšiu odolnosť proti korózii, v porovnaní s nižšou teplotou prípravy, kedy boli prvé známky korózneho napadnutia pozorované až po 8 h a 4 h expozície pre vzorky pripravené pri čase ponoru v tavenine 0,5 a 2 h (viď. tab. 21). U vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 450 °C a čase ponoru v tavenine Na[BF₄] nebolo pozorované žiadne korózne napadnutie ani po 168 h expozície v SBF roztoku.

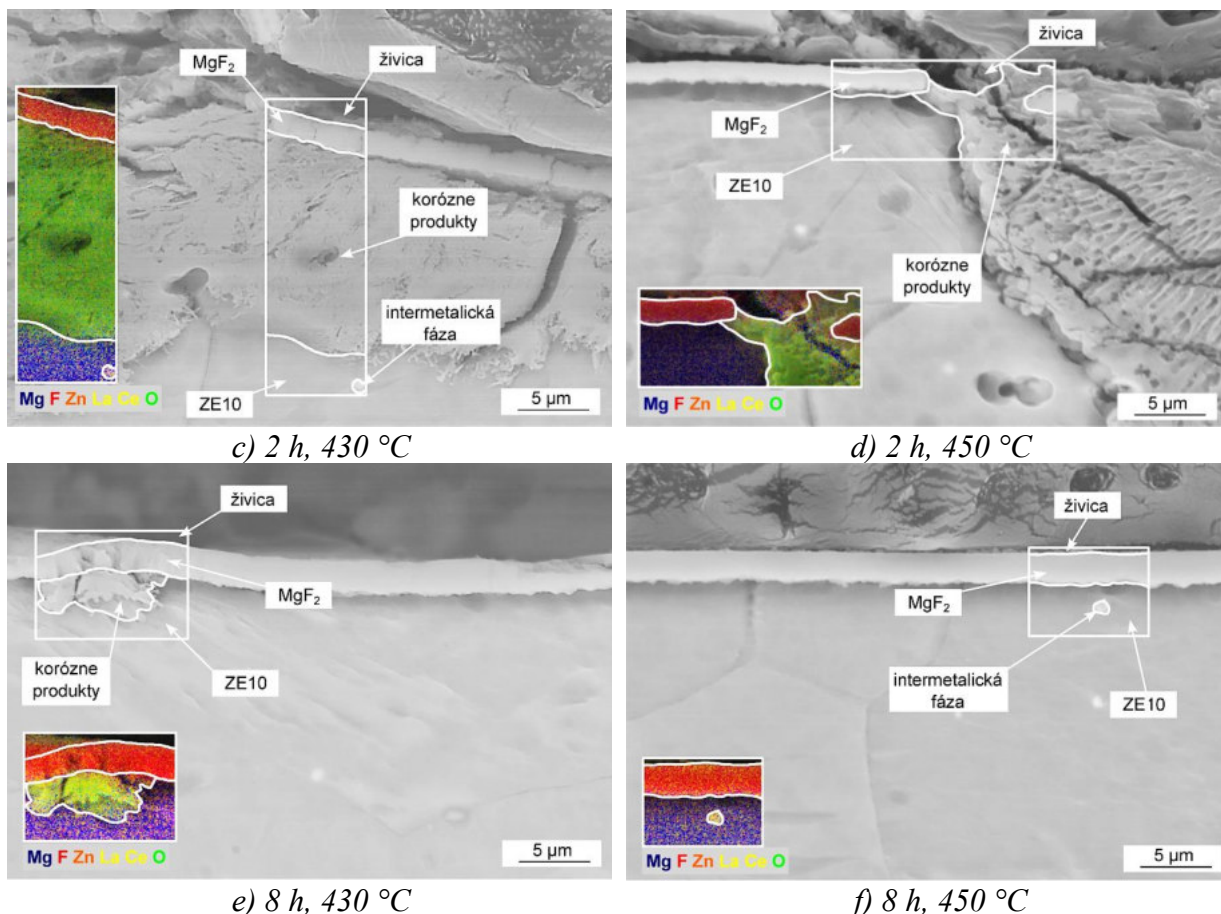
Tabuľka č. 21: Vizuálne hodnotenie exponovaného povrchu horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

ZE10 bez povlaku	Teplota 430 °C			Teplota 450 °C		
	0,5 h	2 h	8 h	0,5 h	2 h	8 h
5 min	1 h	1 h	1 h	8 h	4 h	
168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h

Na obr. 57¹⁹ sú dokumentované priečne rezy vzoriek zliatiny ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom z miest korózneho napadnutia (ak bolo prítomné) po 168 h expozície SBF roztoku pri 37 ± 2 °C. Z priečných rezov je zrejmé, že korózne napadnutie je prítomné v miestach poškodenia v povlaku. Na obr. 57(a, b) je možné pozorovať korózne napadnutie v miestach prítomnosti intermetalických zlúčenín, ktoré sú súčasťou povlaku. Pri prítomnosti koróznych produktov pod fluoridovým konverzným povlakom dochádzalo k jeho deformácii. EDS analýzou boli v koróznych produktoch detegované prvky O, P, C, Cl, Na a Ca.



¹⁹ Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v koróznych produktoch najväčšie zastúpenie.



Obrázok č. 57: Priečne rezy vzoriek horčíkovej zliatiny ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom z miesta prítomnosti korózneho napadnutia (ak sa na vzorke nachádzalo) po 168 h expozície v SBF roztoku, SEM, EDS. (Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v korózných produktoch najväčšie zastúpenie.)

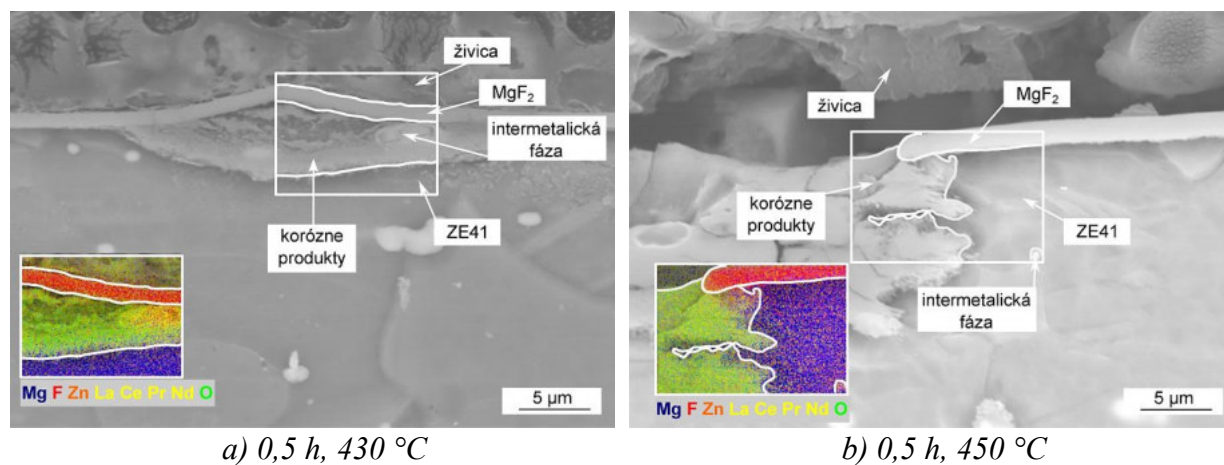
5.6.4. ZE41

Aj keď po ponorení horčíkovej zliatiny ZE41 do SBF roztoku bol na jej povrchu pozorovaný vývoj vodíkových bublín, prvé viditeľné korózne napadnutie vo forme nitkovej korózie bolo zaznamenané až po 1 h ponoru (viď. tab. 22). Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali zlepšenie korózne odolnosti v porovnaní so vzorkou bez fluoridového konverzného povlaku. Po ponorení vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom do SBF roztoku nebol pozorovaný vývoj vodíkových bublín a prvé korózne napadnutie bolo pozorované až po 2 h expozície a to v prípade vzoriek, ktorých povlak bol pripravený pri teplote 430 a 450 °C s dobou ponorenia v tavenine 0,5 h. Po 168 h expozície týchto vzoriek v SBF roztoku bolo výraznejšie korózne napadnutie pozorované v prípade vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri nižšej teplote (430 °C). Korózne napadnutie sa prejavovalo vo forme nitkovej korózie. Ďalšie korózne napadnutie bolo pozorované až po 96 h expozície vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri 430 °C a čase ponoru v tavenine 2 h. Po 168 h expozície vzoriek v SBF roztoku bola na povrchu vzorky prítomná korózia v forme nitkovej korózie a pittingu. Vo zvyšných prípadoch nebolo zaznamenané žiadne korózne napadnutie ani po 168 h expozície vzoriek v SBF roztoku (430 °C a 8 h, 450 °C a 2, 8 h ponorenia v tavenine $Na[BF_4]$).

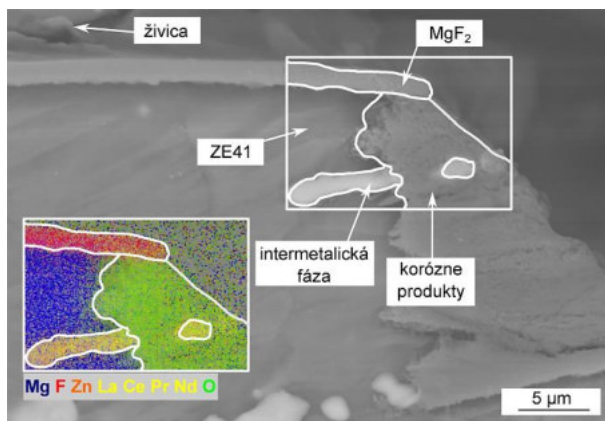
Tabuľka č. 22: Vizuálne hodnotenie exponovaného povrchu horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

ZE41 bez povlaku	Teplota 430 °C			Teplota 450 °C		
	0,5 h	2 h	8 h	0,5 h	2 h	8 h
1 h	2 h	96 h		2 h		
168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h	168 h

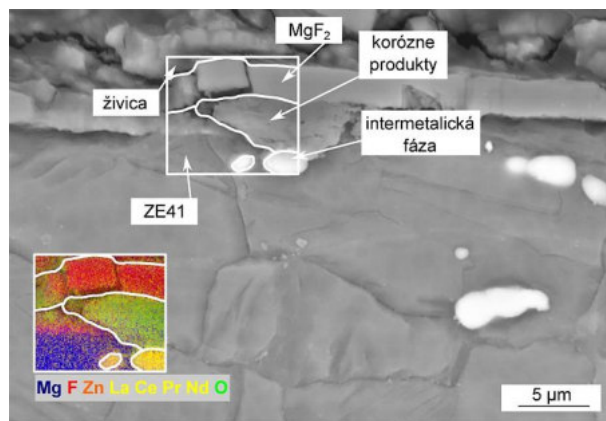
Po ponorových skúškach boli zhotovené priečne rezy vzoriek horčíkovej zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom. Tie boli analyzované pomocou SEM s využitím EDS (viď. obr. 58²⁰). Pri prítomnosti koróznych produktov bolo pozorované poškodenie povlaku. V prípade vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 450 °C a 2 h ponoru v tavenine soli Na[BF₄] nebolo vizuálne zaznamenané žiadne korózne napadnutie ani po 168 h expozície v SBF roztoku, avšak SEM analýza priečneho rezu preukázala prítomnosť koróznych produktov a poškodenie povlaku (obr. 58(d)). V koróznych produktoch boli zaznamenané aj intermetalické fázy, ktoré nejavili známky korózie. V koróznych produktoch boli identifikované pomocou EDS analýzy prvky O, P, C, Cl, Na a Ca.



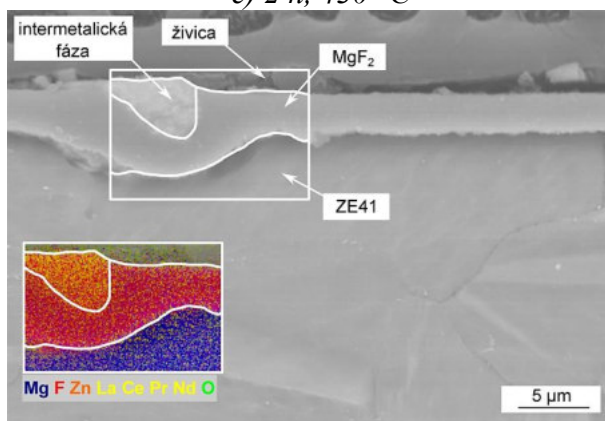
²⁰ Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v koróznych produktoch najväčšie zastúpenie.



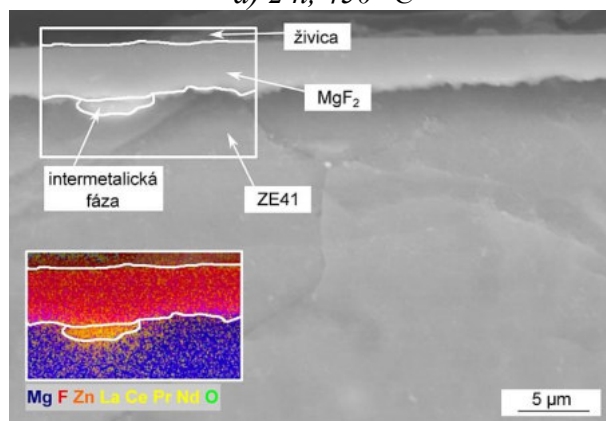
c) 2 h, 430 °C



d) 2 h, 450 °C



e) 8 h, 430 °C



f) 8 h, 450 °C

Obrázok č. 58: Priečne rezy vzoriek horčíkovej zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom z miesta prítomnosti korózneho napadnutia (ak sa na vzorke nachádzalo) po 168 h expozície v SBF roztoku, SEM, EDS. (Z dôvodu prehľadnosti miest korózneho napadnutia bol z EDS analýzy použitý len prvok O, ktorý mal v korózných produktoch najväčšie zastúpenie.)

6. DISKUSIA – I. ČASŤ

Mikroštruktúra horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 pozostávala vo všetkých prípadoch z polyedrických zŕn tuhého roztoku prísadových prvkov v horčíku a z intermetalických fáz, ktorých zloženie podľa EDS analýzy odpovedalo intermetalickým fázam prislúchajúcim uvedeným typom zliatin v literatúre [48, 49, 55, 57].

Experiment vplyvu času výdrže horčíkových zliatin pri teplote 430 a 450 °C na ich mikroštruktúru mal za cieľ sledovať zmeny, ktoré nastávajú pri príprave fluoridového konverzného povlaku. S nárastom času výdrže pri uvedených teplotách došlo k nárastu priemernej veľkosti zŕn, pričom vyššia teplota výdrže pri rovnakom čase dosahovala vyššie hodnoty priemernej veľkosti zŕn, čo súhlasí s predpokladom. Najväčší nárast priemernej veľkosti zŕn pri všetkých typoch zliatin bol zaznamenaný do 2 h vystavenia zliatin obom teplotám. Vystavenie horčíkových zliatin AZ31, ZE10 a ZE41 teplotám 430 a 450 °C po dobu 0,5-12 h nemalo výrazný vplyv na zníženie počtu a veľkosti intermetalických fáz, avšak v prípade horčíkovej zliatiny typu AZ61 bolo s časom pozorované určité zníženie ich počtu (viď. Príloha 1). Mohlo tak dochádzať k rozpusteniu intermetalickej fázy $Mg_{17}Al_{12}$ do tuhého roztoku čo prebieha pri rozpúšťacom žihaní horčíkových zliatin [1]. Vo všeobecnosti je však možné vysloviť záver, že zmena mikroštruktúry vybraných horčíkových zliatin vplyvom teploty a času prípravy fluoridového konverzného povlaku by nemala výrazne ovplyvniť jeho kvalitu. Sledovaný nárast veľkosti zrna by mal iba malý vplyv na mechanické vlastnosti analyzovaných zliatin.

Pripravený fluoridový konverzný povlak na všetkých typoch horčíkových zliatin pozostával z primárnej a sekundárnej vrstvy. Sekundárna vrstva, ktorá podľa literatúry [13, 14] odpovedá podvojnej soli $Na[MgF_3]$, bola rozpustená (vyvarená) v destilovanej vode za účelom prevencie jej toxicity, pretože do súčasnosti nie sú k dispozícii toxikologické údaje uvedenej soli. Rozpúšťanie sekundárnej vrstvy vyvarením bolo ukončené, až keď EDS analýza potvrdila len prítomnosť prvkov Mg a F. Zistené chemické zloženie primárnej vrstvy pomocou EDS analýzy na všetkých typoch zliatin²¹ pomerovo odpovedalo zlúčenine MgF_2 , čo taktiež súhlasí s literatúrou [14].

Výnimkou je fluoridový povlak pripravený pri teplote 450 °C a čase ponoru 12 h v tavenine $Na[BF_4]$, kde bola v povlaku pomocou EDS analýzy zistená prítomnosť Al (obr. 41(d)). Morfológia uvedeného povlaku sa svojou výraznou členitosťou taktiež líšila od ostatných pripravených povlakov. Prítomnosť Al v povlaku je možné vysvetliť procesom, kedy BF_3 vzniknutý pri rozklade soli $Na[BF_4]$ hydrolyzuje so vzdušnou vlhkosťou za vzniku H_3BO_3 (jej anhydrid, B_2O_3) a HF. Vzniknutá HF ďalej môže reagovať s Al_2O_3 z korundového téglika za vzniku AlF_3 , [137], a ten by tak mohol ďalej prechádzať do taveniny soli $Na[BF_4]$, čo by mohlo mať za dôsledok kontamináciu taveniny a následne aj fluoridového konverzného povlaku Al.

SEM analýza povrchu fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách typu AZ31 a AZ61 (okrem povlaku pripraveného pri 450 °C a čase 12 h) preukázala prítomnosť defektov v podobe pórov, pričom pozorovaná veľkosť pórov bola väčšia v prípade povlakov pripravených na horčíkovej zliatine AZ31 v porovnaní s AZ61 (viď. obr. 40 a 41). S dlhšími časmi ponoru horčíkovej zliatiny AZ61 v tavenine soli $Na[BF_4]$ bolo pozorované postupné zaceľovanie pórov, až boli pozorované len preliačiny, zatiaľ čo v prípade horčíkovej zliatiny AZ31 nebolo pozorované zníženie ich veľkosti. V prípade fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkových zliatinách typu ZE10 a ZE41 boli taktiež pozorované defekty, a to v podobe prasklín či pórov, ktoré sa vyskytovali hlavne v oblastiach prítomnosti intermetalických fáz v povlaku.

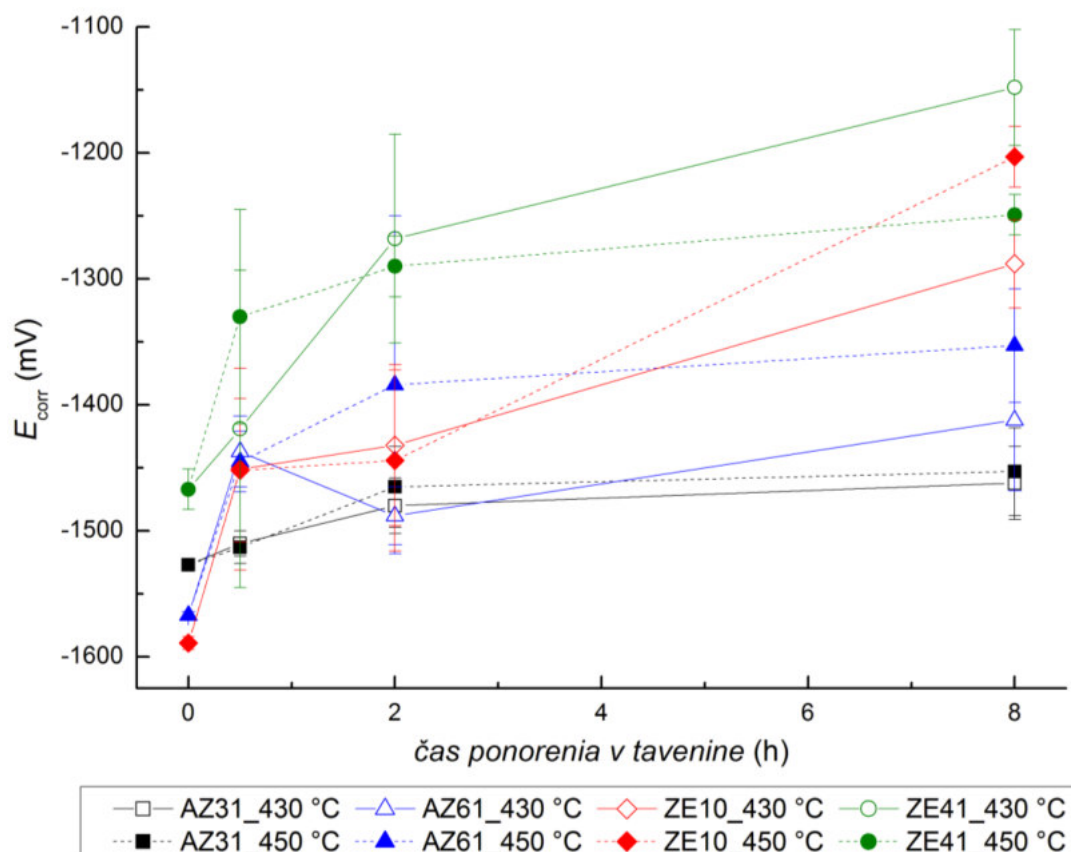
²¹ Okrem miest intermetalických fáz v povlaku pozorovaných v prípade ZE10 a ZE41.

Hrúbka povlaku pripraveného pri teplote 450 °C vykazovala podobný trend rastu ako u vzoriek pripravených pri nižšej teplote. Výrazný nárast hrúbky povlaku bol zaznamenaný do 2-4 h expozície vzoriek v tavenine. Dlhšie časy ponorenia vykazovali spomalenie rýchlosti rastu primárneho povlaku. Pokles hrúbky povlaku pri teplote 450 °C bol zaznamenaný v prípade horčíkovej zliatiny typu AZ31 a AZ61 v čase ponorenia 8 a 12 h, čo pravdepodobne súvisí s rastom sekundárnej vrstvy Na-Mg-F na úkor primárnej vrstvy. Pri dlhšom čase ponorenia horčíkovej zliatiny AZ61, a to po dobu 12 h pri teplote 450 °C, bol zaznamenaný výrazný nárast hrúbky povlaku. V tomto prípade bol v povlaku EDS analýzou detegovaný Al, ktorý mohol ovplyvniť mechanizmus rastu vrstvy jeho zabudovaním sa do povlaku.

Výsledky elektrochemických skúšok koróznej odolnosti vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom preukázali jeho výrazne pozitívny vplyv na elektrochemické charakteristiky horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 (viď. obr. 46-49, 51-54 a tab. 11-18). Fluoridový konverzný povlak pripravený pri teplotách 430 a 450 °C obecné prispel k zvýšeniu koróznej odolnosti z pohľadu termodynamiky (E_{corr}) aj kinetiky (i_{corr} , R_p ²²). Zlepšenie elektrochemických charakteristík horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom (MgF_2) je v súlade s predpokladom, keďže už autori publikácií [17, 111, 138, 139] pri konvenčne pripravených fluoridových povlakoch (tzn. z roztoku HF) pozorovali zlepšenie odolnosti proti korózii vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom v porovnaní so základným materiálom.

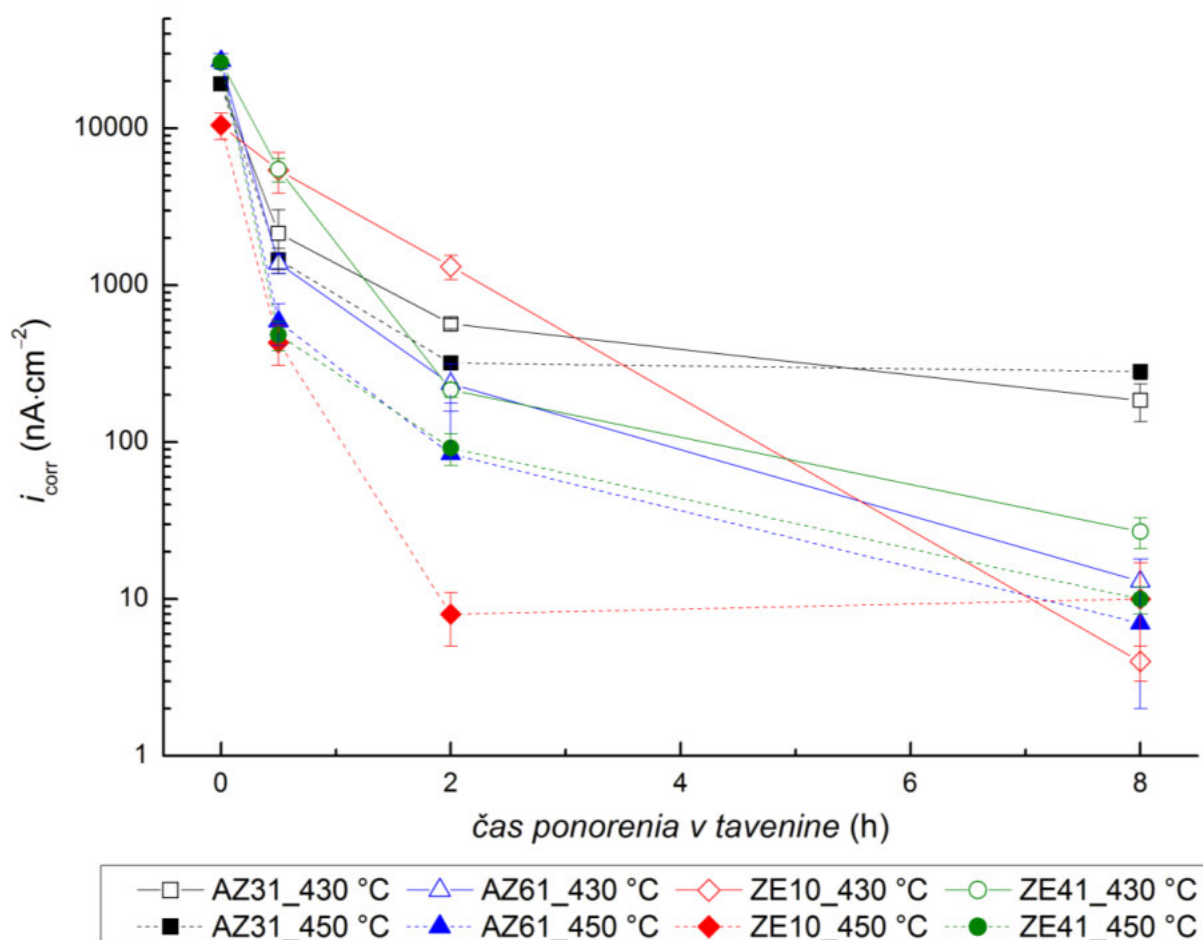
Z grafu závislosti zistených hodnôt E_{corr} na čase ponorenia horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (viď. obr. 59) je možné vidieť, že E_{corr} prislúchajúci horčíkovým zliatinám bez povlaku klesal v rade $\text{ZE41} > \text{AZ31} > \text{AZ61} > \text{ZE10}$. Už po pol hodine ponorenia zliatin ZE41, ZE10 a AZ61 v prípade oboch teplôt prípravy povlaku v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ dochádza k výraznému nárastu E_{corr} , zatiaľ čo v prípade horčíkovej zliatiny AZ31 nebolo pozorované zásadné zlepšenie. Pri dlhších časoch ponorenia v tavenine dochádza k ďalšiemu nárastu E_{corr} a po 8 h ponoru v tavenine klesá už hodnota E_{corr} v rade $\text{ZE41} > \text{ZE10} > \text{AZ61} > \text{AZ31}$. Z toho je zrejmé, že v prípade horčíkovej zliatiny ZE10 došlo k najväčšiemu posunu ku kladnejším hodnotám E_{corr} a naopak najmenší posun E_{corr} bol pozorovaný v prípade horčíkovej zliatiny AZ31. Pri povlakovaní horčíkových zliatin pri vyššej teplote (450 °C) a dobe 8 h boli dosiahnuté pozitívnejšie hodnoty E_{corr} v porovnaní so vzorkami povlakovanými po rovnaký čas pri nižšej teplote (430 °C).

²² Výnimkou je fluoridový konverzný povlak pripravený na horčíkovej zliatine typu AZ31 pripravený pri teplote 430, 450 °C a dobe povlakovania 0,5 h.



Obrázok č. 59: Graf závislosti zistených hodnôt E_{corr} na čase ponorenia horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 v tavenine soli Na[BF₄].

Na obr. 60 je uvedený graf závislosti zistených hodnôt i_{corr} na čase ponorenia horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 v tavenine soli Na[BF₄]. Z grafu je zrejmé, že vzorky s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali nižšie hodnoty i_{corr} v porovnaní so vzorkami horčíkových zliatin bez povlaku. Najmenší pokles i_{corr} bol zaznamenaný u horčíkovej zliatiny typu AZ31 a naopak najväčší pokles v porovnaní s počiatočným stavom bol zaznamenaný v prípade horčíkových zliatin typu AZ61 a ZE41. Horčíková zliatina ZE10 po 2 h ponoru v tavenine Na[BF₄] vykazovala najväčší vplyv teploty na hodnotu i_{corr} . Zistené hodnoty sa líšili až o 3 rády v prospech vyššej teploty (450 °C). Doba ponoru 8 h horčíkovej zliatiny ZE10 v tavenine soli Na[BF₄] pri teplote 450 °C už výrazne neovplyvnila hodnotu i_{corr} , avšak pri nižšej teplote bol zaznamenaný výrazný pokles.



Obrázok č. 60: Graf závislosti zistených hodnôt i_{corr} na čase ponorenia horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 v tavenine soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$.²³

Korózne napadnutie vo forme pittingu je typické pre horčíkové zliatiny, a to z dôvodu vzniku mikrogalvanických článkov medzi intermetalickými fázami, ktoré zvyčajne vystupujú ako mikro-katódy a tuhým roztokom prísadových prvkov v horčíku, ktorý zvyčajne vystupuje ako mikro-anóda [95, 140–142]. Táto forma korózneho napadnutia bola pozorovaná pri potenciodynamických skúškach koróznej odolnosti u väčšiny vzoriek, kde bol aj určený E_{pitt} . Ten sa na krivkách prejavoval skokovou zmenou prúdovej hustoty, i [132]. E_{pitt} bol v niektorých prípadoch určený pri zápornejších hodnotách potenciálu v porovnaní s E_{corr} , čo mohlo súvisieť už s lokálnym anodickým rozpúšťaním horčíka v závislosti na morfológii exponovaného povrchu horčíkových zliatin [68]. Defekty prítomné v povlakoch, ako sú póry či mierne zvlnenie, mohli prispieť k vzniku korózneho napadnutia vo forme pittingu. Vo všeobecnosti, s dlhšími časmi ponoru zliatin v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ dochádzalo k posunu E_{pitt} k pozitívnejším hodnotám, a to pravdepodobne z dôvodu určitého vyhladzovania povrchu či eliminácie pozorovaných defektov. Autori Ye et al. a Yan et al. vo svojich prácach [12] a [143] pozorovali podobné chovanie horčíkových zliatin systému Mg-Zn-Zr a AZ31B s fluoridovými konverznými povlakmi, ktoré boli pripravené ich ponorením do roztoku HF. Dlhšie časy ponoru prispeli k eliminácii defektov a k následnému získaniu lepších elektrochemických charakteristík v porovnaní s kratšími časmi procesu povlakovania. V prípade vzoriek ZE10 a ZE41 bez povlaku a vzoriek AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom pripravených pri teplote 450 °C a čase ponoru 2 h nebol pri potenciodynamických

²³ Os y je z dôvodu lepšej prehľadnosti získaných výsledkov v logaritmickej stupnici.

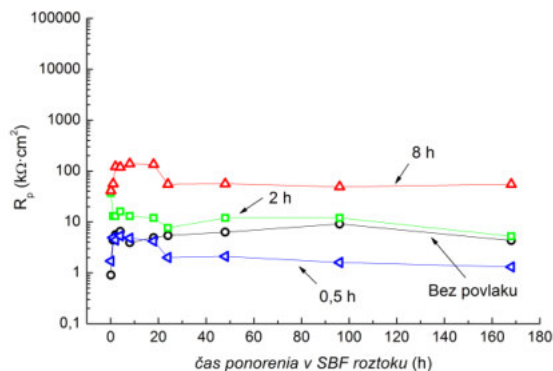
skúškach detegovaný E_{pitt} , čo môže súvisieť s nastaveným rozsahom merania, kedy by sa E_{pitt} mohol prejaviť až pri vyšších hodnotách potenciálu, ako bol stanovený rozsah merania.

Pre komplexnejšie štúdium časovo závislého korózneho správania sa horčíkových zliatin bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C bola zvolená elektrochemická charakterizácia s využitím metódy EIS. Pre vyhodnotenie boli použité ekvivalentné obvody označené ako A, B, C a D uvedené na obr. 50.

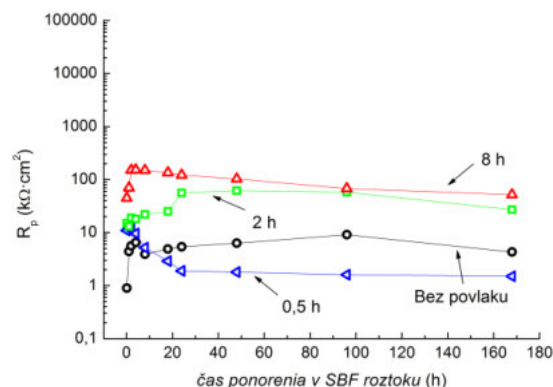
Vzorky horčíkových zliatin bez fluoridového konverzného povlaku vykazovali v časovej rade ponorenia v SBF roztoku najdynamickejšie správanie vo vývoji hodnôt R_p , a to najmä pri kratších časoch expozície (do 24 h). Pri dlhších časoch ponorenia v SBF roztoku (nad 24-48 h) v prípade horčíkovej zliatiny typu AZ61 došlo k výraznejšiemu a v prípade ZE10 pozvoľnejšiemu poklesu hodnôt R_p . Horčíková zliatina ZE41 vykazovala v dlhších časoch expozície (nad 24-48 h) v SBF roztoku len miernu zmenu v stanovených hodnotách R_p a napokon v prípade horčíkovej zliatiny AZ31 bol pozorovaný nárast hodnôt R_p až do času ponorenia 96 h, za ktorým nasledoval pri čase ponorenia 168 h už výraznejší pokles. Dynamická zmena hodnôt R_p v počiatočnej fáze súvisí s tvorbou korózných produktov na povrchu leštených zliatin [66, 144]. Korózne produkty tak bránia prechodu korózneho prostredia k povrchu horčíkových zliatin a tým zabraňujú ich ďalšej korózii (zaznamenané zvýšenie hodnoty R_p). Naopak pokles hodnôt R_p zaznamenaný okolo 24 h ponorenia v SBF roztoku súvisí so vznikom defektov (ako sú póry či trhliny) vo vrstve korózných produktov, čo súvisí aj s následne väčšou plochou povrchu horčíkových zliatin vystavených účinkom korózneho prostredia. Pri dlhších časoch ponorenia nebol (okrem zliatiny AZ61) zaznamenaný už výraznejší pokles, alebo nárast hodnôt R_p , čo súvisí s ustálením tvorby korózných produktov na povrchu horčíkových zliatin. Na vyhodnotenie získaných Nyquistových diagramov boli použité ekvivalentné obvody A a B (obr. 50), ktoré odpovedali buď prebiehajúcej korózii na povrchu horčíkových zliatin s príspevkom odporu vzniknutých korózných produktov (obvod A), alebo vzniku korózných produktov, ktoré vykazovali vyššiu stabilitu na povrchu horčíkových zliatin (obvod B). Induktívna slučka, ktorá bola prítomná hlavne pri korózii horčíkovej zliatiny AZ61 (obr. 52(a)) môže súvisieť s fenoménmi adsorpcie a desorpcie vyskytujúcimi sa na povrchu vzorky [145]. Podľa literatúry [146, 147] môže prvok L tiež popisovať prítomnosť metastabilných kationov Mg^+ v roztoku, ďalej relaxáciu adsorbovaných iónov Mg^+ a MgOH^+ , prípadne prítomnosť pittingu, či rozpúšťanie vrstvy korózných produktov. Najvyššie hodnoty R_p s časom expozície horčíkových zliatin boli zaznamenané na horčíkovej zliatine AZ31, za ktorou nasledovali horčíkové zliatiny typu ZE10, ZE41 a nižšie hodnoty R_p boli stanovené pre horčíkovú zliatinu typu AZ61 (vid'. obr. 61).

Vzorky s fluoridovým konverzným povlakom, ktoré boli vystavené účinkom SBF roztoku vykazovali zvýšenie koróznej odolnosti horčíkových zliatin (okrem prípadu vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 pripravených pri 430, 450 °C a dobe povlakovania 0,5 h). Obecne je možné tvrdiť, že vyššia teplota tvorby povlaku prispela k zvýšeniu koróznej odolnosti vzoriek pripravených pri rovnakej dobe povlakovania v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Taktiež dlhší čas ponorenia v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ prispel k zvýšeniu koróznej odolnosti skúšaných vzoriek (vid'. obr. 61). Zlepšenie koróznej odolnosti vzhľadom na podkladový materiál bolo pozorované v rade $\text{AZ31} < \text{AZ61} < \text{ZE10} < \text{ZE41}$. Pri ponorení horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom bol pozorovaný ako nárast, tak pokles R_p . Toto rozdielne chovanie môže súvisieť buď s utesňovaním defektov vo fluoridovom konverznom povlaku koróznymi produktmi (pozorovaný nárast hodnôt R_p), alebo naopak došlo k porušeniu povlaku účinkom vzniku korózných produktov, čím aj k odhaleniu ďalšej plochy podkladového kovu (pozorovaný pokles hodnôt R_p). Relatívne malé zvýšenie koróznej odolnosti v porovnaní s inými typmi horčíkových zliatin bolo pozorované v prípade AZ31 (obr. 61(a, b)). Malý nárast koróznej odolnosti (a v prípade doby povlakovania 0,5 h bolo zaznamenané zhoršenie koróznej

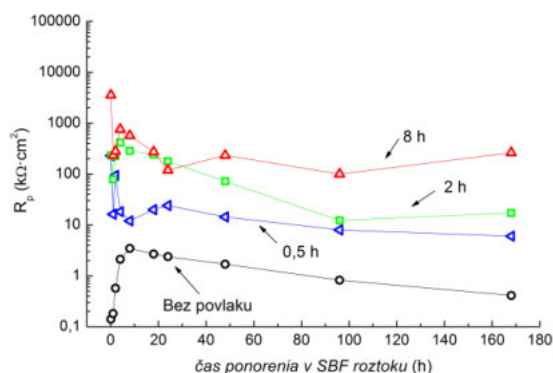
odolnosti) v porovnaní so vzorkami horčíkovej zliatiny bez povlaku mohol súvisieť s pozorovanou morfológiou fluoridového konverzného povlaku. V povlaku boli zaznamenané výrazné defekty, ktoré ako preukázala plošná EDS analýza v prípade doby povlakovania 0,5 h pri 430 °C zasahovali až na podkladový kov. Defekty tak umožnili prestup korózneho média k povrchu podkladového kovu a mohli tak vzniknúť lokalizované miesta korózneho napadnutia. Na vyhodnotenie Nyquistových diagramov vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom boli využité obvody C a D (obr. 50), ktoré súviseli s prítomnosťou neporušeného fluoridového konverzného povlaku (obvod C), alebo došlo k jeho porušeniu (obvod D).



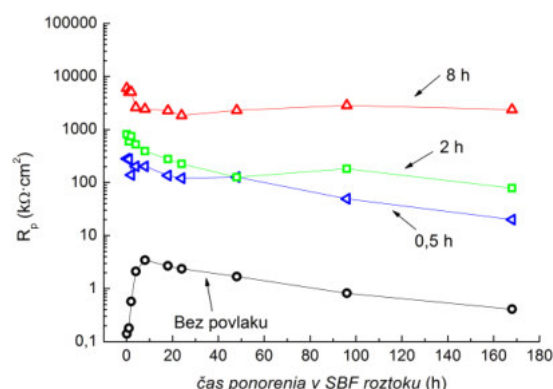
a) AZ31, 430 °C



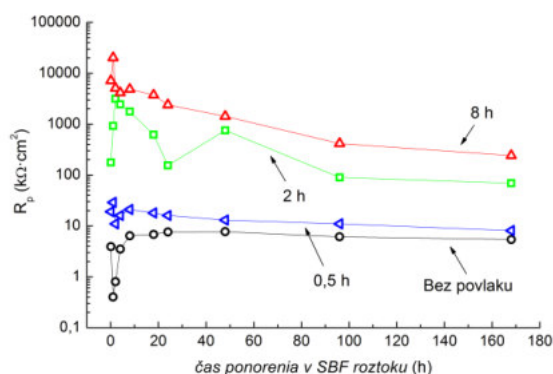
b) AZ31, 450 °C



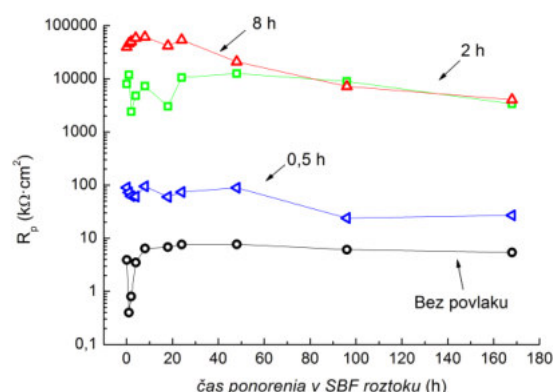
c) AZ61, 430 °C



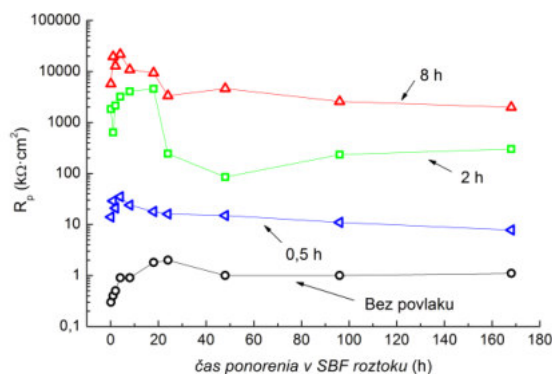
d) AZ61, 450 °C



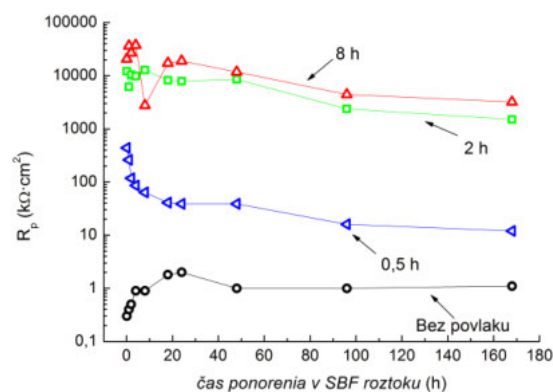
e) ZE10, 430 °C



f) ZE10, 450 °C



g) ZE41, 430 °C



h) ZE41, 450 °C

Obrázok č. 61. Grafy závislosti určenej hodnoty R_p na čase ponorenia zliatin v SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.²⁴

Pri pozorovaní vývoja korózneho napadnutia pomocou ponorových skúšok bol po ponorení leštených horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE40 a ZE41 do SBF roztoku na ich exponovanej ploche okamžite pozorovaný vývoj vodíkových bublín. Vznik H_2 súvisel s elektrochemickou reakciou horčíka s vodou, ako popisuje rovnica (13) (str. 23) [63]. Vývoj vodíkových bublín pri ponorení vzoriek horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom do SBF roztoku bol znamenajú až s prítomnosťou korózneho napadnutia na ich exponovanom povrchu. Sumárne vyhodnotenie priebehu korózneho napadnutia horčíkových zliatin bez a s fluoridovým konverzným povlakom je uvedené v tab. 23. Z nej je možné usudzovať, že vzorky horčíkovej zliatiny AZ31 vykazovali pri dlhších časoch expozície v SBF roztoku najväčšiu mieru korózneho napadnutia. Toto pozorovanie súhlasí aj s výsledkami potenciodynamických skúšok korózne odolnosti, ako aj s výsledkami merania EIS. Slabšia odolnosť fluoridového konverzného povlaku tak pravdepodobne súvisí s výraznými defektmi v podobe pórov, ktoré boli pozorované pri štúdiu morfológie povlaku. Vzorky zliatin ZE10 s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 430 °C a čase ponorenia 2 a 8 h a vzorky ZE10 pripravené pri 450 °C a čase ponorenia 0,5 a 2 h vykazovali aj pri dlhších časoch expozície v SBF roztoku len mierne korózne napadnutie. Pri teplote 450 °C a čase ponorenia vzorky ZE10 v tavenine 8 h bolo nebolo zaznamenané žiadne známky korózneho napadnutia ani po 168 h v SBF roztoku. Vzorka horčíkovej zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným pri teplote 430 °C a čase ponorenia v tavenine 0,5 h nevykazovala výrazne zlepšenie korózne odolnosti v porovnaní s horčíkovou zliatinou ZE41 bez fluoridového konverzného povlaku. U ostatných vzoriek zliatiny ZE41 s fluoridovým konverzným povlakom bolo pozorované výrazné zlepšenie odolnosti proti korózii v porovnaní s referenčnou vzorkou. Celkovo najvýraznejšie zlepšenie odolnosti proti korózii v porovnaní s referenčnou vzorkou (bez fluoridového konverzného povlaku) bolo pozorované v prípade horčíkovej zliatiny AZ61.

EDS analýza korózných produktov v priečných rezoch horčíkových zliatin s fluoridovým konverzným povlakom preukázala vo všetkých prípadoch prítomnosť O, P, C, Cl, Na a Ca. Tieto prvky indikujú v korózných produktoch prítomnosť oxidov, hydroxidov, uhličitanov, fosfátov, či chloridov, čo súhlasí s literatúrou [78, 148]. Vytvorené korózne produkty môžu do určitej miery brániť prestupu korózneho prostredia k podkladovému kovu, avšak z dlhodobého hľadiska neposkytujú dostatočnú ochranu proti korózii v dôsledku ich pórovitosti a rozpustnosti v kvapalinách [149–152].

²⁴ Os y je z dôvodu lepšej prehľadnosti získaných výsledkov v logaritmickej stupnici.

Mechanizmus priebehu korózneho napadnutia vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom môže byť popísaný nasledovne. V miestach poškodenia povlaku (v dôsledku rastových defektov) dochádza k prestupu SBF roztoku až k podkladovému kovu, ktorý s ním reaguje za vzniku koróznych produktov a H_2 . Zvyšujúce sa množstvo koróznych produktov a uvoľneného H_2 má za dôsledok zvýšenie tlaku na fluoridový konverzný povlak, až napokon dôjde k jeho mechanickému porušeniu (prasknutiu), čím tak dochádza k prestupu väčšieho množstva SBF roztoku k podkladovému kovu, a tým sa celý proces ďalej urýchljuje.

Tabuľka č. 23: Vyhodnotenie priebehu korózie zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom ponorených do SBF roztoku pri 37 ± 2 °C.

Zliatina	Povrchová úprava		5 min	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	24 h	48 h	96 h	168 h
AZ31	Bez povlaku											
	430 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
	450 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
AZ61	Bez povlaku											
	430 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
	450 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
ZE10	Bez povlaku											
	430 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
	450 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
ZE41	Bez povlaku											
	430 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										
	450 °C	0,5 h										
		2 h										
		8 h										

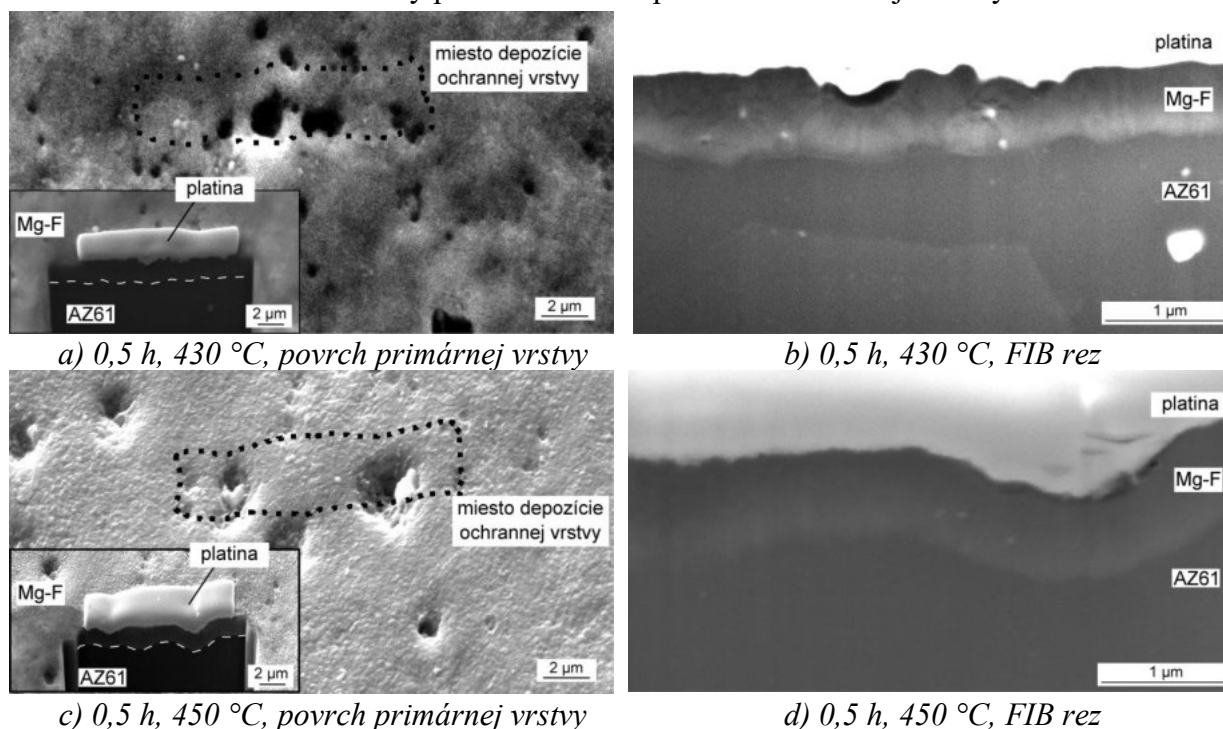
• bez prítomnosti korózneho napadnutia, • zaznamenaná prítomnosť malého rozsahu korózneho napadnutia, • prítomnosť väčšieho rozsahu korózneho napadnutia, • korózia prítomná na celom povrchu testovaných vzoriek.

7. VÝSLEDKY – II. ČASŤ

Druhá časť výsledkov je zameraná na detailné hodnotenie fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ61 z hľadiska morfológie, mikroštruktúry či chemického zloženia. K popisu možného mechanizmu vzniku fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine typu AZ61 bola využitá izotermická metóda.

7.1. Detailná analýza fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ61

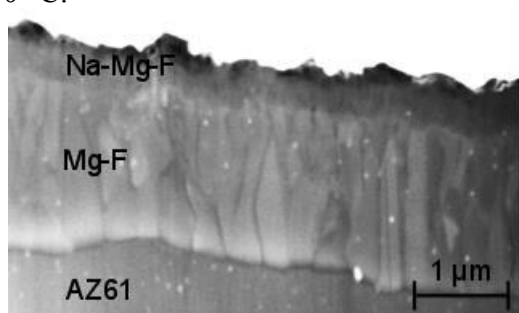
Analýza morfológie povrchu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ61 preukázala prítomnosť defektov v podobe pórov (viď. obr. 41). Plošnou EDS analýzou však nebolo potvrdené, že tieto defekty zasahujú až na podkladový kov. Avšak pre jednoznačnosť tohto tvrdenia boli vykonané rezy fluoridovým konverzným povlakom pomocou FIB na miestach výskytu pórov v povlaku pripravenom pri dobe povlakovania 0,5 h (obr. 62). Následnou SEM analýzou bolo preukázané, že defekty sa nachádzajú len na povrchu fluoridového konverzného povlaku. Primárna vrstva tak tvorí súvislý povlak na celom povrchu horčíkovej zliatiny AZ61.



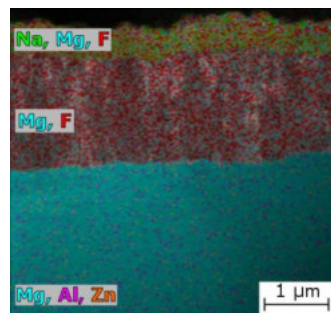
Obrázok č. 62: Overenie pokrytia povrchu zliatiny povlakom, SEM, FIB.

Pri ďalšej analýze bola skúmaná povaha primárnej a sekundárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Na obr. 63 je uvedená SEM a TEM – EDS analýza lamiel pripravených pomocou FIB rezu zo vzoriek horčíkovej zliatiny AZ61, ktoré boli ponorené do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 4 h pri teplote 430 a 450 °C. Vzorky boli po vyňatí z taveniny vložené do vriacej destilovanej vody po dobu 10 min za účelom odstránenia zvyškov taveniny z ich povrchu. Povlak bol v oboch prípadoch tvorený dvoma vrstvami. TEM s využitím EDS preukázala, že primárna vrstva povlaku bola tvorená systémom prvkov Mg-F a sekundárna systémom Na-Mg-F. V prípade vzorky pripravenej pri teplote 450 °C bola v základnej štruktúre materiálu detegovaná častica o prvkovom zložení Al-Mn, čo odpovedá intermetallickej fáze Al_xMn_y , ktorá je typická pre tento typ horčíkovej zliatiny. Primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku bola v oboch prípadoch tvorená kolumnárnymi

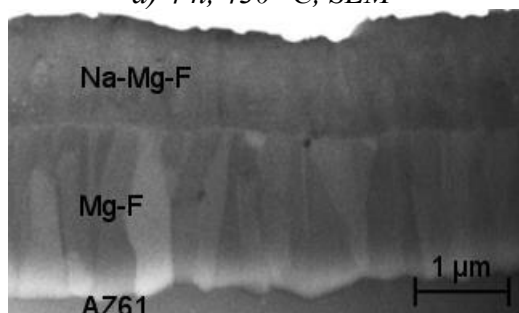
zrnami. Vzorka pripravená pri nižšej teplote (430 °C) vykazovala prítomnosť jemnejších kolumnárnych zŕn v primárnej vrstve povlaku v porovnaní so vzorkou pripravenou pri teplote 450 °C.



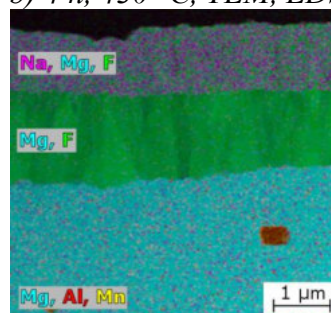
a) 4 h, 430 °C, SEM



b) 4 h, 430 °C, TEM, EDS



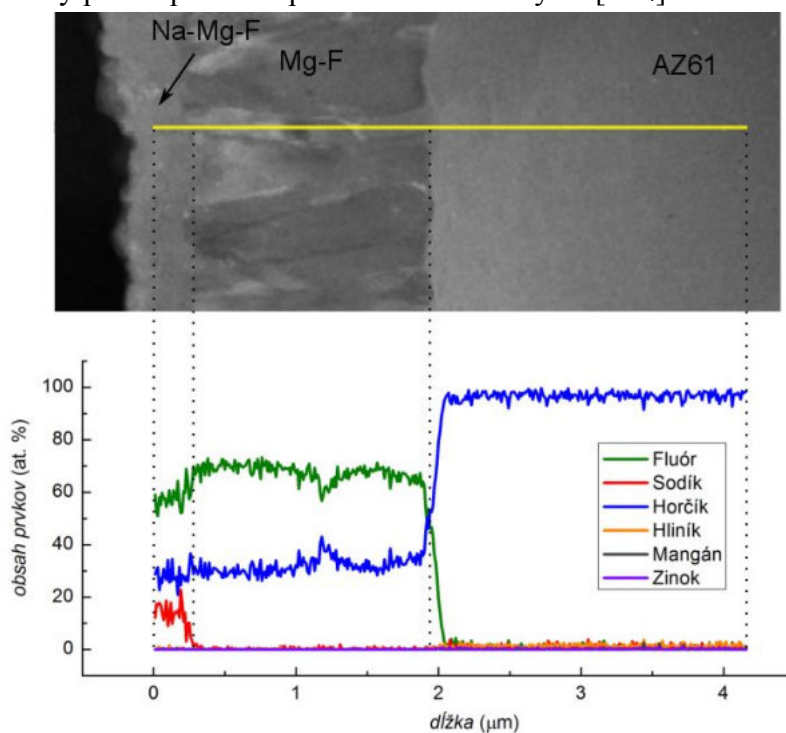
c) 4 h, 450 °C, SEM



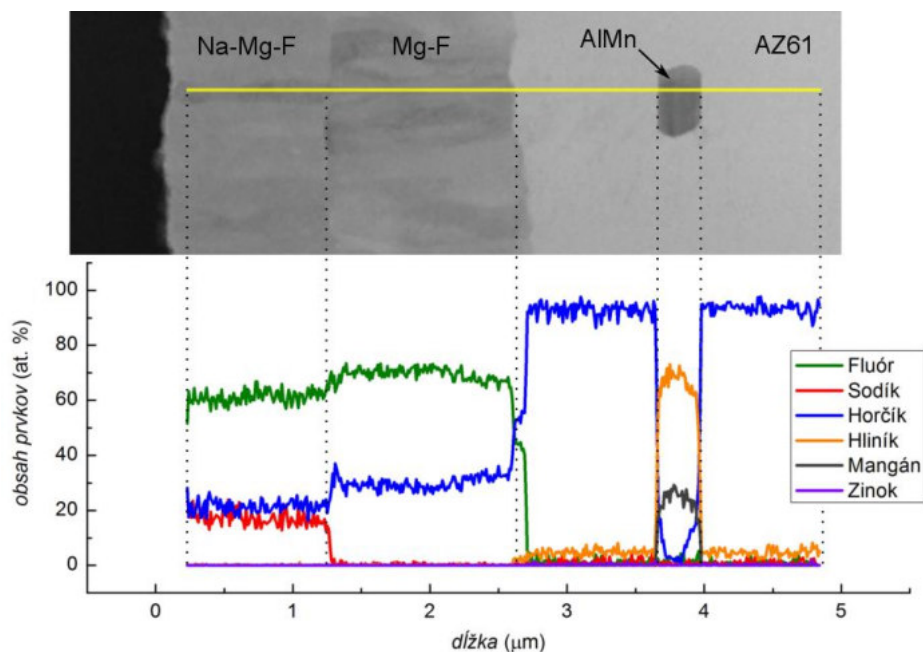
d) 4 h, 450 °C, TEM, EDS

Obrázok č. 63: Mikroštruktúra fluoridového konverzného povlaku, SEM, TEM, EDS.

Na obr. 64. je uvedený obrázok z TEM a graf z EDS čiarovej analýzy vzoriek pripravených pri teplote 430 a 450 °C. V oboch prípadoch boli pozorované ostré rozhrania medzi jednotlivými vrstvami, ktoré boli sprevádzané výraznou zmenou obsahu prvkov. Z nameranej závislosti je zrejmé, že legúry z horčíkovej zliatiny neprechádzajú do štruktúry primárnej vrstvy, ktorá je tvorená systémom Mg-F. Sekundárna vrstva, Na-Mg-F, obsahuje vo svojej štruktúre aj sodík, ktorý pravdepodobne pochádza z taveniny Na[BF₄].



a) 4h, 430 °C

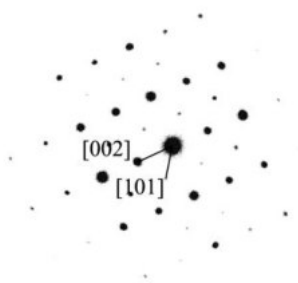


b) 4h, 450 °C

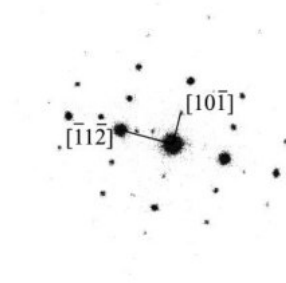
Obrázok č. 64: EDS čiarová analýza fluoridového konverzného povlaku, na FIB fóliách, TEM, EDS.

Analýzou difrakčného záznamu získaného pomocou TEM bolo preukázané, že sekundárna vrstva fluoridového konverzného povlaku odpovedá soli $\text{Na}[\text{MgF}_3]$ a primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku odpovedá zlúčenine MgF_2 (vid'. obr. 65).

NaMgF_3 zone axis [010]

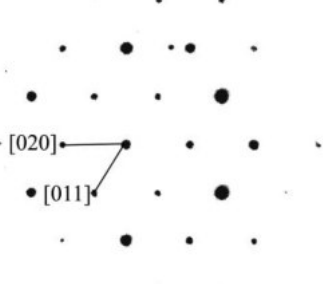


NaMgF_3 zone axis [131]

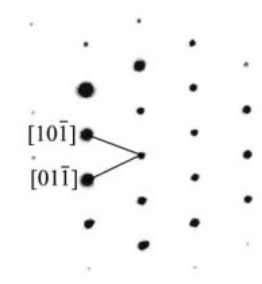


a) sekundárna vrstva

MgF_2 zone axis [001]



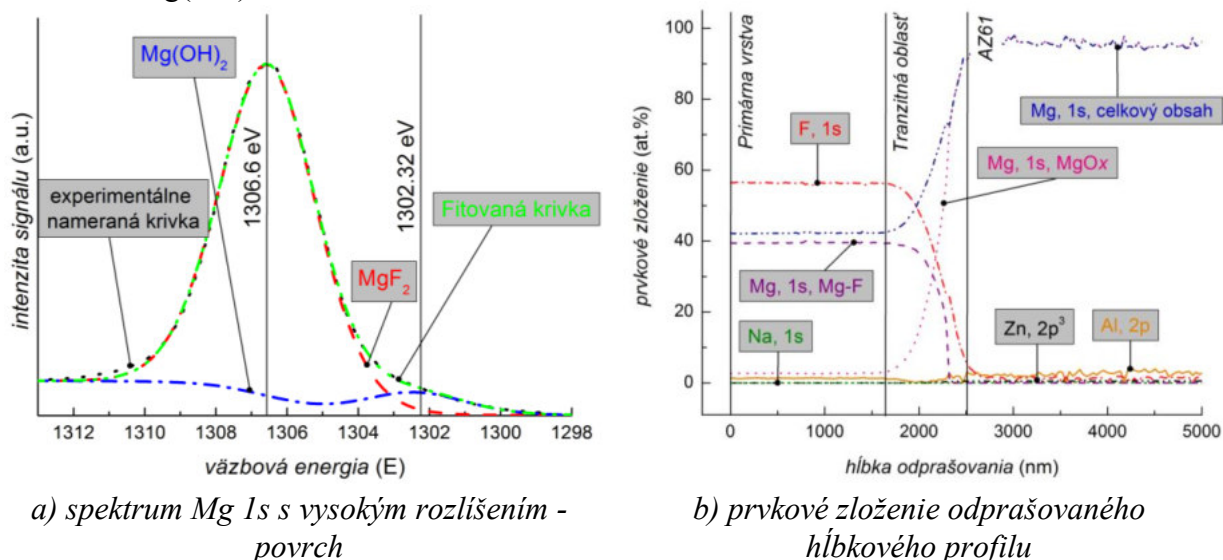
MgF_2 zone axis [111]



b) primárna vrstva

Obrázok č. 65: Identifikácia fáz pomocou difrakčného záznamu, TEM.

Pre overenie kvalitatívnych a kvantitatívnych výsledkov získaných využitím EDS analýzy a TEM difrakčných záznamov z primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku bola zvolená XPS analýza. Pre analýzu bola využitá vzorka horčíkovej zliatiny AZ61 pripravená vloženíím do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 4 h pri 450°C s následným vyvarením sekundárnej vrstvy v destilovanej vode. Na obr. 66(a) je uvedené spektrum s vysokým rozlíšením pre väzbovú energiu Mg 1s, získané blízko povrchu, tzn. po odprašovaní 60 s, čo odpovedá hĺbke 36 nm od povrchu pripraveného povlaku. Prvotným odprašením povrchu boli odstránené nečistoty v podobe adsorbovaného O_2 , CO_2 či N_2 . Analyzované spektrum (obr. 66(a)) obsahuje 2 maximá. Prvé maximum bolo detegované pri 1306,6 eV, čo odpovedá zlúčenine MgF_2 a druhé, menšie maximum detegované pri 1302,32 eV, ktoré odpovedá zlúčenine $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na obr. 66(b) je uvedená zmena obsahu prvkového zloženia v závislosti na hĺbke odprašovania. Z grafu je zrejmé, že atómový pomer F k Mg-F v primárnej vrstve sa výrazne nemení a je okolo 1,5. Hrúbka primárnej vrstvy bola odprašovaním určená na 1,6 μm . Výsledky z XPS analýzy tak potvrdili výsledky z EDS analýzy a TEM difrakčných záznamov, pričom však bolo preukázané, že primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku po vyvarení sekundárnej vrstvy v destilovanej vode obsahuje okrem MgF_2 ešte malé množstvo $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Obrázok č. 66: XPS analýza.

7.2. Kinetika a mechanizmus rastu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine typu AZ61

K určení kinetiky rastu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine typu AZ61 boli pripravené vzorky ponorením tejto zliatiny do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 0,5 až 36 h pri teplotách 410, 420, 430, 440 a 450°C . Po vyňatí z taveniny boli vzorky z dôvodu odstránenia sekundárnej vrstvy vyvarené v destilovanej vode. Ďalej bola pomocou SEM analýzy vzoriek priečných rezov určená hrúbka vytvorenej primárnej vrstvy. V závislosti na teplote taveniny bol do určitého času ponorenia vzoriek pozorovaný nárast hrúbky primárnej vrstvy povlaku. Avšak po tomto náraste bol vždy zaznamenaný pokles v hodnotách hrúbky primárnej vrstvy povlaku. Preložením nameraných hrúbok povlaku²⁵ vynesných v závislosti na čase ponorenia v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ exponenciálnou funkciou, boli

²⁵ Mimo zaznamenané hodnoty poklesu.

získané hodnoty maximálneho stupňa konverzie, y_0 , v čase $t = \infty$. Ten odpovedá najväčšej hrúbke povlaku, ktorú je možné dosiahnuť, $h_{\max}$. Priemerná hodnota maximálneho stupňa konverzie bola stanovená na $2,18 \pm 0,14 \mu\text{m}$ (viď. tab. 24).

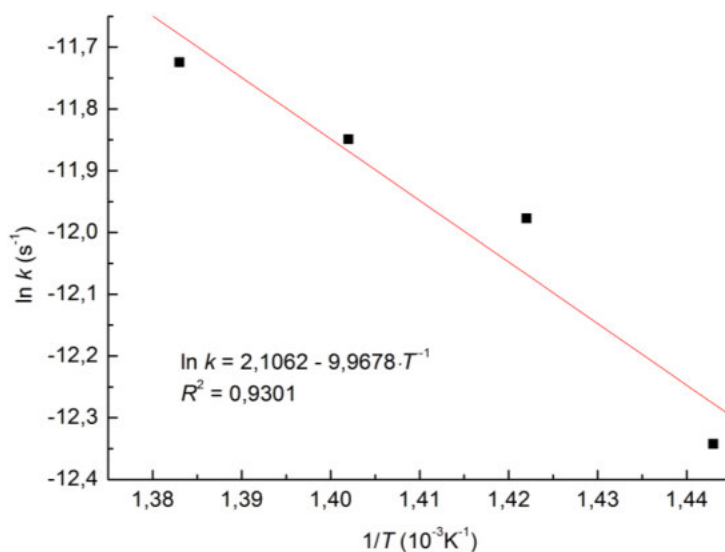
Tabuľka č. 24: Určené hodnoty y_0 primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku pri danej teplote expozície vzoriek v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	$y_0 = h_{\max} (\mu\text{m})$
410	$2,29 \pm 0,23$
420	$2,26 \pm 0,11$
430	$2,18 \pm 0,10$
440	$2,27 \pm 0,25$
450	$1,91 \pm 0,88$
Priemer:	$2,18 \pm 0,14$

Stanovenie mechanizmu rastu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku a určenie rýchlostnej konštanty bolo vykonané pre všetky analyzované teploty. Pre každú určenú hrúbku primárnej vrstvy povlaku bola vypočítaná hodnota stupňa konverzie, α , pre čas ponorenia v tavenine, t , podľa vzťahu (39) str. 42.

Kinetické rovnice (tab. 8), u ktorých bol predpoklad, že by mohli odpovedať mechanizmu študovaného procesu boli aplikované na vypočítané hodnoty α . Z grafu funkcie $g(\alpha) = k \cdot t$ bola potom určená hodnota rýchlostnej konštanty rastu vrstvy $k(T)$ ako smernica priamky. Podľa určenej hodnoty spoľahlivosti, R , bola použitá kinetická rovnica akceptovaná, alebo vyvrátená. Analýzou dát bolo zistené, že primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku sa pri teplote 410°C riadi parabolickým zákonom $\alpha^2 = k \cdot t$ a pri teplotách 420, 430, 440 a 450°C rast vrstvy prebieha podľa Janderovej rovnice $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t$. V Prílohe 4 sú uvedené odpovedajúce hodnoty a grafy pre všetky vyšetrované teploty prípravy.

S využitím Arrheniovoho empirického vzťahu (43) str. 43 bola z grafu závislosti hodnôt $\ln k$ (odpovedajúcich Janderovej rovnici) na $1/T$ (viď. obr. 67) určená hodnota aktivačnej energie, E_a , na $82,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hodnota predexponenciálneho faktora, A , na $8,22 \text{ s}^{-1}$.



Obrázok č. 67: Graf závislosti $\ln k$ na $1/T$.

8. DISKUSIA – II. ČASŤ

Pre potvrdenie, či defekty pozorované na povrchu primárnej vrstvy Mg-F v podobe preliačín zasahujú až na podkladový kov AZ61, boli na vzorkách s najkratším časom prípravy povlaku, a teda s jeho najmenšou hrúbkou pripravené priečne rezy povlakom pomocou FIB vid'. obr. 62. Následnou SEM analýzou vzoriek bolo preukázané, že defekty sa nachádzajú len vo vrchnej časti povlaku, a teda nezasahujú až k podkladovému kovu. Taktiež bolo pozorované úplné pokrytie vzoriek primárnou vrstvou povlaku s jej relatívne rovnomernou hrúbkou.

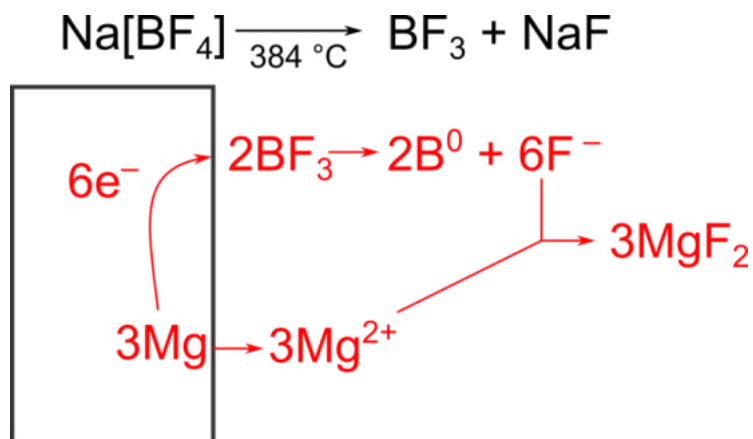
Pri SEM a TEM – EDS analýze lamiel vzoriek s primárnou a sekundárnou vrstvou fluoridového konverzného povlaku pripravených pri teplotách 430 a 450 °C bol pozorovaný rozdiel v ich štruktúre. Vzorka pripravená pri nižšej teplote (430 °C) vykazovala prítomnosť jemnejších kolumnárnych zŕn v primárnej vrstve povlaku a menšiu hrúbku vytvorenej sekundárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku v porovnaní so vzorkou pripravenou pri vyššej teplote (450 °C).

V prípade vzoriek pripravených pri teplote 430 °C a rovnakom čase ponorenia v tavenine bola pozorovaná nižšia odolnosť pred koróziou v porovnaní s teplotou prípravy 450 °C (vid'. kapitola 5.5.2 a 5.6.2). Tento výsledok je tak možné vysvetliť práve prítomnosťou jemnejších kolumnárnych zŕn, čo súvisí s väčším počtom hraníc zŕn. Väčší počet hraníc zŕn by tak mohol súvisieť aj s väčším počtom defektov v štruktúre, ktorými by mohol SBF roztok prestupovať ľahšie v porovnaní s povlakom pripraveným pri vyššej teplote. Pri vzájomnom kontakte povrchu horčíkovej zliatiny s SBF roztokom potom dôjde k vzniku korózných produktov, ktoré môžu prípadné defekty vyplniť, čím sa tak eliminuje vznik ďalšej korózie (pri EIS bol pozorovaný nárast hodnôt R_p), alebo pri ich vzniku dôjde k ďalšiemu poškodeniu povlaku, čo ďalej súvisí s poklesom korózne odolnosti (pozorovaný pokles hodnôt R_p).

Pri pozorovaní mikroštruktúry a chemického zloženia pomocou EDS čiarovej analýzy vzoriek AZ61 s fluoridovým konverzným povlakom pripravených pri teplote 430 a 450 °C (obr. 64), bolo v oboch prípadoch zistené ostré rozhranie v chemickom zložení medzi sekundárnou a primárnou vrstvou, tak aj medzi primárnou vrstvou a horčíkovou zliatinou AZ61. Taktiež bolo pozorované, že pri vyššej teplote prípravy došlo k nárastu hrúbky sekundárnej vrstvy o zložení Na-Mg-F v porovnaní s nižšou teplotou prípravy. Pri určovaní hrúbky primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku v kapitole 5.3., bol po 8 h ponorenia v tavenine Na[BF₄] pri 450 °C pozorovaný pokles v jej hrúbke. Tento pokles bol tak pravdepodobne spôsobený tým, že došlo k pretvoreniu časti primárnej vrstvy o zložení Mg-F na sekundárnu vrstvu Na-Mg-F. Rýchlostná konštanta rastu primárnej vrstvy, k_1 , tak pri danej teplote a čase ponorenia vzorky v tavenine Na[BF₄] nadobúda už nižšie hodnoty v porovnaní s rýchlostnou konštantou rastu sekundárnej vrstvy, k_2 .

Pomocou TEM analýzy boli získané difrakčné záznamy primárnej a sekundárnej vrstvy, vďaka ktorým bolo preukázané, že analyzovaná primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku je tvorená zlúčeninou MgF₂ a sekundárna vrstva je tvorená podvojnou soľou NaMgF₃. Toto zistenie súhlasí s literatúrou [13, 14]. Pre ďalšiu analýzu chemického zloženia bola zvolená XPS, vďaka ktorej bolo z povrchu (presnejšie z hĺbky 36 nm) získané spektrum s vysokým rozlíšením pre Mg 1s (obr. 66(a)), ktoré potvrdzuje, že fluoridový konverzný povlak je tvorený zlúčeninou MgF₂, avšak oproti TEM analýze bola preukázaná ešte prítomnosť malého množstva Mg(OH)₂. Pri vyvarení vzoriek v destilovanej vode z dôvodu odstránenia sekundárnej vrstvy tak mohlo dôjsť k nahradeniu F⁻ iónov v štruktúre MgF₂ za OH⁻ ióny [104]. V tom prípade by sa jednalo o zlúčeniny so všeobecným vzorcom MgF_{2-x}(OH)_x. V grafe na obr. 66(b) bola zistená odchýlka v pomere atómov F k Mg od zlúčeniny MgF₂. Pomer atómov F k Mg bol stanovený na približne 1,5. Táto odchýlka mohla byť spôsobená technológiou odprašovania Ar⁺ iónmi, kedy dochádza k prednostnému odprašovaniu ľahších prvkov [153, 154].

Na obr. 68 je uvedená schematické znázornenie nami predpokladaného mechanizmu vzniku primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku [17]. V uvedenom systéme nie je predpoklad k zmene oxidačného čísla F^{-I} či Na^I , avšak pre vytvorenie zlúčeniny MgF_2 je nutná oxidácia Mg^0 na Mg^{II} . Z tohto dôvodu je možné predpokladať, že oxidácia Mg bude sprevádzaná redukciou B prítomného v zlúčenine BF_3 z oxidačného čísla III na 0.

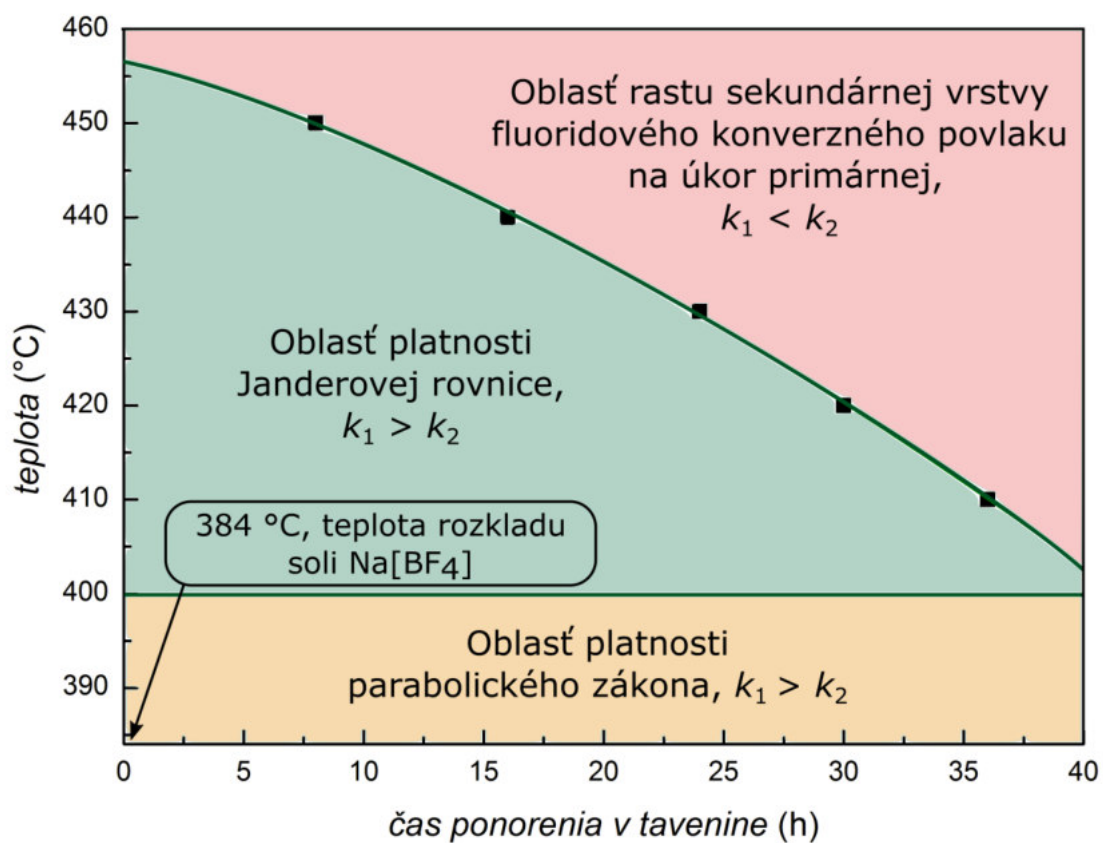


Obrázok č. 68: Predpokladaný mechanizmus vzniku fluoridového konverzného povlaku. Prevzaté s povolením Emerald Publishing Limited, práva vyhradené (2017) [17].

Na povrchu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku boli po vyvarení sekundárnej vrstvy pozorované defekty v podobe preliačín, ktoré sa s postupom času zaceľovali. Toto pozorovanie by mohlo súvisieť s reakciou intermetalických fáz ako Al_xMn_y a $Mg_{17}Al_{12}$ s BF_3 a následne s NaF , ktorého účinkom dochádza taktiež k vzniku sekundárnej vrstvy v podobe $NaMgF_3$. Reakciou uvedených fáz by tak mohlo dochádzať k vzniku podvojných, či trojných fluoridov (napr. $Na_5Al_3F_{14}$, Na_3AlF_3 , $NaMgAlF_7$, $NaMnF_3$ [155]). Vyvarenie sekundárnej vrstvy v destilovanej vode by tak mohlo viesť k ich odstráneniu, a tým aj k vzniku uvedených preliačín.

Pri vyhodnocovaní hrúbky vytvorenej primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku v závislosti na čase ponorenia v tavenine pri danej teplote, bol v určitom čase pozorovaný pokles v hrúbke povlaku. Tento pokles môže súvisieť s rýchlosťou rastu primárnej vrstvy určenou rýchlostnou konštantou (k_1), ktorá v určitom momente už mohla nadobúdať nižšie hodnoty v porovnaní s rýchlostnou konštantou rastu sekundárnej vrstvy (k_2). Tak by mohlo dôjsť k prednostnému rastu sekundárnej vrstvy na úkor primárnej.

Vďaka izotermickej metóde boli určené kinetické rovnice matematických modelov, ktoré najpravdepodobnejšie vystihujú rast primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Na obr. 69 je uvedený graf s oblasťami platnosti najpravdepodobnejších dejov určujúcich rast primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Do teploty $410\text{ }^{\circ}C$ a času ponorenia 36 h bol rast vrstvy riadený jednoduchým parabolickým zákonom, ktorý prislúcha difúzii v jednej priestorovej dimenzii. Vtedy pravdepodobne dochádzalo k difúzii F^{-} iónov do hexagonálnej mriežky s tesným usporiadaním (hexagonal close packed, HCP) kovového horčíka, keďže anión F^{-} je so svojím polomerom 133 pm jedným z najmenších aniónov vôbec [156]. Pri vyšších teplotách ponorenia sa začínala uplatňovať difúzia v troch priestorových dimenziách a mechanizmus rastu je možné popísať pomocou Janderovej kinetickej rovnice. Z tohto dôvodu je možné vysloviť predpoklad, že rast fluoridového konverzného povlaku je riadený difúziou, pričom E_a pre vznik MgF_2 bola určená na $82,87\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hodnota A na $8,22\text{ s}^{-1}$.



Obrázok č. 69: Graf zobrazenia oblastí uplatňujúcich sa mechanizmov rastu primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku.

9. ZÁVERY

Predkladaná práca rozširuje poznatky o príprave fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41. Fluoridový konverzný povlak bol pripravený nekonvenčným spôsobom, a to vložení horčíkových zliatin do roztavenej soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote 430 a 450 °C po rôznu dobu expozície. Prvá časť experimentálnej práce bola zameraná na hodnotenie mikroštruktúry tvárnených horčíkových zliatin a ich zmien v závislosti na čase teplotnej expozície, ďalej bola sledovaná morfológia a hrúbka pripraveného fluoridového konverzného povlaku. Pri vybraných technologických parametroch bola vykonaná elektrochemická korózna charakterizácia vzoriek horčíkových zliatin s fluoridovým povlakom a vzoriek zliatin bez fluoridového konverzného povlaku. Na záver prvej časti boli vykonané ponorové skúšky vzoriek horčíkových zliatin bez a s fluoridovým konverzným povlakom.

Z vykonaných experimentov v I. časti je možné vysloviť nasledujúce závery:

- S nárastom času výdrže horčíkových zliatin pri teplote 430 a 450 °C po dobu 0,5-12 h došlo k nárastu ich priemernej veľkosti zŕn. Najväčší nárast bol pozorovaný do 2 h expozície zliatin obom teplotám. Uvedené podmienky v prípade zliatin AZ31, ZE10 a ZE41 nemali výrazný vplyv na veľkosť a počet intermetalických fáz. Určité zníženie počtu intermetalických fáz bolo zaznamenané iba v prípade horčíkovej zliatiny AZ61.
- Na všetkých typoch horčíkových zliatin AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bol úspešne pripravený nekonvenčný fluoridový konverzný povlak ponorením horčíkových zliatin do roztavenej soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$.
- Fluoridový konverzný povlak bol zložený z dvoch vrstiev a to z primárnej, ktorá bola v kontakte s podkladovým kovom o zložení Mg-F a zo sekundárnej o zložení Na-Mg-F. Výnimkou bol fluoridový konverzný povlak pripravený na horčíkovej zliatine AZ61 pri 450 °C a čase ponorenia v tavenine 12 h, kde bola pomocou EDS analýzy zistená prítomnosť Al a morfológia povlaku vykazovala výraznú členitosť.
- Sekundárnu vrstvu fluoridového konverzného povlaku o zložení Na-Mg-F bolo možné vyvariť v destilovanej vode.
- Primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku rovnomerne pokrývala povrch horčíkových zliatin a EDS analýza preukázala rovnomerné rozmiestnenie prvkov Mg a F v povlaku.
- V primárnej vrstve fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách boli prítomné defekty v podobe pórov či preliačín. Pomocou plošnej EDS analýzy miest defektov nebolo okrem fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ31 pri teplote 430 °C a času prípravy 0,5 h preukázané, že defekty zasahujú až na podkladový kov.
- V primárnej vrstve fluoridového konverzného povlaku boli na horčíkových zliatinách typu ZE10 a ZE41 pozorované intermetalické zlúčeniny s obsahom F, vedľa ktorých sa často vyskytovali malé defekty v podobe pórov.
- Výrazný nárast hrúbky primárnej vrstvy povlaku bol zaznamenaný medzi 2-4 h expozície vzoriek horčíkových zliatin v tavenine. Pokles hrúbky primárnej vrstvy povlaku bol zaznamenaný v prípade horčíkových zliatin typu AZ31 a AZ61 v čase ponorenia 12 a 8 h a pri teplote 450 °C, čo pravdepodobne súvisí s rýchlejším rastom sekundárnej vrstvy Na-Mg-F na úkor primárnej vrstvy. V prípade horčíkovej zliatiny AZ61 a doby ponorenia 12 h pri teplote 450 °C bol zaznamenaný výrazný nárast hrúbky povlaku. V tomto prípade bol v povlaku EDS analýzou detegovaný Al, ktorý mohol ovplyvniť mechanizmus rastu vrstvy jeho zabudovaním sa do povlaku.

- Výsledky elektrochemických skúšok (EIS a PD) koróznej odolnosti vzoriek bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C preukázali z pohľadu termodynamiky (E_{corr}) či kinetiky (i_{corr} , R_p) výrazne pozitívny vplyv fluoridového konverzného povlaku na elektrochemické korózne charakteristiky analyzovaných horčíkových zliatin.
- Pri povlakovaní horčíkových zliatin pri vyššej teplote (450 °C), boli dosiahnuté vyššie hodnoty E_{corr} v porovnaní so vzorkami povlakovanými po rovnaký čas pri nižšej teplote (430 °C). S vyššou teplotou (450 °C) a s nárastom času ponorenia vzoriek v tavenie bolo pozorované výraznejšie zníženie i_{corr} v porovnaní so vzorkami povlakovanými po rovnaký čas pri nižšej teplote (430 °C).
- Ponorovými skúškami vzoriek bez a s fluoridovým konverzným povlakom v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C bolo preukázané zlepšenie koróznej odolnosti vzoriek s fluoridovým konverzným povlakom. Získané výsledky boli v súlade s výsledkami elektrochemických skúšok koróznej odolnosti (EIS, PD).
- Najvýraznejšie zlepšenie koróznej odolnosti horčíkových zliatin typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bolo dosiahnuté pri teplote 450 °C a čase ponorenia v tavenine Na[BF₄] 8 h. Avšak výrazné zlepšenie bolo pozorované už pri teplote 430 °C a čase ponorenia 2 h.

Druhá časť experimentálnej práce bola zameraná na detailné hodnotenie fluoridového konverzného povlaku pripraveného na horčíkovej zliatine typu AZ61 z hľadiska morfológie, mikroštruktúry a chemického zloženia. V tejto časti boli taktiež vykonané experimenty k popisu možného mechanizmu vzniku fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine typu AZ61.

Z vykonaných experimentov v II. časti práce je možné vysloviť nasledujúce závery:

- Pri analýze defektov pomocou FIB bolo preukázané, že defekty sa nachádzajú len vo vrchnej časti povlaku, a teda nezasahujú až k podkladovému kovu. Taktiež bolo pozorované úplné pokrytie vzoriek primárnou vrstvou povlaku s jej relatívne rovnomernou hrúbkou.
- Vzorka fluoridového konverzného povlaku pripravená pri nižšej teplote (430 °C) vykazovala prítomnosť jemnejších kolumnárnych zŕn v primárnej vrstve v porovnaní so vzorkou pripravenou pri vyššej teplote (450 °C).
- Pomocou TEM analýzy boli získané difrakčné záznamy primárnej a sekundárnej vrstvy, vďaka ktorým bolo preukázané, že analyzovaná primárna vrstva fluoridového konverzného povlaku je tvorená zlúčeninou MgF₂ a sekundárna vrstva je tvorená podvojnou soľou NaMgF₃.
- Pomocou XPS analýzy bolo potvrdené, že primárna vrstva je zložená z MgF₂ s malým obsahom Mg(OH)₂.
- V práci je uvedený pravdepodobný mechanizmus vzniku primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Kde je základným krokom rozklad soli Na[BF₄] na NaF a BF₃, pričom BF₃ môže ďalej reagovať s Mg za vzniku B a MgF₂. Na povrchu horčíka (jeho zliatin) tak dochádza k tvorbe MgF₂, ako primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku.
- Vďaka izotermickej metóde boli určené kinetické rovnice matematických modelov, ktoré najpravdepodobnejšie vystihujú rast primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku. Do teploty 410 °C a času ponorenia 36 h bol rast vrstvy riadený jednoduchým parabolickým zákonom, ktorý prislúcha difúzii v jednej priestorovej dimenzii. Vtedy pravdepodobne dochádzalo k difúzii F⁻ iónov do HCP mriežky kovového horčíka. Pri vyšších teplotách ponorenia vzoriek AZ61 v tavenine Na[BF₄]

sa začínala uplatňovať difúzia v troch priestorových dimenziách a mechanizmus rastu je možné popísať pomocou Janderovej kinetickej rovnice.

- Hodnota E_a pre vznik primárnej vrstvy fluoridového konverzného povlaku bola určená na $82,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hodnota A na $8,22 \text{ s}^{-1}$.

Ďalšou navrhovanou témou výskumu, ktorá vyplýva zo záverov získaných počas riešenia predkladanej práce je:

- Zníženie teploty prípravy fluoridového konverzného povlaku na horčíkových zliatinách pomocou prípravy iónových tavenín (zmesi soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ napr. s NaF , BaF_2 , CaF_2 , MgF_2), kde by mohlo dochádzať ku kľúčovému rozkladu $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na BF_3 a NaF už pri nižších teplotách v porovnaní s čistou soľou $\text{Na}[\text{BF}_4]$.
- Charakterizácia fluoridového konverzného povlaku pripraveného nekonvenčnou technológiou na horčíkových zliatinách typu AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 z hľadiska bio-kompatibility v prostredí in vivo.

10. ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

α	stupeň premeny
$a_{[\text{NaBF}_4]}, a_{\text{NaF}}$	príslušné aktivity
A	chemický ekvivalent; predexponenciálny faktor
$A^\#$	aktivovaný komplex
b_a, b_k	Tafelové koeficienty
c	koncentrácia
C	kondenzátor, kapacitancia
C_{dl}	kapacita elektrickej dvojvrstvy
CPE	konštantný fázový posun
δ	substitučný tuhý roztok Al v Mg
D	difúzny koeficient
D_0	predexponenciálny faktor difúzie
DTA	diferenciálna termická analýza
E	elektrodový potenciál
E^0	štandardný elektrodový potenciál
E_a	aktivačná energia
E_{corr}	korózný potenciál
E_{pitt}	potenciál bodovej korózie
E_r	rovnovážny potenciál
$EBSD$	difrakcia spätne odrazených elektrónov
EDS	energiovo disperzná spektroskopia
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopia
ϕ	fázový posun potenciálu a prúdu
F	Faradayova konštanta
FIB	fokuso vaný iónový zväzok
γ	intermetalická zlúčenina $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$
ΔG	zmena Gibbsovej energie
ΔG^0	zmena Gibbsovej energie pri štandardných podmienkach
η	nadpätie
η_a, η_k	nadpätie anodickej, či katodickej reakcie
HCP	hexagonálna mriežka s tesným usporiadaním
i	prúdová hustota
i_a, i_k	prúdová hustota anodickej, či katodickej reakcie
i_{corr}	korózna prúdová hustota
I	prúd
I_0	amplitúda prúdu
K	rovnovážna konštanta
k	rýchlostná konštanta
$KPFM$	Kelvinová sonda silového mikroskopu
λ	vlnová dĺžka
L	cievka, indukancia
LM	svetelná mikroskopia
LP	lineárna polarizácia
m	hmotnosť látky
M	mólová hmotnosť
n	počet vymenených elektrónov, frakčný koeficient, rád difrakcie na súboroch rovín
p	parciálny tlak

PVD	fyzikálna metóda pre prípravu tenkých vrstiev
PSP	periodický systém prvkov
θ	uhol dopadu vlnenia
ρ	hustota
R	univerzálna plynová konštanta, rezistor, rezistencia
R_{ct}	odpor k preneseniu náboja
R_p	polarizačný odpor
R_Ω	odpor roztoku
RE	prvky vzácnych zemín
SBF	roztok simulovaných telesných tekutín
SCE	nasýtená kalomelová elektróda
SHE	štandardná vodíková elektróda
SEM	rastrovacia elektrónová mikroskopia
SM	stereomikroskop
SVET	rastrovacia vibračná elektródová technika
T	teplota
t	čas
TEM	transmisná elektrónová mikroskopia
ν	rýchlosť vzniku produktu
ν_{corr}	korózna rýchlosť
ω	uhlová frekvencia
W	Warbungová impedancia
$\dot{W}$	práca
XPS	röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
XRD	röntgenová difrakcia
Z	impedancia

11.BIBLIOGRAFIA

- [1] AVEDESIAN, Michael M a Hugh BAKER. *ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloy*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN 9780871706577.
- [2] KIRKLAND, Nicholas Travis a Nick BIRBILIS. *Magnesium Biomaterials*. Cham: Springer International Publishing, 2014. Springer Briefs in Materials. ISBN 978-3-319-02122-5. doi:10.1007/978-3-319-02123-2
- [3] MCBRIDE, EARL D. ABSORBABLE METAL IN BONE SURGERY. *Journal of the American Medical Association*. 1938, **111**(27), 2464. doi:10.1001/jama.1938.02790530018007
- [4] TROITSKII, VV a DN TSITRIN. The resorbing metallic alloy ‘Osteosinthezit’ as material for fastening broken bone. *Khirurgiia* . 1944, **8**, 41–44.
- [5] Biomaterials Market by Type of Materials & Application - 2021 MarketsandMarkets. *MarketsandMarkets*. 2016. Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterials-393.html>
- [6] ZHENG, Y.F., X.N. GU a F. WITTE. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014, **77**, 1–34. doi:10.1016/J.MSER.2014.01.001
- [7] SFEIR, Charles, Lawrence HO, Bruce A. DOLL, Kodi AZARI a Jeffrey O. HOLLINGER. Fracture Repair. In: *Bone Regeneration and Repair*. Totowa, NJ: Humana Press, 2005, s. 21–44. doi:10.1385/1-59259-863-3:021
- [8] CHUN-YAN, Zhang, Zeng RONG-CHANG, Liu CHENG-LONG a Gao JIA-CHENG. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank’s solution. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **204**(21–22), 3636–3640. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2010.04.038
- [9] YANG, J.X., F.Z. CUI, Q.S. YIN, Y. ZHANG, T. ZHANG a X.M. WANG. Characterization and Degradation Study of Calcium Phosphate Coating on Magnesium Alloy Bone Implant In Vitro. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009, **37**(7), 1161–1168. doi:10.1109/TPS.2009.2016664
- [10] LI, Jian-zhong, Jiu-gui HUANG, Yan-wen TIAN a Chang-sheng LIU. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, **19**(1), 50–54. doi:10.1016/S1003-6326(08)60227-7
- [11] MAO, Lin, Guangyin YUAN, Jialin NIU, Yang ZONG a Wenjiang DING. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, **33**(1), 242–250. doi:10.1016/j.msec.2012.08.036
- [12] YAN, Tingting, Lili TAN, Dangsheng XIONG, Xinjie LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. 2010, **30**(5), 740–748. doi:10.1016/j.msec.2010.03.007
- [13] OHSE, T, Harushige TSUBAKINO a Atsushi YAMAMOTO. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides. *Materials Science Forum*. 2005, **475–479**, 505–508. ISSN 1662-9752. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.505
- [14] YAMAMOTO, A., T. TERAOKI a H. TSUBAKINO. Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloy. *Materials Transactions*. 2008, **49**(5), 1042, 1045. ISSN 1347-5320. doi:10.2320/matertrans.MC200704
- [15] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Pavel DOLEŽAL, Jaromír WASSERBAUER a Petr PTÁČEK. *Characterization of unconventional fluoride*

- conversion coating prepared on AZ31 magnesium alloy. *Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo*, 2018, **24**(3), 72–81. ISSN: 1338-6174.
- [16] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Filip PASTOREK, Stanislava FINTOVÁ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Zvýšenie korózneho odolnosti bio-kompatibilnej horčíkovej zliatiny AZ61 pomocou fluoridového konverzného povlaku. *Koroze a ochrana materiálu. Asociace korozních inženýrů JK*, 2016, **60**(5), 132–138. doi:10.1515/kom-2016-0021
 - [17] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Jakub TKACZ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2017, **64**(6), 613–619. doi:10.1108/ACMM-02-2017-1757
 - [18] WILLIAMS, David F. On the nature of biomaterials. *Biomaterials*. 2009, **30**(30), 5897–5909. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2009.07.027
 - [19] LI, Huafang, Yufeng ZHENG a Ling QIN. Progress of biodegradable metals. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2014, **24**(5), 414–422. ISSN 1002-0071. doi:10.1016/J.PNSC.2014.08.014
 - [20] STAIGER, Mark P., Alexis M. PIETAK, Jerawala HUADMAI a George DIAS. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006, **27**(9), 1728–1734. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003
 - [21] SWAMINATHAN, R. Magnesium metabolism and its disorders. *The Clinical biochemist. Reviews*. 2003, **24**(2), 47–66.
 - [22] YATES, ALLISON A., SANDRA A. SCHLICKER a CAROL W. SUITOR. Dietary Reference Intakes: The New Basis for Recommendations for Calcium and Related Nutrients, B Vitamins, and Choline. *Journal of the American Dietetic Association*. 1998, **98**(6), 699–706. doi:10.1016/S0002-8223(98)00160-6
 - [23] ZAMAN, Fahim, Patrick R. KRAKE, Aslem PERVEZ a Kenneth ABREO. Severe Hypermagnesemia Resulting from Laxative Use in a Patient with Renal Insufficiency. *Hospital Physician*. 2002, **38**(3), 51–54.
 - [24] GU, Xuenan, Yufeng ZHENG, Yan CHENG, Shengping ZHONG a Tingfei XI. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2009, **30**(4), 484–498. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2008.10.021
 - [25] ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO, N. BIRBILIS, G.S. FRANKEL, S. VIRTANEN, R. ARRABAL, S. THOMAS a L.G. JOHANSSON. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*. 2017, **89**, 92–193. doi:10.1016/J.PMATSCI.2017.04.011
 - [26] ZHENG, Yufeng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. 1 edition. B.m.: CRC Press, 2015. ISBN 1466598042.
 - [27] WITTE, Frank, Norbert HORT, Carla VOGT, Smadar COHEN, Karl Ulrich KAINER, Regine WILLUMEIT a Frank FEYERABEND. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008, **12**(5–6), 63–72. doi:10.1016/J.COSSMS.2009.04.001
 - [28] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. B.m.: SNTL, 1984.
 - [29] FLATEN, Trond Peder. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*. 2001, **55**(2), 187–196. doi:10.1016/S0361-9230(01)00459-2
 - [30] YOKEL, R A. The toxicology of aluminum in the brain: a review. *Neurotoxicology*. 2000, **21**(5), 813–28.
 - [31] EL-RAHMAN, Sahar S.Abd. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). *Pharmacological Research*. 2003, **47**(3), 189–194.

- doi:10.1016/S1043-6618(02)00336-5
- [32] LASTRA, Ma D., R. PASTELIN, A. CAMACHO, B. MONROY a A.E. AGUILAR. Zinc intervention on macrophages and lymphocytes response. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2001, **15**(1), 5–10. doi:10.1016/S0946-672X(01)80019-5
 - [33] EDDY JAI POINERN, Gérard, Sridevi BRUNDAVANAM a Derek FAWCETT. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering*. 2013, **2**(6), 218–240. doi:10.5923/j.ajbe.20120206.02
 - [34] ASCHNER, Michael, Tomás R. GUILARTE, Jay S. SCHNEIDER a Wei ZHENG. Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2007, **221**(2), 131–147. doi:10.1016/J.TAAP.2007.03.001
 - [35] CROSSGROVE, Janelle a Wei ZHENG. Manganese toxicity upon overexposure. *NMR in Biomedicine*. 2004, **17**(8), 544–553. doi:10.1002/nbm.931
 - [36] HODGE, David R., Benjamin PENG, Celine POMPEIA, Suneetha B. THOMAS, Edward CHO, Peter A. CLAUSEN, Victor E. MARQUEZ a William L. FARRAR. Epigenetic silencing of manganese superoxide dismutase (SOD-2) in KAS 6/1 human multiple myeloma cells increases cell proliferation. *Cancer Biology & Therapy*. 2005, **4**(5), 585–592. doi:10.4161/cbt.4.5.1704
 - [37] BIRBILIS, N., M.K. CAVANAUGH, A.D. SUDHOLZ, S.M. ZHU, M.A. EASTON a M.A. GIBSON. A combined neural network and mechanistic approach for the prediction of corrosion rate and yield strength of magnesium-rare earth alloys. *Corrosion Science*. 2011, **53**(1), 168–176. doi:10.1016/J.CORSCI.2010.09.013
 - [38] L  , Zhong, Jian ZHOU, ZhiMei SUN a RongShi CHEN. Effect of rare earth elements on the structures and mechanical properties of magnesium alloys. *Chinese Science Bulletin*. 2013, **58**(7), 816–820. doi:10.1007/s11434-012-5617-x
 - [39] YANG, Weidong, Ping ZHANG, Jiesheng LIU a Yanfang XUE. Effect of Long-Term Intake of Y3+ in Drinking Water on Gene Expression in Brains of Rats. *Journal of Rare Earths*. 2006, **24**(3), 369–373. doi:10.1016/S1002-0721(06)60126-9
 - [40] SONG, Guangling. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2007, **49**(4), 1696–1701. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.001
 - [41] BOBBY KANNAN, M. a R.K. SINGH RAMAN. Evaluating the stress corrosion cracking susceptibility of Mg–Al–Zn alloy in modified-simulated body fluid for orthopaedic implant application. *Scripta Materialia*. 2008, **59**(2), 175–178. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.03.001
 - [42] DUYGULU, Ozgur, R. Alper KAYA, Gizem OKTAY a Ali Arslan KAYA. Investigation on the Potential of Magnesium Alloy AZ31 as a Bone Implant. *Materials Science Forum*. 2007, **546–549**, 421–424. ISSN 1662-9752. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.421
 - [43] REN, Yibin, Jingjing HUANG, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Preliminary study of biodegradation of AZ31B magnesium alloy. *Frontiers of Materials Science in China*. 2007, **1**(4), 401–404. doi:10.1007/s11706-007-0073-2
 - [44] YU, Weilin, Huakun ZHAO, Zhenyu DING, Zhiwang ZHANG, Benben SUN, Ji SHEN, Shanshan CHEN, Bingchun ZHANG, Ke YANG, Meixia LIU, Daoyun CHEN a Yaohua HE. In vitro and in vivo evaluation of MgF₂ coated AZ31 magnesium alloy porous scaffolds for bone regeneration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017, **149**, 330–340. doi:10.1016/J.COLSURFB.2016.10.037
 - [45] HIROMOTO, Sachiko, Motoki INOUE, Tetsushi TAGUCHI, Misao YAMANE

- a Naofumi OHTSU. In vitro and in vivo biocompatibility and corrosion behaviour of a bioabsorbable magnesium alloy coated with octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*. 2015, **11**, 520–530. doi:10.1016/J.ACTBIO.2014.09.026
- [46] TIAN, Peng, Feng PENG, Donghui WANG a Xuanyong LIU. Corrosion behavior and cytocompatibility of fluoride-incorporated plasma electrolytic oxidation coating on biodegradable AZ31 alloy. *Regenerative biomaterials*. 2017, **4**(1), 1–10. doi:10.1093/rb/rbw036
- [47] *ASTM B90/B90M - 15 - Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. [online]. 2015.
- [48] LASER, T., M.R. NÜRNBERG, A. JANZ, Ch. HARTIG, D. LETZIG, R. SCHMID-FETZER a R. BORMANN. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys. *Acta Materialia*. 2006, **54**(11), 3033–3041. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2006.02.039
- [49] TKACZ, Jakub, Karolína SLOUKOVÁ, Jozef MINDA, Juliána DRÁBIKOVÁ, Stanislava FINTOVÁ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys. *Metals*. 2017, **7**(11), 465. doi:10.3390/met7110465
- [50] *ASTM B107 / B107M - 13 Standard Specification for Magnesium-Alloy Extruded Bars, Rods, Profiles, Tubes, and Wire*. [online]. B.m.: West Conshohocken. 2013. doi:10.1520/B0107_B0107M
- [51] *ASTM B107 / B107M - 13 Standard Specification for Magnesium-Alloy Extruded Bars, Rods, Profiles, Tubes, and Wire* [online]. B.m.: West Conshohocken. 2013. doi:10.1520/B0107_B0107M
- [52] NEIL, W.C., M. FORSYTH, P.C. HOWLETT, C.R. HUTCHINSON a B.R.W. HINTON. Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features. *Corrosion Science*. 2009, **51**(2), 387–394. doi:10.1016/J.CORSCI.2008.11.005
- [53] HERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.M., A. NĚMCOVÁ, X.L. ZHONG, H. LIU, M.A. ARENAS, S.J. HAIGH, M.G. BURKE, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. Formation of barrier-type anodic films on ZE41 magnesium alloy in a fluoride/glycerol electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2014, **138**, 124–131. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2014.05.147
- [54] COY, A.E., F. VIEJO, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*. 2010, **52**(12), 3896–3906. doi:10.1016/J.CORSCI.2010.08.006
- [55] BUCHTÍK, Martin, Petr KOSÁR, Jaromír WASSERBAUER, Jakub TKACZ a Pavel DOLEŽAL. Characterization of Electroless Ni–P Coating Prepared on a Wrought ZE10 Magnesium Alloy. *Coatings*. 2018, **8**(3), 96. doi:10.3390/coatings8030096
- [56] *ASTM B80 - 15 Standard Specification for Magnesium-Alloy Sand Castings*. [online]. B.m.: West Conshohocken. 2015.
- [57] LÓPEZ, A.J., E. OTERO a J. RAMS. Sol–gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **205**(7), 2375–2385. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.027
- [58] WITTE, Frank, Inken ABELN, Elinor SWITZER, Volker KAESE, Andrea MEYER-LINDENBERG a Henning WINDHAGEN. Evaluation of the skin sensitizing potential of biodegradable magnesium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2008, **86A**(4), 1041–1047. doi:10.1002/jbm.a.31713
- [59] LIU, Jing, Bo ZHENG, Pei WANG, Xingang WANG, Bin ZHANG, Qiuping SHI, Tingfei XI, Ming CHEN a Shaokang GUAN. Enhanced in Vitro and in Vivo Performance of Mg–Zn–Y–Nd Alloy Achieved with APTES Pretreatment for Drug-

- Eluting Vascular Stent Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, **8**(28), 17842–17858. doi:10.1021/acsami.6b05038
- [60] In vitro and in vivo corrosion, mechanical properties and biocompatibility evaluation of MgF₂-coated Mg-Zn-Zr alloy as cancellous screws. *Materials Science and Engineering: C*. 2017, **75**, 1268–1280. doi:10.1016/J.MSEC.2017.02.168
- [61] LEVOROVA, Jitka, Jaroslava DUSKOVA, Milan DRAHOS, Radka VRBOVA, D VOJTECH, Jiri KUBASEK, Martin BARTOS, Lenka DUGOVA, Dan ULMANN a Rene FOLTAN. In vivo study on biodegradable magnesium alloys: Bone healing around WE43 screws. *Journal of Biomaterials Applications*. 2018, **32**(7), 886–895. doi:10.1177/0885328217743321
- [62] ČSN EN ISO 8044 - elektrochemická koroze - Základní termíny a definice. Praha: Český normalizační institut. 2016.
- [63] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. 1. vyd. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, 2008. ISBN 8080708762.
- [64] ATKINS, Peter a Julio PAULA. *Fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [65] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 8021427906.
- [66] SONG, G. L. a A. ATRENS. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 1999, **1**(1), 11–33. doi:10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N
- [67] GHALI, Edward, Wolfgang DIETZEL a Karl-Ulrich KAINER. General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2004, **13**(1), 7–23. doi:10.1361/10599490417533
- [68] SONG, G. L. *Corrosion of magnesium alloys*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 9781845697082. doi:10.1533/9780857091413
- [69] VAISS, Viviane S., Rafael A. BERG, Ary R. FERREIRA, Itamar BORGES a Alexandre A. LEITÃO. Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of Mg(OH)₂. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009, **113**(23), 6494–6499. doi:10.1021/jp810047d
- [70] GHALI, Edward. *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. ISBN 9780470531778. doi:10.1002/9780470531778
- [71] SÜDHOLZ, A. D., N. T. KIRKLAND, R. G. BUCHHEIT a N. BIRBILIS. Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2011, **14**(2), C5. doi:10.1149/1.3523229
- [72] SONG, Guangling, Amanda L BOWLES a David H STJOHN. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, **366**(1), 74–86. doi:10.1016/J.MSEA.2003.08.060
- [73] LIU, Ming, Dong QIU, Ming-Chun ZHAO, Guangling SONG a Andrej ATRENS. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium. *Scripta Materialia*. 2008, **58**(5), 421–424. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2007.10.027
- [74] GUSIEVA, K, C H J DAVIES, J R SCULLY a N BIRBILIS. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying. *International Materials Reviews*. 2014, **60**(3), 169–194. doi:10.1179/1743280414Y.0000000046
- [75] WATERHOUSE, Benjamin R. a Andrew D. FARMERY. The organization and composition of body fluids. *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*. 2012, **13**(12), 603–608. doi:10.1016/J.MPAIC.2012.09.007
- [76] LU, Xiong a Yang LENG. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in

- simulated body fluid. *Biomaterials*. 2005, **26**(10), 1097–1108. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2004.05.034
- [77] LI, Longchuan, Jiacheng GAO a Yong WANG. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*. 2004, **185**(1), 92–98. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2004.01.004
- [78] XIN, Yunchang, Kaifu HUO, Hu TAO, Guoyi TANG a Paul K. CHU. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. *Acta Biomaterialia*. 2008, **4**(6), 2008–2015. doi:10.1016/J.ACTBIO.2008.05.014
- [79] YIN, Gang, Zheng LIU, Jin ZHAN, Fuxin DING a Naiju YUAN. Impacts of the surface charge property on protein adsorption on hydroxyapatite. *Chemical Engineering Journal*. 2002, **87**(2), 181–186. doi:10.1016/S1385-8947(01)00248-0
- [80] SHARPE, J.R., R.L. SAMMONS a P.M. MARQUIS. Effect of pH on protein adsorption to hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramics. *Biomaterials*. 1997, **18**(6), 471–476. doi:10.1016/S0142-9612(96)00157-3
- [81] SASHA, Omanovic a Sharon G. ROSCOE. Electrochemical Studies of the Adsorption Behavior of Bovine Serum Albumin on Stainless Steel. 1999. doi:10.1021/LA990474F
- [82] KIRKLAND, N.T., J. LESPAGNOL, N. BIRBILIS a M.P. STAIGER. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2010, **52**(2), 287–291. doi:10.1016/J.CORSCI.2009.09.033
- [83] YIM, Chang Dong, Young Min KIM a Bong Sun YOU. Effect of Ca Addition on the Corrosion Resistance of Gravity Cast AZ31 Magnesium Alloy. *Materials transactions*. 2007, **48**(5), 1023–1028. doi:10.2320/matertrans.48.1023
- [84] PARDO, A., M.C. MERINO, A.E. COY, R. ARRABAL, F. VIEJO a E. MATYKINA. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*. 2008, **50**(3), 823–834. doi:10.1016/J.CORSCI.2007.11.005
- [85] WANG, Hongxin, Yingwei SONG, Jin YU, Dayong SHAN a Hou HAN. Characterization of Filiform Corrosion of Mg–3Zn Mg Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017, **164**(9), C574–C580. doi:10.1149/2.1221709jes
- [86] SONG, D., A.B. MA, J.H. JIANG, P.H. LIN, D.H. YANG a J.F. FAN. Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing. *Corrosion Science*. 2011, **53**(1), 362–373. doi:10.1016/J.CORSCI.2010.09.044
- [87] ZENG, Rong-chang, Jin ZHANG, Wei-jiu HUANG, W. DIETZEL, K.U. KAINER, C. BLAWERT a Wei KE. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, **16**, s763–s771. doi:10.1016/S1003-6326(06)60297-5
- [88] KIRKLAND, N.T., N. BIRBILIS a M.P. STAIGER. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012, **8**(3), 925–936. doi:10.1016/J.ACTBIO.2011.11.014
- [89] SHI, Zhiming, Ming LIU a Andrej ATRENS. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. *Corrosion Science*. 2010, **52**(2), 579–588. doi:10.1016/J.CORSCI.2009.10.016
- [90] SONG, Guangling, Andrej ATRENS a Matthew DARGUSCH. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science*. 1998, **41**(2), 249–273. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-938X(98)00121-8
- [91] FRANKEL, G.S., A. SAMANIEGO a N. BIRBILIS. Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces. *Corrosion Science*. 2013, **70**, 104–111. doi:10.1016/J.

- [92] BENDER, S, J GOELLNER, A HEYN a S SCHMIGALLA. A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion. *Materials and corrosion*. 2012, **63**(8), 707–712. doi:10.1002/maco.201106225
- [93] BARIL, Geneviève a Nadine PÉBÈRE. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corrosion Science*. 2001, **43**(3), 471–484. doi:10.1016/S0010-938X(00)00095-0
- [94] SONG, G., A. ATRENS, D. STJOHN, J. NAIRN a Y. LI. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl. *Corrosion Science*. 1997, **39**(5), 855–875. doi:10.1016/S0010-938X(96)00172-2
- [95] TKACZ, Jakub, Jozef MINDA, Stanislava FINTOVÁ a Jaromír WASSERBAUER. Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy. *Materials*. 2016, **9**(11), 925. doi:10.3390/ma9110925
- [96] TATARKOVIČ, Michal a Gabriela BRONCOVÁ MARTIN KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chem. Listy*. 2012, **106**, 1067–1074.
- [97] ORAZEM, Mark E. a Bernard. TRIBOLLET. *Electrochemical impedance spectroscopy*. B.m.: Wiley, 2008. ISBN 0470041404.
- [98] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [online]. [vid. 2018-06-25]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>
- [99] LASIA, Andrzej. *Electrochemical impedance spectroscopy and its application*. 1. vyd. New York, NY: Springer New York, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-8933-7
- [100] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [101] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 8070826681.
- [102] *Smernica európskeho parlamentu a rady 2011/65/EÚ* [online]. 2011 [vid. 2018-06-26]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011L0065&from=EN>
- [103] DA CONCEICAO, T.F., N. SCHARNAGL, C. BLAWERT, W. DIETZEL a K.U. KAINER. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. *Thin Solid Films*. 2010, **518**(18), 5209–5218. doi:10.1016/J.TSF.2010.04.114
- [104] CHIU, K.Y., M.H. WONG, F.T. CHENG a H.C. MAN. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface and Coatings Technology*. 2007, **202**(3), 590–598. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.06.035
- [105] DJOKIĆ, Stojan S. *Biomedical applications*. 1. vyd. US: Springer, 2012. ISBN 9781461431251.
- [106] HADZIMA, Branislav, Mansour MHAEDE a Filip PASTOREK. Electrochemical characteristics of calcium-phosphatized AZ31 magnesium alloy in 0.9 % NaCl solution. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2014, **25**(5), 1227–1237. doi:10.1007/s10856-014-5161-0
- [107] REGER, Daniel L., Scott R. GOODE a David W. (David Warren) BALL. *Chemistry : principles and practice*. 3. vyd. B.m.: Cengage Learning, 2010. ISBN 0534420125.
- [108] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK a Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999. ISBN 9788071698555.
- [109] WINFIELD, John M. Investigating acidity of metal fluoride surfaces by spectroscopic and chemical methods. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009, **130**(12), 1069–1079. doi:10.1016/J.JFLUCHEM.2009.07.012
- [110] *Bezpečnostný list, Magnesium fluoride*. 2016. [online]. [vid. 2017-03-07]. Dostupné

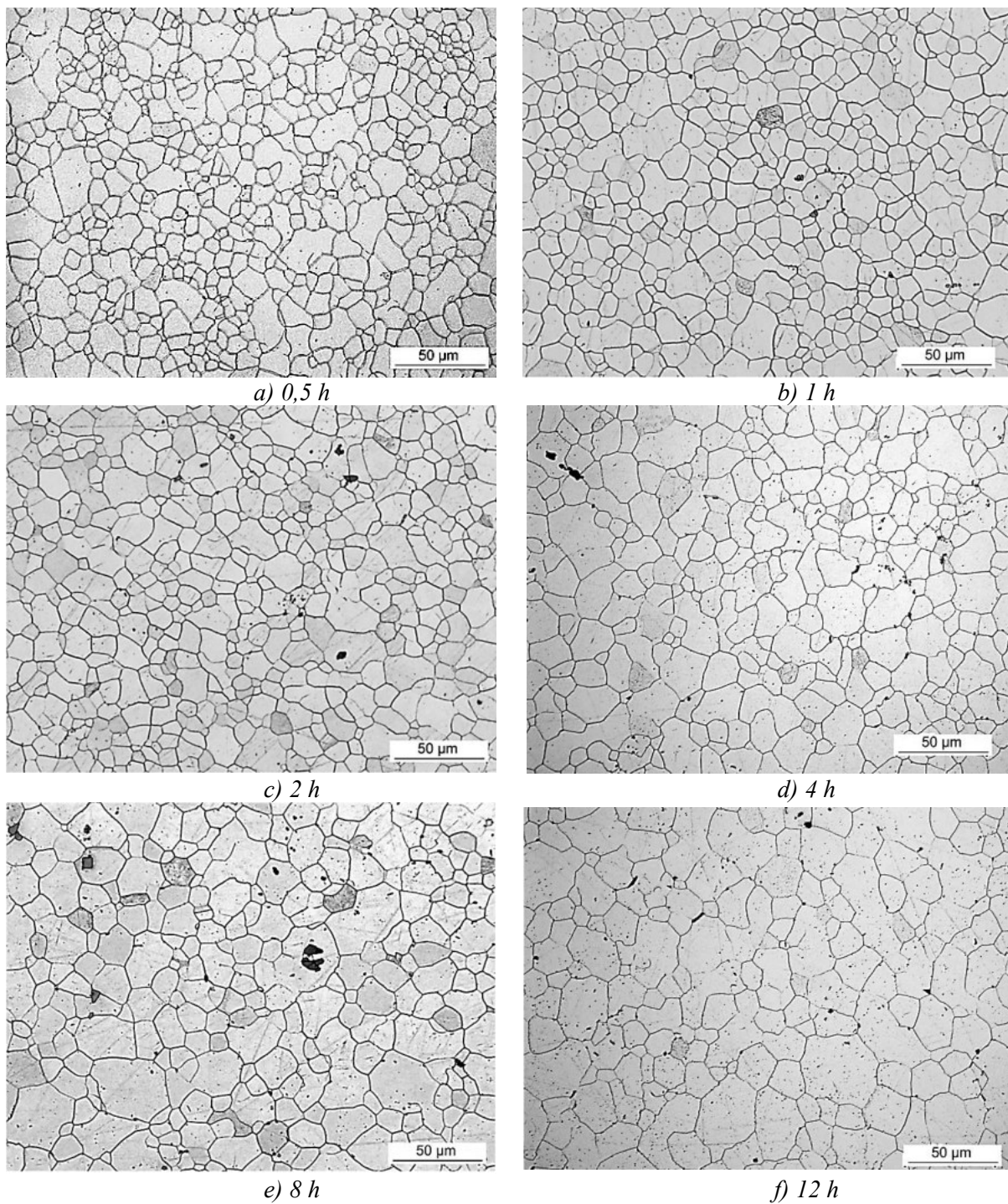
- z: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CZ&language=cs&productNumber=378836&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%253A%252F%252Fwww.sigmaaldrich.com%252Fcatalog%252Fsearch%253Fterm%253DMgF2%2526interface%253DAI%2526N%253D0%2526mode%253Dmatch%252520partialmax%252>
- [111] YAN, Tingting, Lili TAN, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride Conversion Coating on Biodegradable AZ31B Magnesium Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014, **30**(7), 666–674. doi:10.1016/j.jmst.2013.12.015
 - [112] BAKHSHESHI-RAD, H.R., M.H. IDRIS a M.R. ABDUL-KADIR. Synthesis and in vitro degradation evaluation of the nano-HA/MgF₂ and DCPD/MgF₂ composite coating on biodegradable Mg–Ca–Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **222**, 79–89. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2013.02.007
 - [113] REN, Mengguo, Shu CAI, Tielong LIU, Kai HUANG, Xuexin WANG, Huan ZHAO, Shuxin NIU, Ruiyue ZHANG a Xiaodong WU. Calcium phosphate glass/MgF₂ double layered composite coating for improving the corrosion resistance of magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **591**, 34–40. doi:10.1016/J.JALLCOM.2013.12.215
 - [114] KIRIK, Sergei a Igor YAKIMOV. An Evaluation of Xrd and Xrf Methods Used in an Aluminium Bath Analysis. *Advances in X-ray Analysis*. 2001, **44**, 85–90.
 - [115] CANTOR, S, J W COOKE, A S DWORKIN, D ROBBINS, E THOMA a M WATSON. *Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts*. 1968.
 - [116] MLYNARIKOVÁ, Jarmila, Marta CHRENKOVÁ, Vladimír DANIELIK, Vladimír DANĚK a Oldřich MATAL. Revised Phase Diagram of the System NaF–NaBF₄. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2008, **139**(2), 77–80. doi:10.1007/s00706-007-0673-7
 - [117] AMIRTHALINGAM, V., M. D. KARKHANAVALA a U. R. K. RAO. Crystallographic phase transition in NaBF₄. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1980, **152**(1–4), 57–62. doi:10.1524/zkri.1980.152.14.57
 - [118] BARTON, C.J., L.O. GILPATRICK, J.A. BORNMANN, H.H. STONE, T.N. MCVAY a Herbert INSLEY. Phase relations in fluoroborate systems—I: Material preparation and the systems NaF–NaBF₄ and KF–KBF₄. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1971, **33**(2), 337–343. doi:10.1016/0022-1902(71)80373-1
 - [119] FENG, Yuheng, Xuguang JIANG a Dezhen CHEN. The emission of fluorine gas during incineration of fluoroborate residue. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **308**, 91–96. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2016.01.024
 - [120] RUDE, L. H., U. FILSØ, V. D'ANNA, A. SPYRATOU, B. RICHTER, S. HINO, O. ZAVOROTYNSKA, M. BARICCO, M. H. SØRBY, B. C. HAUBACK, H. HAGEMANN, F. BESENBACHER, J. SKIBSTED a T. R. JENSEN. Hydrogen–fluorine exchange in NaBH₄–NaBF₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, **15**(41), 18185. doi:10.1039/c3cp52815d
 - [121] PERRY, Dale. *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. Boca Raton: CRC Press, 2011. ISBN 978-1-4398-1461-1. doi:10.1201/b10908
 - [122] FENG, Xin, Li-Yi SHI, Jian-Zhong HANG, Jian-Ping ZHANG, Jian-Hui FANG a Qing-Dong ZHONG. Low temperature synthesis of boron phosphide nanocrystals. *Materials Letters*. 2005, **59**(8–9), 865–867. doi:10.1016/j.matlet.2004.10.067
 - [123] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 9788070808726.
 - [124] ROWSELL, Bryan D., Ronald J. GILLESPIE a L.Heard GEORGE. Ligand Close-Packing and the Lewis Acidity of BF₃ and BCl₃. *Inorganic Chemistry*. 1999, **38**(21),

- 4659–4662. doi:10.1021/IC990713M
- [125] ŠESTÁK, Jaroslav. *Thermophysical Properties of Solids - Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. New York: Elsevier, 1984. ISBN 04-449- 9653-2. doi:10.1002/bbpc.19850890630
- [126] CALLISTER, William D. a David G. RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8. vyd. Hoboken: John Wiley and Sons, 2009. ISBN 0470419970.
- [127] DYBKOV, V. I. *Reaction diffusion and solid state chemical kinetics*. 2. vyd. Enfield, New Hampshire: Trans Tech Publications, 2010. ISBN 978-3-03813-445-9.
- [128] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: tátní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [129] VLAEV, L., N. NEDELICHEV, K. GYUROVA a M. ZAGORCHEVA. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008, **81**(2), 253–262. doi:10.1016/J.JAAP.2007.12.003
- [130] *Cell Culture Media and Reagents Product Selection Guide European Edition* [online]. [vid. 2018-07-09]. Dostupné z: www.corning.com/lifesciences.
- [131] SONG, Yingwei, Dayong SHAN, Rongshi CHEN a En-Hou HAN. Corrosion characterization of Mg–8Li alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*. 2009, **51**(5), 1087–1094. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.011
- [132] ZAID, B., N. MADDACHE, D. SAIDI, N. SOUAMI, N. BACHA a A. SI AHMED. Electrochemical evaluation of sodium metabisulfite as environmentally friendly inhibitor for corrosion of aluminum alloy 6061 in a chloride solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, **629**, 188–196. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.003
- [133] KING, A.D., N. BIRBILIS a J.R. SCULLY. Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. *Electrochimica Acta*. 2014, **121**, 394–406. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2013.12.124
- [134] LI, C.Q., D.K. XU, X.-B. CHEN, B.J. WANG, R.Z. WU, E.H. HAN a N. BIRBILIS. Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys. *Electrochimica Acta*. 2018, **260**, 55–64. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2017.11.091
- [135] SUDARSHANA, Shetty, Nayak JAGANNATH a Shetty A. NITYANANDA. Influence of sulfate ion concentration and pH on the corrosion of Mg-Al-Zn-Mn (GA9) magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2015, **3**(3), 258–270. doi:10.1016/J.JMA.2015.07.004
- [136] ASCENCIO, M., M. PEKGULERYUZ a S. OMANOVIC. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. *Corrosion Science*. 2014, **87**, 489–503. ISSN 0010938X. doi:10.1016/j.corsci.2014.07.015
- [137] JIA, Wen-Zhi, Ji-Qing LU, Ping CHEN, Yue-Juan WANG a Meng-Fei LUO. A novel method for the synthesis of well-crystallized β -AlF₃ with high surface area derived from γ -Al₂O₃. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, **21**(25), 8987–8990. doi:10.1039/c1jm11630d
- [138] SANKARA NARAYANAN, T. S. N., Il Song PARK a Min Ho LEE. Tailoring the composition of fluoride conversion coatings to achieve better corrosion protection of magnesium for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2014, **2**(21), 3365. doi:10.1039/c3tb21565b
- [139] CASANOVA, P Y, K J JAIMES, N J PARADA, C A HERNÁNDEZ-BARRIOS, M APARICIO, F VIEJO a A E COY. Synthesis and evaluation of MgF₂ coatings by chemical conversion on magnesium alloys for producing biodegradable orthopedic

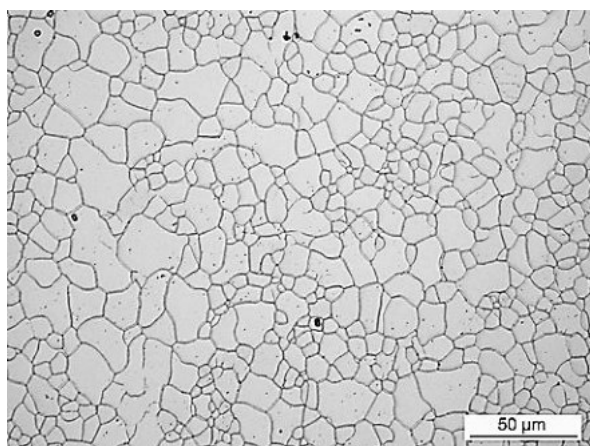
- implants of temporary use. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013, **466**(1), 012003. doi:10.1088/1742-6596/466/1/012003
- [140] LI, Li a Nguyen Dang NAM. Effect of yttrium on corrosion behavior of extruded AZ61 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2016, **4**(1), 44–51. doi:10.1016/j.jma.2015.11.008
- [141] ZHU, Shijie, Zhidan LIU, RuiXiao QU, LiGuo WANG, Qingkui LI a Shaokang GUAN. Effect of rare earth and Mn elements on the corrosion behavior of extruded AZ61 system in 3.5 wt% NaCl solution and salt spray test. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013, **1**(3), 249–255. doi:10.1016/j.jma.2013.10.003
- [142] MISKOVIC, David M., Katharina POHL, Nick BIRBILIS, Kevin J. LAWS a Michael FERRY. Formation of a phosphate conversion coating on bioresorbable Mg-based metallic glasses and its effect on corrosion performance. *Corrosion Science*. 2017, **129**, 214–225. doi:10.1016/J.CORSCI.2017.10.014
- [143] YE, Xin-Yu, Min-Fang CHEN, Chen YOU a De-Bao LIU. The influence of HF treatment on corrosion resistance and in vitro biocompatibility of Mg-Zn-Zr alloy. *Frontiers of Materials Science in China*. 2010, **4**(2), 132–138. doi:10.1007/s11706-010-0025-0
- [144] VUELVAS, S, S VALDEZ a J G GONZALEZ-RODRIGUEZ. Effect of Mg and Sn Addition on the Corrosion Behavior of an Al-Mn Alloy in 0.5 M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemical science*. 2012, **7**, 4171–4181.
- [145] PARDO, A., S. FELIU, M. C. MERINO, R. ARRABAL a E. MATYKINA. Electrochemical Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium/Aluminium Alloys. *International Journal of Corrosion*. 2010, **2010**, 1–8. doi:10.1155/2010/953850
- [146] JIN, S., S. AMIRA a E. GHALI. Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of the Corrosion Behavior of Die Cast and Thixocast AXJ530 Magnesium Alloy in Chloride Solution. *Advanced Engineering Materials*. 2007, **9**(1–2), 75–83. doi:10.1002/adem.200600199
- [147] CHEN, Jian, Jianqiu WANG, Enhou HAN, Junhua DONG a Wei KE. AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1 M sodium sulfate solution. *Electrochimica Acta*. 2007, **52**(9), 3299–3309. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2006.10.007
- [148] 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*. 2009, **29**(3), 1039–1045. doi:10.1016/J.MSEC.2008.08.026
- [149] GALIO, A.F., S.V. LAMAKA, M.L. ZHELUDKEVICH, L.F.P. DICK, I.L. MÜLLER a M.G.S. FERREIRA. Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **204**(9–10), 1479–1486. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2009.09.067
- [150] FELIU, S. a I. LLORENTE. Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability. *Applied Surface Science*. 2015, **347**, 736–746. doi:10.1016/J.APSUSC.2015.04.189
- [151] LUO, Yizhong, Yang SUN, Jinlong LV, Xianhong WANG, Ji LI a Fosong WANG. Transition of interface oxide layer from porous Mg(OH)₂ to dense MgO induced by polyaniline and corrosion resistance of Mg alloy therefrom. *Applied Surface Science*. 2015, **328**, 247–254. doi:10.1016/J.APSUSC.2014.11.177
- [152] SANTAMARIA, M., F. DI QUARTO, S. ZANNA a P. MARCUS. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS). *Electrochimica Acta*. 2007, **53**(3), 1314–1324. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2007.03.019

- [153] BETZ, G. Alloy sputtering. *Surface Science*. 1980, **92**(1), 283–309. doi:10.1016/0039-6028(80)90258-7
- [154] CUMPSON, Peter J, Jose F PORTOLES, Anders J BARLOW a Naoko SANO. Accurate argon cluster-ion sputter yields: Measured yields and effect of the sputter threshold in practical depth-profiling by x-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. *Journal of applied physics*. 2013, **114**(12), 124313. doi:10.1063/1.4823815
- [155] WADE, K., A. J. BANISTER, J. C. BAILAR, H. J. EMELÉUS a Ronald. NYHOLM. *The Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Comprehensive Inorganic Chemistry*. B.m.: Elsevier Science, 1973. ISBN 9781483153223.
- [156] KOTZ, John C., Paul TREICHEL, John Raymond TOWNSEND a David A. TREICHEL. *Chemistry & chemical reactivity*. 9. vyd. B.m.: Cengage Learnig, 2014. ISBN 9781133949640.

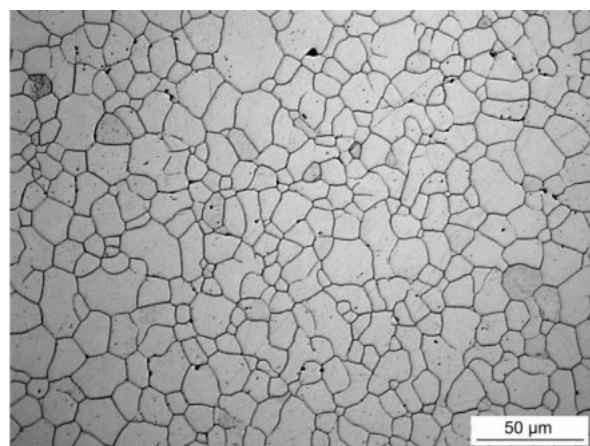
PRÍLOHA Č. 1-A



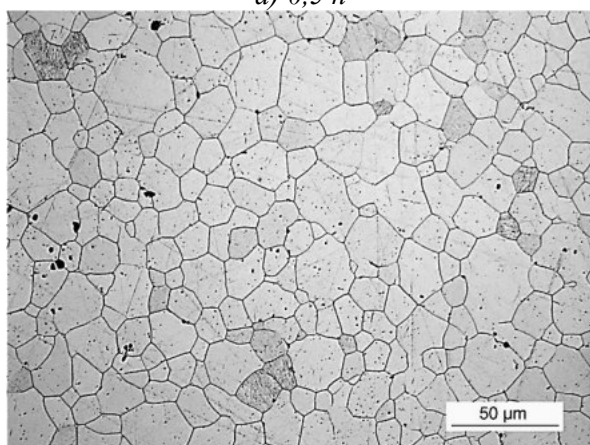
Obrázok č. 1: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31 vystavenej teplote 430 °C po určitú dobu expozície, LM.



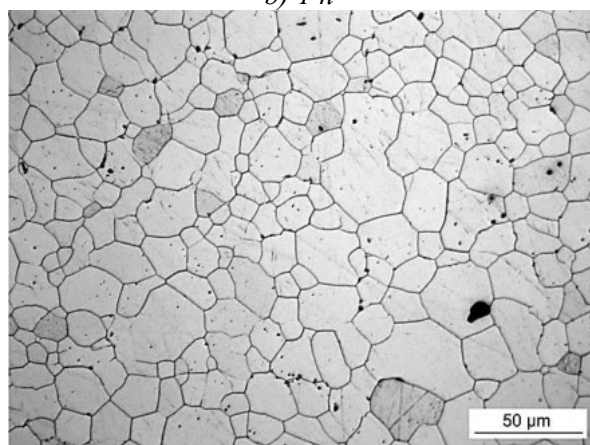
a) 0,5 h



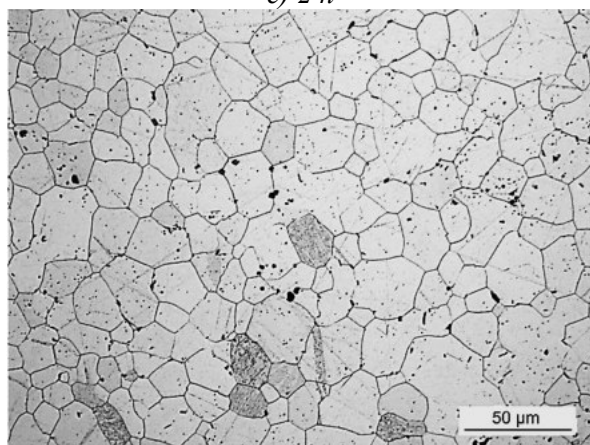
b) 1 h



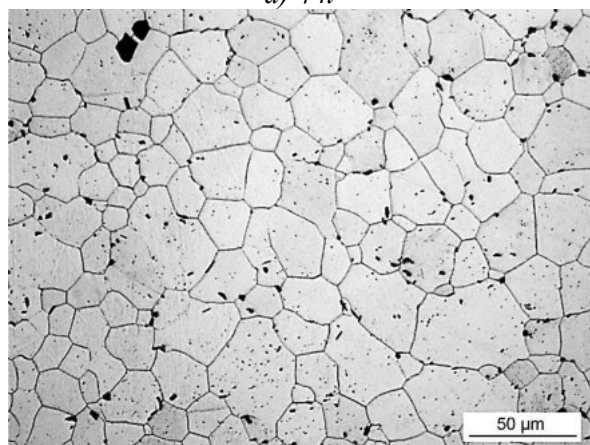
c) 2 h



d) 4 h



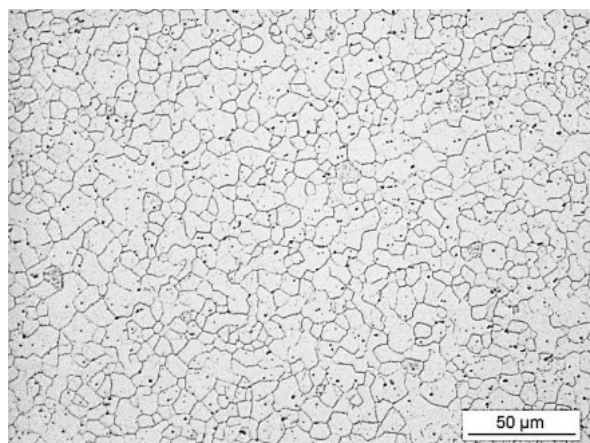
e) 8 h



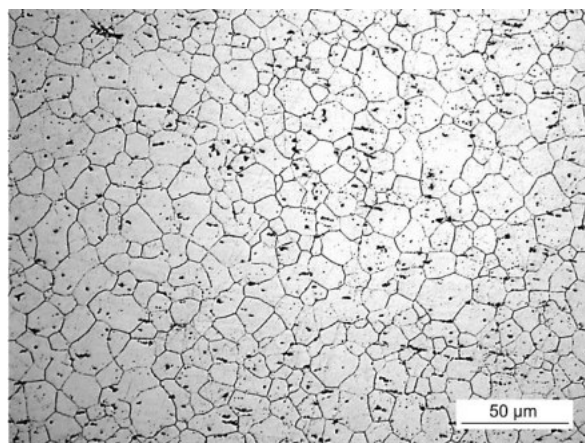
f) 12 h

Obrázok č. 2: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31 vystavenej teplote 450 °C po určitéj dobu expozície, LM.

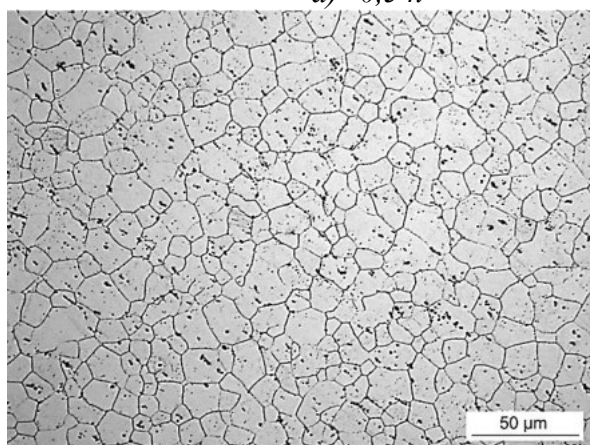
PRÍLOHA Č. 1-B



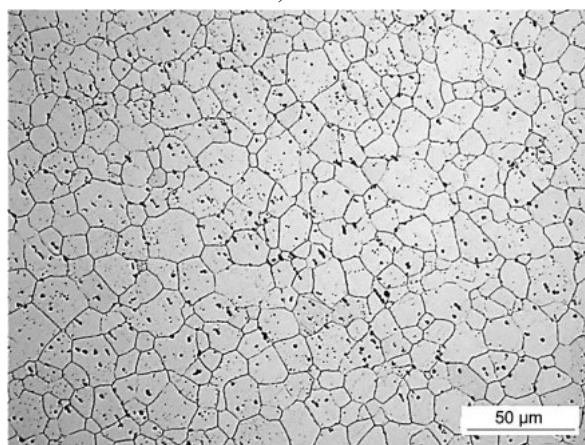
a) 0,5 h



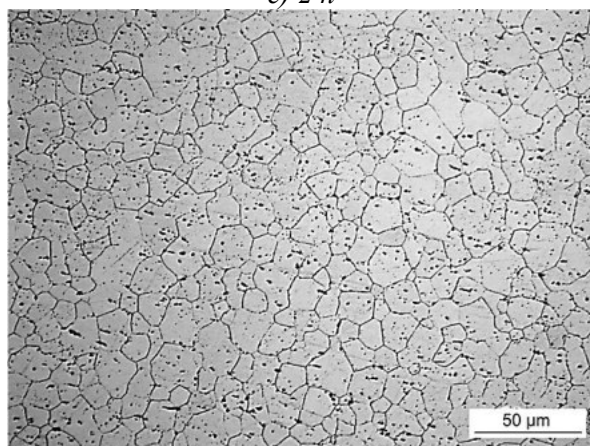
b) 1 h



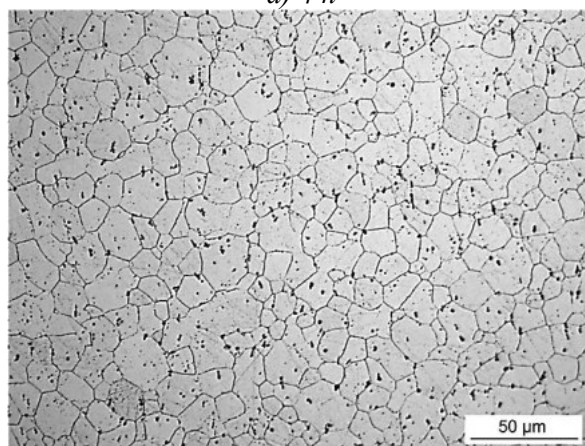
c) 2 h



d) 4 h

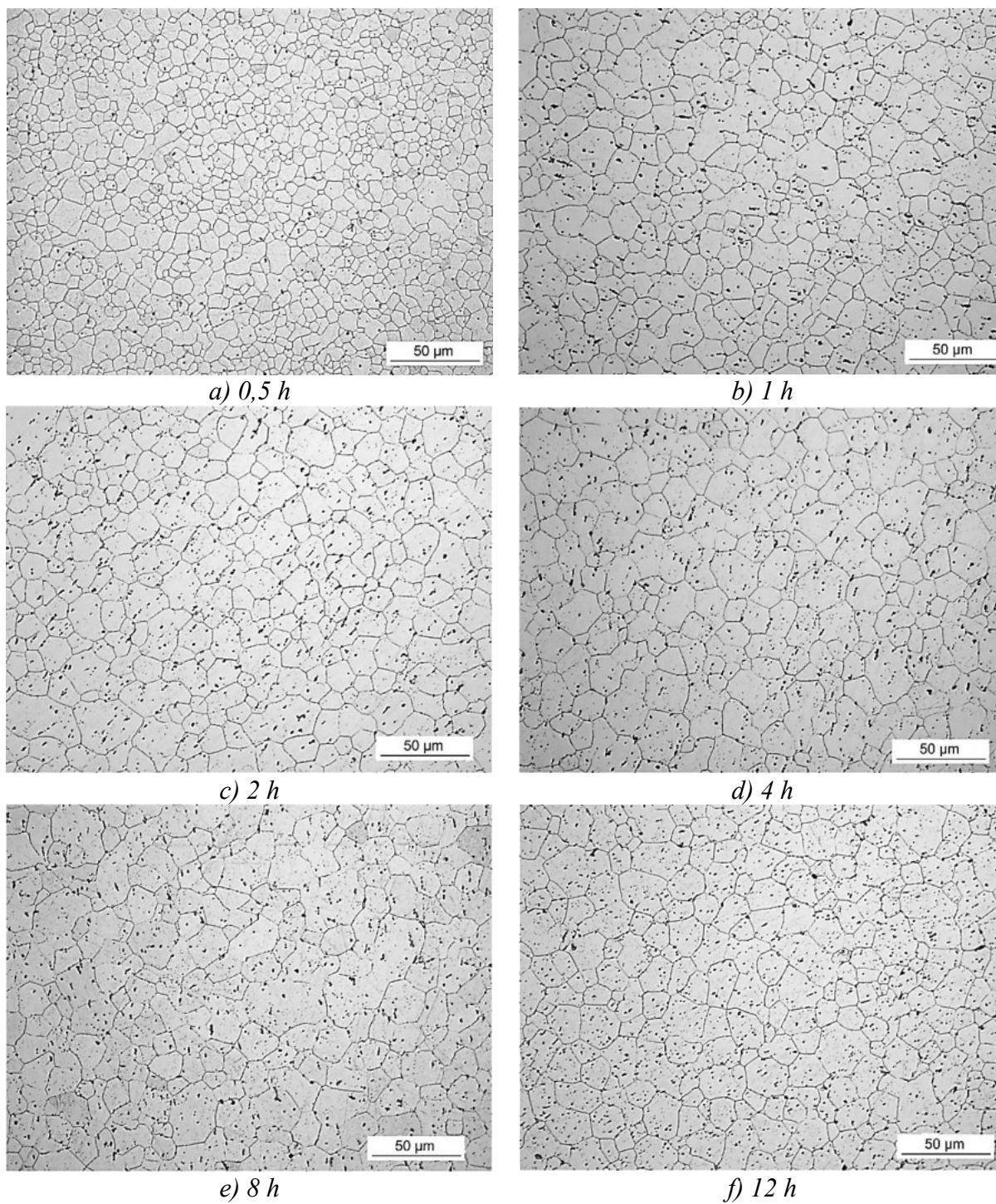


e) 8 h



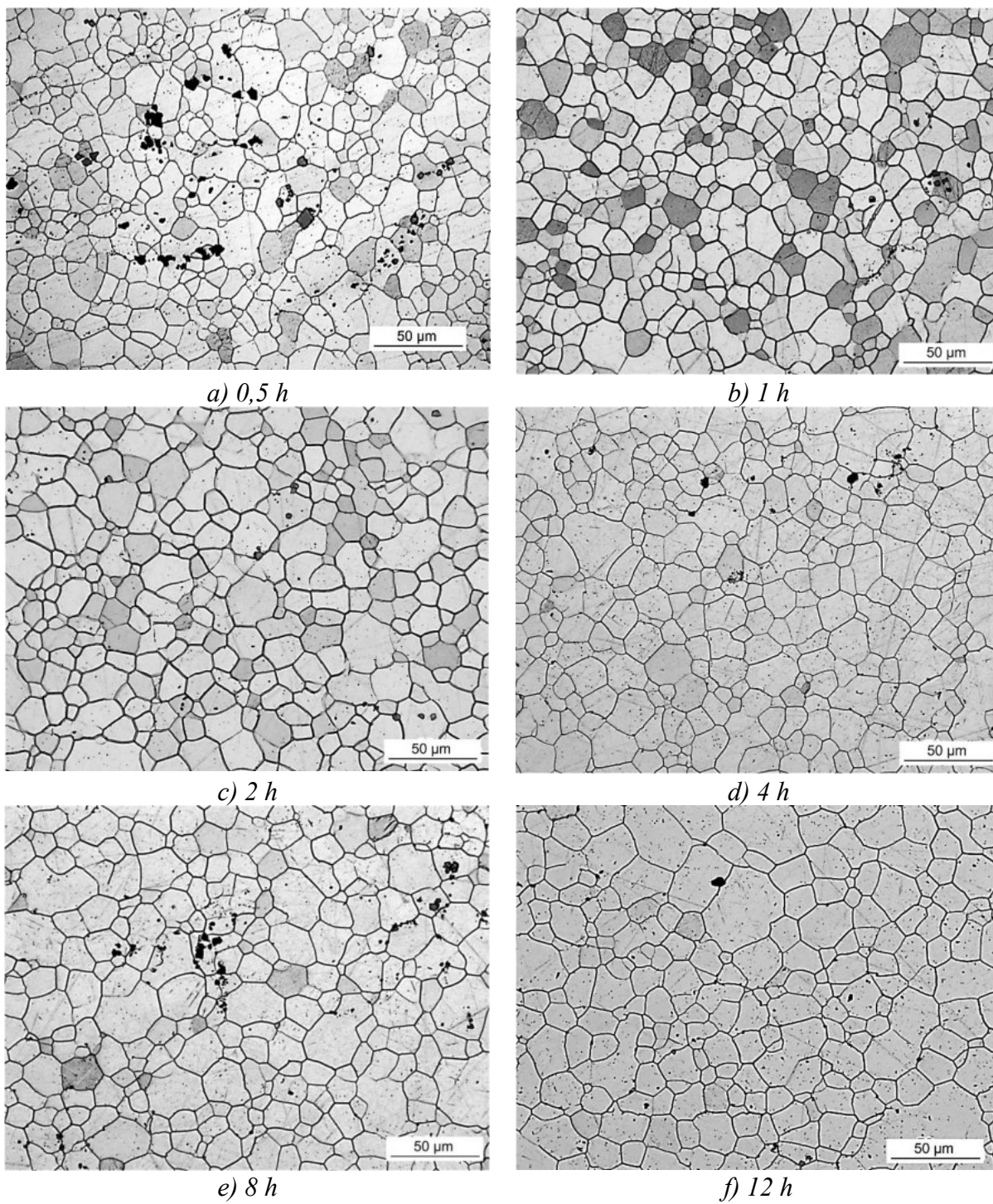
f) 12 h

Obrázok č. 3: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ61 vystavenej teplote 430 °C po určitú dobu expozície, LM.

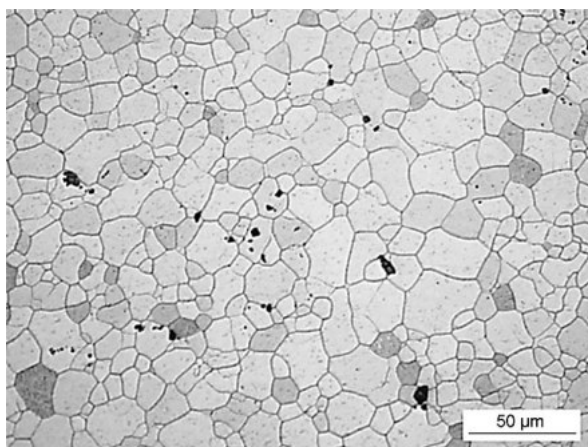


Obrázok č. 4: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ61 vystavenej teplote 450 °C po určitéj dobu expozície, LM.

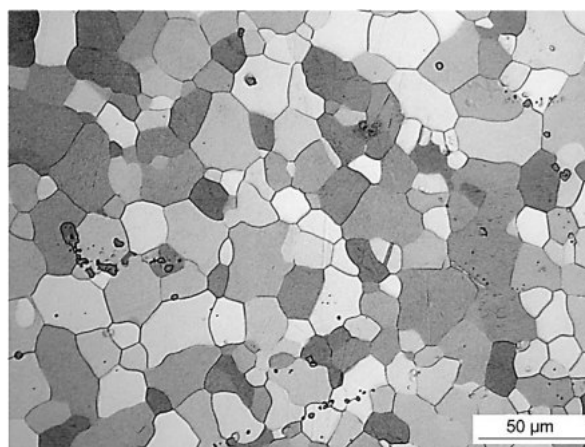
PRÍLOHA Č. 1-C



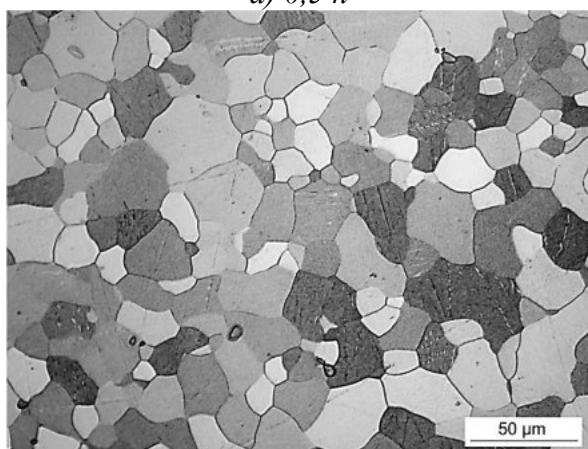
Obrázok č. 5: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE10 vystavenej teplote 430 °C po určitej dobe expozície, LM.



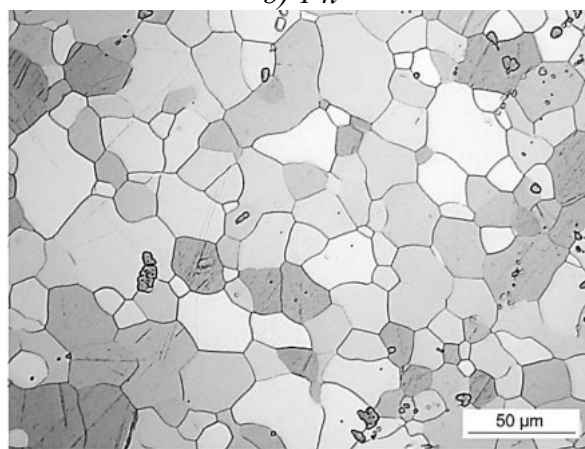
a) 0,5 h



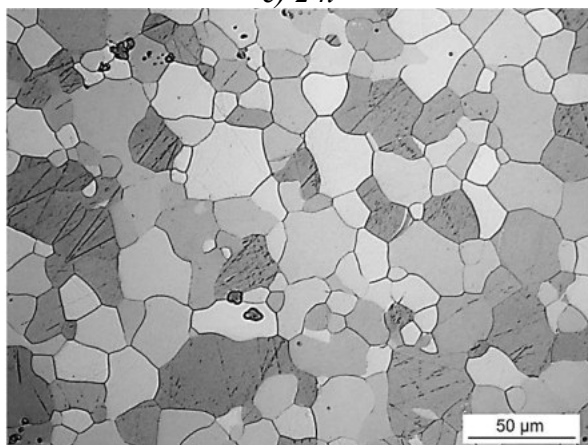
b) 1 h



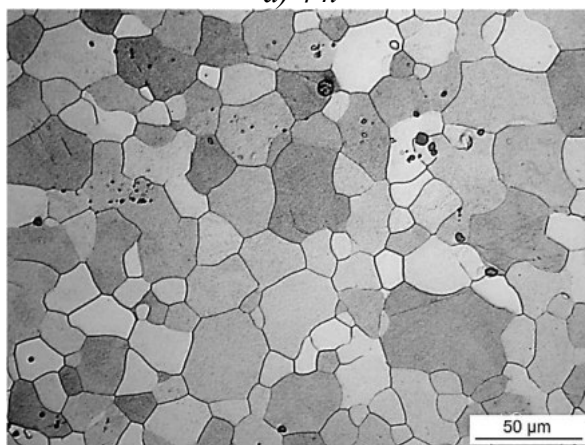
c) 2 h



d) 4 h



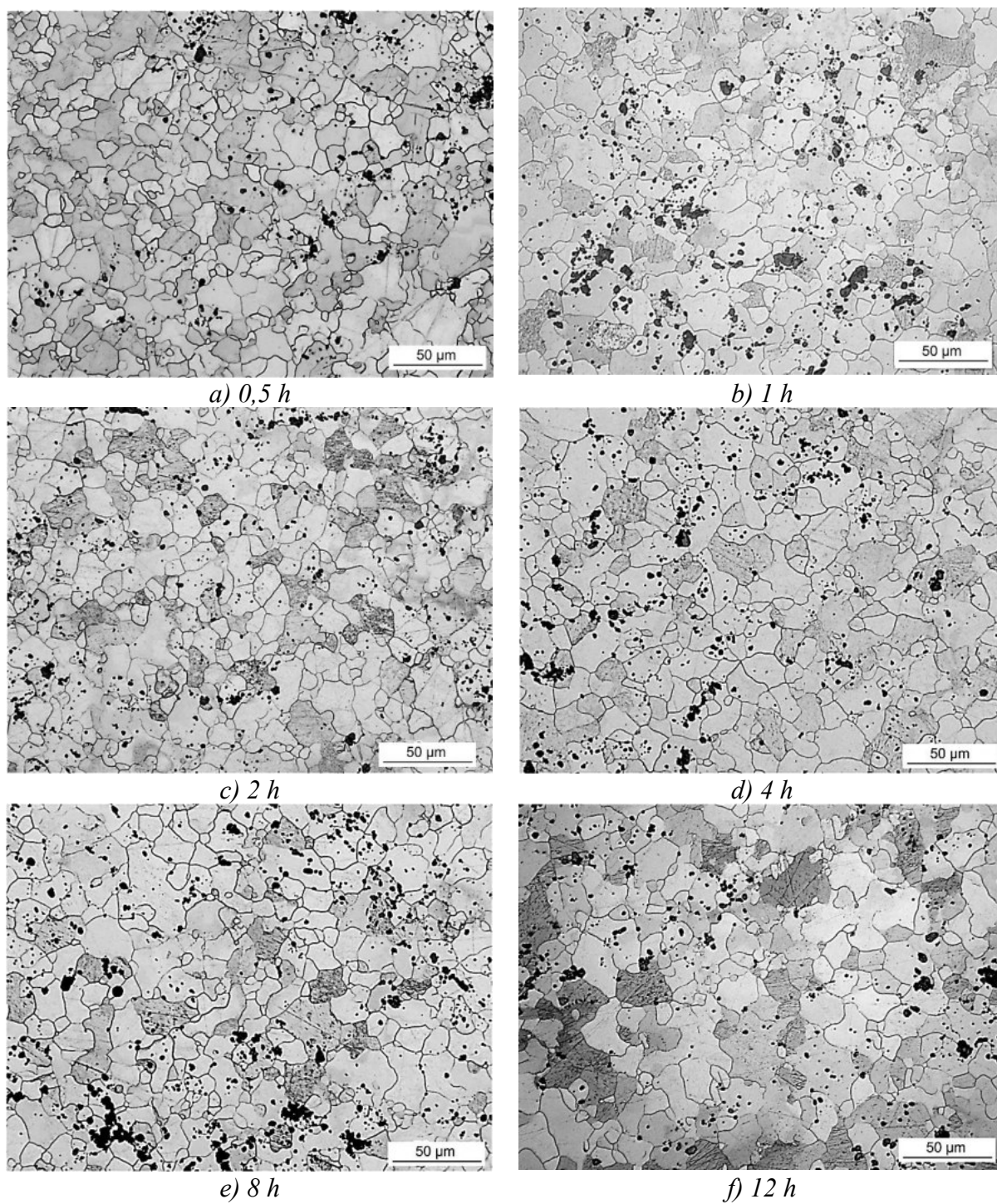
e) 8 h



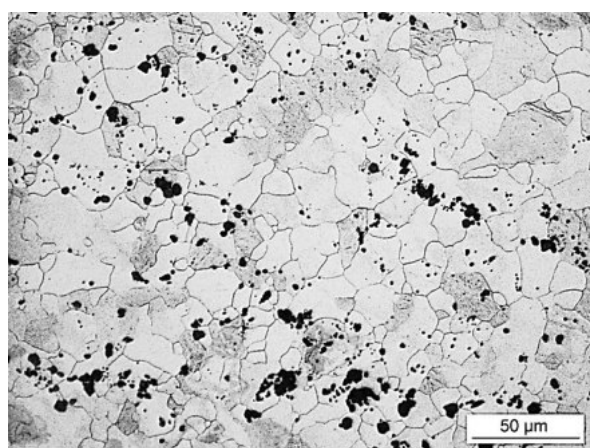
f) 12 h

Obrázok č. 6: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE10 vystavenej teplote 450 °C po určitú dobu expozície, LM.

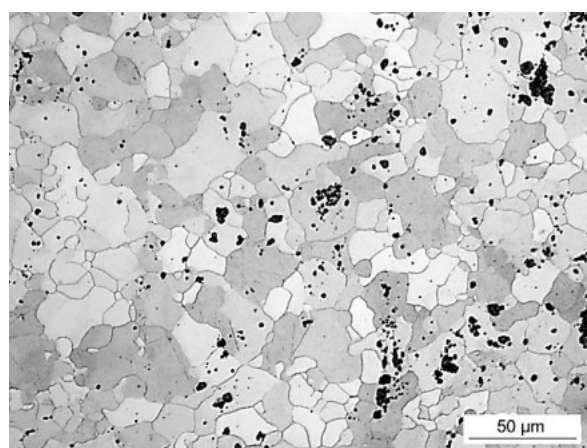
PRÍLOHA Č. 1-D



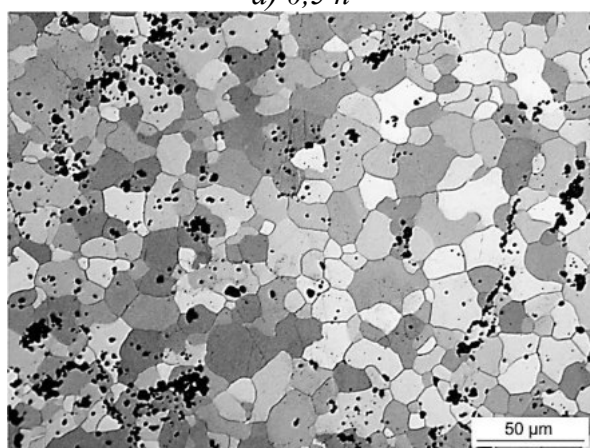
Obrázok č. 7: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE41 vystavenej teplote 430 °C po určitú dobu expozície, LM.



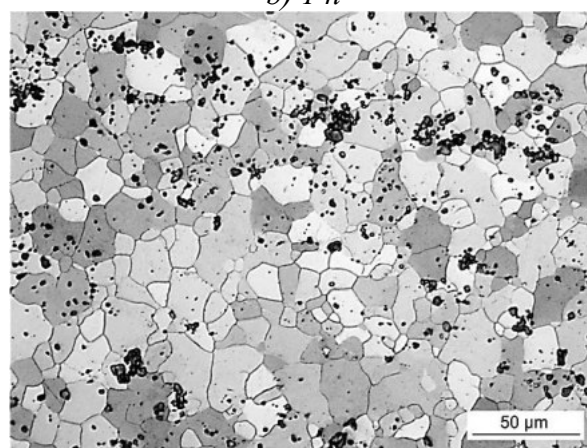
a) 0,5 h



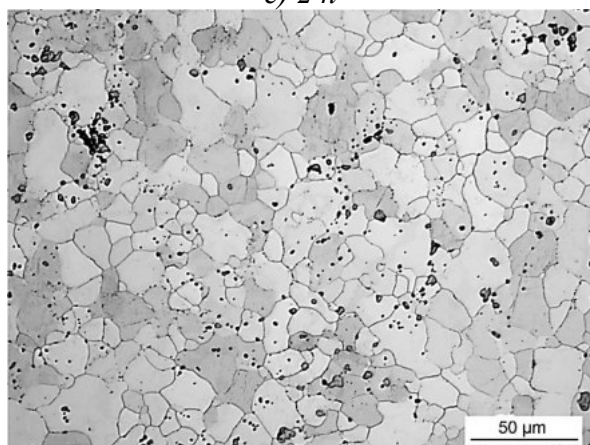
b) 1 h



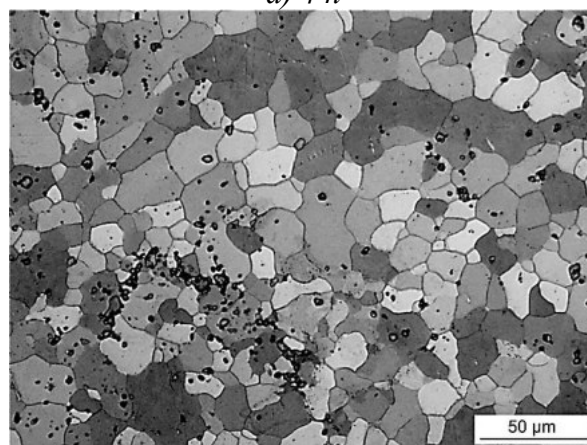
c) 2 h



d) 4 h



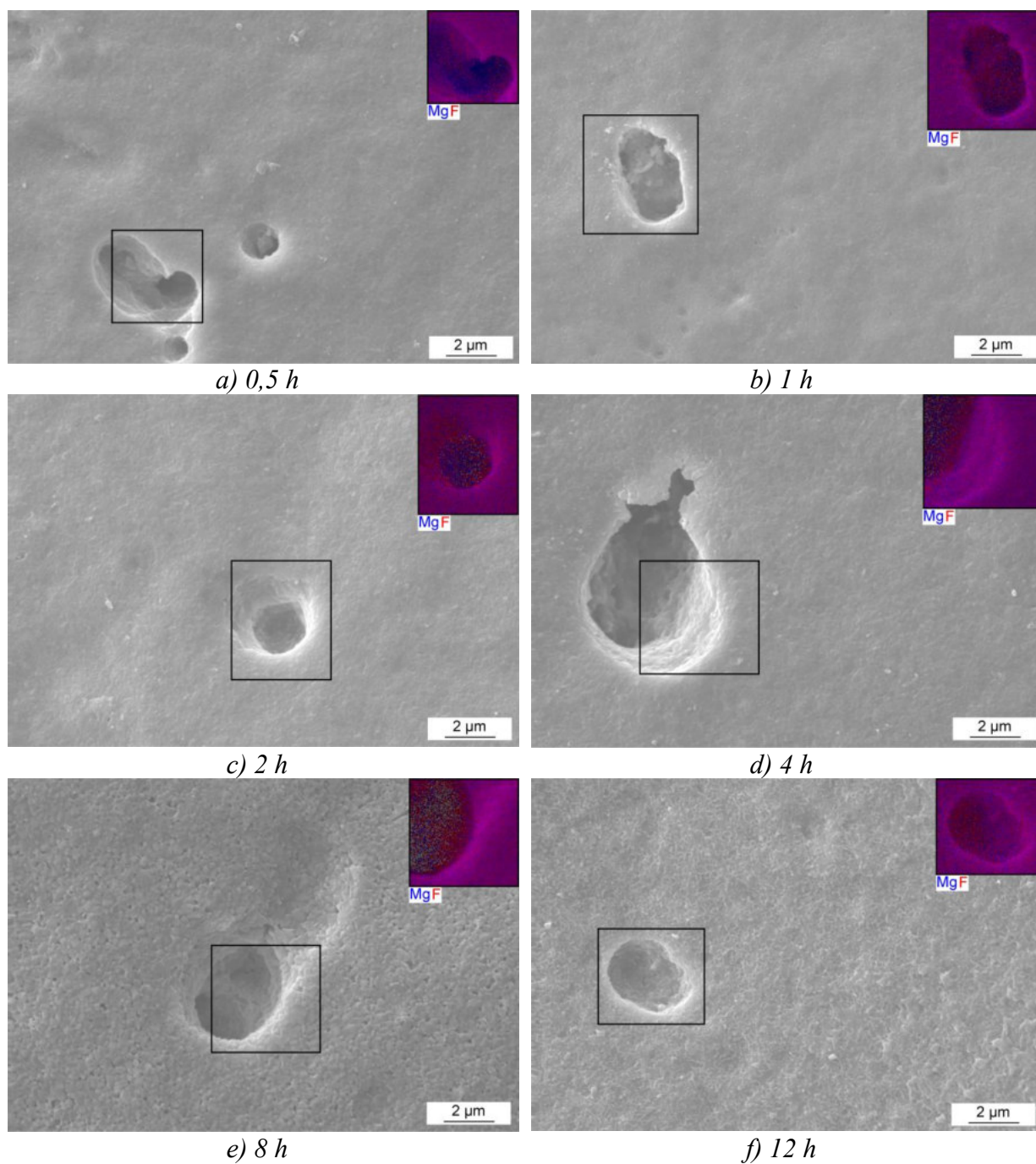
e) 8 h



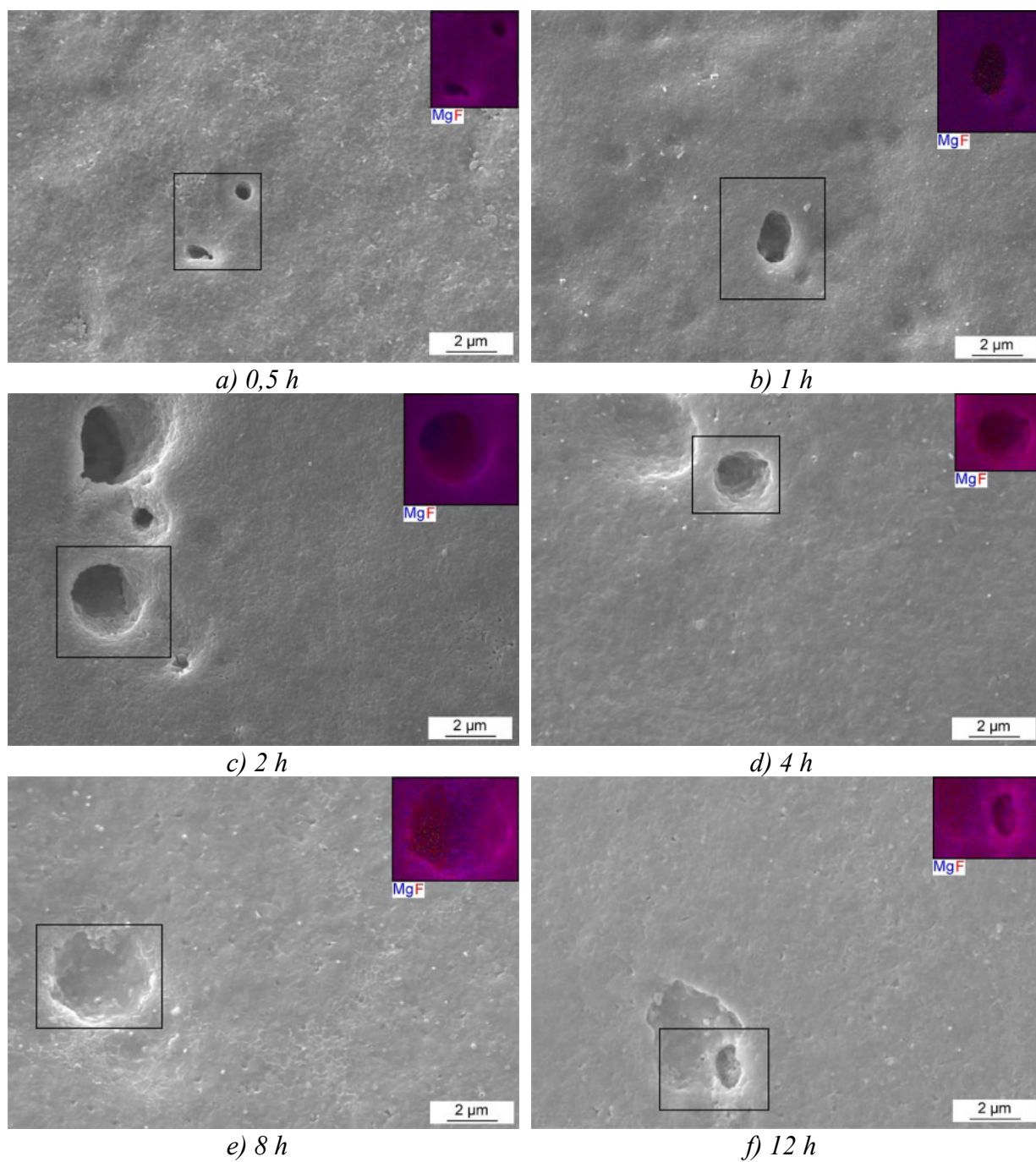
f) 12 h

Obrázok č. 8: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZE41 vystavenej teplote 450 °C po určitéj dobu expozície, LM.

PRÍLOHA Č. 2-A

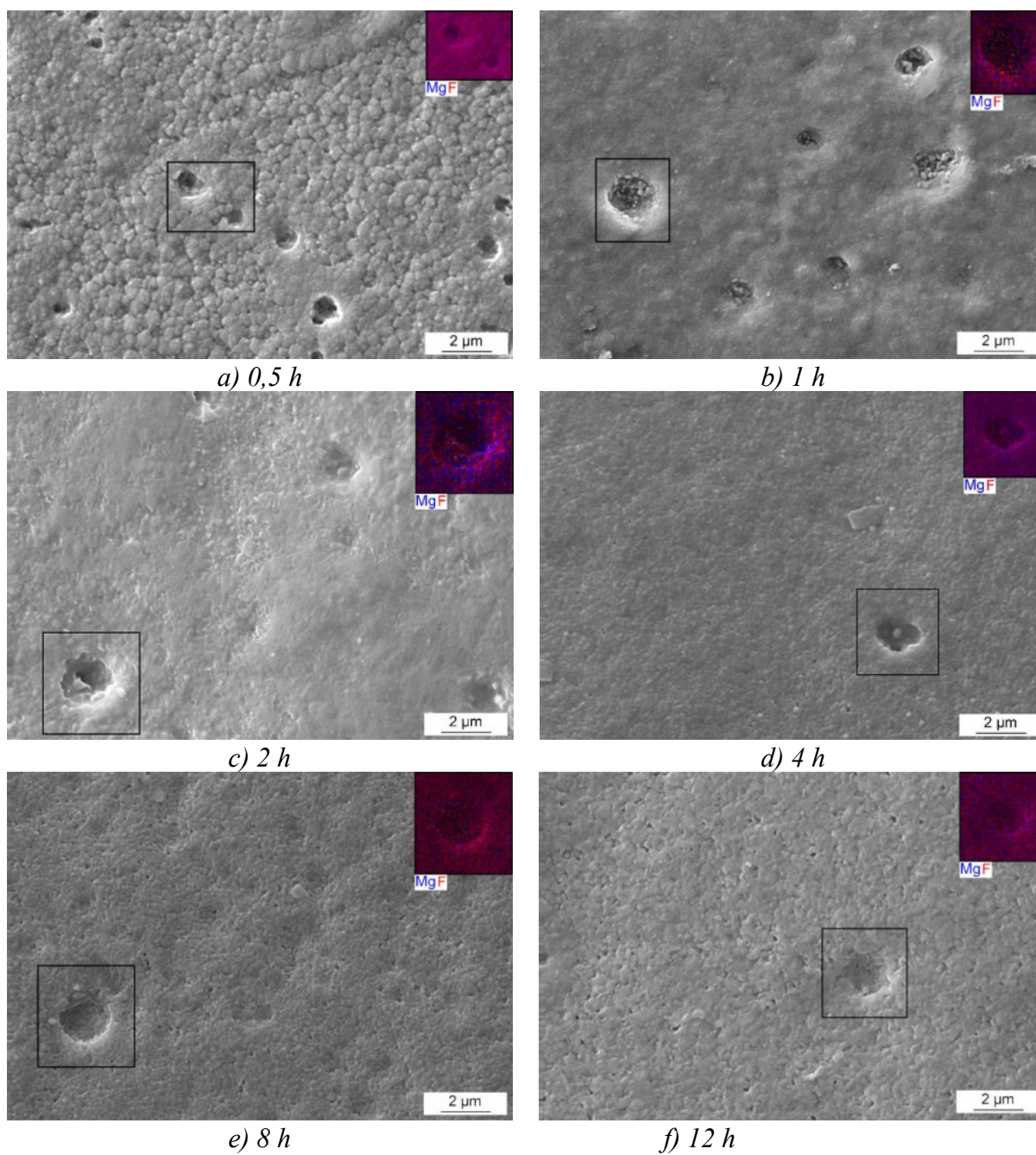


Obrázok č .11: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine AZ31 pri 430°C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

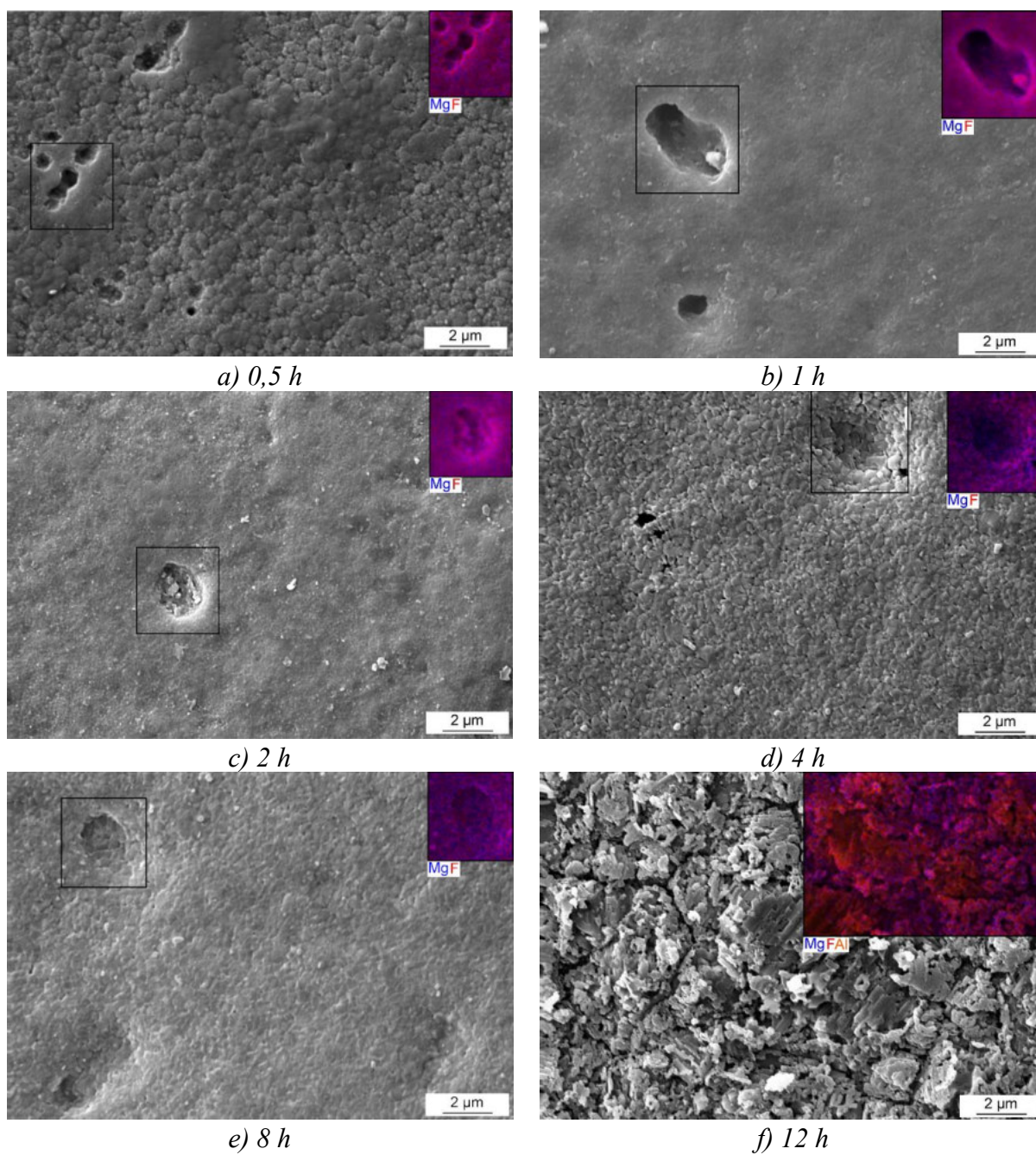


Obrázok č.11: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine Na[BF₄] na horčíkovej zliatine AZ31 pri 450 °C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

PRÍLOHA Č. 2-B

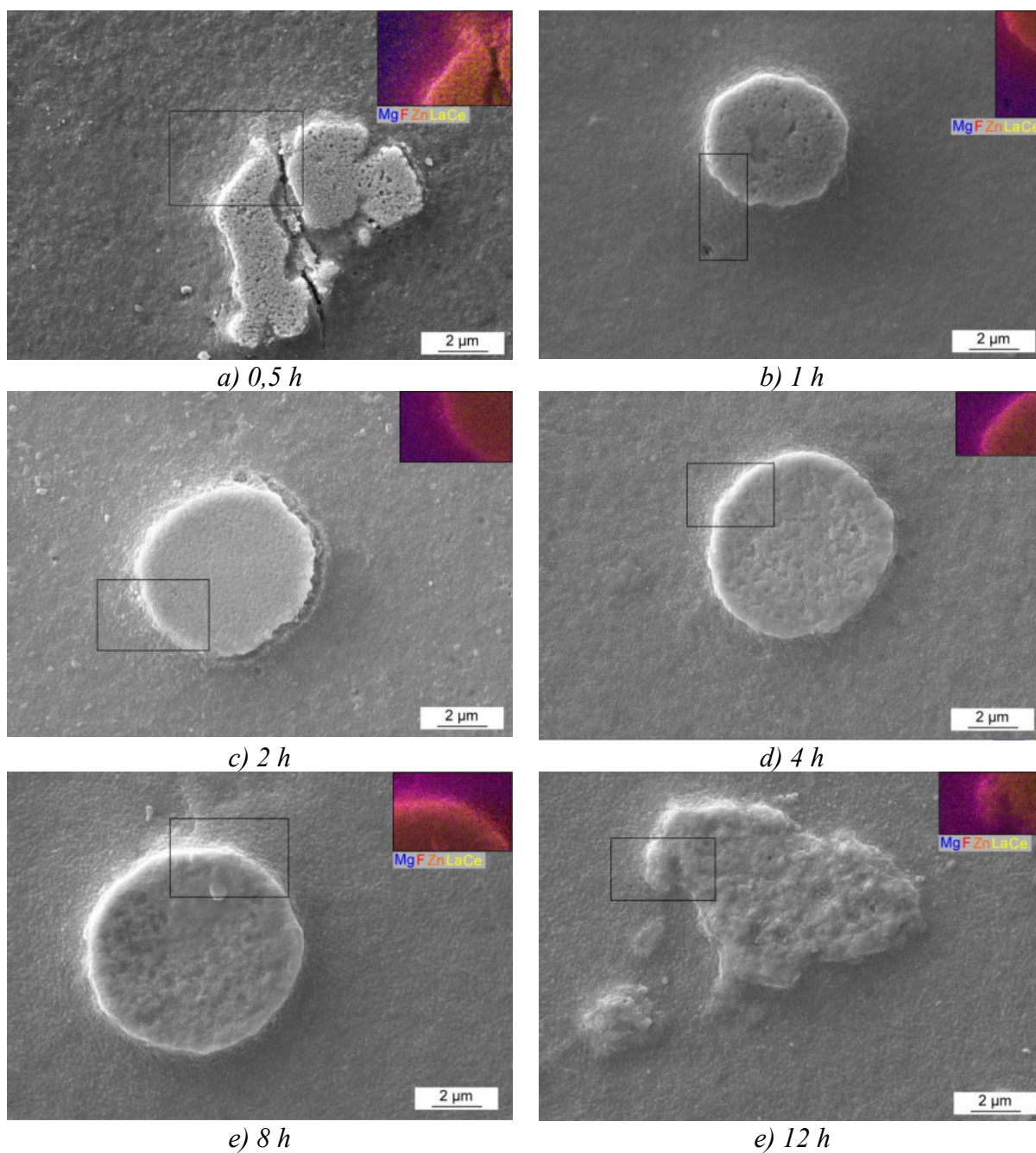


Obrázok č. 11: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine AZ61 pri 430 °C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

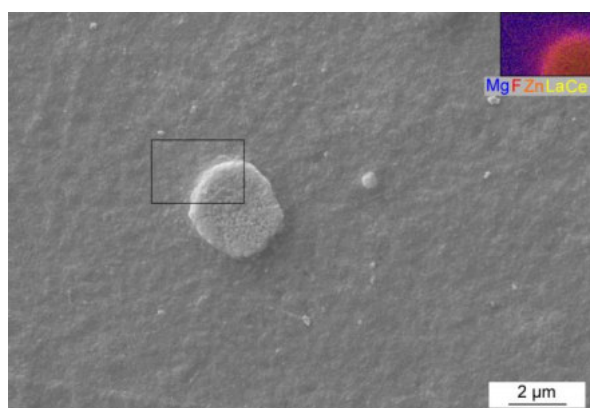


Obrázok č. 12: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine AZ61 pri $450\text{ }^\circ\text{C}$ po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

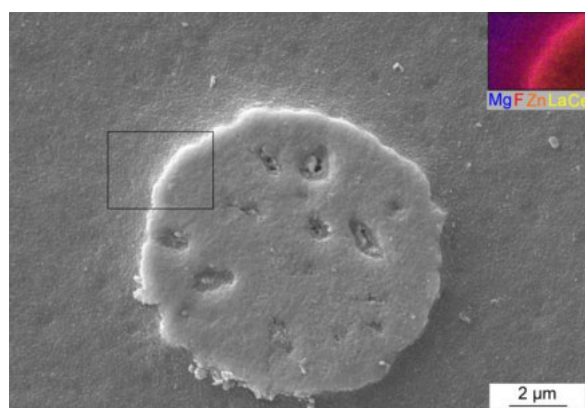
PRÍLOHA Č. 2-C



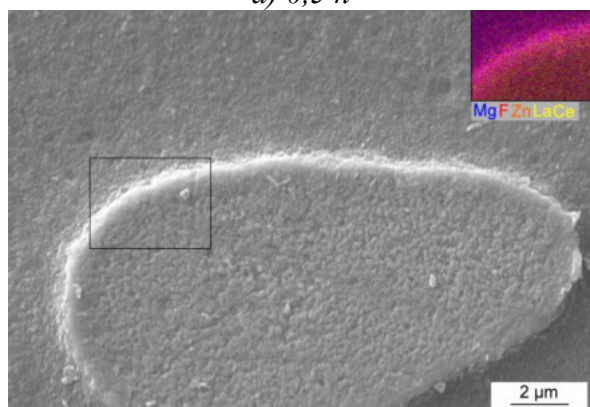
Obrázok č. 13.: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine Na[BF₄] na horčíkovej zliatine ZE10 pri 430 °C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.



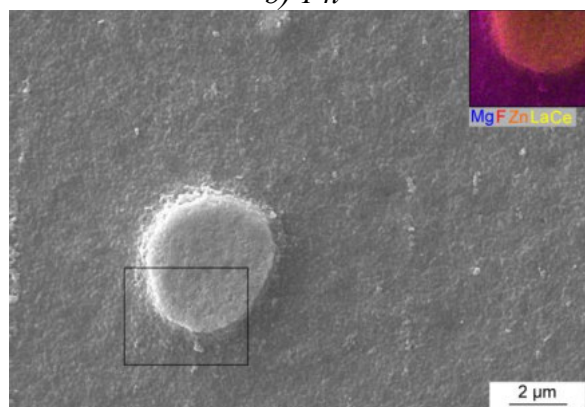
a) 0,5 h



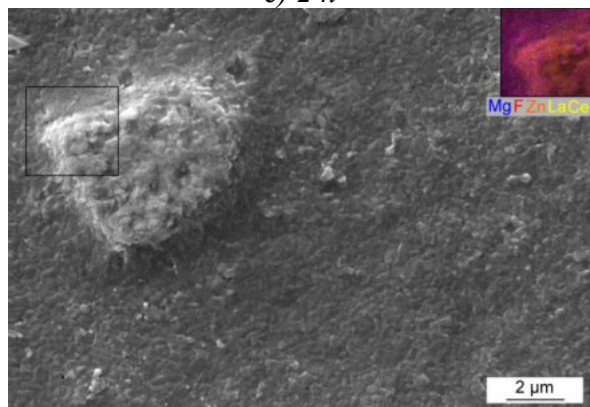
b) 1 h



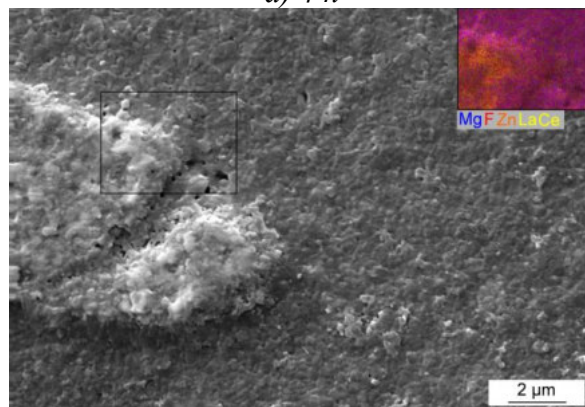
c) 2 h



d) 4 h



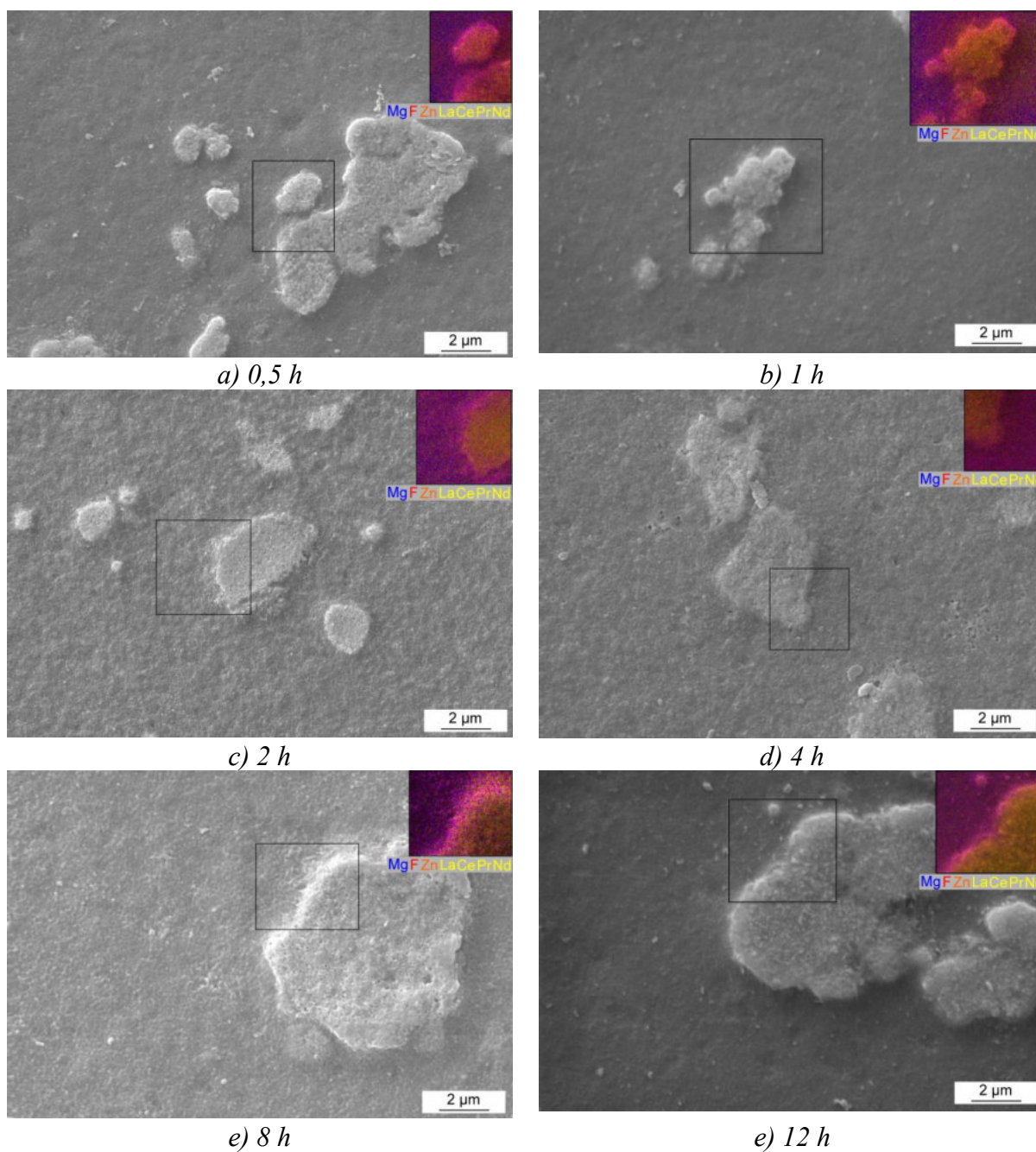
e) 8 h



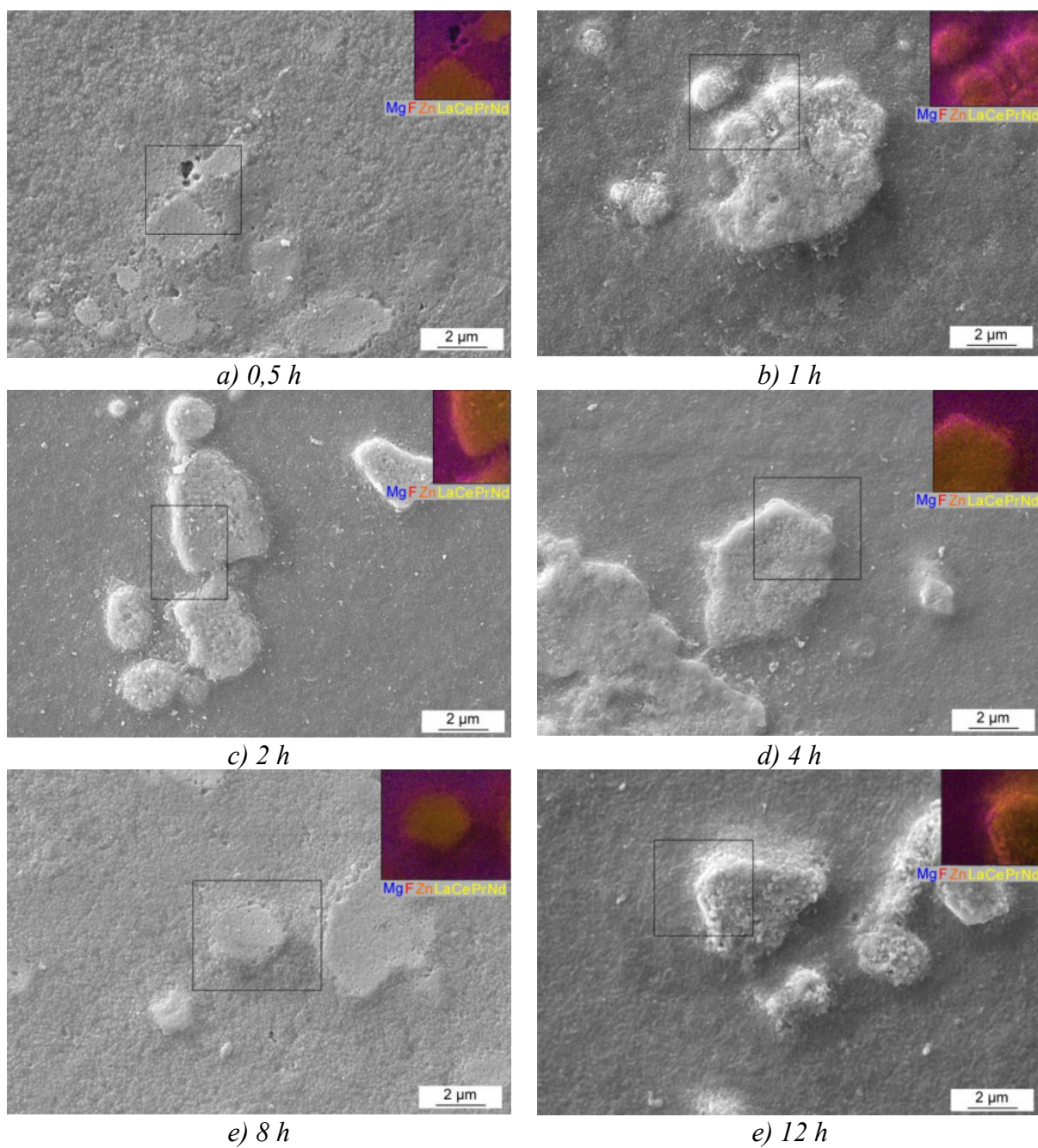
e) 12 h

Obrázok č. 14.: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine ZE10 pri 450°C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

PRÍLOHA Č. 2-D

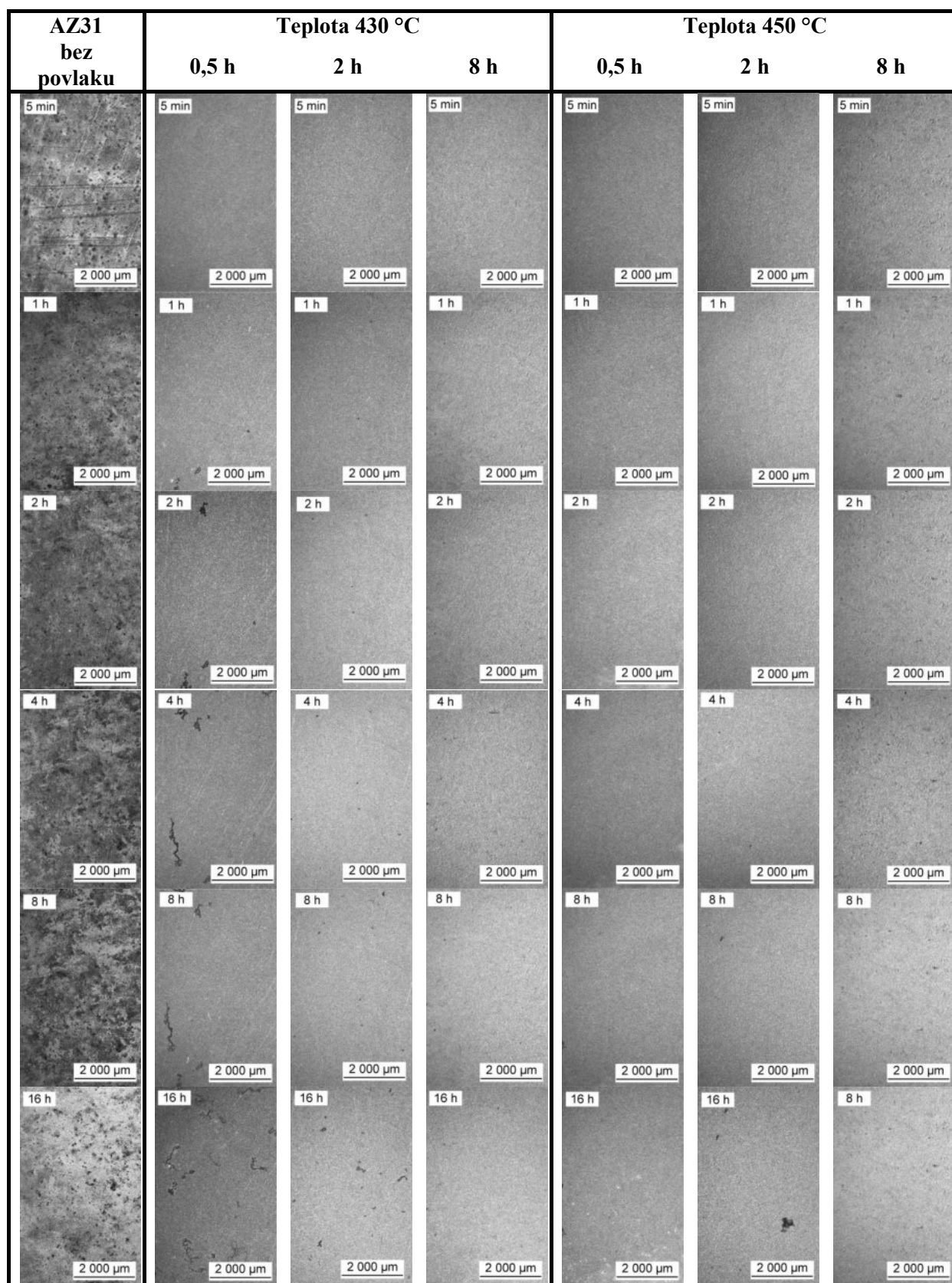


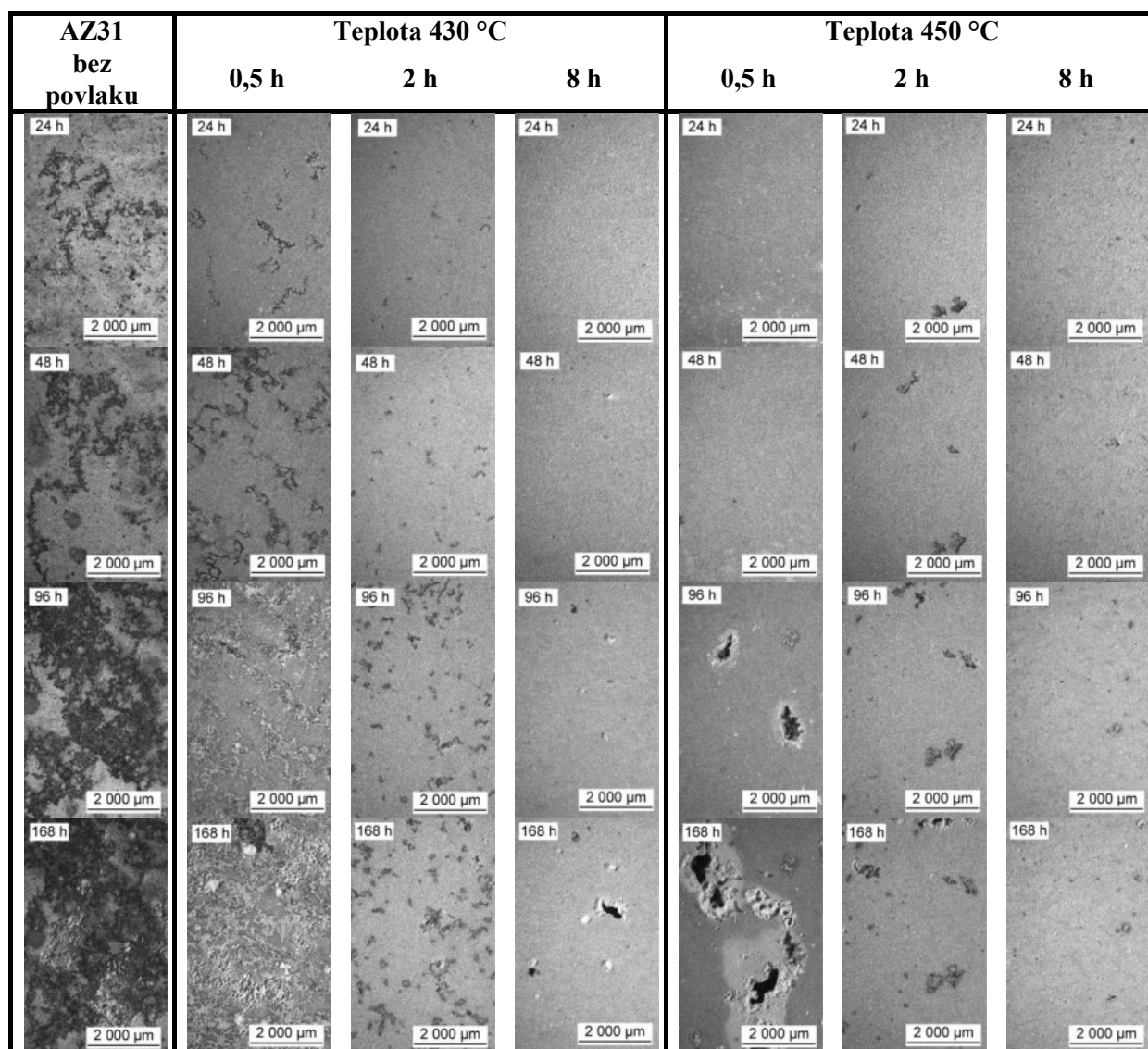
Obrázok č. 15: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine ZE41 pri 430 °C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.



Obrázok č. 16: Morfológia povlaku pripraveného v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na horčíkovej zliatine ZE41 pri 450 °C po určitú dobu expozície, SEM + EDS.

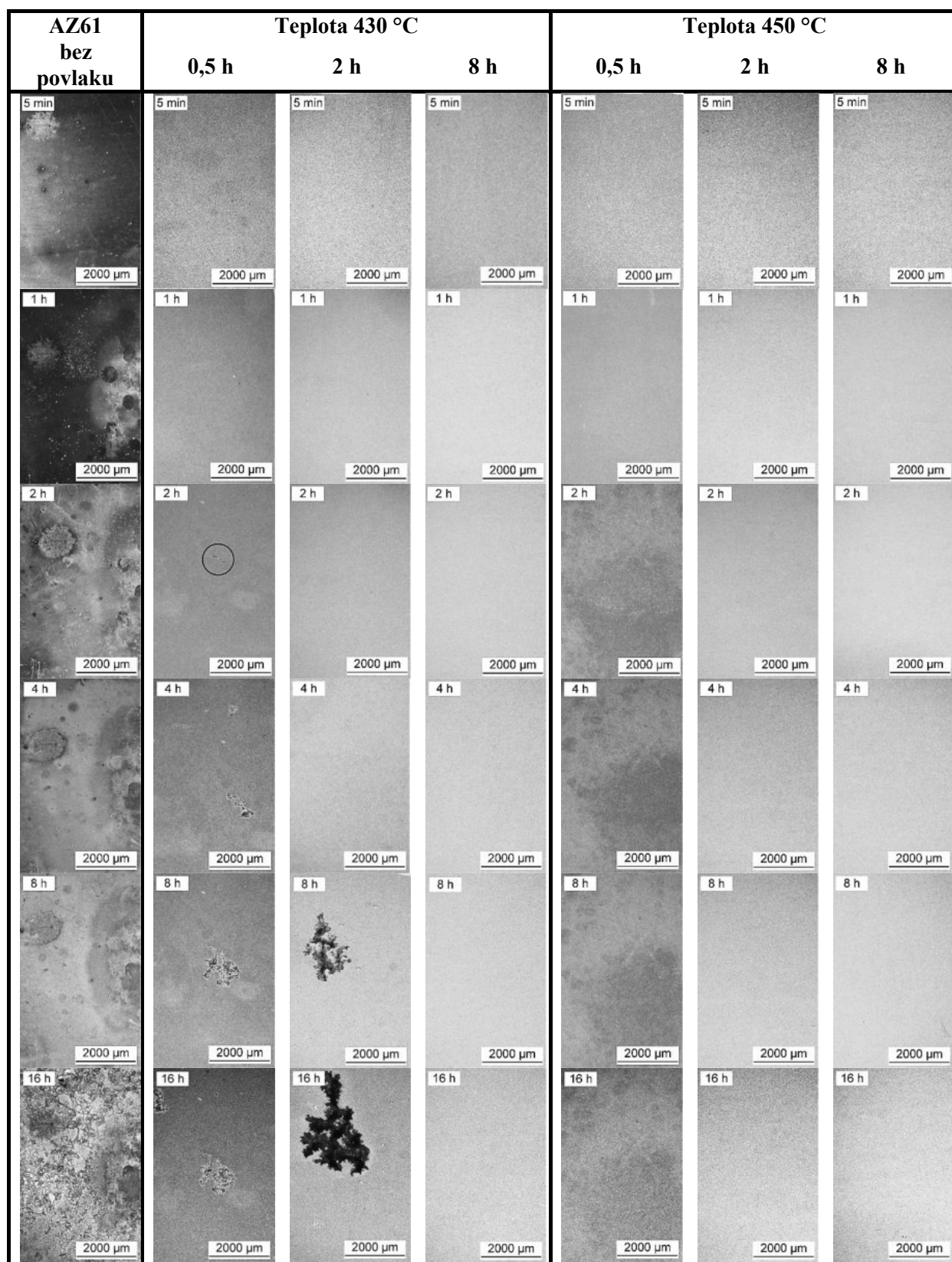
PRÍLOHA Č. 3-A

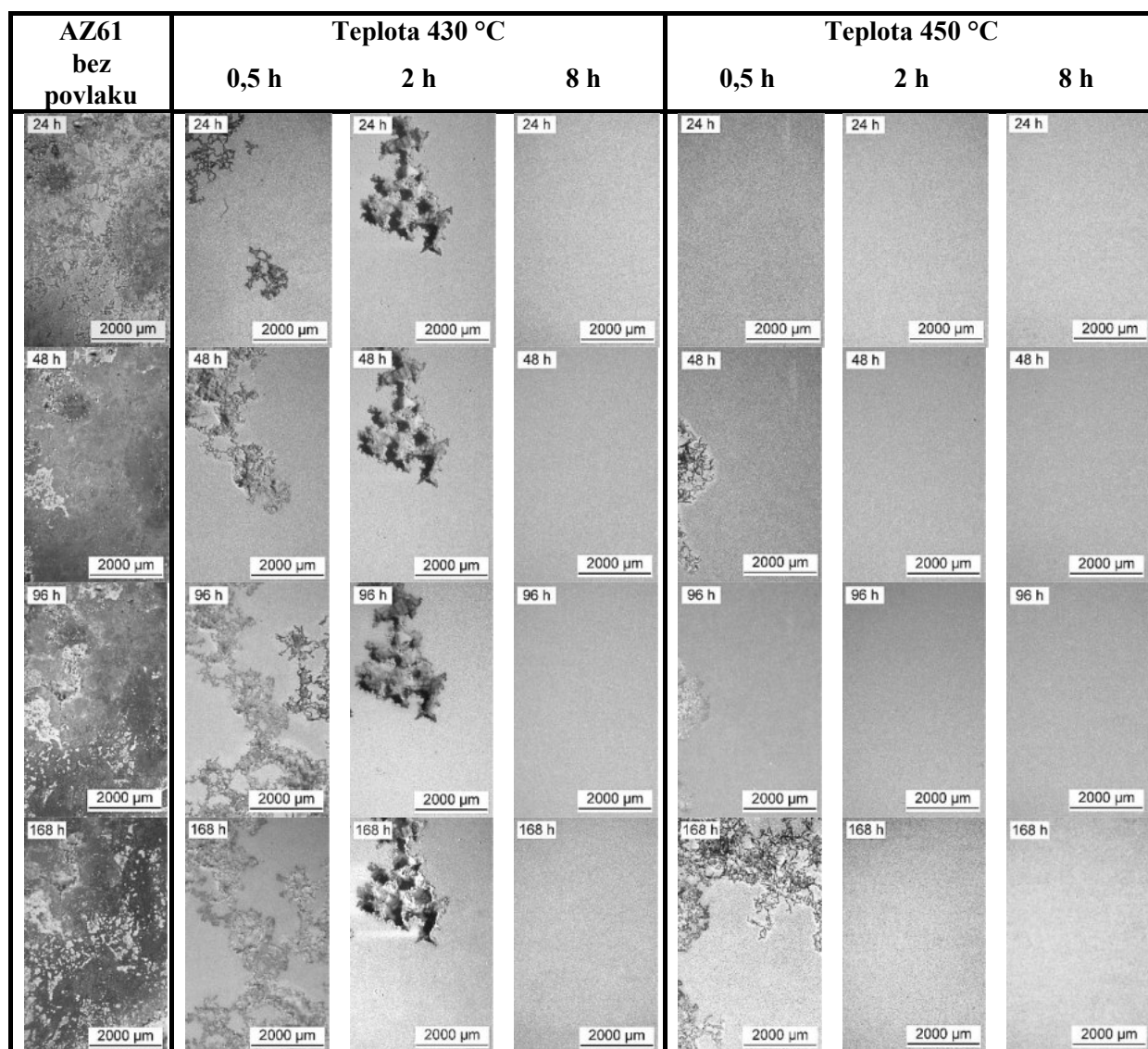




Obrázok č. 17.: Vizuálne hodnotenie povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

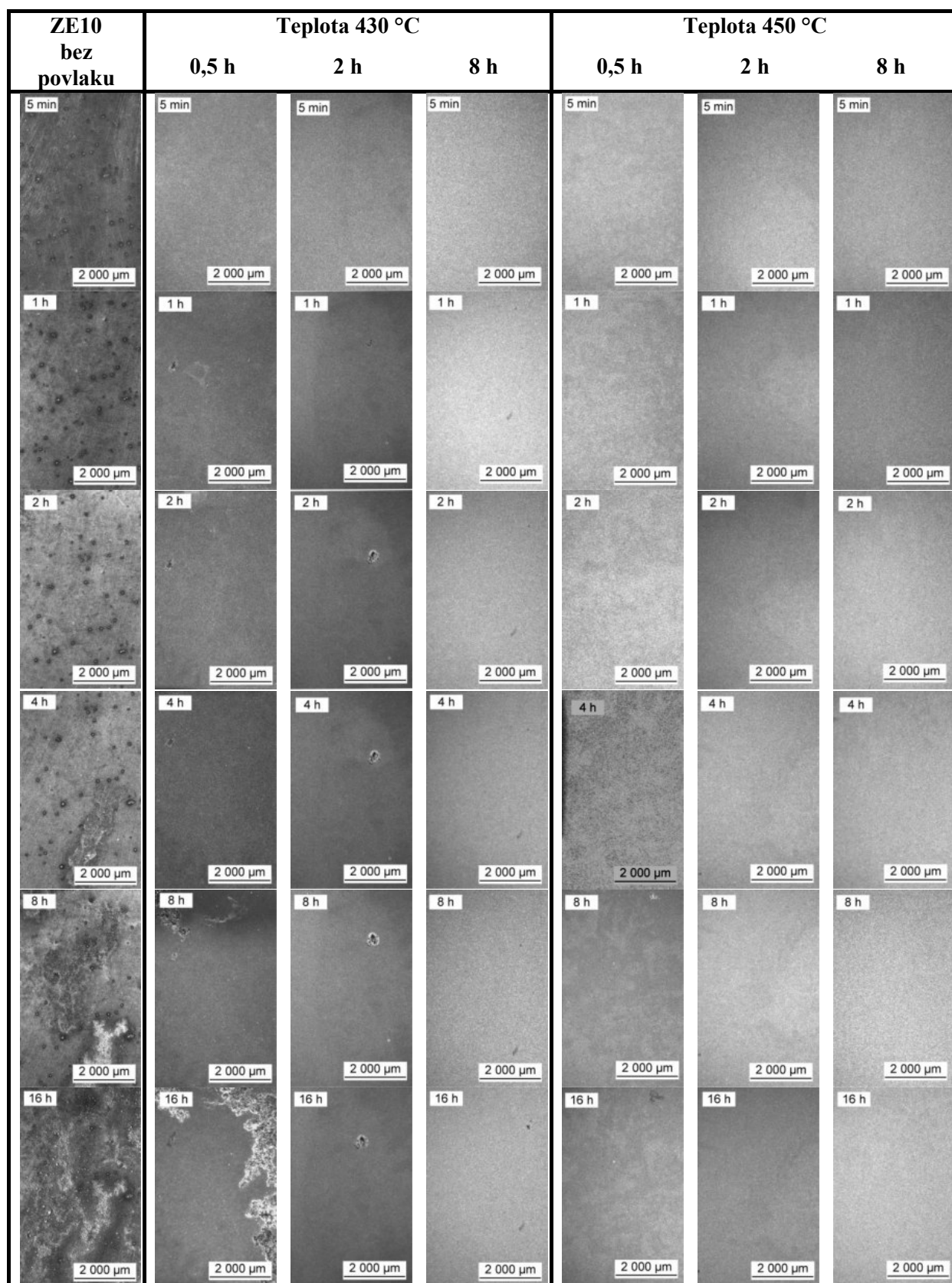
PRÍLOHA Č. 3-B

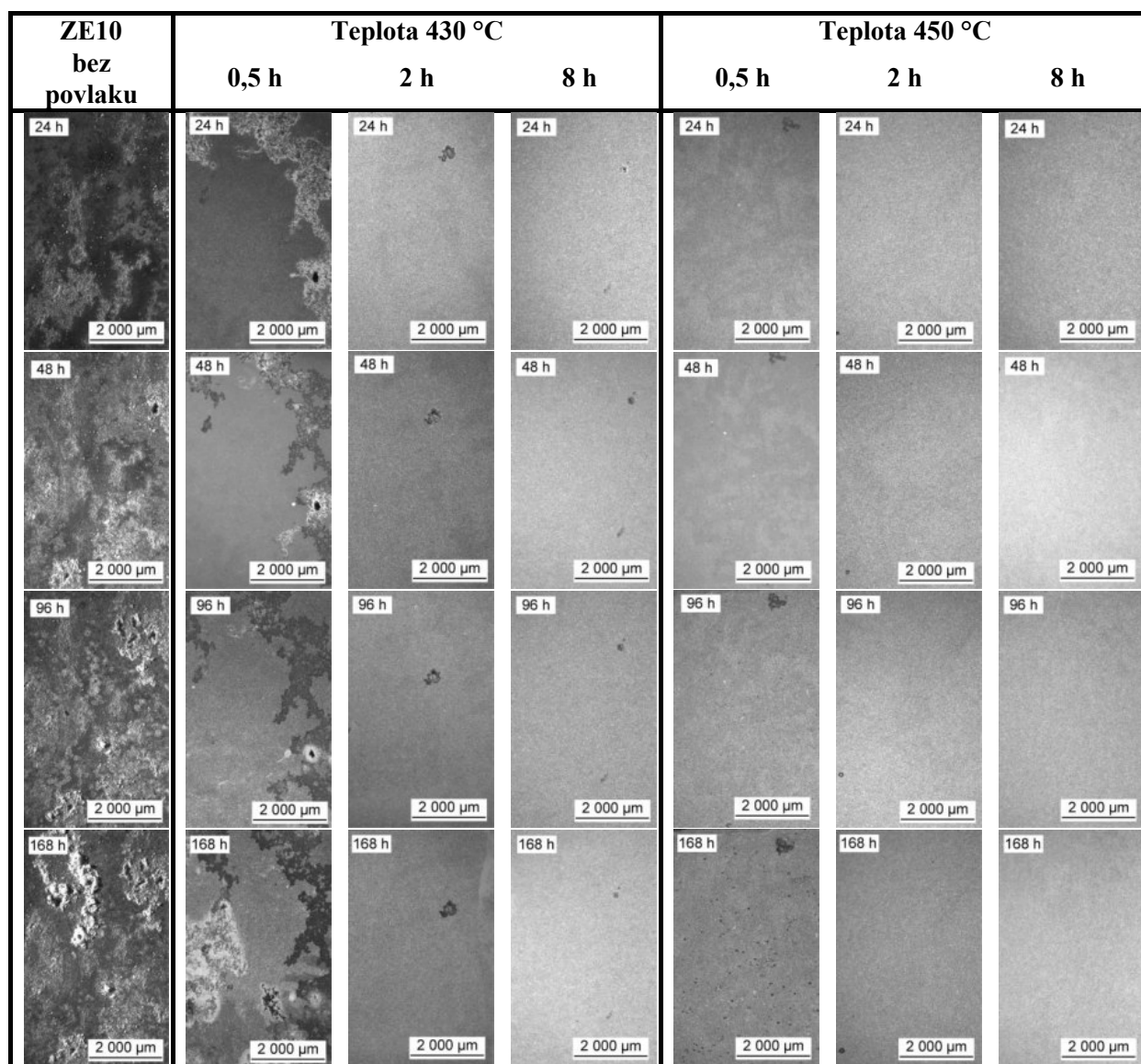




Obrázok č. 18.: Vizuálne hodnotenie povrchu horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

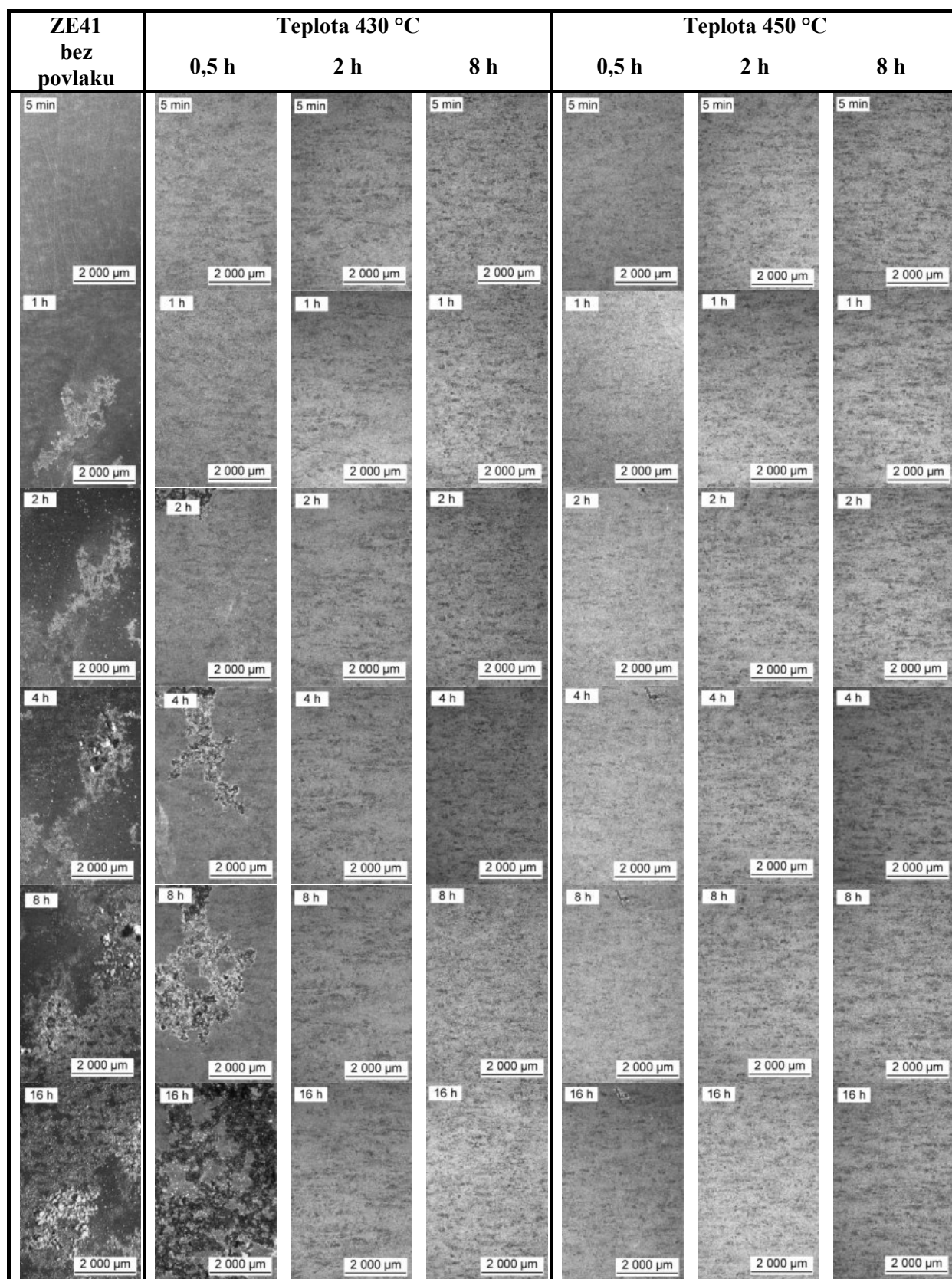
PRÍLOHA Č. 3-C

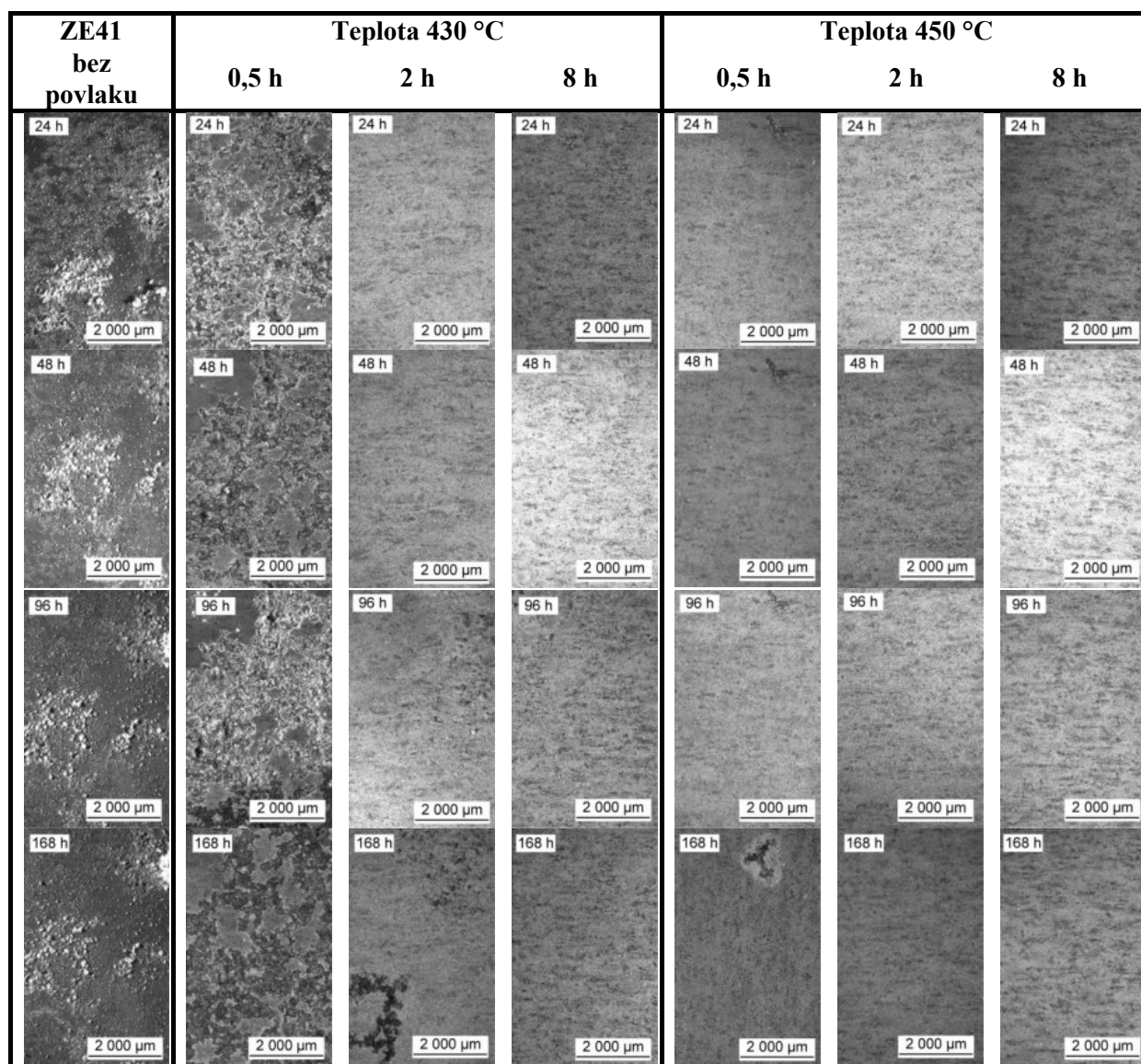




Obrázok č. 19.: Vizuálne hodnotenie povrchu horčíkovej zliatiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

PRÍLOHA Č. 3-D

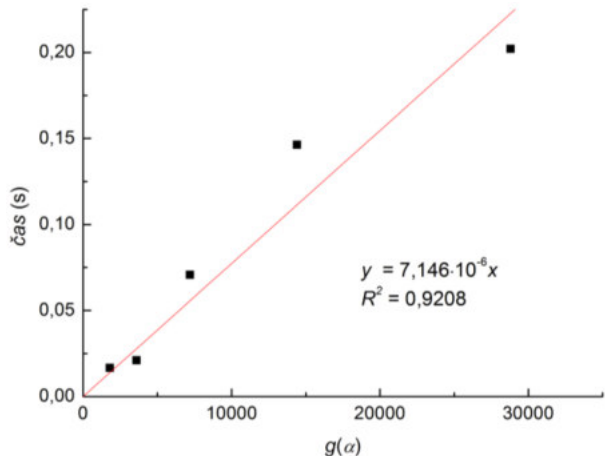
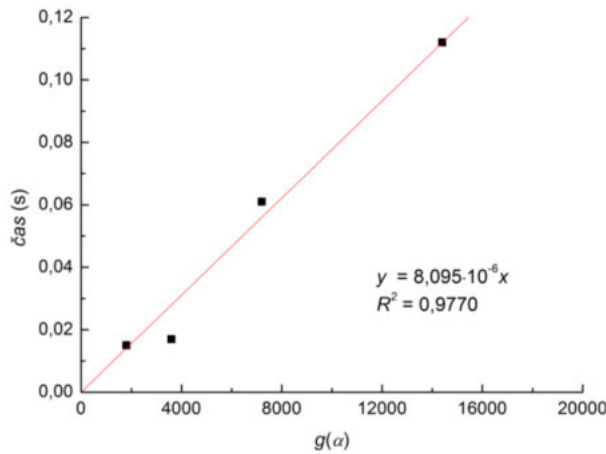




Obrázok č. 20.: Vizuálne hodnotenie povrchu horčíkovej zliatiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzným povlakom do času ponorenia 168 h v SBF roztoku pri teplote 37 ± 2 °C, SM.

PRÍLOHA Č. 4

Kinetická rovnica príslušného matematického modelu:	Parabolický zákon α^2																																								
<table><tr><td colspan="2">$T =$</td><td>410°C;</td><td>683,15 K</td></tr><tr><td>t (s)</td><td>h (mm)</td><td>a</td><td>$g(a)$</td></tr><tr><td>1800</td><td>0,60</td><td>0,2747</td><td>0,0755</td></tr><tr><td>3600</td><td>0,83</td><td>0,3800</td><td>0,1444</td></tr><tr><td>7200</td><td>1,03</td><td>0,4716</td><td>0,2224</td></tr><tr><td>14400</td><td>1,12</td><td>0,5128</td><td>0,2629</td></tr><tr><td>28800</td><td>1,38</td><td>0,6318</td><td>0,3992</td></tr><tr><td>43200</td><td>1,91</td><td>0,8745</td><td>0,7647</td></tr><tr><td>86400</td><td>2,53</td><td>1,1583</td><td>1,3417</td></tr><tr><td>129600</td><td>1,99</td><td>0,9111</td><td>0,8301</td></tr></table>	$T =$		410°C;	683,15 K	t (s)	h (mm)	a	$g(a)$	1800	0,60	0,2747	0,0755	3600	0,83	0,3800	0,1444	7200	1,03	0,4716	0,2224	14400	1,12	0,5128	0,2629	28800	1,38	0,6318	0,3992	43200	1,91	0,8745	0,7647	86400	2,53	1,1583	1,3417	129600	1,99	0,9111	0,8301	
$T =$		410°C;	683,15 K																																						
t (s)	h (mm)	a	$g(a)$																																						
1800	0,60	0,2747	0,0755																																						
3600	0,83	0,3800	0,1444																																						
7200	1,03	0,4716	0,2224																																						
14400	1,12	0,5128	0,2629																																						
28800	1,38	0,6318	0,3992																																						
43200	1,91	0,8745	0,7647																																						
86400	2,53	1,1583	1,3417																																						
129600	1,99	0,9111	0,8301																																						
Kinetická rovnica príslušného matematického modelu:	Janderova rovnica $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$																																								
<table><tr><td colspan="2">$T =$</td><td>420°C;</td><td>693,15 K</td></tr><tr><td>t (s)</td><td>h (mm)</td><td>a</td><td>$g(a)$</td></tr><tr><td>1800</td><td>0,62</td><td>0,284</td><td>0,0111</td></tr><tr><td>3600</td><td>0,82</td><td>0,375</td><td>0,0211</td></tr><tr><td>7200</td><td>1,02</td><td>0,467</td><td>0,0358</td></tr><tr><td>14400</td><td>1,28</td><td>0,586</td><td>0,0649</td></tr><tr><td>28800</td><td>1,64</td><td>0,751</td><td>0,1375</td></tr><tr><td>43200</td><td>1,79</td><td>0,820</td><td>0,1891</td></tr><tr><td>86400</td><td>2,21</td><td>1,012</td><td>1,5076</td></tr></table>	$T =$		420°C;	693,15 K	t (s)	h (mm)	a	$g(a)$	1800	0,62	0,284	0,0111	3600	0,82	0,375	0,0211	7200	1,02	0,467	0,0358	14400	1,28	0,586	0,0649	28800	1,64	0,751	0,1375	43200	1,79	0,820	0,1891	86400	2,21	1,012	1,5076					
$T =$		420°C;	693,15 K																																						
t (s)	h (mm)	a	$g(a)$																																						
1800	0,62	0,284	0,0111																																						
3600	0,82	0,375	0,0211																																						
7200	1,02	0,467	0,0358																																						
14400	1,28	0,586	0,0649																																						
28800	1,64	0,751	0,1375																																						
43200	1,79	0,820	0,1891																																						
86400	2,21	1,012	1,5076																																						
Kinetická rovnica príslušného matematického modelu:	Janderova rovnica $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$																																								
<table><tr><td colspan="2">$T =$</td><td>430 °C;</td><td>703,15 K</td></tr><tr><td>t (s)</td><td>h (mm)</td><td>a</td><td>$g(a)$</td></tr><tr><td>1800</td><td>0,69</td><td>0,316</td><td>0,0141</td></tr><tr><td>3600</td><td>0,77</td><td>0,353</td><td>0,0182</td></tr><tr><td>7200</td><td>1,10</td><td>0,504</td><td>0,0434</td></tr><tr><td>14400</td><td>1,52</td><td>0,696</td><td>0,1073</td></tr><tr><td>28800</td><td>1,76</td><td>0,806</td><td>0,1772</td></tr><tr><td>43200</td><td>2,04</td><td>0,934</td><td>0,3551</td></tr><tr><td>86400</td><td>1,00</td><td>0,458</td><td>0,0341</td></tr></table>	$T =$		430 °C;	703,15 K	t (s)	h (mm)	a	$g(a)$	1800	0,69	0,316	0,0141	3600	0,77	0,353	0,0182	7200	1,10	0,504	0,0434	14400	1,52	0,696	0,1073	28800	1,76	0,806	0,1772	43200	2,04	0,934	0,3551	86400	1,00	0,458	0,0341					
$T =$		430 °C;	703,15 K																																						
t (s)	h (mm)	a	$g(a)$																																						
1800	0,69	0,316	0,0141																																						
3600	0,77	0,353	0,0182																																						
7200	1,10	0,504	0,0434																																						
14400	1,52	0,696	0,1073																																						
28800	1,76	0,806	0,1772																																						
43200	2,04	0,934	0,3551																																						
86400	1,00	0,458	0,0341																																						

Kinetická rovnica príslušného matematického modelu:	Janderova rovnica $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$																																
<table><tr><td colspan="4">$T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}; 713,15\text{ K}$</td></tr><tr><td>$t\text{ (s)}$</td><td>$h\text{ (mm)}$</td><td>$a$</td><td>$g(a)$</td></tr><tr><td>1800</td><td>0,74</td><td>0,3388</td><td>0,0166</td></tr><tr><td>3600</td><td>0,82</td><td>0,3754</td><td>0,0211</td></tr><tr><td>7200</td><td>1,32</td><td>0,6043</td><td>0,0707</td></tr><tr><td>14400</td><td>1,67</td><td>0,7646</td><td>0,1463</td></tr><tr><td>28800</td><td>1,82</td><td>0,8333</td><td>0,2021</td></tr><tr><td>43200</td><td>2,30</td><td>1,0530</td><td>ERR</td></tr></table>	$T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}; 713,15\text{ K}$				$t\text{ (s)}$	$h\text{ (mm)}$	a	$g(a)$	1800	0,74	0,3388	0,0166	3600	0,82	0,3754	0,0211	7200	1,32	0,6043	0,0707	14400	1,67	0,7646	0,1463	28800	1,82	0,8333	0,2021	43200	2,30	1,0530	ERR	
$T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}; 713,15\text{ K}$																																	
$t\text{ (s)}$	$h\text{ (mm)}$	a	$g(a)$																														
1800	0,74	0,3388	0,0166																														
3600	0,82	0,3754	0,0211																														
7200	1,32	0,6043	0,0707																														
14400	1,67	0,7646	0,1463																														
28800	1,82	0,8333	0,2021																														
43200	2,30	1,0530	ERR																														
Kinetická rovnica príslušného matematického modelu:	Janderova rovnica $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$																																
<table><tr><td colspan="4">$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}; 723,15\text{ K}$</td></tr><tr><td>$t\text{ (s)}$</td><td>$h\text{ (mm)}$</td><td>$a$</td><td>$g(a)$</td></tr><tr><td>1800</td><td>0,71</td><td>0,325</td><td>0,015</td></tr><tr><td>3600</td><td>0,75</td><td>0,343</td><td>0,017</td></tr><tr><td>7200</td><td>1,25</td><td>0,572</td><td>0,061</td></tr><tr><td>14400</td><td>1,54</td><td>0,705</td><td>0,112</td></tr><tr><td>28800</td><td>1,45</td><td>0,664</td><td>ERR</td></tr></table>	$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}; 723,15\text{ K}$				$t\text{ (s)}$	$h\text{ (mm)}$	a	$g(a)$	1800	0,71	0,325	0,015	3600	0,75	0,343	0,017	7200	1,25	0,572	0,061	14400	1,54	0,705	0,112	28800	1,45	0,664	ERR					
$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}; 723,15\text{ K}$																																	
$t\text{ (s)}$	$h\text{ (mm)}$	a	$g(a)$																														
1800	0,71	0,325	0,015																														
3600	0,75	0,343	0,017																														
7200	1,25	0,572	0,061																														
14400	1,54	0,705	0,112																														
28800	1,45	0,664	ERR																														