

Zvýšenie koróznej odolnosti bio-kompatibilnej horčíkovej zliatiny AZ61 pomocou fluoridového konverzného povlaku

Improvement of bio-compatible AZ61 magnesium alloy corrosion resistance by fluoride conversion coating

Drábiková J.¹, Pastorek F.², Fintová S.^{1,3}, Doležal P.^{1,4}, Wasserbauer J.¹

¹ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav materiálů

² Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum Žilinskej univerzity

³ Ústav fyziky materiálů AV ČR v. v. i., Brno

⁴ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

E-mail: xcdrabikovaj@fch.vutbr.cz

Horčík a jeho zliatiny patria k perspektívnym bio-degradovateľným materiálom využívaným hlavne pre ich mechanické vlastnosti veľmi podobné kostiam cicavcov. Potenciálne problémy vo využití horčíkových zliatin ako bio-materiálov môžu byť spôsobené veľmi rýchlou degradáciou, ktorá je spojená s resorbčnými problémami a veľkým vývojom vodíka. Tieto problémy je možné eliminovať vhodnou povrchovou úpravou horčíkových zliatin. Z tohto dôvodu sa táto práca zaoberá vplyvom fluoridového konverzného povlaku pripraveného nekonvenčnou technikou, vložením tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61 do roztavenej soli Na[BF₄] pri teplote 450 °C po rôznu dobu expozície, na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny. Vplyv povrchovej úpravy na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny bol analyzovaný pomocou techniky lineárnej polarizácie v roztoku simulovaných telesných tekutín pri teplote 37 ± 2 °C. Získané výsledky preukázali, že tento spôsob povrchovej úpravy už pri krátkej dobe tvorby povlaku výrazne zvýšil koróznú odolnosť tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61.

Magnesium and its alloys are perspective bio-degradable materials used mainly due to their mechanical properties similar to those of mammal bones. Potential problems in utilization of magnesium alloys as bio-materials may relate to their rapid degradation which is associated with resorption problems and intensive hydrogen evolution. These problems can be eliminated by magnesium alloys surface treatment. Therefore, this work aims with analysis of the influence of fluoride conversion coating on corrosion characteristics of magnesium alloy. Unconventional technique by insertion of wrought magnesium alloy AZ61 into molten Na[BF₄] salt at temperature of 450 °C at different treatment times was used for fluoride conversion coating preparation. The consequent effect of the coating on magnesium alloy corrosion was analyzed by means of linear polarization in simulated body fluid solution at 37 ± 2 °C. The obtained results prove that this method radically improve corrosion resistance of wrought AZ61 magnesium alloy even in the case of short time of coating preparation.

ÚVOD

Vďaka veľmi podobným mechanickým vlastnostiam horčíka a jeho zliatin s kosťami cicavcov, kde žiaden z iných v chirurgii doposiaľ využívaných materiálov nedosahujú tak blízke hodnoty [1], sú horčíkové zliatiny materiálom predurčeným pre medicínske aplikácie. Väčšina horčíkových zliatin je bio-kompatibilná, bio-degradovateľná a netoxická. Horčík je druhý najdôležitejší intracelulárny a štvrtý najzastúpenejší kation v ľudskom tele (na človeka vážiaceho 70 kg pripadá 1 000,7 mmol horčíka [2]). Veľkým pozitívom je, že prebytočný horčík sa z tela veľmi ľahko vylučuje

močom, a preto po aplikovaní implantátov na báze horčíka do ľudského tela je prítomnosť príznakov hypermagneziémie len veľmi vzácna [3]. Degradácia spojená s koróziou horčíkových zliatin pôsobením telesných tekutín má okrem straty funkčnosti aj iné sekundárne dôsledky. V prípade, že materiál degraduje príliš rýchlo, nastáva problém s vývojom vodíka [4, 5] a rýchlym poklesom mechanických vlastností [4, 5]. Výskum sa v tejto oblasti sústreďuje na vývoj vhodných povrchových úprav, ktoré by prispeli k možnosti kontrolovateľnej degradácie implantátov na báze horčíka v ľudskom tele. V súčasnosti sa pre medicínske aplikácie využívajú fosfátové [6-8], či fluoridové konverzné povlaky [9-14].

Vhodné vlastnosti horčíkových zliatin sú prednostne dosahované legovaním vybranými prvkami. Jednou zo skupín horčíkových zliatin skúmaných za účelom ich využitia aj pre medicínske aplikácie sú zliatiny typu AZ s obsahom hliníku a zinku, kde Al zvyšuje mechanické vlastnosti a pri obsahu nad 6 hm.% je zliatina tepelne spracovateľná a má dobrú ťažnosť. Zn v kombinácii s Al ešte zvyšuje jeho pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti a ďalej eliminuje negatívny efekt Fe a Ni na koróznú odolnosť zliatin [15]. Hliník je diskutovaný z hľadiska toxikologických účinkov na ľudský organizmus, avšak vplyv hliníku na vznik neurodegeneratívnych ochorení nebol doposiaľ jednoznačne preukázaný [16, 17].

Fluoridové konverzné povlaky sa konvenčným spôsobom pripravujú expozíciou horčíkovej zliatiny v prostredí HF. Takto pripravený povlak na horčíkovej zliatine typu Mg–Nd–Zn–Zr bol podrobený skúškam cytotoxicity v práci [11]. Z výsledkov merania, kde bola sledovaná životaschopnosť endoteliálnych buniek (EA.hy 926) autori vyhodnotili cytotoxicitu ako vyhovujúcu. Ďalšie pozitívum tejto vrstvy je, že sa na ňu nezachytávajú krvné doštičky, čo je veľmi priaznivá skutočnosť pre implantáty, ktoré by boli v priamom kontakte s krvou. V prácach [9–12] bol sledovaný vplyv času ponoru horčíkových zliatin do HF o rôznej koncentrácii, pričom vo všetkých prípadoch došlo k vytvoreniu fluoridového konverzného povlaku so všeobecným vzorcom $MgF_{2-x}(OH)_x$. Autori sa však zhodujú, že povlak pripravený touto technológiou nevykazuje dlhodobú pasívačnú ochranu v roztokoch, ktoré neobsahujú fluoridové anióny.

Relatívne málo známy a využívaný postup prípravy fluoridového konverzného povlaku je pomocou taveniny soli $Na[BF_4]$. Týmto postupom sa zaoberali práce [13, 14], avšak doposiaľ nebolo vykonané žiadne dôkladnejšie štúdium koróznej odolnosti fluoridového konverzného povlaku pripraveného vložením horčíkovej zliatiny do roztavenej soli $Na[BF_4]$. V tejto práci bol pripravený fluoridový konverzný povlak ponorením vzoriek tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61 do taveniny soli $Na[BF_4]$. Povlaky pripravené pri rôznych časoch ponoru vzoriek do taveniny boli analyzované z hľadiska kompaktnosti a pokrytia povrchu, ako aj závislosti ich tvorby na čase. Následne bol pomocou lineárnej polarizácie (LP) v roztoku simulovaných telesných tekutín (SBF) pri teplote 37 ± 2 °C určený vplyv vytvorených vrstiev na elektrochemické korózne charakteristiky zliatiny.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bola použitá tvárnená horčíková zliatina AZ61 dodaná vo forme plechu s hrúbkou 2 mm.

Príprava fluoridového konverzného povlaku

Valcový korundový téglík o rozmeroch 40×60 mm so 130 g komerčnej soli $Na[BF_4]$ bol prikrytý korundovým viečkom. Téglík bol následne vložený do muflovej pece vyhriatej na 450 °C po dobu 2 hod, kým nedošlo k roztaveniu a vytemperovaniu soli $Na[BF_4]$ na danú teplotu. Do takto pripravenej taveniny bola vložená vzorka tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61 o rozmeroch $38 \times 40 \times 2$ mm. Povrch vzorky bol pred ponorom vybrúsený SiC brúsnymi papiermi o zrnitostiach 600, 1 000, 4 000 $\mu m \cdot cm^{-2}$ a následne bol vyleštený 3, 1 a 0,25 μm diamantovou pastou. Ako zmáčadlo bol pri procese brúsenia a leštenia použitý izopropanol. Vzorky boli po každom kroku očistené izopropanolom a osušené prúdom horúceho vzduchu. Doba ponoru vzoriek v tavenine $Na[BF_4]$ bola 1; 2; 4; 8 a 12 hod. Po uplynutí stanovenej doby bola vzorka vyňatá z taveniny a vložená do vriacej destilovanej vody po dobu 1 až 3 hod. Vyvarenie bolo ukončené až vtedy, kedy bola pomocou energiovo disperznej spektroskopie (EDX) zistená prítomnosť Mg a F a nebol zaznamenaný výskyt Na na povrchu povlaku. Kvalita povrchu, pokrytie povrchu vzoriek a hrúbka fluoridových konverzných povlakov bola analyzovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), s využitím EDX.

Elektrochemické skúšky koróznej odolnosti

Korózna odolnosť pripraveného fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine AZ61 bola posúdená pomocou potenciodynamických polarizačných skúšok. Konkrétne bola využitá technika lineárnej polarizácie, pričom merania prebiehali v prostredí SBF (s obsahom glukózy, ktorá sa nachádza v krvnej plazme [18]), vid' Tab. 1 [19 – Hanks' Balanced Salt Solution], pri teplote 37 ± 1 °C. Elektrochemické testy boli vykonané za použitia klasického trojelektrodového zapojenia, kde ako pomocná elektróda bola použitá platinová, referenčná bola nasýtená kalomelová elektróda SCE (+0,242 V vs SHE) a vzorka bola pracovnou elektródou. Meranie prebiehalo v rozsahu $-0,2$ V až $+0,2$ V oproti hodnote voľného potenciálu (E_{OCP}). Doba ustáľovania potenciálu po kontakte vzorky s elektrolytom bola 5 min.

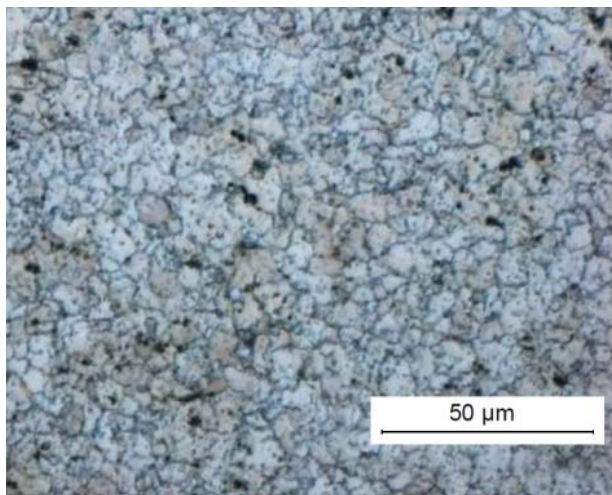
Tab. 1. Chemické zloženie použitého SBF roztoku / Chemical composition of SBF solution

Zložka	Koncentrácia [$mg \cdot dm^{-3}$]
NaCl	8 000
Glukóza	1 000
KCl	400
Na_2CO_3	350
KH_2PO_4	60
Na_2HPO_4	48

VÝSLEDKY

Mikroštruktúrna analýza horčíkovej zliatiny AZ61

Mikroštruktúra použitej horčíkovej zliatiny AZ61 je dokumentovaná na Obr. 1. Priemerná veľkosť polyedrických zŕn tuhého roztoku prísadových prvkov v horčíku bola pomocou lineárnej metódy určená na $5,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Zrná sú tvorené substitučným tuhým roztokom hliníku a zinku v horčíku. Na výbruse je pozorovateľný aj veľmi jemný precipitát intermetallickej fázy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$.

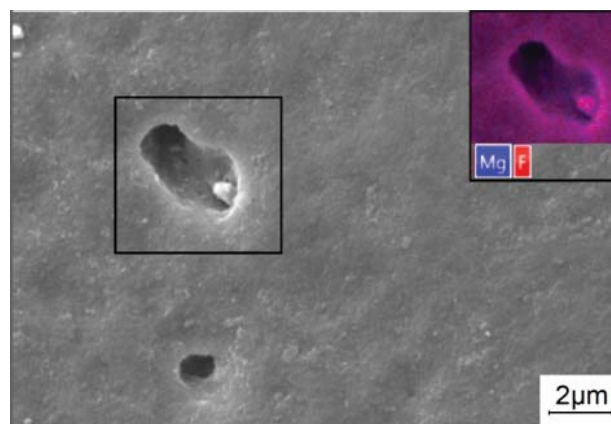


Obr. 1. Mikroštruktúra tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61
Fig. 1. Microstructure of AZ61 wrought magnesium alloy

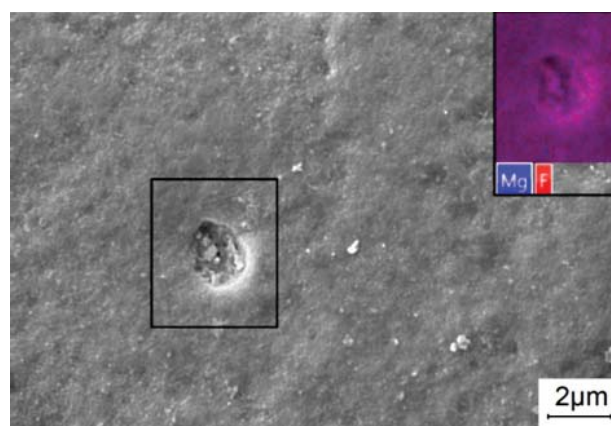
Fluoridový konverzný povlak

Povlak vzniknutý ponorením vzorky AZ61 do roz-tavenej soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bol zložený z dvoch vrstiev, ktorých chemické zloženie bolo stanovené EDX analýzou na systém Mg–F ako primárna vrstva (na povrchu substrátu) a systém Na–Mg–F pre sekundárnu vrstvu. Po odstránení sekundárnej vrstvy na báze Na–Mg–F vyvarením bola sledovaná morfológia primárneho fluoridového povlaku pomocou SEM. Morfológia povlaku vzniknutého po rôznych časoch ponoru v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote $450 \text{ }^\circ\text{C}$ je dokumentovaná na Obr. 2a-f. SEM analýza preukázala, že po 1 hod ponoru vzorky v tavenine bol už povrch rovnomerne pokrytý fluoridovým konverzným povlakom. Povlak obsahoval defekty v podobe pórov, avšak plošnou EDX analýzou nebolo preukázané, že by defekty zasahovali až na povlakovanú zliatinu AZ61. Po 2 až 4 hod ponoru v tavenie došlo k čiastočnému vyplneniu pórov v povlaku. Povlaky pripravené do 4 hod ponoru v tavenine vykazovali jemné zvrásnenie. Pri 8 hod ponoru došlo k vyhladeniu povrchu povlaku a taktiež k zhrubnutiu vzniknutých kryštálov konverzného povlaku na báze Mg-F. Póry zanikli a na povrchu boli prítomné už len mierne preliačiny. Po 12 hodinovom ponore v tavenine bola pozorovaná výrazná zmena morfológie povlaku, kedy došlo k vzniku členitej štruktúry čo súviselo aj so zabudovaním hliníku do

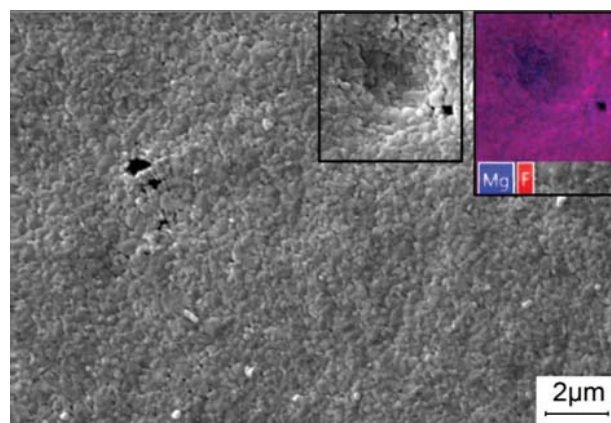
štruktúry povlaku. Pomocou EDX analýzy bolo určené, že prvkové zastúpenie Mg : F v primárnej vrstve povlaku do času 8 hod bolo 1 : 2 v at.%. a v sekundárnej vrstve systému Na : Mg : F odpovedalo 1 : 1 : 3 v at.%.



a)



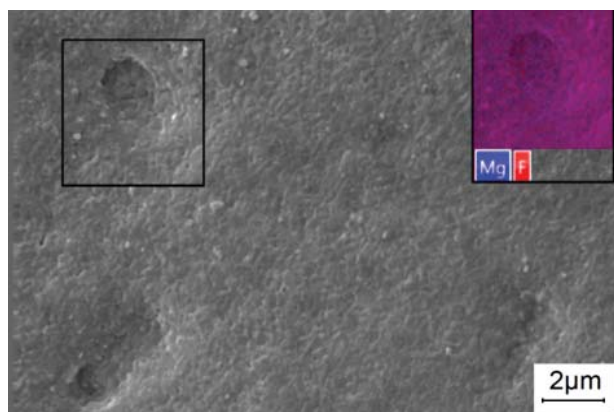
b)



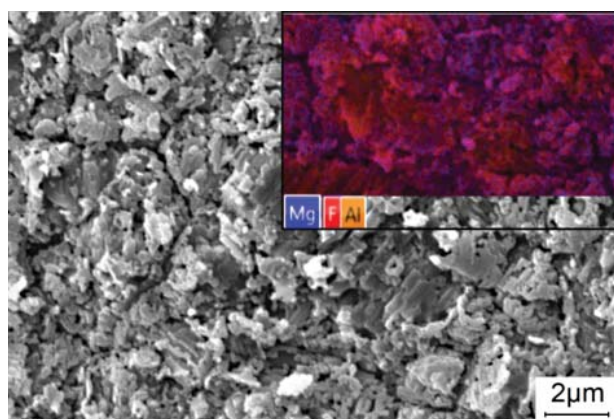
c)

Obr. 2. Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na AZ61 po rôznom čase ponoru v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a kolmý rez povlakovanej vzorky (pokračovanie na ďalšej strane)

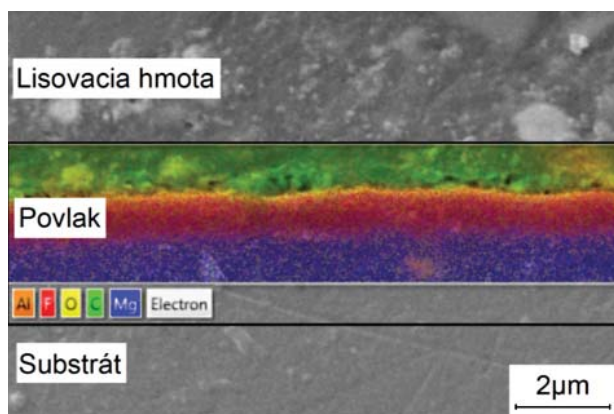
Fig. 2. Surface morphology of fluoride conversion coating after various time in melt of $\text{Na}[\text{BF}_4]$ salt at $450 \text{ }^\circ\text{C}$ and cross-section of fluoride conversion coated specimen (continue on next page)



d)



e)

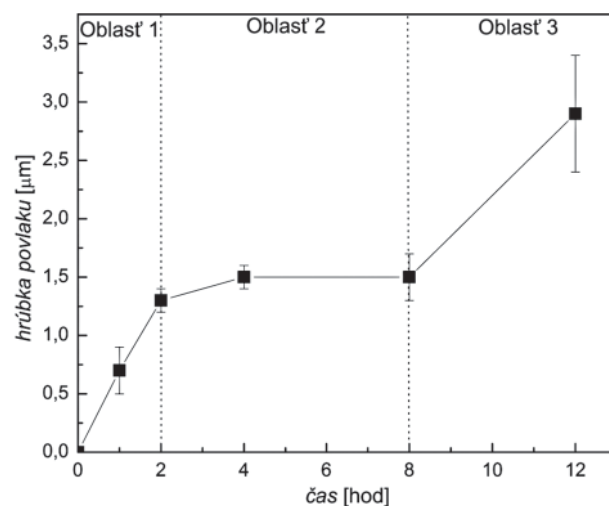


f)

Obr. 2. Morfológia fluoridového konverzného povlaku pripraveného na AZ61 po rôznom čase ponoru v tavenine Na[BF₄] pri teplote 450 °C a kolmý rez povlakovanej vzorky
 Fig. 2. Surface morphology of fluoride conversion coating after various time in melt of Na[BF₄] salt at 450 °C and cross-section of fluoride conversion coated specimen

Z priečných rezov povlakovaných vzoriek bola pomocou SEM analýzy určená hrúbka povlaku. Príklad priečného rezu s plošnou EDX analýzou pre čas ponoru 1 hod je uvedený na Obr. 2g. Povlaky pripravené pri časoch ponoru 1, 2, 4 a 8 hod boli kompaktné, rovnomerne hrubé a bez viditeľných defektov, ktoré by zasahovali až na podkladový kov AZ61.

Na Obr. 3 je uvedený graf závislosti určenej hrúbky pripraveného povlaku na čase expozície vzorky v tavenine soli Na[BF₄]. Z grafu je zrejмый postupný rast hrúbky povlaku s časom. Do dvoch hodín ponoru zliatiny v tavenine Na[BF₄] (Obr. 3, Oblasť 1) bol zaznamenaný rýchlejší rast vrstvy v porovnaní s dlhšími časmi prípravy povlaku, 4 a 8 hod (Obr. 3, Oblasť 2). V rozmedzí ponoru 4 až 8 hod došlo k výraznému spomaleniu rastu primárnej vrstvy, čo súvisí s povahou vzniknutého fluoridového konverzného povlaku ako bariéry pre jeho ďalší rast. Po 8 hod ponoru došlo k opätovnému zvýšeniu rýchlosti rastu vrstvy (Obr. 3, Oblasť 3), čo však môže súvisieť so zabudovaním hliníku do vrstvy pri čase expozície vzorky v tavenine po dobu 12 hod. Všetky pripravené povlaky sa opticky javili ako nepriehľadné, svetlo-šedej farby.



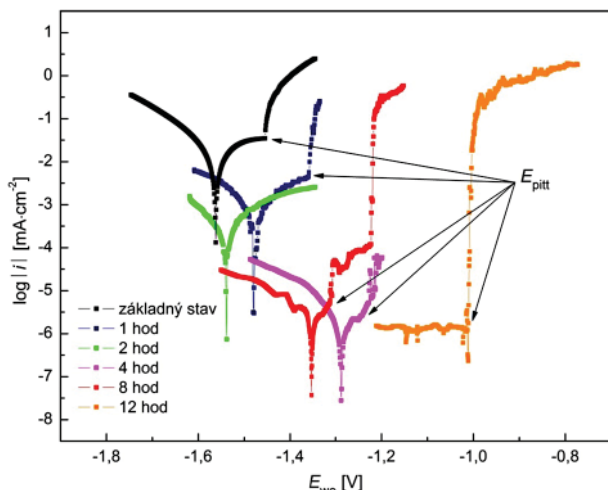
Obr. 3. Zmena hrúbky povlaku v závislosti na čase ponoru v tavenine soli Na[BF₄]

Fig. 3. Variation of coating thickness depending on treatment time in Na[BF₄] salt melt

Elektrochemické charakteristiky

Na Obr. 4 je uvedený graf vybraných polarizačných kriviek horčíkovej zliatiny AZ61 bez a s fluoridovým konverzným povlakom nameraných v roztoku SBF pri teplote 37 ± 2 °C. Graf je uvedený v semilogaritmických súradniciach. Pre každý čas ponoru horčíkovej zliatiny AZ61 v tavenine Na[BF₄] bolo meranie polarizačných kriviek vykonané šesťkrát. V Tab. 2 sú uvedené typické termodynamické (korózný potenciál, E_{corr}) a kinetické (korózná prúdová hustota, i_{corr} a vypočítaná hodnota koróznych rýchlostí, v_{corr}) charakteristiky získané z polarizačných kriviek ich vyhodnotením pomocou Tafelovej analýzy.

Povrch vzorky po 8 hod ponoru v tavenine je po vykonaní potenciodynamických skúšok koróznej odolnosti dokumentovaný na Obr. 5.



Obr. 4. Polarizačné krivky pre základný stav AZ61 a vzorky s fluoridovým konverzným povlakom pri rôznom čase ponoru

Fig. 4. Polarization curves of AZ61 without and with fluoride conversion coating

Tab. 2. Typické elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ61 po rôznych časoch ponoru v Na[BF₄] / Electrochemical characteristics of AZ61 alloy after various treatment time in Na[BF₄]

Čas ponoru [hod]	E_{corr} [mV]	E_{pitt} [mV]	i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	v_{corr} [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
0	-1 665	-1 455	46,772	1,044
1	-1 480	-1 359	1,918	$4,281\cdot 10^{-2}$
2	-1 538	–	0,225	$5,022\cdot 10^{-3}$
4	-1 287	-1 249	0,007	$1,60\cdot 10^{-4}$
8	-1 353	-1 315	0,005	$1,14\cdot 10^{-4}$
12	-1 012	-1 015	0,001	$1,61\cdot 10^{-9}$



Obr. 5. Povrch vzorky po potenciodynamickej skúške koróznej odolnosti napadnutý pittingom (8 hod ponoru v tavenine Na[BF₄] pri teplote 450 °C)

Fig. 5. Surface of sample after potentiodynamic polarization test attacked by pitting (8 hour in melt of Na[BF₄] at 450 °C)

DISKUSIA

Pripravený fluoridový konverzný povlak na horčíkovej zliatine AZ61 bol zložený z primárnej a sekundárnej vrstvy. Zloženie sekundárnej vrstvy, zistené pomocou EDX analýzy pripravených povlakov, pomerovo odpovedá podvojnjej soli NaMgF₃, čo súhlasí s literatúrou [13, 14]. Sekundárna vrstva bola z pripravených vzoriek odstránená rozpustením (vyvarením) za účelom prevencie jej toxicity. Zistené chemické zloženie primárnej vrstvy pomocou EDX pomerovo odpovedalo zlúčenine MgF₂, čo taktiež súhlasí s literatúrou [13, 14].

Výnimkou je fluoridový konverzný povlak pripravený pri čase ponoru 12 hod v tavenine Na[BF₄], kde bola v povlaku zistená prítomnosť hliníku (viď Obr. 2). Pri daných podmienkach procesu povlakovania dochádza pri teplote 407 ± 1 °C k rozkladu soli Na[BF₄] na NaF a BF₃ [20]. BF₃ so vzdušnou vlhkosťou ďalej hydrolyzuje za vzniku H₃BO₃ (jej anhydrid, B₂O₃) a HF. Vzniknutá HF mohla ďalej reagovať s Al₂O₃ za vzniku AlF₃ [21], ktorý prechádzal do taveniny. Týmto mechanizmom preto mohlo dochádzať ku kontaminácii taveniny a následne aj fluoridového konverzného povlaku hliníkom. SEM analýza povrchu primárneho fluoridového povlaku, ako aj prierečného rezu pripravených vzoriek pri časoch ponoru do 12 hod v tavenine Na[BF₄] preukázala, že došlo k vytvoreniu kompaktnej rovnomernej vrstvy na celom povrchu horčíkovej zliatiny AZ61.

Pri čase ponoru 1 hod boli v povlaku pozorované póry, ktoré sa však s narastajúcim časom ponoru v tavenine postupne zacelovali, až boli pozorované len preliačiny. EDX analýzou však bolo preukázané, že prítomné defekty nezasahovali na podkladovú zliatinu AZ61. Morfológia povlaku pri 12 hod expozície v tavenine vykazovala už členitú štruktúru, čo pravdepodobne súviselo s preukázanou prítomnosťou hliníku v povlaku, a tým aj so zmenou mechanizmu tvorby povlaku a jeho morfológie.

Pozorovaný nárast hrúbky povlaku vzhľadom na čas ponoru je možné rozdeliť do 3 častí (viď Obr. 3). V oblasti 1 je pozorovaná rýchlejšia tvorba povlaku v porovnaní s oblasťou 2, kedy do 8 hod ponoru vzorky v tavenine bol pozorovaný len pozvoľný nárast hrúbky povlaku. Mechanizmus vzniku povlaku môže byť riadený kinetikou samotnej chemickej reakcie reaktantov, vedúcej k vzniku produktu vo forme povlaku, ako aj difúziou jednotlivých reaktantov objemom materiálu k sebe. V oblasti 1 grafu na Obr. 3 dochádzalo k rovnomernému nárastu rastu hrúbky povlaku. Tento rovnomerný nárast mohol byť zabezpečený dostatočne rýchlou difúziou reaktantov objemom povlaku k mieste ich stretu. V oblasti 2 už pravdepodobne samotný povlak vytváral bariéru voči ďalšiemu rastu, a tak došlo k obmedzeniu prísunu reaktantov k sebe. Mechanizmus vzniku konverzného povlaku z taveniny soli ešte nie je

v literatúre objasnený. V oblasti 3 pozorujeme opätovný rýchly nárast hrúbky povlaku, čo však môže súvisieť so zmenou mechanizmu tvorby vrstvy vzhľadom na kontamináciu taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ hliníkom.

V prípade, že by povlak nebol kompaktný a boli by v ňom prítomné defekty, ktoré by eventuálne zasahovali až na podkladový materiál, dochádzalo by k jeho koróznemu napadnutiu a bol by pozorovaný pitting. Tento druh napadnutia by bol zapríčinený rozdielnymi hodnotami korózných potenciálov pre fluoridový konverzný povlak a podkladový materiál, kde by mohlo dochádzať k tvorbe galvanických článkov na rozhraní fáz, čo je v prípade AZ horčíkových zliatin pozorované aj pri prítomnosti intermetalických fáz.

Cieľom metódy LP bolo získať kvantitatívne informácie o priebehu korózných procesov. V grafe na Obr. 4 v anódovej oblasti (okrem ponoru horčíkovej zliatiny po dobu 2 hod) boli pozorované skokové zmeny prúdovej hustoty pri určitých potenciáloch. Tomu podľa [22] odpovedá iniciácia bodovej korózie (pitting) označená ako E_{pitt} (Obr. 4). Tento spôsob korózneho napadnutia povrchu vzoriek, ktoré je pre zliatinu AZ61 charakteristický, bolo možné zaznamenať aj vizuálne po vykonaní experimentov (Obr. 5). Vznik pittingu je vysvetľovaný vznikom galvanických článkov na rozhraní prítomných intermetalických fáz a tuhého roztoku legujúcich prvkov v Mg [23, 24]. Tento efekt bol následne potlačený vytvorením konverzného povlaku, kde je viditeľný posun ako hodnôt korózneho potenciálu, E_{corr} , tak aj hodnôt potenciálu kedy dochádza ku koróznemu napadnutiu vzoriek pittingom, E_{pitt} , ku pozitívnejším hodnotám (Tab. 2). K napadnutiu pittingom pravdepodobne došlo v miestach, kde bol pripravený povlak nerovnomernej hrúbky a vyskytovali sa v ňom defekty, čo bolo pozorované pri kratších časoch tvorby povlaku. Každopádne hodnoty E_{pitt} povlakovaných vzoriek boli pozitívnejšie ako tomu bolo v prípade nepovlakovaného materiálu, Tab. 2, a teda je možné tvrdiť, že pripravený konverzný povlak zvyšuje aj koróznú odolnosť tvárnenej zliatiny AZ61 proti napadnutiu pittingom. Aj keď korózne charakteristiky v prípade povlaku vytvoreného po 12 hod ponoru vzoriek v tavenine môžu byť ovplyvnené obsahom Al v povlaku, z Tab. 2 je viditeľný nárast korózneho odporu všetkých vzoriek AZ61 s povlakom z termodynamického hľadiska. Analýzou získaných hodnôt z kinetického hľadiska, Tab. 2, je možné konštatovať, že vzorky s fluoridovým konverzným povlakom vykazovali menšie hodnoty i_{corr} v porovnaní s horčíkovou zliatinou AZ61 bez povlaku. Z hľadiska kinetiky je toto zistenie dôležité, a to z toho dôvodu, že i_{corr} je priamo úmerná v_{corr} [25]. V prípade ponoru horčíkovej zliatiny do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ po dobu 1 hod došlo k zníženiu i_{corr} až o 96 % a klesajúci trend pokračoval s rastúcou dobou ponoru vzoriek v tavenine soli. Aj keď nebol zaznamenaný výrazný

nárast hrúbky povlaku medzi časmi ponoru v tavenine 2 až 8 hod, pomocou LP bol zaznamenaný pokles i_{corr} , a teda aj vypočítaných hodnôt korózných rýchlostí povlakovaných vzoriek. V prípade 12 hod bola v_{corr} znížená až o 9 rádov oproti nepovlakovanej vzorke, avšak toto veľmi výrazné zvýšenie korózneho odporu môže súvisieť s prítomnosťou hliníku v povlaku. Prítomnosť hliníku v povlaku môže nežiaduco ovplyvniť jeho biokompatibilitu, a preto je tento typ povlaku potenciálne využiteľný na iné (napr. industriálne), nie medicínske aplikácie.

Aj keď v časoch 2, 4 a 8 hod dochádzalo len k pozvoľnému nárastu hrúbky povlaku, zaznamenáme poznateľný pokles hodnôt i_{corr} . Nárast korózneho odporu v tomto časovom rozmedzí je možné vysvetliť zmenou morfológie povlaku, kedy s narastajúcou dobou ponoru dochádzalo k zaceľovaniu prítomných pórov a vyhladeniu povlaku. Odstránením defektov a vrubov došlo k odstráneniu oslabených miest, ktoré sú menej odolné koróznemu prostrediu a môže dôjsť k ich skoršiemu prerazeniu ako bariéry a ku koróznemu napadnutiu. Účelom fluoridového konverzného povlaku je spomaliť koróznú rýchlosť horčíkového implantátu hlavne v počiatočnom štádiu jeho vystavenia koróznemu prostrediu, v prípade medicínskej aplikácie prostrediu telesných tekutín. Tým by sa priaznivo ovplyvnil nadmerný vývoj vodíku pri degradácii implantátu.

ZÁVERY

Na tvárnenej horčíkovej zliatine AZ61 bol úspešne pripravený fluoridový konverzný povlak vložením vzoriek zliatiny do roztavenej soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote 450 °C po rôznu dobu expozície. Sekundárna vrstva o zložení NaMgF_3 bola úspešne odstránená rozpustením (vyvarením) v destilovanej vode. Ponechaná primárna vrstva MgF_2 na horčíkovej zliatine bola kompaktná a rovnomerne hrubá, pričom jej hrúbka sa menila v závislosti od času jej prípravy. Z výsledkov skúšok LP v prostredí SBF pri teplote 37 ± 2 °C je zrejmé, že fluoridový konverzný povlak pripravený touto technikou výrazne zvýšil koróznú odolnosť tvárnenej horčíkovej zliatiny AZ61.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená projektom r. č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržiteľnosť a rozvoj (Národného programu udržiteľnosti I, Ministerstvo školstva, mládeže a telovýchovy). Autori ďakujú za podporu pri vykonávaní experimentálnych prác Agentúre na podporu výskumu a vývoja prostredníctvom projektov APVV-14-0284 a APVV-14-0772.

LITERATURA

1. Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J. a Dias, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials, A review. *Biomaterials* **2006**, 27, 1728-1734.
2. Swaminathan, R. Magnesium metabolism and its disorders, *The Clinical biochemist* **2003**, 24, 47-66.
3. Zaman, Fahim, et al. Severe Hypermagnesemia Resulting from Laxative Use in a Patient with Renal Insufficiency. *Hospital Physician* **2002**, 51-54.
4. Salahshoor, M., Guo, Y. Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance. *Materials* **2012**, 5, 135-155.
5. Cha, P.R., et al. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases, *Scientific Reports* **2013**, 3, 1-6.
6. Ishizaki, T., Shigematsu, I., Saito, N. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203, 2288-2291.
7. Cui, F., et al. Calcium phosphate coating on magnesium alloy for modification of degradation behavior, *Frontiers of Materials Science* **2008**, 2, 143-148.
8. Shadanbaz, S., Dias, G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review, *Acta Biomaterialia* **2012**, 8, 20-30.
9. Chiu, K.Y., Wong, M.H., Man, M.H. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants, *Surface and Coatings Technology* **2007**, 202, 590-598.
10. Li, J.Z., et al. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, 19, 50-54.
11. Mao, L.; Yuan, G.; Niu, J.; Zong, Y. a Dingm W. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment, *Materials Science and Engineering* **2013**, 33, 242-250.
12. Yan, T., et al. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy, *Materials Science and Engineering: C* **2010**, 30, 740-748.
13. Yamamoto, A., Ohse, T., Tsubakino, H. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides, *Materials Science Forum* **2005**, 475-479, 505-508.
14. Yamamoto, A., Terawaki, T. a Tsubakino, H. Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloys. *Materials transactions* **2008**, 49, 1042-1047.
15. Avedesian, M. M., Baker, H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys **1999**, 314.
16. Yokel, R. The toxicology of aluminum in the brain: a review, *Neurotoxicology* **2000**, 21, 813-28.
17. Costantino, D. G., et al. Assessment of in vitro temporal corrosion and cytotoxicity of AZ91D alloy, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2012**, 23, 2553-2562.
18. Zhang, S. Biological and Biomedical Coatings Handbook: Applications 2011, 976.
19. Cell Culture Product, https://brunschwig-ch.com/pdf/downloads/PA_Catalog.pdf [online]. [cit. 2016-10-10].
20. Cantor, S. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts, *Technical Report* **1968**, ORNL-TM-2316.
21. Jia, W.Z., et al. 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, 8987-8990.
22. Zaid, B., et al. 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.
23. Li, L., Nam, N. D. Effect of yttrium on corrosion behavior of extruded AZ61 Mg alloy, *Journal of Magnesium and Alloys* **2016**, 4, 44-51.
24. Zhu, S., Liu, Z., Qu, R. X., Wang, L. G., Li, W. Q., Guan, S. 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, 249-255.
25. Mhaede, M., Pastorek, F., Hadzima, B. Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), *Materials Science and Engineering: C* **2014**, 39, 330-335.