Vývoj vrstvy vápenatého fosfátu-dihydrátu (DCPD) pripravenej metódou large amplitude sinusoidal voltammetry (LASV) na koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny ZW3 v prostredí obsahujúcom chloridy

Evolution of the dicalcium phosphate-dihydrate (DCPD) coating created by large amplitude sinusoidal voltammetry (LASV) on corrosion resistance of the ZW3 magnesium alloy in chloride containing environment

Kajánek D.^{1,2}, Hadzima B.², Pastorek F.², Neslušan Jacková M.²

¹ Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva

² Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum

E-mail: daniel.kajANEK@fstroj.uniza.sk

Tento príspevok je zameraný na prípravu vrstvy vápenatého fosfátu-dihydrátu (DCPD) na povrchu horčíkovej zliatiny ZW3. Na prípravu tejto vrstvy bola použitá katódová elektrodepozíčná metóda nazvaná Large Amplitude Sinusoidal Voltammetry (LASV). Vrstva DCPD bola pripravená pri teplote $22 \pm 2^\circ\text{C}$ s využitím elektrolytu zloženého z $0,1\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,06\text{M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a H_2O_2 . Na hodnotenie elektrochemických charakteristík bola použitá elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) v prostredí $0,1\text{M NaCl}$. Získané dáta vo forme Nyquistových diagramov boli analyzované metódou ekvivalentných obvodov. Zo získaných hodnôt polarizačného odporu R_p je zrejmé, že vrstva vápenatého fosfátu-dihydrátu (DCPD) pripravená LASV elektrodepozíciou zvyšuje koróznú odolnosť zliatiny ZW3 vo zvolenom prostredí.

The contribution is focused on the preparation of coating based on the dicalcium phosphate-dihydrate (DCPD) on the surface of ZW3 magnesium alloy. For the preparation of the coating a cathodic electrodeposition technique called Large Amplitude Sinusoidal Voltammetry (LASV) was used. The DCPD layer was prepared at the temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$ in electrolyte composed of $0.1\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0.06\text{M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and H_2O_2 . Electrochemical characteristics were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.1M NaCl solution. The obtained data in form of Nyquist plots were analysed by the equivalent circuit method. It is clear from the measured values of polarization resistance R_p that dicalcium phosphate-dihydrate (DCPD) layer prepared by LASV electrodeposition technique improved corrosion resistance of ZW3 alloy in the chosen environment.

ÚVOD

Horčíkové zliatiny patria u konštruktérov medzi vyhľadávané materiály keďže v súčasnosti je snaha o znižovanie výrobných nákladov, znižovanie spotreby pohonných hmôt a pod. Tieto zliatiny predstavujú kombináciu viacerých výhodných vlastností, ktoré umožňujú tento problém vyriešiť. Sú nimi najmä nízka hmotnosť, vysoká špecifická pevnosť (pomer pevnosti a hustoty) a vysoký tlmiaci účinok. Z ekologického hľadiska je výhodou ich bezodpadové využitie keďže po skončení životnosti súčiastok môžu byť tieto využité v protikoróznej ochrane ako obetované anódy [1-5]. Ďalšou zaujímavou vlastnosťou niektorých horčíkových zliatin je schopnosť biodegradácie, a teda aj možnosť využiť ich v biomedicínskych aplikáciách [6-8]. Faktorom, ktorý výrazne obmedzuje využitie horčíkových zliatin vo viacerých prostrediach je ich vysoká reaktivita, z ktorej vyplýva ich nízka korózná odol-

nosť [9-11]. Podľa viacerých autorov je táto vlastnosť spôsobená povrchovým filmom na báze oxidov MgO a hydroxidov MgOH_2 , vznikajúcim počas expozície na vzduchu, resp. vo vodných prostrediach. Film zložený z MgOH_2 je podľa Pourbaixovho diagramu pre horčík stabilný len v silno zásaditých prostrediach, a teda pre kyslé a neutrálne prostredia neposkytuje dostatočnú ochranu [12,13]. Pretože je tento film mierne rozpustný vo vode, neposkytuje dlhodobú ochranu voči korózii ani v tomto prostredí. Ak sú v prostrediach prítomné chloridy, bromidy alebo sírany, dôjde k okamžitému porušeniu tejto vrstvy [14]. Ďalšou príčinou nízkej korózne odolnosti sú mikrogalvanická korózia a prítomnosť nečistôt v štruktúre horčíkových zliatin. Vo väčšine prípadov vzniká korózia Mg a jeho zliatin z lokálnej korózie. Typ korózneho napadnutia závisí od chemického zloženia a podmienok prostredia. Atmosférickú koróziu možno pozorovať v priemyselných prostrediach [15,16]. Turnold a kol. zistili, že korózia čistého Mg prebieha

transkryštalickou formou, zatiaľ čo korózia Mg zliatin bola viac rovnomerná [17]. V súčasnej dobe existuje niekoľko spôsobov ako predĺžiť z korózneho hľadiska životnosť horčíkových súčiastok ako sú napr. katódová ochrana, plátovanie a pod. Medzi najviac používané spôsoby patrí aj vytváranie rôznych vrstiev a povlakov, ktoré slúžia ako bariéra pred agresívnymi zložkami prostredia [18-20]. Jednou skupinou takýchto vrstiev sú aj vrstvy na báze vápenatých fosfátov (CaP). Existuje niekoľko druhov týchto fosfátov medzi ktoré patria hydroxyapatit (HA), trikalcium fosfát (TCP), oktavápenatý fosfát (OCP) a vápenatý fosfát-dihydrát (DCPD) [21,22]. Tieto vrstvy boli pôvodne vyvinuté pre zliatinu titánu a ich prednosťou sú dobré mechanické vlastnosti a tiež vynikajúca biokompatibilita, keďže sú netoxické a prispievajú k lepšej regenerácii kostí [23,24]. Vápenatý fosfát-dihydrát predstavuje pomerne lacnú povrchovú úpravu a jeho výhodou je aj jednoduchosť prípravy na rôznych kovových povrchoch. DCPD je možné použiť aj ako medzikrok pri príprave stabilnejšej fázy – hydroxyapatitu. Na rozdiel od klasických precipitačných techník, použitie DCPD ako prekursoru pri príprave hydroxyapatitu umožňuje kontrolovať veľkosť kryštálov [23,25,26]. Na prípravu takýchto vrstiev sa ako najvýhodnejšia metóda javí katódová elektrodepozícia [27-29]. Pri katódovej polarizácii konštantným potenciálom však na povrchu horčíkových zliatin dochádza k nežiadúcemu vývoju vodíka (sprievodný jav pri katódovej polarizácii Mg zliatin), ktorý komplikuje nukleáciu kryštálov DCPD [12,13,30]. Použitie techniky LASV, pri ktorej je aplikovaný premenlivý potenciál, môže tento problém odstrániť vďaka vybitiu negatívne nabitých povrchových vrstiev, čo umožní iónom z roztoku difundovať smerom k povrchu. Výsledkom je, že nedochádza k nárastu vývoju vodíka s rastúcim depozičným časom.

Cieľom predkladanej práce je stanoviť vplyv vrstvy vápenatého fosfátu-dihydrátu (DCPD) pripraveného pomocou elektrodepozíčnej techniky LASV na elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatin ZW3 v agresívnom prostredí obsahujúcom chloridové ióny.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Ako experimentálny materiál bola použitá horčíková zliatina ZW3. Jej chemické zloženie (Tab. 1) bolo stanovené EDXRF analýzou na prístroji QUANT'X EDXRF Spectrometer. Vzorky určené na pozorovanie

mikroštruktúry boli odobraté a pripravené podľa štandardných metalografických metód určených pre horčíkové zliatiny, po ktorých nasledovalo leptanie v 2 % Nitale. Mikroštruktúra bola hodnotená s využitím optického svetelného mikroskopu ZEISS Axio Observer Z1 a softvéru AxioVision Rel 4.5.

Pred prípravou vrstvy DCPD boli vzorky zaliate do epoxidovej živice a pomocou skrutky bolo vytvorené vodivé spojenie. Následne boli vzorky obrúsené na brúsnom papieri o zrnitosti 1000, opláchnuté vodou, etanolom a vysušené prúdom vzduchu. Elektrolyt na prípravu DCPD vrstvy pozostával z 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,06 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a H_2O_2 a jeho pH bolo 4,1 [29]. Na prípravu vrstvy bolo použité trojelektrodové zapojenie, v ktorom bola vzorka ZW3 zapojená ako katóda, platínová elektróda zapojená ako anóda a nasýtená kalomelová elektróda slúžila ako referenčná elektróda (+0,2446 V vs. SHE). Celý proces prebiehal s využitím laboratórneho potenciostatu VSP od firmy Biologic SAS pri teplote $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Počas 60 minút bol na vzorku aplikovaný sínusový potenciál v rozmedzí od -1,9 V do -1,5 V voči potenciálu referenčnej elektródy s frekvenciou 0,017 Hz (Obr. 1) [26]. Po skončení elektrodepozície bola vzorka opláchnutá vodou a etylalkoholom a vysušená prúdom vzduchu. Pre pozorovanie vývoja vrstvy DCPD a pre detailnejšiu interpretáciu procesov prebiehajúcich na povrchu vzorky bola vykonaná fotodokumentácia povrchu vo vybraných časových úsekoch počas elektrodepozície. Na tento účel bol použitý stereomikroskop Nikon AZ100 a príslušný software NIS-Elements D3.1.

Obr. 1. Časová závislosť aplikovaného potenciálu
Fig. 1. Time dependence of applied potential

Tab. 1. Chemické zloženie Mg zliatin ZW3 / Chemical composition of ZW3 Mg alloy

Prvok	Zn	Zr	Mn	Co	Fe	Al	Cu	Si	Mg
hm. %	2,89	0,94	0,01	0,007	0,002	≤0,005	≤0,005	≤0,005	zv.

Na hodnotenie koróznej odolnosti formou merania vybraných elektrochemických veličín brúsených vzoriek a vzoriek s povrchovou úpravou na báze DCPD bola využitá metóda elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) v prostredí 0,1M NaCl. Merania boli vykonávané pri teplote 22 ± 2 °C na prístroji VSP Biologic SAS v laboratórnej koróznej cele pri trojelektrodovom zapojení, kde vzorka ZW3 bola zapojená ako pracovná elektróda, platínová elektróda slúžila ako pomocná elektróda a ako referenčná elektróda bola použitá nasýtená kalomelová elektróda. Rozsah meraných frekvencií bol stanovený od 100 kHz po 10 mHz, pričom amplitúda aplikovaného sínusového napätia bola 15 mV. Čas ustálenia potenciálu medzi vzorkou a testovacím elektrolytom bol nastavený na 5 minút. Polarizáciu vzorky zabezpečovala jednosmerná zložka napätia, ktorá bola nastavená na hodnotu voľného potenciálu dosiahnutého po 5 minútach expozície v roztoku 0,1M NaCl. Získané dáta vo forme Nyquistových diagramov boli následne analyzované metódou ekvivalentných obvodov s využitím softwaru EC Lab V10.34. Pri analýze bol použitý ekvivalentný obvod pre Nyquistov diagram s dvoma kapacitnými slučkami uvedený na Obr. 2, ktorý popisuje situáciu, kedy sa na povrchu materiálu nachádzajú oblasti s rozdielnym elektrochemickým správaním. V tomto obvode predstavuje prvok R_Ω odpor elektrolytu. Polarizačný odpor R_p je daný súčtom čiastkových odporov R_{p1} a R_{p2} ($R_p = R_{p1} + R_{p2}$). Prvok CPE sa nazýva konštantný fázový element, ktorý v obvode nahrádza kondenzátor a reprezentuje nehomogenitu povrchu elektródy [31].

Obr. 2. Ekvivalentný obvod pre Nyquistov diagram s dvoma kapacitnými slučkami

Fig. 2. Equivalent circuit for Nyquist diagram with two capacitance loops

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZW3 (Obr. 3) je tvorená polyedrickými zrnami tuhého roztoku zinku, zirkónu a ostatných prísadových prvkov v horčíku. V štruktúre sa taktiež nachádza aj intermetalická fáza $ZnZr_2$. Veľké oblasti sú tvorené tuhým roztokom prísadových prvkov v horčíku s vysokým obsahom horčíka.

Obr. 3. Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny ZW3
Fig. 3. Microstructure of ZW3 Mg alloy

Na Obr. 4 je zobrazená časová závislosť prúdovej hustoty zaznamenatej počas procesu vytvárania vrstvy DCPD metódou LASV doplnená o fotodokumentáciu povrchu vzoriek vo vybraných časových úsekoch. Aplikácia uvedeného potenciálu (viď. kap. Experimentálna časť) viedla k polarizácii vzorky do katódovej oblasti, čím bol umožnený proces redukcie na povrchu vzorky a dochádzalo k deponovaniu iónov zo zložiek elektrolytu na povrch vzorky a vytváraniu vrstvy DCPD. Z časového priebehu prúdovej hustoty je vidieť, že v prvom štádiu (prvých 500 s) dochádza k jej nárastu v niekoľkých krokoch až po maximálnu hodnotu (absolútna hodnota) $-1,38 \text{ mA cm}^{-2}$. Po skončení prvej fázy začína prúdová hustota klesať podobne intenzívne ako narastala až po čas 1750 s, kedy dosiahla hodnotu $-0,088 \text{ mA cm}^{-2}$. Posledná fáza sa vyznačuje osciláciou prúdovej hustoty okolo strednej hodnoty $-0,013 \text{ mA cm}^{-2}$ až po ukončenie depozície po 60 minútach.

Obr. 4. Priebeh elektrodepózie DCPD metódou LASV doplnený o fotodokumentáciu
Fig. 4. Process of DCPD electrodeposition by LASV technique supported by photodocumentation

Na základe fotodokumentácie povrchov vzoriek (Obr. 4) možno konštatovať, že po bod C dochádza k nukleácii a rastu útvarov DCPD na povrchu vzorky v miestach s najlepším termodynamickým predpokladom k týmto procesom. V nasledujúcom priebehu končí nukleácia a začína prevládať priestorový rast útvarov DCPD reprezentovaný bodmi D, E a F. V bode D je povrch vzorky pokrytý vrstvou približne na 95 %. V bode G je možné vidieť, že povrch je súvisle pokrytý vrstvou vápenatého fosfátu. Od tohto bodu dochádza k takzvanému utesňovaniu priestorov medzi kryštálmi DCPD [32]. Po skončení procesu elektrodepozície metódou LASV je v bode H povrch pokrytý vrstvou DCPD, ktorá má kryštalickú, resp. vločkovú morfológiu.

Nyquistove diagramy v prostredí 0,1M NaCl pre brúsené vzorky ZW3 a vzorky ZW3 s povrchovou úpravou na báze DCPD sú uvedené na Obr. 5. Hodnoty elektrochemických charakteristík získané analýzou nameraných dát sú uvedené v Tab. 2. Ako možno vidieť z tvarov príslušných diagramov, tak diagram pre brúsené vzorky a aj pre povrchovo upravené vzorky je tvorený dvomi kapacitnými slučkami. Znamená to, že boli získané dve hodnoty polarizačného odporu R_p . Ich interpretácia je však pre oba povrchy rozdielna. Pri vzorkách s brúseným povrchom predstavuje prvá kapacitná slučka (odpor R_{p1}) odpor určitej bariéry koróznych produktov, ktorá vznikla na povrchu vzorky v dôsledku expozície v testovacom elektrolyte. Druhá kapacitná slučka (odpor R_{p2}) predstavuje odpor prenosu náboja na rozhraní vzorka/elektrolyt. V prípade vzorky s povrchovou úpravou DCPD predstavuje prvý oblúk Nyquistovho diagramu odpor pórov vrstvy (odpor R_{p1}) a druhý kapacitný oblúk predstavuje odpor voči prenosu náboja na rozhraní vzorka/elektrolyt (odpor R_{p2}).

Z vypočítaných hodnôt polarizačných odporov pre brúsené a povrchovo upravené vzorky (Tab. 2) je možné vidieť, že vzorky s povrchovou úpravou na báze DCPD pripravenou pomocou LASV metódy vykazujú viac ako 5-násobný nárast hodnôt polarizačného odporu R_p v porovnaní s hodnotami dosiahnutými pre brúsené vzorky. Vyššie hodnoty polarizačného odporu predstavujú vyššiu odolnosť voči korózii na základe čoho možno konštatovať, že vrstva DCPD pripravená metódou LASV predstavuje účinnú bariéru, ktorá spomaľuje degradáciu horčíkovej zliatiny ZW3.

Obr. 5. Nyquistove diagramy v prostredí 0,1M NaCl pre brúsené vzorky a vzorky s DCPD

Fig. 5. Nyquist diagrams measured in 0.1M NaCl for non-coated and DCPD coated samples

Tab. 2. Elektrochemické charakteristiky brúsených vzoriek a vzoriek s DCPD v 0,1M NaCl / *Electrochemical characteristics of ground samples and DCPD coated samples in 0.1M NaCl*

Stav povrchu	Brúsené vzorky	DCPD
R_Ω ($\Omega \text{ cm}^2$)	108 ± 15	73 ± 6
R_{p1} ($\Omega \text{ cm}^2$)	712 ± 22	664 ± 17
R_{p2} ($\Omega \text{ cm}^2$)	183 ± 16	4340 ± 144
R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	895 ± 41	5004 ± 153
CPE_1 ($10^{-6} \text{ F s}^{n-1}$)	16 ± 1	$0,8 \pm 0,01$
CPE_2 ($10^{-6} \text{ F s}^{n-1}$)	21 ± 3	$18,6 \pm 2,1$
n_1	$0,8 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,02$
n_2	$0,9 \pm 0,003$	$0,6 \pm 0,01$

ZÁVER

Na základe vykonaných experimentov, výsledkov a analýz možno konštatovať nasledovné závery:

- Použitie elektrodepozície techniky large amplitude sinusoidal voltammetry v zvolenom roztoku viedlo k vzniku vrstvy vápenatého fosfátu-dihydrátu na povrchu horčíkovej zliatiny ZW3.
- Vykonaná fotodokumentácia ukazuje, že celý povrch vzorky je pokrytý útvarmi DCPD po 60 minútach elektrodepozície.
- Hodnota polarizačného odporu vzoriek s povrchovou úpravou na báze DCPD dosiahla hodnotu $5004 \Omega \text{ cm}^2$, čo je viac ako 5-násobne vyššia hodnota v porovnaní s hodnotou polarizačného odporu brúsených vzoriek, ktoré dosiahli hodnotu $895 \Omega \text{ cm}^2$.
- Vrstva DCPD pripravená pomocou elektrodepozície techniky large amplitude sinusoidal voltammetry pozitívne ovplyvňuje koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny ZW3 v prostredí 0,1M NaCl.

PodĎakovanie

Tento výskum je podporený Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied cez projekty VEGA č. 1/0045/17, Európskym projektom Výskumné centrum Žilinskej univerzity v Žiline – Druhá fáza: ITMS 313011D011 a projektu ITMS 26220220121.

LITERATÚRA

- Brunelli K. et al. Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloy, *Corrosion Science* **2005**, 47, 989-1000.
- Cui X. et al. Structure and corrosion resistance of modified micro-arc oxidation coating on AZ31B magnesium alloy, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China* **2016**, 26, 814-821.
- Han B. et al. Fabrication of a novel Mg-RE (Nd,Ce) intermetallic compound coating by molten salt diffusion and its effect on corrosion resistance of magnesium alloys, *Journal of Rare Earths* **2016**, 34,
- Nový F. et al. Very high cycle fatigue behaviour of as-extruded AZ31, AZ80, and ZK60 magnesium alloys, *International Journal of Materials and Research* **2009**, 100, 288-291.
- Wang Y. et al. Corrosion behaviors and effects of corrosion products of plasmaelectrolytic oxidation coated AZ31 magnesium alloy under the saltspray corrosion test, *Applied Surface Science* **2016**, 378, 435-442.
- Zhao, Y. et al. Formation and electrochemical behavior of Al and O plasma-implanted biodegradable Mg-Y-RE alloy, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 132, 187-191.
- Feng A., Han Y., Mechanical and in vitro degradation behavior of ultrafine calcium polyphosphate reinforced magnesium-alloy composites, *Materials and Design* **2011**, 32, 2813-2820.
- Gu, Y. et al. Long-term corrosion inhibition mechanism of microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications, *Materials and Design* **2013**, 46, 66-75.
- Gnedenkova A.S. et al. Features of the corrosion processes development at the magnesium alloys surface, *Surface and Coatings Technology* **2013**, 225, 112-118.
- Nasiri Vatan N., Ebrahimi-kahrizsangi R., Kasiri-asgarani M. Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, 683, 241-255.
- Say W.C., Chen C.C, Hsieh S. Electrochemical characterization of non-chromate surface treatments on AZ80 magnesium, *Materials Characterization* **2008**, 59, 1400-1406.
- Esmaily, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Progress in Materials Science* **2017**, 89, 92-193.
- Song G.L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, 563-586.
- Shaw B.A. Corrosion resistance of magnesium alloys, *ASM Handbook, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection* **2003**, 13a, 692-696.
- Nwaogu N.C. et al. Influence of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet, *Corrosion Science* **2009**, 51, 2544-2556.
- Ghali E. Activity and passivity of magnesium and its alloy, *Corrosion of magnesium alloys*, edited by G.L. Song **2011**, 1, 66-109.
- Turnold R. et al. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions, *Corrosion Science* **1977**, 17, 353-365.
- Hadzima B. et al. Cathodic anticorrosive protection of magnesium alloy AZ91, *Kovové materiály* **2003**, 41, 257-269.
- Gu Ch. et al. Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution, *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, 391, 104-109.
- Mohedano M., Blawert C., Zheludkevich M.L. Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy, *Materials and Design* **2015**, 86, 735-744.
- Kannan M.B. Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review, *Surface and Coatings Technology* **2016**, 301, 36-41.
- 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.
- Shandabaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coating on magnesium alloys for biomedical applications: A review, *Acta Biomaterialia* **2012**, 8, 20-30.
- Wang H. et al. Electrochemical property and in vitro degradation of DCPD-PCL composite coating on the biodegradable Mg-Zn alloy, *Materials Letters* **2012**, 68, 435-438.
- Xie J., Riley C., Chitir K. FTIR/ATR study of protein adsorption and brushite transformation to hydroxyapatite, *Biomaterials* **2002**, 23, 3609-3616.
- Kajánek D. et al. Study of Corrosion Behavior of Dicalcium Phosphate-dihydrate (DCPD) Coating Prepared by Large Amplitude Sinusoidal Voltammetry (LASV) Technique on ZW3 Magnesium Alloy, *Procedia Engineering* **2017**, 192, 399-403.
- Dorozhkin S. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys, *Acta Biomaterialia* **2014**, 10, 2919-2934.
- Peng P. et al. Thin calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition in modified simulated body fluid, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2006**, 76, 347-355.
- Omasta M. et al. Electrodeposition of calcium phosphate on EV31 magnesium alloy, *Advanced Science Letters* **2016**, 22, 651-655.
- Chandrasekar M.S, Pushpavanam M. Electrochim. Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 3313-3322.
- Amirudin A., Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings* **1995**, 26, 1-28.
- Pastorek F., Hadzima B. Study of calcium phosphate (DCPD) electrodeposition process on a Mg-3Al-1Zn magnesium alloy surface, *Materials Engineering – Materiálové inžinierstvo* **2013**, 20, 54-63.