

ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

**AUTOREFERÁT
DIZERTAČNEJ PRÁCE**



ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

Ing. Veronika Obertová

AUTOREFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

**Štúdium elektrochemických vlastností povrchovo upravených biodegradovateľných
kovových materiálov**

Na získanie akademického titulu **doktor**
(„**philosophiae doctor**“, v skratke „**PhD.**“)
v študijnom odbore Strojárstvo
v študijnom programe Technické materiály

Žilina 2024

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej (02.09.2021-27.08.2024) forme doktorandského štúdia na Žilinskej univerzite v Žiline, Strojníckej fakulte, Katedre materiálového inžinierstva.

Predkladateľ: **Ing. Veronika Obertová**
Žilinská univerzita v Žiline
Strojnícka fakulta
Katedra materiálového inžinierstva

Školiteľ: **prof. Ing. Branislav Hadzima, PhD.**
Žilinská univerzita v Žiline
Strojnícka fakulta
Katedra materiálového inžinierstva

Oponenti:

1. **Ing. Daniel Kajánek, PhD.**
Výskumné centrum, Žilinská univerzita v Žiline
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina
2. **doc. Ing. Anna Guzanová, PhD.**
Technická Univerzita v Košiciach
Strojnícka Fakulta
Katedra technológií, materiálov a počítačovej podpory výroby
Mäsiarska 74, 04001 Košice
3. **dr hab. inż. Tomasz Tański**
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
ul. Konarskiego 18a, PL – 44-100 Gliwice, Polsko

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa 27.8.2024 o 09:00 hod. v miestnosti BB 218 na SJF, Univerzitná 8215/1, 010 26, Žilina, pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce schválenou odborovou komisiou v študijnom odbore Strojárstvo, v študijnom programe Technické materiály, vymenovanou dekanom Strojníckej fakulty, Žilinskej univerzity v Žiline.

S dizertačnou prácou je možné sa oboznámiť na referáte pre vedu a výskum dekanátu SJF, UNIZA, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.

prof. Ing. Eva Tillová, PhD.
predseda komisie pre
obhajobu dizertačnej práce

OBSAH

ÚVOD.....	1
STRUČNÝ PREHĽAD PROBLEMATIKY.....	1
CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	2
METODIKA EXPERIMENTOV	3
VÝSLEDKY.....	6
DISKUSIA.....	19
ZÁVER.....	25
PRÍNOS PRE ĎALŠÍ ROZVOJ VEDY A PRAX.....	26
RESUMÉ	27
ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI	28
LITERATÚRA	30

ÚVOD

Horčíkové zliatiny sú progresívnou skupinou materiálov, ktorých použitie v biomedicíne neustále rastie. Dôvodom rastúceho záujmu o tieto zliatiny je ich vynikajúca biokompatibilita, mechanické vlastnosti a biologická odbúrateľnosť (1). V oblasti biomedicíny je dôležitá najmä extrudovaná zliatina ZK60. Na rozdiel od zliatin rádu AZ, ktoré obsahujú hliník a sú spojené s potenciálnymi zdravotnými problémami, ako je Alzheimerova choroba, zliatina ZK60 neobsahuje hliník, čo minimalizuje takéto riziká (2).

Extrudovaná zliatina ZK60 je vysoko cenená pre svoje vynikajúce vlastnosti, ako sú vysoký pomer pevnosti k hmotnosti, odolnosť voči korózii a schopnosť podporovať regeneráciu kostí. Tieto vlastnosti robia ZK60 ideálnym materiálom pre ortopedické implantáty a iné zdravotnícke pomôcky (3), (4). Okrem toho sú produkty rozkladu tejto zliatiny netoxické a môžu byť bezpečne absorbované alebo vylúčené telom, čo zvyšuje jej vhodnosť pre dočasné implantáty (5), (6).

Hlavnou výzvou pri použití horčíkových zliatin v biomedicíne je ich náchylnosť na rýchlu degradáciu v fyziologickom prostredí, čo môže zvýšiť lokálne pH a produkciu plyného vodíka, čím narúša regeneráciu tkaniva (7). Najúčinnjším spôsobom, ako prekonať tento problém, je povrchová modifikácia ochrannými vrstvami. Povrchová modifikácia plazmovou elektrolytickou oxidáciou (PEO) zvyšuje odolnosť proti degradácii a biokompatibilitu horčíkových zliatin. PEO proces vytvára keramický povlak na horčíku, čím zvyšuje odolnosť voči opotrebovaniu a korózii (8), (9).

STRUČNÝ PREHĽAD PROBLEMATIKY

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO), tiež známa ako mikrooblúková oxidácia (MAO), je pokročilá technika povrchovej úpravy používaná na vytváranie oxidových vrstiev na horčíkových zliatinách, ako je aj ZK60. Tento proces využíva vysokonapäťové plazmové výboje, ktoré vytvárajú keramickú vrstvu s vynikajúcou tvrdosťou, odolnosťou proti opotrebovaniu a korózii (10), (11). Porézna štruktúra PEO vrstiev je výhodná pre biomedicínske aplikácie, pretože podporuje hojenie a integráciu kostného tkaniva. Napriek tomu pórovitosť PEO vrstiev môže umožniť prenikanie telesných tekutín smerom k substrátu a urýchliť tak korózne procesy (8), (12). Preto sa používajú dodatočné polymérne povlaky, ako kyselina polylactónová (PLA) a polyvinylalkohol (PVA) s glycerínom, ktoré tieto póry a defekty vzniknuté počas PEO procesu utesňujú (13), (14). Tieto polyméry zlepšujú biokompatibilitu, poskytujú hladší povrch pre lepšiu príľnavosť buniek a zároveň zabraňujú prenikaniu tekutín, čím chránia podkladový materiál pred koróziou. PLA a PVA sú vhodné vďaka svojej biodegradovateľnosti a netoxickým produktom degradácie (15), (16).

Kombinácia PEO vrstiev s polymérnymi povlakmi prináša synergické výhody, ktoré umožňujú kontrolovanú degradáciu a predlžujú životnosť implantátov. Tieto viacvrstvové ochranné systémy výrazne zlepšujú vlastnosti horčíkových zliatin pre biomedicínske aplikácie (17).

Táto práca sa zameriava na prípravu PEO vrstiev v kombinácii s polymérnymi povlakmi na povrchu extrudovanej zliatiny ZK60 a na hodnotenie ich korózneho správania. Doteraz nebol podobný výskum na tejto zliatine vykonaný, preto je cieľom zistiť, či procesné parametre optimalizované pre iné horčíkové zliatiny, môžu byť úspešne aplikované na zliatinu ZK60. Výsledky tejto štúdie prispievajú k rozvoju biodegradovateľných implantátov pre biomedicínske aplikácie.

CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Hlavným cieľom dizertačnej práce je určiť optimálne procesné parametre pre prípravu PEO vrstvy na biodegradovateľnej horčíkovej zliatine ZK60 spolu s vhodnými metódami dodatočnej polymérnej úpravy. Pre dosiahnutie tohto cieľa boli vytýčené nasledovné čiastkové ciele:

- Skúmanie účinkov zvyšovania koncentrácie $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a KOH v elektrolyte, rôznych elektrických režimov a rôznej časovej prípravy PEO vrstiev na koróznú odolnosť, morfológiu a hrúbku.
- Skúmanie vplyvu dodatočnej polymérnej úpravy pomocou PVA/glycerín a PLA v kombinácii s PEO na koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny ZK60 a adhézie jednotlivých polymérnych povlakov.
- Hodnotenie stability PEO vrstiev pripravených s optimálnymi parametrami v Hankovom roztoku (HBSS).
- Interpretácia a diskusia získaných experimentálnych výsledkov, s dôrazom na základné mechanizmy a dôsledky pre praktické aplikácie, a predstavenie záverov a odporúčaní pre priemyselné aplikácie a budúci výskum.

Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektov VEGA č. 1/0117/21 a č. 1/0153/21, projektu APVV č. SK-CZ-RD-21-0036 a grantového projektu UNIZA č. KOR/3207/2022.

Autorka ďakuje za podporu programu ERASMUS+ Traineeship UNIZA a Ministerstvu školstva, vedy, výskumu a športu SR - NŠP SR a Visegrad Fund programu.

METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálny materiál

Pre účely tejto štúdie boli použité vzorky extrudovanej horčíkovej zliatiny ZK60. Údaje o zložení vychádzali z analýzy pomocou ručného röntgenového analyzátoru typu VANTA VCR s SDD detektorom s okienkom GRAPHENE, rozlíšením 137 eV a špeciálnou anódou na analýzu kovov a zliatin (BAS Rudice s r.o.). Chemické zloženie bolo uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie experimentálneho materiálu extrudovanej horčíkovej zliatiny ZK60.

Prvky	Zn	Al	Fe	Ni	Cu	Zr	Mg
[hm. %]	5,54	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,55	zvyšok

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO)

PEO sa vykonávala pomocou laboratórneho zdroja Keysight N8762A DC s výstupom 600 V/8,5 A a 5100 W. Použil sa systém dvoch elektród, pričom vzorka ZK60 bola pripojená ako anóda a elektróda z nehrdzavejúcej ocele bola pripojená ako katóda. Pred každou povrchovou úpravou sa vzorky brúsili brúsnym papierom zrnitosti p1200, aby sa zabezpečila rovnomerná drsnosť povrchu. Po brúsení sa vzorky opláchli demineralizovanou vodou a etylalkoholom, následne boli vysušené prúdom vzduchu.

Pre PEO proces boli použité parametre vychádzajúce zo štúdie (18), kde boli tieto parametre stanovené ako optimálne pre brúsený povrch horčíkovej zliatiny AZ31. Zvolený elektrolyt pozostával z 12 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH s hodnotou pH 12,5. Teplota elektrolytu sa udržiavala pod 50 °C kombináciou chladenia vodou a miešania laboratórnym miešadlom. Proces PEO prebiehal pri konštantnej prúdovej hustote 0,05 A/cm² po dobu 14 minút.

Príprava polymérnej vrstvy

V snahe zlepšiť koróznou odolnosť pórovitej vrstvy, ktorá je typická pre proces PEO, bol použitý polymérny povlak, ktorého cieľom bolo vyplniť typickú pórovitú štruktúru povrchu a zabrániť tak prieniku Cl^- iónov smerom k substrátu experimentálneho materiálu.

Prvým polymérom bol polyvinylalkohol (PVA) s glycerínom, ktorý slúžil ako zmäkčovadlo (plasticizer). Zmäkčovadlo je prísada, ktorá zvyšuje pružnosť a ohybnosť materiálu, čím zlepšuje jeho vlastnosti pre dané použitie. Pripravený roztok polyméru vznikol zmiešaním 6,5 g hydrolyzovaného PVA (95,5-96,5%) s 200 ml glycerínu. Roztok bol zohrievaný na elektrickom ohrevnom telese pri teplote 100-110 °C za stáleho miešania, aby sa zabezpečilo úplné rozpustenie PVA. Po rozpustení bola teplota udržiavaná na 60-65 °C na zabezpečenie homogenity roztoku. Vzorky boli ponorené

do pripraveného roztoku na 24 hodín. Následne opláchnuté demineralizovanou vodou a izopropylalkoholom a vysušené prúdom vzduchu. Posledným krokom bolo umiestnenie vzoriek do klimatickej komory na vytvrdzovanie povlaku PVA/glycerín pri teplote 120 °C po dobu 3 hodín.

Druhým polymérom bola zvolaná kyselina polymliečná (PLA- polylactic acid), ktorá sa v používa bežne v biomedicínskych aplikáciách. Na prípravy roztoku polyméru bolo použitých 55 ml dichlórmétanu a 5 g PLA (19). Vzorky boli ponorené do roztoku PLA na 5 minút a následne umiestnene do exsikátora. Proces vytvrdzovania bol realizovaný pri izbovej teplote po dobu 24 hodín.

Optimalizácia PEO pre ZK60

Ako už bolo spomenuté jedným z cieľov bolo pozorovanie vplyvu dodatočnej polymérnej povrchovej úpravy za účelom vyplnenia pórovitej vrstvy, ktorá vznikla po PEO procese. Avšak, ako bolo experimentálne odhalené, korózna odolnosť samotnej PEO vrstvy na extrudovanej zliatine ZK60, ako aj adhézia a uniformnosť polyméru na povrchu takto pripravenej PEO vrstvy, nebola dostatočná. Vzhľadom na tento fakt, bol potrebný proces optimalizácie s cieľom vytvoriť hlboké a veľké póry, ktoré obsiahnu väčšie množstvo polymérneho povlaku, a teda uspôsobiť povrch PEO vrstvy tak, aby sme zabezpečili lepšiu adhéziu polymérneho povlaku. Z toho dôvodu bola vykonaná optimalizácia parametrov pre PEO proces špecificky pre extrudovanú zliatinu ZK60. Preto ďalší výskum bol zameraný na zlepšenie parametrov prípravy procesu PEO, vrátane úpravy koncentrácie elektrolytu, elektrického režimu a času prípravy na dosiahnutie požadovaného zvýšenia odolnosti voči korózii a teda kontrolovania degradačného procesu. Pre dosiahnutie pórovitej štruktúry s hlbokými a veľkými pórmí, ktoré mohli byť neskôr upchaté polymérnym povlakom, bol použitý pulzný režim a viac koncentrovaný elektrolyt.

Pretože použitý elektrolyt obsahujúci 12 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH bol ekologicky vhodný a biotolerantný pre medicínske aplikácie, zloženie elektrolytu sa zmenilo iba v zmysle koncentrácie jednotlivých zložiek elektrolytu. Primárne bol použitý elektrolyt zložený z 50 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 10 g/l KOH, avšak pre nájdenie optimálnych parametrov bol zvolený aj viac koncentrovaný roztok so zložením 60 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 12 g/l KOH. Parametre pulzného režimu boli frekvencia 500 Hz a pracovný cyklus 50 %. Taktiež bol použitý režim konštantnej prúdovej hustoty s prúdovou hustotou nastavenou na 400 mA/cm² a maximálnym napätím do 250 V. Podobne bol použitý dvojelektrodový systém ako pri primárnom PEO procese.

Elektrochemické testy

Korózna odolnosť vzoriek zliatiny ZK60 bez a s ochrannou vrstvou po procese PEO, ako aj s ďalšou úpravou PVA/glycerín a PLA, bola hodnotená pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Merania boli vykonané na potenciostate BioLogic VSP-300, s vzorkami umiestnenými v koróznej cele pri 37 ± 2 °C.

Ako elektrolyt bol použitý Hankov roztok (HBSS), ktorý simuloval fyziologické zloženie telesných tekutín. Bol použitý trojelektrodový systém, pričom vzorky ZK60 slúžili ako pracovná elektróda, platinová elektróda ako pomocná elektróda a kalomelová elektróda ako referenčná elektróda. EIS merania sa vykonávali v intervaloch od 1 hodiny do maximálne 168 hodín, s meraniami po 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 96h a 168h. Navyše, niektoré vzorky podstúpili predĺžené EIS merania až do 2184 hodín (91 dní). Frekvenčný rozsah pre EIS merania bol od 100 kHz do 10 MHz s amplitúdou striedavého napätia 15 mV.

Výsledky EIS meraní boli prezentované ako Nyquistove diagramy, ktoré boli analyzované pomocou metódy ekvivalentných obvodov v softvéri EC-Lab. Hodnoty získané z Nyquistových diagramov boli zaznamenané do príslušných tabuliek, ktoré reprezentovali číselnú hodnotu priebehu. Ekvivalentné obvody poskytovali pohľad na korózne mechanizmy a efektívnosť ochranných vrstiev.

Scratch test

Príľnavosť PEO vrstvy a PEO/polymérnych vrstiev na extrudovaných vzorkách horčíka ZK60 sa hodnotila pomocou skúšky - scratch test. Tieto skúšky sa vykonali s cieľom pozorovať povrchové mechanické vlastnosti a adhéziu pevnosť jednotlivých vrstiev. Skúška scratch testu sa vykonala na zariadení Revetest RST3 od spoločnosti Anton Paar s použitím diamantového indentora Rockwell AY-205 (Gliwice, Poľsko). Podmienky skúšky boli nasledovné: zaťaženie sa pohybovalo od 1 do 30 N, dĺžka vrypu bola 5 mm a rýchlosť posúvania bola 1,2 mm/min. Postupné zaťaženie počas skúšky sa zvyšovalo až na 30 N, čo umožnilo podrobné posúdenie príľnavosti vrstiev k substrátu. Parametre procesu pre scratch test sú podrobne uvedené v Tab. 2.

Tab. 2 Parametre lineárneho skúšobného škrabanca na hodnotenie adhézie povlaku

Parametre				
Type	Progresívny	Fn kontakt (N)		1
Začiatkové zaťaženie (N)	1	Rýchlosť Fn (N/s)		1
Koncové zaťaženie (N)	30	Rýchlosť odstránenia Fn (N/s)		5
Rýchlosť zaťaženia (N/min)	87	Približovacia rýchlosť (%/s)		2
Zaťažovací sken (N)	1	Polomer (µm)		200
Rýchlosť (mm/min)	1,2	Dĺžka (mm)		5

Výsledky poskytli prehľad o mechanickej stabilite a životnosti PEO a PEO/polymérnych vrstiev, ktoré sú kľúčové z hľadiska protikorózneho ochrany extrudovanej zliatiny horčíka ZK60.

VÝSLEDKY

Korózne správanie extrudovanej zliatiny ZK60

Počiatkové pozorovanie korózneho správania brúsenej vzorky extrudovanej zliatiny ZK60 ukázalo zaujímavý trend hodnôt polarizačného odporu (R_p) získaných z EIS meraní. Na začiatku expozície hodnota R_p postupne klesala až do štyroch hodín. Medzi štvrtou a ôsmou hodinou sa hodnota R_p stabilizovala, následne od ôsmej hodiny až do 168 hodín hodnoty R_p kontinuálne rástla. Tento trend je pripisovaný reakcii povrchu so chloridovými iónmi v testovacom roztoku, čo vedie k tvorbe vrstvy korózných produktov, pravdepodobne zložených z $Mg(OH)_2$ a MgO .

Tab. 3 Elektrochemické charakteristiky brúsenej vzorky p1200 získané z meraní EIS po 168 hodinách vystavenia HBSS pri 37 ± 2 °C.

Čas	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($F \cdot \text{Hz}^{1-n}$)	n
1 h	71	1876±45	$5,9 \times 10^{-5}$	0,82
2 h	77	1365±110	$1,8 \times 10^{-5}$	0,87
4 h	78	996±77	$1,2 \times 10^{-5}$	0,83
8 h	75	1034±98	$1,7 \times 10^{-5}$	0,89
12 h	73	1349±56	$1,7 \times 10^{-5}$	0,0
24 h	79	1712±46	$1,8 \times 10^{-5}$	0,87
48 h	80	2285±103	$1,9 \times 10^{-5}$	0,93
96 h	71	2453±112	$1,7 \times 10^{-5}$	0,95
168 h	76	3421±99	$1,8 \times 10^{-5}$	0,93

Tabuľka 3 poskytuje elektrochemické charakteristiky brúsenej vzorky po expozícii v HBSS pri 37 °C po dobu 168 hodín. Z dôvodu nie veľmi výraznej korózne odolnosti bolo potrebné aplikovať povrchovú úpravu na zvýšenie korózne odolnosti a kontrolu degradačného procesu. Rýchla degradácia môže viesť k akumulácii plynného vodíka (H_2) uvoľňovaného počas degradácie Mg v oblasti okolitého mäkkého tkaniva, čo má za následok spomalenie hojenia (20).

Počiatková PEO povrchová úprava

Proces plazmovej elektrolytovej oxidácie (PEO) sa spočiatku uskutočnil podľa parametrov, ktoré pre horčíkovú zliatinu AZ31 uviedol Kajánek (18) s cieľom zvýšiť odolnosť proti korózii. Kajánková štúdia skúmala vplyv koncentrácie fosforu v elektrolyte a hustoty aplikovaného prúdu na vzorky s brúseným povrchom. Najlepšia korózna odolnosť bola dosiahnutá pri použití roztoku elektrolytu s obsahom 12 g/l $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ a 1 g/l KOH, aplikovanej prúdovej hustote 0,05 A/cm², čase prípravy 14 minút a jednosmernom elektrickom režime. Výsledkom týchto parametrov bola vrstva PEO s minimálnou pórovitosťou a ideálnou kombináciou hrúbky a drsnosti (18). Použitie týchto parametrov na horčíkovú zliatinu ZK60 však viedlo k menej sľubnej

odolnosti voči korózii. Ako je uvedené v Tab. 4, polarizačný odpor (R_p) nameraný na vzorke s povrchom upraveným PEO bol v prvej hodine 11982 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, pričom po 168 hodinách expozície v HBSS pri 37 ± 2 °C klesol na 5972 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Toto je výrazne menej ako výsledky podľa štúdie (18) pre zliatinu AZ31, ktorá vykazovala polarizačný odpor 14489 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Vzhľadom na tieto zistenia bolo evidentné, že parametre PEO procesu bolo potrebné optimalizovať špeciálne pre extrudovanú zliatinu ZK60.

Tab. 4 Porovnanie elektrochemických charakteristík brúsenej vzorky p1200 ošetrenej PEO, vzorky PEO+PVA/glycerín a PEO+PLA získaných z meraní EIS po 168 hodinách pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C.

Čas	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	PEO	PEO+ PVA/glycerín	PEO+ PLA
1 h	11982± 157	22151±2101	209998±3451
2 h	11546± 96	16893±801	179935±3202
4 h	8145± 99	14614±1026	88620±2050
8 h	7270± 24	11117±1018	80007±2488
12 h	7074± 59	10843±1099	53564±2124
24 h	5997± 101	5981±203	51419±1947
48 h	5696± 73	5229±188	22146±2301
96 h	6045± 67	6369±135	10841±2145
168 h	5972± 143	7972±622	14278±2209

Pre biomedicínske aplikácie bolo potrebné ďalej zlepšiť koróznou odolnosť riešením pórovitosti PEO vrstvy na kontrolu degradačného procesu. Pórovitá vrstva môže byť užitočná pre biomedicínske aplikácie, pretože je podobná štruktúre trabekulárnej kosti. Avšak, na zlepšenie tejto „slabiny“ PEO vrstvy z hľadiska korózne odolnosti bola skúmaná úprava biodegradovateľnými polymérmi. Boli použité dva typy biodegradovateľných polymérov: PVA/glycerín a PLA. PVA/glycerín, bežne používaný v potravinárskych aplikáciách, je bezpečný pre ľudské zdravie. PLA, široko používaný pre 3D tlač v biomedicínskych aplikáciách, bol tiež aplikovaný. Tieto polymérne povlaky mali za cieľ zvýšiť koróznou odolnosť pri zachovaní biokompatibility, čím sa optimalizovala PEO ošetrovaná extrudovaná zliatina ZK60 pre potenciálne biomedicínske aplikácie.

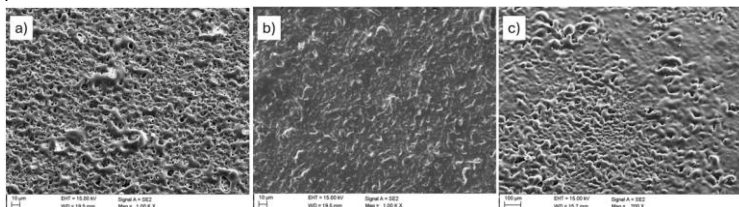
Výsledky PEO a polymérnych úprav

V Tab. 4 počiatočné zvýšenie hodnôt R_p naznačuje, že ochranné vrstvy PEO aj v kombinácii s polymérnymi povlakmi skutočne zvyšujú prvotnú koróznou odolnosť. Následne však R_p hodnoty postupne klesajú pre všetky povrchové úpravy, než sa opäť mierne zvýšia, čo naznačuje tvorbu ochrannej vrstvy korózných produktov. Vzorka PEO+PVA/glycerín mala v prvej hodine R_p 22151 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, hodnoty R_p klesali do 48 hodín na 5229 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a potom rástli na 7972 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách.

V prípade vzorky ošetrenej PEO+PLA bol pozorovaný rastúci trend v posledných hodinách expozície. Vzorka preukázala ešte vyššiu hodnotu R_p 14278 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách, čo predstavuje výrazné zlepšenie koróznej odolnosti. Táto hodnota je približne o 79% vyššia ako u vzorky ošetrenej PEO+PVA/glycerín a o 139% vyššia ako u vzorky ošetrenej PEO (Tab. 4).

Morfológia povrchov

SEM snímky ukázali morfológiu PEO a PEO + polymérnych vrstiev pripravených na brúsenom povrchu extrudovaných vzoriek zliatiny ZK60. SEM snímka PEO ošetrenej vzorky ukázala typický pórovitý povrch, charakteristický pre PEO úpravu (Obr. 1). Pórovitá vrstva je tenká s malými pórmí a priemernou hrúbkou približne 14,11 μm . Vzorka ošetrenej PEO+PVA/glycerín ukázala polymérnu vrstvu s hrúbkou 12,36 μm . PLA povlak efektívnejšie utesňuje póry, poskytujúc viac jednotný povrch s hrúbkou 29,07 μm .



Obr. 1 Povrchová morfológia vrstiev: a) PEO b) PEO+PVA/glycerín c) PEO+PLA.

Ako môžeme pozorovať na Obr. 1c, polymérna vrstva nevytvára rovnomerný povlak na PEO vrstve pripravenú podľa parametrov zo štúdie na AZ31 (18). SEM snímky naznačujú, že adhézia polyméru na povrchu nie je dostatočná, čo vedie k nevyplneným miestam. Toto je jeden z dôvodov, prečo bola optimalizácia PEO úpravy zameraná na vytvorenie hrubšej vrstvy s väčšími pórmí, ktoré môžu byť efektívne utesnené polymérnymi povlakmi, čím zabezpečíme uniformitu povlaku a teda aj koróznou odolnosť.

Optimalizácia PEO procesu s použitím roztoku 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH

Cieľom tejto fázy štúdie bolo určiť optimálne parametre, ktoré by zabezpečili lepšiu odolnosť voči korózii a umožnili tak, efektívne kontrolovať degradačný proces pre materiál extrudovanej zliatiny ZK60. Proces optimalizácie zahŕňal zmenu koncentrácie elektrolytu a dĺžky trvania procesu PEO. Konkrétne sa skúmalo zloženie elektrolytu s koncentráciou 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH. Štúdia sa zamerala na porovnanie účinkov rôznych elektrických režimov (jednosmerný a pulzný jednosmerný režim) a rôznych časov úpravy (primárne 1 minúta a 2 minúty).

Tab. 5 Elektrochemické charakteristiky vzoriek ošetrovaných PEO pripravených s rôznymi časmi a elektrickými režimami, získané z meraní EIS po 1-168 hodinách pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C.

Elektrolyt: 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH.

Čas	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$			
	Pulsed DC 1min.	Pulsed DC 2min.	DC 1min	DC 2min
1h	802346±8436	212027±6840	45881±2752	7103±1364
2h	90652±1897	59693±4100	35027±2449	2335±543
4h	27955±1247	44124±3330	8636±1877	2012±398
8h	18349±1140	22809±2752	4569±1490	1285±81
12h	8885±740	9443±2117	1935±1495	1990±267
24h	4213±271	6875±1804	1732±1280	1128±150
48h	3929±299	3214±1442	1500±751	1434±257
96h	3019±173	3225±1367	1627±327	1731±292
168h	3257±204	3339±1206	1672±369	2005±268

Výsledky meraní EIS po 168 hodinách pre vzorku pripravenú PEO procesom a časom 1-minútu s využitím pulzného jednosmerného elektrického režimu so zložením elektrolytu 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH vykazovala výrazné zlepšenie prvotnej koróznej odolnosti, ako je uvedené v Tab. 5. V prvej hodine bola dosiahnutá hodnota R_p 802346 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 2 hodinách expozície bol pozorovaný výrazný pokles na 90652 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Od 4. hodiny (s hodnotou 27955 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) sa hodnota ustálila až do 96. hodiny expozície, kde R_p dosiahol hodnotu 3019 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Potom bol zaznamenaný mierny nárast hodnoty R_p na 3257 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pre 168 h expozície. Hrúbka vrstvy PEO bola 35,09 μm .

Podobný trend bolo možno pozorovať aj pri vzorke pripravenej s rovnakými parametrami, ale s 2-minútovým časom prípravy. Prvá hodina naznačila vysokú koróznú odolnosť s hodnotou R_p 212027 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po druhej hodine bol pozorovaný výrazný pokles na 59693 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Tento priebeh sa naďalej znižoval až do 96. hodiny (R_p bolo 3225 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) a potom mierne stúpil na hodnotu R_p 3339 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, pričom hrúbka vrstvy PEO bola 41,99 μm (Obr. 3).

Rovnaké parametre prípravy, ale s jednosmerným napájaním namiesto pulzného jednosmerného režimu, ukázali, ako elektrický režim ovplyvňuje korózne vlastnosti PEO vrstvy. Vzorka s 1-minútovou prípravou dosiahla na začiatku hodnotu R_p 45881 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po druhej hodine pôsobenia HBSS pri teplote 37 ± 2 °C sa pozoroval výrazný pokles z hodnoty R_p 35027 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ na 8636 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 4 hodinách pôsobenia korózneho prostredia. Tento klesajúci trend pokračoval stabilne až do 48 hodín, kedy sa stabilizoval na hodnotu 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, po ktorej nasledoval rastúci trend dosahujúci 1672 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách expozície. To naznačuje prítomnosť korózných produktov, ktoré vyplnili póry a poskytli tak dočasnú ochranu proti korózii. Hrúbka vrstvy PEO bola 17,09 μm (Obr. 3).

Porovnateľný trend je pozorovaný pri 2-minútovej príprave vzorky ošetrenej PEO. V prvej hodine bola zaznamenaná hodnota R_p 7103 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, po ktorej nasledoval výrazný pokles na 2335 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 2 hodinách pôsobenia korozívneho média HBSS. Klesajúci trend pokračoval až do stabilizácie na hodnote R_p 1128 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo zodpovedá 24

hodinám expozície. Ďalší postup ukazuje pomalý nárast na hodnotu R_p 2005 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách expozície. Hrúbka vrstvy PEO bola 23,47 μm (Obr. 3).

Optimalizácia PEO procesu s použitím roztoku 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH

Na pozorovanie vplyvu viac koncentrovaného elektrolytu (60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH) na povrchovú úpravu PEO boli vykonané EIS testy podľa predchádzajúceho postupu. Rovnako tak bol použitý pulzný režim jednosmerného prúdu pre 1-minútový a 2-minútový čas prípravy, nasledovaný EIS testami s použitím režimu jednosmerného prúdu pre rovnaké trvanie prípravy.

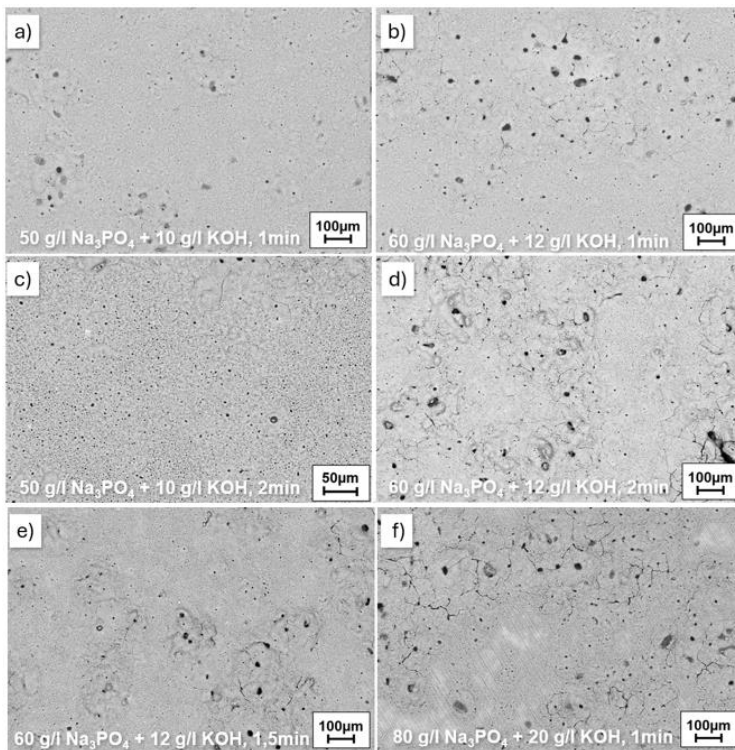
Tab. 6 Elektrochemické charakteristiky vzoriek ošetrovaných PEO pripravených s rôznymi časmi a elektrickými režimami, získané z meraní EIS po 1-168 hodinách pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C. Elektrolyt: 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH.

Čas	$R_p(\Omega \cdot \text{cm}^2)$				
	Pulsed DC 1min.	Pulsed DC 1min. 30s	Pulsed DC 2min.	DC 1min	DC 2min
1h	376463±11328	44623±2744	166932±7423	42128±2484	40683±3585
2h	287206±8834	37938±1126	119213±5990	12881±315	12700±1266
4h	129759±5083	28636±1992	88487±5291	9132±649	8949±571
8h	40182±3416	21936±1764	60707±3569	4783±328	4115±1232
12h	17271±752	8689±280	51332±2455	2553±204	2557±602
24h	8023±317	5750±340	38132±1620	2263±87	2171±161
48h	6792±200	4363±191	21453±560	2287±224	2265±338
96h	5442±313	4597±331	5679±663	3194±290	3082±194
168h	5011±134	4833±233	5245±338	3599±58	3614±334

Tabuľka 6 opisuje priebeh 1-minútovej prípravy s použitím pulzného DC elektrického režimu. Po prvej hodine expozície v HBSS pri 37 ± 2 °C hodnota R_p bola 376463 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Následne sa pozoroval postupný pokles, ktorý vyústil do konečnej hodnoty R_p 5011 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Podobný trend bol zaznamenaný aj pri 2-minútovej príprave PEO, kde sa pozoroval dôslednejší pokles R_p hodnoty. Polarizačný odpor v prvej hodine dosiahol hodnotu 166932 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a s postupným poklesom bola hodnota R_p po 168 hodinách 5245 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Hrúbka vrstvy PEO bola 39,92 μm pre 1-minútovú prípravu a 68,64 μm pre 2-minútovú prípravu. Takéto správanie pre obe vzorky odráža skutočnosť, že elektrolyt preniká cez veľké póry, ako je pozorované na Obr. 2. V porovnaní s menej koncentrovaným elektrolytom je zrejme väčšia prítomnosť týchto veľkých pórov, ktoré umožňujú elektrolytu preniknúť do základného materiálu.

Pri ďalšom vyhodnotení EIS testov pre viac koncentrovaný elektrolyt sa použili rovnaké časy prípravy, avšak boli vykonané na vzorkách pripravených v režime jednosmerného prúdu. Pre vzorku s 1-minútovou prípravou, ako je uvedené v Tab. 6, sa počas prvej hodiny pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C dosiahla hodnota R_p 42128 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po druhej hodine bol pozorovaný výrazný pokles na 12881 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Tento klesajúci trend pokračoval stabilnejšie až do stabilizácie po 24 hodinách s hodnotou R_p 2263 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

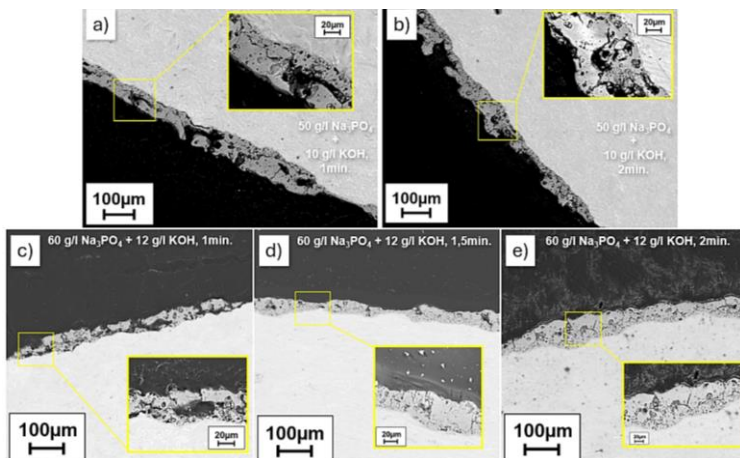
Následne, po 48 hodinách expozície, začala hodnota R_p mierne stúpať a dosiahla hodnotu $2287 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Výsledná nameraná hodnota po 168 hodinách je $3599 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Podobný trend bol zaznamenaný aj pri vzorke s 2-minútovým časom prípravy. Počiatočná hodnota R_p po prvej hodine expozície bola $40683 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Klesajúci trend bol pozorovaný až do 24 hodín, kedy hodnota R_p dosiahla $2171 \Omega \cdot \text{cm}^2$, čo naznačuje stabilizáciu procesu degradácie. Potom začala hodnota R_p stúpať a po 168 hodinách pôsobenia HBSS dosiahla hodnotu R_p $3614 \Omega \cdot \text{cm}^2$.



Obr. 2 Povrchová morfológia vzoriek ošetrovaných PEO pripravenými rôznymi procesnými parametrami. Elektrický režim: pulzný jednosmerný.

Ako možno pozorovať, pulzný režim sa vyznačuje lepšou protikoróznou ochranou. S cieľom rozšíriť rozsah optimálnych parametrov bol uskutočnený ďalší výskum zahŕňajúci merania EIS s koncentrovanejším elektrolytom (60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH), avšak s rozdielnym časom prípravy. Na rozšírenie rozsahu ideálnych parametrov bol pridaný čas prípravy 1 minúta 30 sekúnd. Tab. 6 uvádza hodnoty R_p pre vzorku ošetrovanú

PEO vystavené HBSS pri $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ s časom prípravy 1 minúta 30 sekúnd s použitím pulzného elektrického režimu DC. Po prvej hodine expozície bola zaznamenaná hodnota R_p 44623 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Do druhej hodiny hodnota postupne klesala na 37938 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Klesajúci proces pokračuje až do stabilizácie po 48 hodinách expozície, keď dosiahne hodnotu 4363 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Po miernom zvýšení bola hodnota R_p zaznamenaná po 168 hodinách expozície 4833 $\Omega\cdot\text{cm}^2$.



Obr. 3 Morfológia prierezu vzoriek ošetrených PEO pripravenými rôznymi procesnými parametrami: a) 1 min b) 2 min - 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH. Pre viac koncentrovanej elektrolyt: c) 1 min d) 1 min. 30s. e) 2 min - 60 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH. Elektrický režim: pulzný jednosmerný.

Elektrochemická impedančná spektroskopia optimalizovanej PEO s dodatočnými polymérnymi úpravami

V tejto kapitole sú uvedené výsledky EIS pre optimalizované vrstvy PEO v kombinácii s biodegradovateľnými polymérmi: PVA/glycerín a PLA. Tab. 7 poskytuje pohľad na korózne správanie vzoriek ošetrených PEO+PVA/glycerínom vystavených HBSS pri $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Korózne správanie PEO+PVA/glycerín ochrannej vrstvy

Pre vzorku ošetrenú PEO+PVA/glycerínom, pulzným jednosmerným elektrickým režimom s časom prípravy 1 minúta a elektrolytom 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH, dosiahla hodnota polarizačného odporu (R_p) v prvej hodine maximum 280386 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Hodnota R_p však v priebehu času neustále klesala a po 168 hodinách dosiahla 3580 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, čo predstavuje pokles približne o 98,73 % oproti počiatočnej hodnote R_p . Výrazný pokles R_p naznačuje, že polymérna vrstva PVA/glycerín spočiatku zvyšuje ochranu proti

korózii, ale polymér sa v prostredí s teplotou 37 °C príliš rýchlo rozkladá, čo vedie k zníženej dlhodobej odolnosti proti korózii.

Merania EIS pre vzorku ošetrovanú PEO+PVA/glycerínom, pripravenú s pulzným DC režimom a časom prípravy 2 minúty v elektrolyte 50 g/l Na₃PO₄ + 10 g/l KOH, ukázali, že hodnota R_p začína na 320857 Ω.cm² po prvej hodine expozície, čo naznačuje silnú počiatočnú odolnosť voči korózii, ktorú zabezpečuje povlak PVA/glycerín. Časom však hodnota R_p postupne klesá až na 4363 Ω.cm² po 168 hodinách, čo predstavuje výrazné zníženie protikorózných vlastností, s poklesom približne o 98,64 % oproti počiatočnej hodnote R_p.

Tab. 7 Elektrochemické charakteristiky vzoriek upravených PEO+PVA/glycerínom pripravených s rôznym časom a zložením elektrolytov, získané z meraní EIS po 168 hodinách pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C.

Čas	R _p (Ω·cm ²)				
	60 g/l Na ₃ PO ₄ + 12 g/l KOH 1min.	60 g/l Na ₃ PO ₄ + 12 g/l KOH 1min. 30s	60 g/l Na ₃ PO ₄ + 12 g/l KOH 2min.	50 g/l Na ₃ PO ₄ + 10 g/l KOH 1min	50 g/l Na ₃ PO ₄ + 10 g/l KOH 2min
1h	63149±5690	122099±13243	139877±11915	280386±14915	320857±17236
2h	52447±3994	73084±7787	102843±3682	118160±8230	211601±24090
4h	49000±5482	53246±3442	23336±2232	37599±5191	106947±5821
8h	30261±3248	14550±2661	12924±858	16858±4880	34154±4927
12h	16442±4984	8354±446	11438±559	8529±764	16850±3228
24h	7446±542	9082±693	8486±343	5493±280	5512±1582
48h	6030±211	9823±438	6065±699	4592±251	4183±588
96h	5023±332	6943±277	4302±599	4268±571	3992±328
168h	4037±1214	5096±200	5274±592	3580±233	4363±557

Tab. 7 znázorňuje merania EIS pre vzorky ošetrované PEO+PVA/glycerínom s viac koncentrovaným elektrolytom a rôznymi časmi prípravy. Pozorované trendy sú konzistentné vo všetkých vzorkách, s počiatočnými vysokými hodnotami R_p, ktoré sa časom výrazne znižujú. V prípade vzorky upravovanej 1 minútu je počiatočná hodnota R_p, po 1 hodine 631449 Ω.cm². Táto hodnota po 168 hodinách postupne klesla na 4037 Ω.cm², čo predstavuje pokles približne o 99,36 %. V prípade vzorky ošetrovanej počas 1 minúty a 30 sekúnd je počiatočná hodnota R_p, 122099 Ω.cm², ktorá po 168 hodinách klesla na 5096 Ω.cm², čo predstavuje pokles približne o 95,83 %. Vzorka ošetrovaná 2 minúty začína s hodnotou R_p, 139877 Ω.cm² a po 168 hodinách klesla na 5274 Ω.cm², čo predstavuje pokles približne o 96,23 %.

Tab. 7 uvádza porovnanie hodnôt R_p všetkých vzoriek ošetrovaných PEO+PVA/glycerínom. Trend vysokých počiatočných hodnôt R_p, po ktorých nasleduje výrazný pokles, je konzistentný vo všetkých vzorkách. To naznačuje, že hoci vrstva polyméru PVA/glycerín krátkodobo zvyšuje odolnosť proti korózii, dlhodobá účinnosť klesá, pravdepodobne v dôsledku degradácie polyméru pri 37 ± 2 °C. Porovnanie

hodnôt R_p ukazuje, že napriek podobným trendom špecifická kombinácia parametrov PEO a aplikácie polyméru významne ovplyvňuje dlhodobú účinnosť.

Korózne správanie PEO+PLA ochrannej vrstvy

V tejto časti je vyhodnotená účinnosť vrstiev PEO+PLA prostredníctvom podrobných meraní EIS. Cieľom bolo zvýšiť koróznou odolnosť upravených vzoriek použitím biodegradovateľného polyméru PLA. Výsledné hodnoty meraní EIS, ktoré ilustrujú účinnosť týchto vrstiev, sú uvedené v Tab. 7.

Prvotné merania boli realizované na vzorkách ošetrovaných PEO s menej koncentrovaným elektrolytom 50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH. V prípade 1-minútovej aj 2-minútovej prípravy sa počas 168-hodinovej expozície v HBSS pri 37 ± 2 °C pozorovali významné zmeny hodnôt polarizačného odporu (R_p). Pri vzorke pripravenej 1-minútovým PEO bola počiatočná hodnota R_p 817754 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá sa po 168 hodinách znížila na 74968 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. To predstavuje pokles približne o 90,83 %, čo naznačuje značnú degradáciu v priebehu času. Napriek tomuto poklesu zostali hodnoty R_p relatívne vysoké, čo naznačuje účinnú počiatočnú ochranu proti korózii, ktorú poskytuje vrstva PLA. Podobne v prípade vzorky pripravenej 2-minútovým PEO procesom bola počiatočná hodnota R_p 1835990 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá po 168 hodinách klesla na 53024 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. To predstavuje pokles približne o 97,11 %. V rozpore s očakávaniami vykazuje vzorka pripravovaná 2 minúty po 168 hodinách nižšiu hodnotu R_p ako 1-minútová, čo naznačuje, že dlhší čas ošetrovania nevedol k lepšej odolnosti voči korózii.

Tab. 8 Elektrochemické charakteristiky vzoriek upravených PEO+PLA pripravených s rôznym časom a zložením elektrolytov, získané z meraní EIS po 168 hodinách pôsobenia HBSS pri 37 ± 2 °C.

Čas	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
	60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH 1min.	60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH 1min. 30s	60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH 2min.	50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH 1min	50 g/l Na_3PO_4 + 10 g/l KOH 2min
1h	908752±26531	542063±28585	1103138±39578	817754±29919	1835990±46148
2h	884521±19573	493141±13243	1067236±33639	524555±16734	747977±26887
4h	738518±23239	475048±14892	1017877±46284	406116±18747	472047±21889
8h	726491±28190	465721±20367	989321±24230	335875±15232	329897±25391
12h	672025±15436	458746±19679	970467±20869	305291±20187	248004±18922
24h	637478±22156	345982±21309	913067±20832	289091±14401	213667±16502
48h	577807±14267	274484±15484	968700±21688	242784±10978	148607±13109
96h	540140±14523	264430±19166	887555±26058	120778±11122	93127±4014
168h	509143±15486	221499±14119	841978±25896	74968±3507	53024±6153

Vzorka upravená PEO s časom prípravy 1 minúta a viac koncentrovaným elektrolytom 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH dosiahla počiatočnú hodnotu R_p po 1 hodine 908752 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo predstavuje najvyšší odpor pozorovaný v prvej hodine testovania. V priebehu času hodnota R_p vykazuje neustály pokles a po 168 hodinách dosahuje

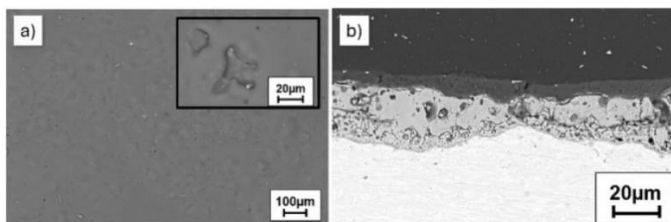
509143 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo predstavuje percentuálny pokles o približne 44 % od počiatočného merania po konečnú hodnotu po 168 hodinách.

Pre vzorku upravenú PEO s časom prípravy 1 minúta a 30 sekúnd pri použití rovnakého zloženia elektrolytu hodnota R_p začínala na 542063 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 1 hodine. Následne bol pozorovaný pozvoľný klesajúci trend až do 12. hodiny, kedy bola zaznamenaná hodnota 345982 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 168 hodinách bola hodnota R_p 221499 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo predstavuje percentuálny pokles o približne 59 %.

Vzorka pripravená s 2-minútovým časom prípravy vykazuje najvyššiu počiatočnú hodnotu R_p 1103138 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Na rozdiel od ostatných vzoriek si táto vzorka udržiava stabilný odpor bez výrazných poklesov. Po 24 hodinách je viditeľný výrazný pokles na 913067 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Zaujímavé je, že hodnota R_p sa potom zvyšuje na 968700 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 48 hodinách a potom postupne klesá na 841978 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. To predstavuje percentuálny pokles približne o 24 % od počiatočnej hodnoty po konečné meranie.

Tabuľka 8 poukazuje na rozdiely v koróznej odolnosti medzi vzorkami. Úprava PEO+PLA vykazuje výrazné zlepšenie koróznej odolnosti, najmä v prípade vzorky s 2-minútovým časom prípravy. Táto vzorka nielenže začína s najvyššou počiatočnou hodnotou R_p , ale tiež si udržiava relatívne vysokú odolnosť počas celého obdobia testovania, čo naznačuje lepšiu stabilitu a účinnosť vrstiev PEO a PLA. Pri porovnaní týchto výsledkov s vrstvami PEO+PVA/glycerín je zlepšenie markantné. Na porovnanie konečné hodnoty R_p po 168 hodinách pre vzorky PEO+PVA/glycerín boli približne 3580 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a 4363 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pre rôzne časy prípravy, čo predstavuje výrazne nižšie hodnoty ako hodnoty dosiahnuté pri úprave PEO+PLA.

Na Obr. 4 je znázornená morfológia povrchu a prierezu vzorky, ktorá demonštruje, že vrstva PLA je rovnomerná s priemernou hrúbkou približne 22,97 μm .



Obr. 4 Morfológia a) povrchu b) prierezu povrchov ošetrovaných PEO+PLA Úprava vzorky PEO: Elektrický režim: pulzný jednosmerný prúd. Elektrolyt: Elektroda: 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH . Čas prípravy: 2 min.

Rozšírené testovanie

Vzhľadom na sľubné výsledky bola expozícia HBSS pri 37 ± 2 °C predĺžená o ďalších 13 týždňov (2184 hodín). Merania EIS boli vykonané vo viacerých intervaloch, a to po 10 dňoch, 14 dňoch, 17 dňoch, 21 dňoch, 28 dňoch a potom každý týždeň až do 13. týždňa. Toto obdobie sa zhoduje s časovým rámcom, počas ktorého zvyčajne rastie

nové kostné tkanivo na povrchu reziduálnej zliatiny implantátu 12 až 24 týždňov po implantácii (21). Tabuľka 9 podrobne uvádza výsledky, ktoré zdôrazňujú výkonnosť jednotlivých vzoriek ošetrovaných PEO+PLA s rôznym časom prípravy.

Pre vzorku pripravenú 1-minútovým PEO procesom bola po 168 hodinách expozície HBSS zaznamenaná hodnota R_p 509143 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 10 dňoch sa táto hodnota znížila na 377541 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a medzi 12. a 14. dňom klesla z 340447 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ na 105944 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 13 týždňoch dosiahla konečnú hodnotu R_p 10229 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo predstavuje pokles o 97,99 % od počiatočnej hodnoty po 168 hodinách a 98,87 % od počiatočnej hodnoty po 1 hodine.

Tab. 9 Elektrochemické charakteristiky vzorky upravenej PEO+PLA získané z meraní EIS po 13 týždňoch expozície v HBSS pri 37 ± 2 °C. Elektrický režim: Pulzný jednosmerný prúd. Elektrolyty: 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH. Čas prípravy: 1 min., 1 min., 30 s, 2 min.

Čas	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	1min.	1min. 30s	2min.
10 dní	377541±19009	462351±21774	467895±39705
12 dní	340447±11292	276276±18222	412541±21688
14 dní	105944±12832	321728±21803	296000±24303
17 dní	62345±3967	204573±19388	251879±28266
21 dní	41553±3275	144535±17705	232122±19986
28 dní	34967±2843	133767±17239	129180±18345
5 týždňov	31878±3626	82791±8782	97256±11433
6 týždňov	30262±3507	84639±5197	87456±9772
7 týždňov	27123±3758	73190±6297	64485±12223
8 týždňov	29998±2442	72320±5134	36833±13364
9 týždňov	25768±4168	40119±4462	31341±5053
10 týždňov	19913±3199	28640±5844	27161±6990
11 týždňov	17087±2272	16256±1344	27193±3842
12 týždňov	13905±2135	40892±2360	17989±1551
13 týždňov	10229±1400	51562±3057	61421±10091

Vzorka pripravená s 1 minútou a 30 sekundami PEO mala po 168 hodinách hodnotu R_p 221499 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 10 dňoch sa hodnota znížila na 462351 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, po 12 dňoch na 276276 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a po 14 dňoch dosiahla 321728 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo naznačuje dočasné zvýšenie koróznej odolnosti. Po 28 dňoch bola hodnota R_p 133767 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, pričom hodnoty R_p ukazovali mierny nárast počas 6. týždňa a trvalý pokles do 13. týždňa, keď dosiahla 51562 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Percentuálny pokles z počiatočnej hodnoty R_p po 1 hodine na konečnú hodnotu po 13 týždňoch je približne 90,49 % a z hodnoty R_p po 168 hodinách je pokles približne 76,73 %.

Vzorka pripravená s 2-minútovým časom ošetrovania PEO mala po 1 hodine hodnotu R_p 1103138 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 168 hodinách zostala hodnota stále vysoká, 841978 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 10 dňoch sa R_p znížila na 467895 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 12 týždňoch R_p výrazne klesla na 17989

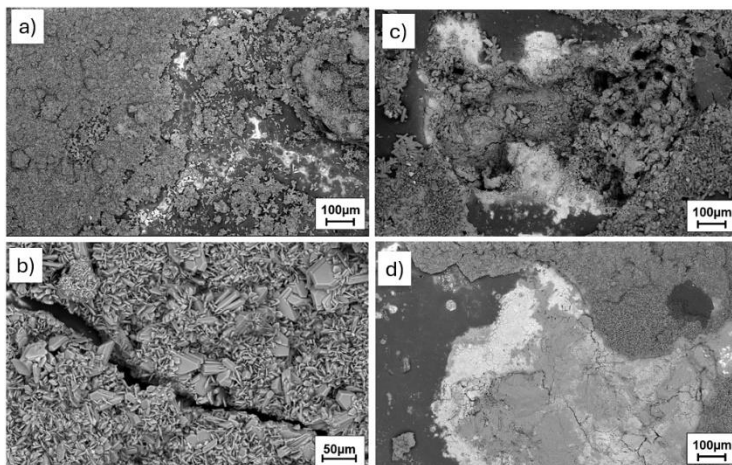
$\Omega \cdot \text{cm}^2$, avšak v 13. týždni sa hodnota zvýšila na $61421 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Percentuálny pokles z počiatočnej hodnoty R_p po 1 hodine na konečnú hodnotu po 13 týždňoch je približne 94,4 % a z hodnoty R_p po 168 hodinách je pokles približne 92,7 %.

Tieto údaje poukazujú na vynikajúcu počiatočnú odolnosť vzorky pripravenej 2-minútovou úpravou PEO a na potrebu rozšíreného testovania, aby sa plne pochopili dlhodobé výhody a potenciál degradácie.

Pri porovnaní konečných hodnôt R_p po 13 týždňoch, ako je uvedené v tabuľke 9, vzorka s 2-minútovým časom ošetrovania PEO ($61421 \Omega \cdot \text{cm}^2$) preukázala výrazne lepšie vlastnosti ako 1-minútová vzorka ($10229 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a 1 minúta 30 sekúnd ($51562 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Konkrétne, konečná hodnota R_p 2-minútovej vzorky je približne o 500 % vyššia ako pri 1-minútovej vzorke a približne o 19 % vyššia ako pri 1-minútovej 30-sekundovej vzorke.

Morfológia povrchu po expozícii

Na Obr. 5 sú znázornené povrchové charakteristiky koróznych produktov vzoriek ošetrovaných PEO+PLA s rôznym časom prípravy po ponorení do roztoku HBSS pri $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 13 týždňov.



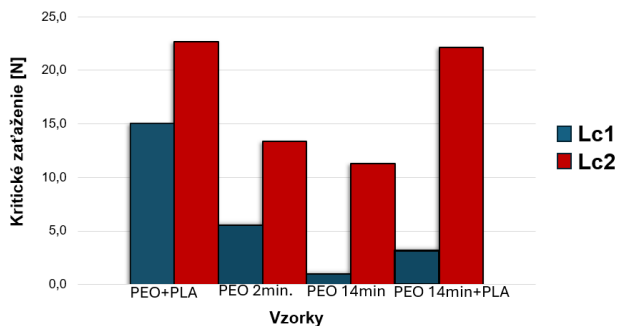
Obr. 5 Morfológia povrchu PEO+PLA povlaku ponoreného do HBSS pri $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2184 hodín expozície. Elektrický režim: pulzný jednosmerný prúd, čas prípravy: a), b) 1 min, c) 1 min, 30 s, a c) 2 min. Zloženie elektrolytu $60 \text{ g/l Na}_2\text{PO}_4 + 12 \text{ g/l KOH}$.

Miera korózie pre vzorku pripravovanú 1 minútu PEO+PLA bola vyššia v porovnaní s ostatnými vzorkami s dlhším časom prípravy PEO. Všetky vzorky však obsahovali lamelárne častice s hrúbkou približne $13 - 25 \mu\text{m}$, ktoré boli pevne prifúnuté k substrátu. Tieto častice rastú viacsmerne na povrchu substrátu. Biele miesta koróznych produktov, typické korózne praskliny a jamky sú jasne viditeľné. Hladké tmavé miesta

reprezentujú neskorodované časti povrchu, čo vyzdvihuje ochrannú funkciu polymérnej vrstvy PLA.

Vyhodnocovanie adhézie povrchových úprav

Pri hodnotení povlakov/vrstiev pre lekárske implantáty je rozhodujúcim faktorom pevnosť prílnavosti vrstvy/povlaku, ktorá sa vzťahuje na kritickú silu zaťaženia potrebnú na to, aby sa povlak/vrstva odlúpil a obnažil substrát (17). Na Obr. 6 sú uvedené výsledky scratch testu vrstiev PEO a PEO+PLA pripravených na extrudovanej zliatine ZK60.



Obr. 6 Vyhodnotenie kritického zaťaženia pre rôzne ošetrené vzorky.

Kritické zaťaženie Lc1, ktoré predstavuje zaťaženie, pri ktorom dochádza k prvotnému viditeľnému poškodeniu alebo poruche vrstvy, je pre vzorku pripravenú podľa parametrov vychádzajúcich zo štúdie (18) 1 N. Zatiaľ čo druhé kritické zaťaženie Lc2, ktoré predstavuje výraznejšie porušenie vrstvy bolo namerané pri 11,3 N. V prípade vzorky PEO pripravenej s optimalizovanými parametrami boli tieto hodnoty výrazne vyššie, s hodnotou Lc1 5,5 N a Lc2 13,4 N, čo predstavuje nárast o 450 % pre Lc1 a približne 18,6 % pre Lc2 v porovnaní so vzorkou pripravenou podľa parametrov určených Kajánkovou štúdiou (12 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH, prúdová hustota 0,05 A/cm², čas: 14 minút).

Pridanie vrstvy PLA vykazuje vyššiu adhéznú pevnosť v porovnaní so vzorkami ošetrenými iba PEO. V prípade vzorky ošetrenej PEO počas 14 minút (parametre podľa štúdie (18) a prídavnou vrstvou PLA bola hodnota Lc1 3,2 N a Lc2 22,1 N. V prípade vzorky pripravenej s optimalizovanými parametrami (2 minúty, pulzný jednosmerný prúd, elektrolyt 60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH) s prídavnou vrstvou polyméru PLA bola hodnota Lc1 15 N a Lc2 22,6 N. Pri porovnaní týchto dvoch vzoriek sa pri optimalizovanej úprave PEO+PLA prejavuje zvýšenie hodnoty Lc1 približne o 369 % a mierne zvýšenie hodnoty Lc2 približne o 2,3 % v porovnaní so vzorkou PEO 14 min + PLA.

V porovnaní so vzorkami ošetrenými iba PEO je zlepšenie ešte výraznejšie. Hodnota Lc_1 optimalizovanej vzorky PEO+PLA je o 1400 % vyššia ako u vzorky upravenej PEO 14 min a o 172,7 % vyššia ako u optimalizovanej vzorky PEO – 2minúty. Podobne hodnota Lc_2 optimalizovanej vzorky PEO+PLA je o 100 % vyššia ako hodnota vzorky PEO 14 min a o 68,7 % vyššia ako hodnota optimalizovanej vzorky PEO – 2minúty.

Celkovo tieto výsledky dokazujú, že kombinácia PEO a PLA výrazne zlepšuje adhéziu pevnosť a odolnosť vrstiev voči opotrebeniu, vďaka čomu sú vhodné na biomedicínske aplikácie. Zvýšená priľnavosť, ktorú poskytuje vrstva optimalizovanej PEO pre polymér PLA, pomáha zmierniť predčasné zlyhanie a zabezpečuje lepšiu ochranu základnej horčíkovej zliatiny v komplexnom biologickom prostredí.

DISKUSIA

Výskum sa zameriaval na optimalizáciu procesu Plazmovej Elektrolytickej Oxidácie (PEO) v kombinácii s biodegradovateľným polymérom pre zvýšenie protikorózných vlastností horčíkovej zliatiny ZK60. Štúdia hodnotila rôzne parametre vrátane elektrických režimov, zloženia elektrolytu, vplyvu dodatočnej úpravy biodegradovateľnými polymérmi s cieľom zvýšiť koróznou odolnosť a životnosť zliatiny pre biomedicínske aplikácie, najmä pre bioresorbovateľné implantáty.

Počiatočné hodnotenie korózneho správania vzoriek extrudovanej zliatiny ZK60 bolo vykonané pomocou EIS testov po dobu 168 hodín expozície v HBSS pri 37 ± 2 °C. Nameraný polarizačný odpor (R_p) bol $3421 \Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je relatívne nízka protikorózna odolnosť. Na riešenie tohto problému a zlepšenie korózne odolnosti bola aplikovaná PEO vrstva, ktorá vytvárala prvotnú ochranu pred vniknutím elektrolytu k substrátu.

Procesné parametre pre PEO boli spočiatku vedené podľa štúdie publikovanej Kajánkom (18) pre horčíkovú zliatinu AZ31, ktorá dosiahla najlepšiu koróznou odolnosť na brúsenom povrchu s elektrolytom obsahujúcim 12 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/L KOH, aplikovanou prúdovou hustotou $0,05 \text{ A/cm}^2$ a časom prípravy 14 minút v DC elektrickom režime.

Aplikácia týchto parametrov na horčíkovú zliatinu ZK60 viedla k zhoršenej korózne odolnosti, s R_p $11982 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po prvej hodine, klesajúcim na $5972 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách expozície. Tieto výsledky sú nižšie ako pre zliatinu AZ31 ($14489 \Omega \cdot \text{cm}^2$), čo naznačuje potrebu optimalizácie parametrov práve pre ZK60.

Snímky morfológie povrchov PEO vrstiev ukazujú početné nepravidelné póry a mikrotrhliny vznikajúce počas plazmových výbojov. Hoci porozita v PEO povlakoch podporuje adhéziu buniek, predstavuje aj výzvy. Mikrotrhliny a póry umožňujú prenikanie iónov, čo iniciuje koróziu. Póry zvyšujú aktívnu plochu, čo vedie k vyššej rýchlosti korózie. Biodegradovateľné polyméry PVA s glycerínom a PLA môžu utesniť póry a zlepšiť tak stabilitu PEO vrstiev.

V prípade vzorky ošetrenej PEO+PVA/glycerínom (Tab. 4) sa hodnota R_p po prvej hodine zvýšila na 22151 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo naznačuje vytvorenie ochrannej bariéry. S časom však R_p klesá kvôli degradácii polymérnej vrstvy, ale po 48 hodinách sa hodnota R_p opäť zvyšuje a po 168 hodinách dosahuje 7972 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Táto hodnota je 1,33-krát vyššia než u vzorky ošetrenej len PEO a 2,33-krát vyššia než u brúsenej zliatiny ZK60.

Vzorka ošetrovaná PEO+PLA vykazovala podobné správanie. Hodnota R_p sa po 1 hodine zvýšila na 20998 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ale klesla na 10841 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 96 hodinách kvôli degradácii polyméru. Po 96 hodinách sa hodnota R_p začala opäť zvyšovať, čo naznačuje tvorbu novej vrstvy korózných produktov. Po 168 hodinách dosahuje hodnota R_p 14278 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je 1,8-krát vyššie než u vzorky PEO+PVA/glycerínom a 2,39-krát vyššie než u vzorky PEO.

Biodegradovateľné implantáty zabezpečujú dočasnú podporu kostného tkaniva počas 4-24 týždňov, v závislosti od typu zlomeniny (21), (22). Vhodné povrchové úpravy, najmä s polymermi, sú účinné pri riadení rýchlosti degradácie. Podľa štúdie Pezzato L. a kol. (23) vysoká prúdová hustota a krátke časy vytvorili hrubú povrchovú vrstvu PEO. Optimalizácia PEO zahŕňala použitie koncentrovaného elektrolytu, zvýšenie prúdovej hustoty z 0,05 A/cm² na 0,4 A/cm², a režimy jednosmerného a pulzného prúdu s frekvenciou 50 Hz a pracovným cyklom 50 %. Čas prípravy PEO procesu bol na začiatku 1 a 2 minúty. Podľa štúdie Hadzima a kol. (24) viedlo zvýšenie obsahu fosforu v elektrolyte k zväčšeniu priemeru pórov, čo bolo jedným z cieľov optimalizácie. Na tento účel boli použité elektrolyty s koncentraciami 50 g/l Na₃PO₄ + 10 g/l KOH a 60 g/l Na₃PO₄ + 12 g/l KOH. Čas prípravy bol stanovený na 1 a 2 minúty pre jednosmerný aj pulzný režim, aby sa maximalizovali ochranné vlastnosti vrstvy PEO pri zachovaní praktických časov aplikácie. V tabuľke 5 je uvedený pokles hodnoty R_p v priebehu expozície. Prvú hodinu bola hodnota R_p 802346 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, po 2 hodinách klesla na 90652 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a po 4 hodinách na 27955 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, pričom do 96. hodiny sa ustálila na 3019 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Po 168 hodinách mierne vzrástla na 3257 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Podobný trend bol pozorovaný aj pri vzorke s 2-minútovým časom prípravy, kde hodnota R_p klesla z 212027 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po prvej hodine na 59693 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 2 hodinách a na 3225 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 96 hodinách, s miernym nárastom na 3339 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách.

Vzorka s 1-minútovou úpravou mala hrúbku PEO vrstvy 35,09 μm , zatiaľ čo 2-minútová príprava dosiahla hrúbku 41,99 μm . Hrubšia vrstva však nemusí vždy znamenať vyššiu koróznú odolnosť, dôležité sú aj rovnomernosť a pórovitosť vrstvy (25). Výrazný pokles hodnoty R_p po dosiahnutí maxima je spôsobený narušením vrstvy korózných produktov kvôli pórom a defektom, cez ktoré elektrolyt preniká k substrátu.

Oxid horečnatý (MgO) a hydroxid horečnatý (Mg(OH)₂) sú stabilné len v silne zásaditom prostredí (pH nad 10) (26). V tomto prípade bola nameraná priemerná

hodnota pH 8,7, čo je ešte v rámci prijateľnej tolerancie. Podľa Songa a kol. (26) je Mg relatívne stabilný, ale má tendenciu k pasivácii tvorbou oxidov a hydroxidov, ktoré sú stabilné len v silne zásaditom prostredí. Stabilita týchto látok je pri vysokom pH vyššia v dôsledku zníženej rozpustnosti. Silne zásadité prostredie znamená pH nad 10, často v rozsahu 10 – 14.

Použitie jednosmerného napájania namiesto pulzného režimu ovplyvnilo korózne vlastnosti vrstvy PEO. Pri 1-minútovej príprave hodnota R_p vzrástla na $45881 \Omega \cdot \text{cm}^2$, po 2 hodinách klesla na $35027 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a po 4 hodinách na $8636 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Tento rýchly pokles naznačuje, že ochranná bariéra sa rýchlo rozpúšťa kvôli prenikaniu elektrolytu cez póry a trhliny. Po 48 hodinách sa R_p stabilizoval na $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, s miernym nárastom na $1672 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách.

Pri 2-minútovej príprave R_p klesol z $7103 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po prvej hodine na $2335 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 2 hodinách a stabilizovala sa na $1128 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 24 hodinách, následne stúpol na $2005 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Tento model naznačuje, že počiatočná korózna odolnosť rýchlo klesá kvôli pórom a defektom, ale následná stabilizácia a mierny nárast R_p sú spôsobené tvorbou korózných produktov, ktoré dočasne zvyšujú ochranu.

Podľa Li a kol. (27) hydroxid horečnatý ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) môže vyplniť póry a trhliny vrstvy PEO, čo poskytuje dočasnú ochranu. Počas expozície v HBSS horčík koroduje a vytvára film $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgH}_2$, ktorý vyplní póry a spomaľuje difúziu HBSS. Časom chloridové ióny (Cl^-) adsorbujú na povrch a rozpúšťajú povlak $\text{Mg}(\text{OH})_2$, čo urýchľuje koróziu vrstvy PEO. Reakcia $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s Cl^- vedie k vzniku chloridu horečnatého (MgCl_2), ktorý zhoršuje koróznou odolnosť. Počiatočné zvýšenie pH (zo 7,4 na 8,3 po 48 h) v HBSS sa pripisuje tvorbe $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ale ióny Cl^- neskôr rozpúšťajú túto ochrannú vrstvu, čím dochádza k zníženiu polarizačného odporu.

Pulzný režim jednosmerného prúdu vytvára hrubšiu vrstvu PEO so zvýšenou počiatočnou koróznou odolnosťou, ale prítomnosť veľkých pórov a trhlín vedie k rýchlemu prenikaniu elektrolytu a zníženiu ochrany. Tieto zistenia naznačujú potrebu zlepšenia poréznej vrstvy PEO pomocou následného utesnenia polymérom.

V tabuľke 6 je uvedený priebeh 1-minútového času prípravy s použitím pulzného DC režimu a viac koncentrovaného elektrolytu (60 g/l Na_3PO_4 + 12 g/l KOH). Po prvej hodine expozície v HBSS pri $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnota R_p vzrástla na $376463 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Následne R_p neustále klesal, až dosiahol hodnotu $5011 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Podobný trend bol zaznamenaný aj pri 2-minútovej príprave, kde R_p hodnota bola $166932 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a klesla na $5245 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Tento priebeh odráža skutočnosť, že elektrolyt preniká cez veľké póry, čo umožňuje korózii postupovať do základného materiálu (Obr. 2).

Pri jednosmernom režime R_p pre 1-minútovú prípravu bola hodnota na $42128 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a klesla na $3559 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Pri 2-minútovej príprave R_p bol zaznamenaný na $40683 \Omega \cdot \text{cm}^2$ až kým neklesol na $3614 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Tento pokles bol spôsobený prenikaním elektrolytu cez póry a trhliny v PEO vrstve, čo viedlo

k degradácii ochrany. Po 48 hodinách sa hodnota R_p mierne zvýšila, čo naznačuje tvorbu korózných produktov, ktoré vytvorili dočasnú ochrannú bariéru.

Podobný priebeh bol zaznamenaný aj pre vzorku s 1 minútou 30 sekundami prípravy v pulznom režime. Po prvej hodine expozície R_p dosiahol $44623 \Omega \cdot \text{cm}^2$, potom klesol na $4363 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 48 hodinách až na záver mierne stúpol na $4833 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách, čo naznačuje tvorbu dočasnej koróznej bariéry z korózných produktov.

Tieto údaje ukazujú, že PEO v oboch režimoch neposkytuje dlhodobú koróznú ochranu, čo naznačuje výrazný pokles hodnôt R_p v priebehu času. Väčší priemer pórov a hrubšie vrstvy však naznačujú potenciál PEO ako pred-úpravy pre následné polymérne vrstvy, čo by mohlo zlepšiť protikoróznú ochranu. Tento potenciál robí z PEO významný krok v procese prípravy na zlepšenie koróznej odolnosti prostredníctvom ďalších polymérnych vrstiev.

Kombináciou PEO s polymérom PVA/glycerín bolo cieľom dosiahnuť lepšie celkové ochranné vlastnosti a odolnosť voči korózii vzoriek. Všetky vzorky boli pripravené pomocou pulzného jednosmerného elektrického režimu. Tab. 7 znázorňuje vzorky ošetrované PEO+PVA/glycerínom s rôznymi časmi prípravy a s rôznymi koncentraciami použitých elektrolytov pre proces PEO. Pre vzorku pripravenú s časom prípravy 1 minúta a s použitím menej koncentrovaného elektrolytu ($50 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ g/l KOH}$) bola zaznamenaná hodnota R_p $280386 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po prvej hodine expozície. Po dvoch hodinách expozície došlo k výraznému poklesu na $11860 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Tento klesajúci trend pokračoval až do 168 hodín, kedy hodnota R_p dosiahla $3580 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Podobný priebeh bol pozorovaný pre vzorku pripravenú s časom prípravy 2 minúty. Po prvej hodine bola zaznamenaná hodnota R_p $320857 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Hodnota R_p potom postupne klesala až do 96 hodín ($3992 \Omega \cdot \text{cm}^2$), kde sa proces stabilizoval, nasledovaný miernym nárastom na $4363 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách expozície. Nárast polarizačného odporu (R_p) medzi 96 a 168 hodinami pre PEO+PVA/glycerínový povlak by mohol byť pripísaný tvorbe a stabilizácii korózných produktov v póroch a prasklinách povlaku, čo účinne zlepšuje bariérové vlastnosti a znižuje prenikanie korozívnych látok v priebehu času.

Vzorky pripravené s viac koncentrovaným elektrolytom ($60 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4 + 12 \text{ g/l KOH}$) vykazovali rovnaké správanie. Pre vzorku s časom prípravy 1 minúta bola zaznamenaná hodnota R_p $63149 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po prvej hodine expozície. Táto hodnota postupne klesla na $4037 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 168 hodinách. Podobné správanie bolo pozorované pre vzorky s časom prípravy 1 minúta 30 sekúnd a 2 minúty. Hodnota R_p vzorky s časom prípravy 1 minúta 30 sekúnd klesla z $122099 \Omega \cdot \text{cm}^2$ na $5096 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a hodnota R_p vzorky s časom prípravy 2 minúty klesla z $139877 \Omega \cdot \text{cm}^2$ na $5274 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Kombinácia PVA + glycerín neposkytuje optimálnu dlhodobú koróznú odolnosť kvôli hyroskopickým vlastnostiam PVA a účinku glycerínu ako plastifikátora. PVA ľahko absorbuje vlhkosť, čo vedie k zvýšenej absorpcii vody a uľahčuje prenikanie korozívnych látok cez polymérny povlak (28). Glycerín zvyšuje flexibilitu polymérneho filmu, ale aj absorpciu vody, čo kompromituje bariérové vlastnosti povlaku. Výskum od

Pu-You, J. a kol. (29) ukázal, že interakcia medzi PVA a glycerínom vedie k vyššej absorpcii vody, čo môže znižovať účinnosť dlhodobej ochrany proti korózii, ako bolo diskutované Song, W., a kol. (30).

Vzhľadom na obmedzenia kombinácie PVA + glycerín sa ako ďalší polymérny povlak použil PLA (kyselina polymliečaná). PLA ponúka niekoľko výhod, ktoré môžu zlepšiť korózne vlastnosti. Podľa štúdie Muñoz M. a kol. (17), PLA znižuje počiatočnú rýchlosť degradácie Mg zliatin, obmedzuje lokálnu alkalizáciu spôsobenú uvoľňovaním OH^- iónov a oneskoruje uvoľňovanie vodíka. Molekulová hmotnosť polyméru, pórovitosť filmu a hrúbka ovplyvňujú kinetiku degradácie (31). Hoci polymérne povlaky poskytujú len dočasnú ochranu, PLA vykazuje pomalšie rýchlosti degradácie ako iné polyméry kvôli sterickým účinkom, hoci sa časom tiež degraduje (17). Táto charakteristika je vitálnou vlastnosťou v biomedicínskych aplikáciách.

Tab. 8 znázorňuje hodnoty polarizačného odporu R_p pre vzorky ošetrované PEO+PLA s rôznymi časmi prípravy a s použitím koncentrovaného elektrolytu 60 g/L Na_3PO_4 + 12 g/L KOH. Všetky vzorky vykazovali stabilnejší proces degradácie bez výrazných poklesov, čo naznačuje jednotnejšie korózne správanie.

Pri čase prípravy 1 minúta bola zaznamenaná počiatočná hodnota R_p 908752 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 1 hodine, ktorá klesla na 509143 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 168 hodinách, čo predstavuje pokles približne o 44%. Pre vzorku s časom prípravy 1 minúta 30 sekúnd bola počiatočná hodnota R_p 542063 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 1 hodine a klesla na 221499 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 168 hodinách, čo predstavuje pokles približne o 59%. Pre vzorku s časom prípravy 2 minúty bola počiatočná hodnota R_p 1103138 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 1 hodine a klesla na 841978 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 168 hodinách, čo predstavuje pokles približne o 24%.

Tieto výsledky naznačujú, že použitím viac koncentrovaného elektrolytu pre úpravu PEO+PLA je dosiahnutý stabilnejší proces degradácie, čo je doložené plynulým klesaním hodnôt R_p bez výrazných poklesov. Vzorka s časom prípravy 2 minúty nielenže začína s najvyššou počiatočnou hodnotou R_p a udržuje relatívne vysokú odolnosť počas celého testovacieho obdobia, ale aj vyniká svojou stabilnou a vysokou koróznou odolnosťou, čo naznačuje, že je najefektívnejšou povrchovou úpravou medzi testovanými vzorkami.

Predĺžené testovanie v trvaní 13 týždňov (2184 hodín) bolo ďalším krokom vo vyhodnotení. Tieto merania boli vykonané v rôznych intervaloch: po 10, 14, 17, 21 dňoch a potom týždenne až do 13. týždňa. Tento predĺžený čas testovania zodpovedá obdobiu, počas ktorého rastie nové kostné tkanivo na povrchu kovového implantátu, od 12. do 24. týždňa po implantácii (21), (22). Podľa Hou R. a kol. (22) je pomalšia degradácia potrebná pre adekvátny biologický výkon a stabilnú mechanickú integritu implantátu z hľadiska dlhodobej opory kostného tkaniva.

V Tab. 9 sú uvedené hodnoty pre vzorky s predĺženou expozíciou v elektrolyte HBSS pri 37 ± 2 °C za časové obdobie 13 týždňov. Vzorka s časom prípravy 1 minúta mala po 168 hodinách hodnotu R_p 908752 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, ktorá klesla na 340447 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ po 12

dňoch a ďalej na $105944 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 14 dňoch, čo naznačuje prenikanie elektrolytu cez póry a trhliny v PEO vrstve. Po ďalšom poklese na $62345 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 17 dňoch sa proces spomalil vďaka tvorbe korózných produktov, pričom konečná hodnota po 13 týždňoch bola $10229 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Vzorka s časom prípravy 1 minúta a 30 sekúnd mala po 168 hodinách hodnotu R_p $221499 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá po 10 dňoch klesla na $462351 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a následne na $276276 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 12 dňoch. Po dočasnom zvýšení na $321728 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 14 dňoch hodnota opäť klesala, pričom po 17 dňoch dosiahla $204573 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $144535 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 21 dňoch. Konečná hodnota po 13 týždňoch bola $51562 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Vzorka s časom prípravy 2 minúty mala po 168 hodinách hodnotu R_p $841978 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ktorá po 10 dňoch klesla na $467895 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a na $232122 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 21 dňoch. Pokles pokračoval až na $36833 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 8 týždňoch, ale mierne zvýšenie na $27193 \Omega \cdot \text{cm}^2$ po 11 týždňoch naznačuje dočasnú tvorbu korózných produktov. Konečná hodnota po 13 týždňoch bola $61421 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Obr. 5 zobrazuje morfológiu povrchov vzoriek po 13 týždňoch expozície v HBSS. Obr. 5a) a b) ukazujú vzorku s prípravou 1 minúta s viditeľnými vrstvami korózných produktov a prasklinami spôsobenými expanzitou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (32), (33). Obr. 5c) reprezentuje vzorku s prípravou 1 minúta 30 sekúnd s koróznymi jamkami a pórovitou štruktúrou PEO povlaku. Obr. 5d) reprezentuje vzorku s 2 minútovou prípravou PEO, kde biele miesta predstavujú korózne produkty a tmavé miesta predstavujú neporušený PLA povlak. Tieto miesta potvrdzujú efektívnu ochrannú funkciu polymérneho povlaku PLA. Všetky vzorky vykazovali lamelárne častice s hrúbkou približne $13\text{-}25 \mu\text{m}$, ktoré boli pevne prifnuté k substrátu. Tieto častice rastú viacsmerne na povrch substrátu, čo môže zvyšovať stabilitu ochranného povlaku a znižovať prenikanie elektrolytu (32), (33).

Výsledky EIS ukazujú, že vzorka s časom prípravy 2 minúty má lepšiu koróznou odolnosť, ktorá môže byť spôsobená vytvorením hrubšej vrstvy korózných produktov, ktorá poskytuje lepšiu bariéru voči prenikaniu elektrolytu. Tieto zistenia preukazujú, že vzorka s prípravou 2 minúty má vyššiu hodnotu polarizačného odporu. Vďaka tomu je aj odolnosť voči korózii vyššia v porovnaní s ostatnými vzorkami.

Na základe optimalizovaných parametrov PEO a polymérneho povlaku PLA je táto kombinácia vhodná pre kontrolovanú degradáciu biodegradovateľného extrudovaného materiálu ZK60. Toto potvrdzuje aj scratch test, ktorý jasne odhalil, že optimalizovaný PEO proces v kombinácii s PLA sa vyznačuje lepšou adhéziou polymérneho povlaku ako PEO vytvorené počiatočnými parametrami odvodenými zo štúdie (18) pre zliatinu AZ31 (elektrický režim: jednosmerný prúd, čas prípravy: 14 minút, elektrolyt: $12 \text{ g/l Na}_3\text{PO}_4\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH).

ZÁVER

V predmetnej dizertačnej práci bol výskum orientovaný na zvýšenie koróznej odolnosti extrudovanej horčíkovej zliatiny ZK60, ktorá má vysoký potenciál pre používanie v klinickej praxi ako materiál pre biodegradovateľné implantáty. Cieľom bolo kontrolovať proces degradácie, pretože pomalšia degradácia je potrebná pre adekvátny biologický výkon a stabilnú mechanickú integritu implantátu z hľadiska dlhodobej opory kostného tkaniva. Na kontrolovanie degradácie boli použité povrchové úpravy ako proces Plazmovej Elektrolytickej Oxidácie (PEO) s následným použitím biodegradovateľných polymérov, konkrétne PVA (Polyvinyl alkohol) s glycerínom a PLA (kyselina polylactónová).

Korózna odolnosť bola ovplyvnená použitými parametrami prípravy PEO vrstvy v kombinácii s biodegradovateľným polymérom povlakom, či už to bol PVA/glycerín alebo PLA. Na začiatku boli parametre pre PEO vrstvu zvolené na základe štúdie na AZ31 (18), kde zvolené parametre ako 12 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1 g/L KOH, prúdová hustota 0,05 A/cm², 14 minút, DC režim viedli k markantnému zlepšeniu strednodobej koróznej odolnosti na brúsených vzorkách. Avšak pre extrudovanú zliatinu ZK60 tieto parametre vykazovali horšiu koróznou odolnosť v porovnaní s AZ31. Preto bolo potrebné prispôbiť parametre prípravy PEO tak, aby boli vhodné práve pre extrudovanú zliatinu ZK60 v spojení s post-polymérom vrstvou biodegradovateľného polyméru.

Ako štúdia jasne preukázala, použitie viac koncentrovaného elektrolytu v procese PEO viedlo k vytvoreniu hrubšej vrstvy s veľkými pórami, ktoré na jednej strane urýchlili degradáciu kvôli vytvoreniu "ľahšej" cesty prieniku elektrolytu k základnému materiálu, avšak predstavovali aj výhodu v podobe povrchu, ktorý umožnil zvýšiť adhéziu dodatočného polymérneho povlaku. Prvým zvoleným experimentálnym polymérom bol PVA v kombinácii s glycerínom. V tomto prípade bola dosiahnutá zvýšená krátkodobá korózna odolnosť. Naproti tomu, použitie polymérneho povlaku PLA vykazovalo zlepšenie koróznej odolnosti z dlhodobého hľadiska, čím splnilo cieľ kontrolovanej degradácie v rámci dlhodobej expozície implantabilného experimentálneho materiálu ZK60.

Procesné parametre, ktoré splňali tento cieľ, boli pulzný DC elektrický režim s hustotou prúdu 0,4 A/cm², napätím do 450V, frekvenciou 50 Hz a zložením elektrolytu 60 g/L Na_3PO_4 + 12 g/L KOH. Pre PLA polymér boli procesné parametre 55 ml dichlórmetánu a 5 g PLA. Najvýznamnejší pokrok, ktorý je dôležitý z hľadiska klinickej praxe, je procesný čas PEO úpravy, ktorý bol optimalizovaný z pôvodných 14 minút na 2 minúty procesnej prípravy PEO vrstvy. To predstavuje 85,71% zlepšenie oproti stanovenému času prípravy z pôvodných počiatočných parametrov určených štúdiou (18) na zliatine AZ31.

PRÍNOS PRE ĎALŠÍ ROZVOJ VEDY A PRAX

Jedným z kľúčových aspektov výskumu je zvýšenie kontroly procesu degradácie horčíkových zliatin, čo je zásadné pre biomedicínske aplikácie. Toto zlepšenie bolo dosiahnuté prostredníctvom optimalizovanej PEO vrstvy, ktorá poskytuje dostatočný základ pre následnú polymérnu úpravu PLA.

Optimalizovaný systém vrstiev PEO+PLA preukázal vysokú koróznou odolnosť a zároveň udržiaval svoje ochranné vlastnosti aj po dlhodobej expozícii. Tento významný pokrok naznačuje potenciál na udržanie mechanickej integrity horčíkových implantátov počas procesu hojenia kostného tkaniva. Redukcia času prípravy zo 14 minút na 2 minúty, čo predstavuje zlepšenie o 85,71 %, zdôrazňuje efektívnosť a potenciál optimalizovaného PEO procesu pre výskumné aplikácie ako i v klinickej praxi.

Komplexné využitie elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) na hodnotenie korózneho správania poskytuje významný metodologický základ pre budúci výskum v oblasti povrchových úprav biodegradovateľných materiálov.

Z hľadiska aplikácií v medicínskom priemysle optimalizovaný systém vrstiev PEO+PLA zvyšuje potenciálnu spoľahlivosť a životnosť biodegradovateľných horčíkových implantátov, čo môže znížiť potrebu sekundárnych operácií a zlepšiť tak život pacientov. Tento výskum otvára cestu pre vývoj pokročilých biodegradovateľných implantátov s predĺženou funkčnou životnosťou, čo prináša úžitok ako výskumnej komunite, tak aj medicínskemu priemyslu.

RESUMÉ

This dissertation research focused on enhancing the corrosion resistance of extruded magnesium alloy ZK60, which is used in clinical practice for biodegradable implants. The objective was to control the degradation process, as slower degradation is essential for adequate biological performance and stable mechanical integrity of the implant, ensuring long-term support for bone tissue. Surface treatments, such as Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) followed by biodegradable polymer coatings, specifically PVA (Polyvinyl Alcohol) with glycerin and PLA (Polylactic Acid), were employed to achieve this control.

The corrosion resistance was influenced by the preparation parameters of the PEO layer in combination with the biodegradable polymer coating, whether PVA/glycerin or PLA. Initially, the PEO layer parameters were selected based on a study on AZ31, where parameters such as 12 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1 g/L KOH, current density of 0.05 A/cm², 14 minutes, and DC regime led to significant improvement in medium-term corrosion resistance on polished samples. However, for the extruded ZK60 alloy, these parameters showed worse corrosion resistance compared to AZ31. Therefore, it was necessary to adjust the PEO preparation parameters to suit the extruded ZK60 alloy combined with the post-polymer layer of the biodegradable polymer.

The study clearly demonstrated that using a more saturated electrolyte in the PEO process led to the creation of a thicker layer with large pores, which accelerated degradation by providing "easier" pathways for electrolyte penetration to the base material. However, this also created a surface that enhanced the adhesion of the additional polymer coating. The first experimental polymer chosen was PVA combined with the plasticizer glycerin, which achieved increased short-term corrosion resistance. In contrast, the use of the PLA polymer coating showed improved long-term corrosion resistance, meeting the goal of controlled degradation during long-term exposure of the implantable experimental material ZK60.

The process parameters that met this goal included a pulsed DC electrical regime with a current density of 0.4 A/cm², voltage up to 450V, frequency of 50 Hz, and an electrolyte composition of 60 g/L Na_3PO_4 + 12 g/L KOH. For the PLA polymer, the process parameters were 55 ml of dichloromethane and 5 g of PLA. The most significant advancement, critical for clinical practice, was the optimization of the PEO treatment process time from the original 14 minutes to 2 minutes for the PEO layer preparation. This represents an 85.71% improvement over the initial preparation time set by the study on AZ31 alloy.

ZOZNAM PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI

Skupina B - Publikácie v karentovaných časopisoch

ADC – Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- K NAP, V., BLAWERT, C., SERDECHNOVA, M., PASTOREK, F., KAJÁNEK, D., **OBERTO VÁ, V.**, HADZIMA, B.: *“Use of NaAlO₂ additions to extend the corrosion resistance of PEO layer on EV31 magnesium alloy.”* Journal of Materials Research and Technology., Amsterdam: Elsevier. ISSN 2238-7854. (2024), s. 2083-2096.

Zaradené v: Science Citation Index Expanded; Current Content Connect; SCOPUS; Web of Science Core Collection.

Skupina C – Publikácie v časopisoch, ktoré nie sú karentované, ale sú registrované v databázach WoS alebo SCOPUS

- **OBERTO VÁ, V.**, K NAP, V., ŠTRBÁK, M., SOVÍK J., KAJÁNEK D., HADZIMA B.: *“Electrochemical behaviour and surface treatment of magnesium alloy ZK60”.* TRANSCOM 2023 - 15th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport, 2. Mechanical Engineering in Transport. 2023. Submitted to Elsevier for publishing in Transportation Research Procedia.
- **OBERTO VÁ, V.**, K NAP, V., KAJÁNEK D., HADZIMA B.: *“Effect of PEO surface treatment on biodegradable magnesium alloy ZK60.”* 11th International Conference: SYSTEM SAFETY: HUMAN - TECHNICAL FACILITY – ENVIRONMENT 2023. Submitted to Production Engineering Archives Journal (PEA).
- K NAP V., **OBERTO VÁ V.**, HADZIMA B.: *“Effect of KOH Content in the Electrolyte on Corrosion Properties of PEO-Coated EV31 Magnesium Alloy ”* 11th International Conference: SYSTEM SAFETY: HUMAN - TECHNICAL FACILITY – ENVIRONMENT 2023. Submitted to Production Engineering Archives Journal (PEA).
- SOVÍK, J.; K NAP, V.; **OBERTO VÁ, V.**; PASTOREK, F.; FLORKOVÁ, Z.; HADZIMA, B.: *„Assessment of the effect of surface roughness on electrochemical characteristics of AZ80 magnesium alloy treated by PEO”.* TRANSCOM 2023 – 15th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport, 2. Mechanical Engineering in Transport. 2023. Submitted to Elsevier for publishing in Transportation Research Procedia.
- K NAP V.; **OBERTO VÁ, V.**; SOVÍK, J.; UHRÍČEK, M.; HADZIMA, B.: *„Influence of electrolyte composition on corrosion properties of PEO coating prepared on EV31 magnesium alloy ”.* TRANSCOM 2023 – 15th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport, 2. Mechanical Engineering in Transport. 2023. Submitted to Elsevier for publishing in Transportation Research Procedia.

AFC – Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

- **OBERTOVÁ, V.**, PASTOREK, F., KAJÁNEK, D., HADZIMA, B.: *“Electrochemical biodegradable behaviour and surface treatment of magnesium alloy AZ80.”* 37th International Colloquium: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, 2022 pp. 147-151. ISBN 978-80-554-1975-9.
- UHŘIČÍK, M., PALČEK, P., CHALUPOVÁ, M., SAPIETA, M., DRÍMALOVÁ, P., **OBERTOVÁ, V.**: *“The stress and deformation analysis of stainless steel during three-point bending cyclic loading.”* 37th International Colloquium: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, 2022 pp. 147-151. ISBN 978-80-554-1975-9.
- **OBERTOVÁ, V.**, KAJÁNEK, D., HADZIMA, B., PEZZATO, L., TAŇSKI, T., ČUČHOR, D.: *Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Modified with Poly(lactic Acid).“* 39th International Colloquium: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, 2024 pp. 147-151. ISBN 978-83-970411-0-3
- ČUČHOR, D., ŠIKYŇA, L., **OBERTOVÁ, V.**, FIAČAN, J., RADEK, N., BRONČEK, J.: *Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Modified with Poly(lactic Acid).“* 39th International Colloquium: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, 2024 pp. 147-151. ISBN 978-83-970411-0-3

AFD – Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- **OBERTOVÁ, V.**, KNAP, V., HADZIMA, B., KOLLÁR, D.: *„Vplyv povrchovej úpravy PEO na biodegradáciu horčíkovej zliatiny ZK60.“* 26th International Seminar of Ph.D. Students. ISBN 978-80-554-1947-3., 2023
- KNAP, V., **OBERTOVA, V.**, HADZIMA B., KOLLÁR D.: *„Korózna odolnosť PEO vrstvy vytvorenej na extrudovanej horčíkovej zliatine EV31.“* 26th International Seminar of Ph.D. Students. ISBN 978-80-554-1947-3.,2023
- **OBERTOVÁ, V.**, KAJÁNEK D., V., HADZIMA, B.: *„Charakteristika elektrochemických procesov povrchovej úpravy biodegradovateľnej extrudovanej zliatiny ZK60.“* 27th International Seminar of Ph.D. Students. ISBN 978-80-554-2076-9., 2024

LITERATÚRA

- 1. Thomas, K.K. a kol.:** *Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Implants: Properties, Challenges, and Surface Modifications with a Focus on Orthopedic Fixation Repair.* : Applied Sciences. , 2024. <https://doi.org/10.3390/app14010010>.
- 2. Exley, C.:** *Aluminum should now be considered a primary etiological factor in Alzheimer's disease.* Journal of Alzheimer's disease reports, 1(1), 23-25., 2017. DOI: 10.3233/ADR-170010.
- 3. Wei, X., a kol.:** *Improvement on corrosion resistance and biocompatibility of ZK60 magnesium alloy by carboxyl ion implantation.* Corrosion Science, 173, 108729., 2020. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108729.
- 4. Liu, C., a kol.:** *Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: a review.* Scanning., 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9216314>.
- 5. V. Tsakiris, Ch. Tardei, F. M. Clicinschi.:** *Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review.* Journal of Magnesium and Alloys, Volume 9, Issue 6., doi.org/10.1016/j.jma.2021.06.024.
- 6. Tian, P., Liu, X.:** *Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications.* Regenerative biomaterials, 2(2), 135-151., 2015. <https://doi.org/10.1093/rb/rbu013>.
- 7. Abraham, A. M., Subramani, V.:** *Effect of Magnesium as Biomaterial in Biodegradation.* Materials Today: Proceedings., 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.424>.
- 8. Asad, R., a kol.:** *Development of ceramic layer on magnesium and its alloys for bone implant applications using plasma electrolytic oxidation (PEO).* Journal of the Australian Ceramic Society, 1-20., 2024. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01045-3>.
- 9. Fattah-Alhosseini, A., a kol.:** *Performance of PEO/polymer coatings on the biodegradability, antibacterial effect and biocompatibility of Mg-based materials. s.l.:* Journal of Functional Biomaterials, 13(4), 267., 2022. <https://doi.org/10.3390/jfb13040267>.
- 10. Morri A, a kol.:** *Influence of Plasma Electrolytic Oxidation on Fatigue Behaviour of ZK60A-T5 Magnesium Alloy.* Coatings., 2020. <https://doi.org/10.3390/coatings10121180>.
- 11. Obertova, V., a kol.:** *Effect of PEO Surface Treatment on Biodegradable Magnesium Alloy ZK60.* Materials Research Proceedings, 34., 2023. DOI: 10.21741/9781644902691-13.
- 12. Peng, F., a kol.:** *Sealing the Pores of PEO Coating with Mg-Al Layered Double Hydroxide: Enhanced Corrosion Resistance, Cytocompatibility and Drug Delivery Ability.* Scientific reports, 7(1), 8167., 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08238-w>.
- 13. Wang, Q., Tu, S., Rao, Y.:** *The Influence of Polymeric Sealing Treatment on the Wear Performance of PEO Coating Deposited on AZ31 Mg Alloy.* Coatings., 2022. <https://doi.org/10.3390/coatings12020182>.
- 14. Keerthiga, G., a kol.:** *Polymeric Coatings for Magnesium Alloys for Biodegradable Implant Application: A Review.* Materials (Basel)., 2023. doi: 10.3390/ma16134700..
- 15. Abdullah, Z. W., a kol.:** *PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application.* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 56(12), 1307-1344., 2017. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275684>.
- 16. Arroyo-Reyes, B.L, a kol.:** *Fabrication of a PLA/PVA-BIO-HA Polymeric Membrane by the Electrospinning Technique.* Fibers., 2024. <https://doi.org/10.3390/fib12040033>.
- 17. Muñoz, M., a kol.:** *PLA deposition on surface treated magnesium alloy: Adhesion, toughness and corrosion behaviour.* Surface and Coatings Technology, 388, 125593., 2020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125593>.

18. **Kajánek D.**: Štúdium mechanizmov korózneho napadnutia povrchovo upravených horčíkových zliatin. *Katedra materiálového inžinierstva, Strojnícka fakulta*. [Online] 2019.
19. **Hossain, M. I., a kol.**: *Development and analysis of nanoparticle infused plastic products manufactured by machine learning guided 3D printer*. . s.l. : Polymer Testing, 106, 107429., 2022. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107429>.
20. **Huan, Z. G., Leeflang, M. A., Zhou, J., a kol.**: *In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg–Zn–Zr alloys*. . s.l. : Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4111-8>.
21. **Lee, J. W., Han, H. S., Han, K. J., a kol.**: *Long-term clinical study and multiscale analysis of in vivo biodegradation mechanism of Mg alloy*. s.l. : Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(3), 716–721., 2016. <https://doi.org/10.1073/pnas.1518238113>.
22. **Hou, R., Victoria-Hernandez, J., a kol.**: *In vitro evaluation of the ZX11 magnesium alloy as potential bone plate: Degradability and mechanical integrity*. s.l. : Acta Biomaterialia, 97, 608–622., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.053>.
23. **Pezzato, L., Brunelli, K., Gross, S. a kol.**: *Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys*. s.l. : Journal of Applied Electrochemistry, Volume 44, pages 867–879., 2014. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0695-x>.
24. **Hadzima, B., a kol.**: *PEO of AZ31 Mg Alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density*. Metals 2020, 10, 1521., 2020. <https://doi.org/10.3390/met10111521>.
25. **Pezzato, L., et al.**: *Microstructural and Corrosion Properties of PEO Coated Zinc-Aluminized (ZA) Steel Coatings* 10, 448., 2020. <https://doi.org/10.3390/coatings10050448>.
26. **Song, G. L.** *Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys*. s.l. : Corrosion of Magnesium alloys (pp. 3-65). Woodhead Publishing., 2011. doi:10.1533/9780857091413.1.3 .
27. **Li, Y., et al.**: *Corrosion mechanism of micro-arc oxidation treated biocompatible AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid*. Progress in Natural Science: Materials International, 24(5), 516–522., 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.007>.
28. **Li-hong, H., Yong-hong, Z., a kol.**: *Properties of Poly(vinyl alcohol) Plasticized by Glycerin*. Journal of Forest Products & Industries, 2014. ISSN:2325–4513. ISSN 2325 - 453X (ONLINE)..
29. **Pu-You, J., Cai-ying, B., Li-hong, H., Yong-hong, Z.**: *Properties of Poly (vinyl alcohol) Plasticized by Glycerin*. JOURNAL OF FOREST PRODUCTS & INDUSTRIES, 151-153., 2014. ISSN:2325–4513(PRINT) ISSN 2325 - 453X (ONLINE).
30. **Song, W., a kol.**: *Poly (vinyl alcohol) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review*. Journal of Cleaner Production, 394, 136390., 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136390>.
31. **Cifuentes, S. C., a kol.**: *Incorporation of Mg particles into PDLA regulates mesenchymal stem cell and macrophage responses*. s.l. : Journal of Biomedical Materials Research Part A, 104(4), 866–878., 2016. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35625>.
32. **Qin, Q., Ma, H., a kol.**: *Effect of heat-treatment on corrosion behavior of Mg–4Gd–2Nd alloy*. Journal of Materials Research and Technology., 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.045>.
33. **Chen, Q., Jiang, Y., a kol.**: *Preparation of HT/PLA coatings on Zn–Mn–Mg alloy surface for biomaterials in bone tissue engineering*. Surface and Coatings Technology, 484, 130864., 2024. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130864>.