

Gimnazija Jožeta Plečnika Ljubljana

Šubičeva ulica 1

1000 Ljubljana



Institut "Jožef Stefan"

Jamova cesta 39

1000 Ljubljana



Korozija magnezijevih zlitin: prednosti in slabosti

Akronim: KOR-Mg

Mija Kapun

Šolski mentor:

Grega Celcar, prof. fiz.

Gimnazija Jožeta Plečnika

Ljubljana

Zunanji mentor:

dr. Peter Rodič, prof. kem.

Institut "Jožef Stefan"

Ljubljana

Ljubljana, marec 2024

Izjava o avtorstvu

Podpisana Mija Kapun, dijakinja 2. letnika Gimnazije Jožeta Plečnika Ljubljana, izjavljam, da je raziskovalna naloga z naslovom:

Korozija magnezijevih zlitin: prednosti in slabosti

rezultat mojega raziskovalnega dela, da so rezultati korektno navedeni in da pri pisanju niso bile kršene avtorske pravice in intelektualne lastnine drugih.

Mentorja:

- Grega Celcar, univ. dipl. fiz., profesor fizike na Gimnaziji Jožeta Plečnika Ljubljana, Ljubljana, Slovenija
 - dr. Peter Rodič, prof. kem., Odsek za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija
-

Zahvala

Raziskovalno delo je bilo izdelano za srečanje mladih raziskovalcev ljubljanske regije. Slikovni, teoretični in eksperimentalni del naloge sem v večini opravila samostojno, a raziskovalne naloge bi brez pomoči, napotkov in izkušenj mentorjev težko izdelala zaradi zahtevnosti nekaterih eksperimentalnih tehnik.

Zahvala gre zlasti mentorjem dr. Petru Rodič in prof. Gregi Celcar, saj so mi razložili teoretično ozadje raziskovalnega dela, predstavili protokole za varno delo v laboratoriju ter so bili vedno pripravljeni odgovoriti na vsa vprašanja.

Zahvaljujem se tudi Odseku za fizikalno in organsko kemijo – K3 na Institutu »Jožef Stefan« za opravljanje eksperimentalnega dela od januarja 2024 do marca 2023. Zahvala gre tudi zaposlenim na odseku K3 za strokovno pomoč pri izvedbi eksperimentov in pri delu z laboratorijsko opremo, še posebej Barbari Kapun za opravljene analize z vrstičnim elektronskim mikroskopom.

Zahvaljujem se tudi ravnateljici Gimnaziji Jožeta Plečnika Ljubljana, gospe Lidiji Žigon, za odobritev raziskovanja in za podporo pri obšolskem raziskovalnem delu ter drugim profesorjem na šoli.

Zahvala gre tudi najinim sošolcem 2. A in razredničarki Antoniji Špegel Razbornik, prof. matematike, ki so me spodbujali pri raziskovanju.

Povzetek

Magnezijeva zlitina AZ31 se zaradi svojih kemijskih in mehanskih lastnosti pogosto uporablja v različnih aplikacijah, vključno z uporabo v implantatih. Vendar je njena uporaba omejena zaradi nezadostne korozijske zaščite. V tej raziskavi smo preučili korozijske procese na polirani površini zlitine AZ31 med izpostavitvijo v umetni slini.

Za izboljšanje korozijskih lastnosti smo uporabili hibridno sol-gel prevleko. Izvedli smo potopitvene teste in spremljali degradacijo zlitine s in brez prevleke. Površino smo analizirali z vrstičnim elektronskim mikroskopom, medtem ko smo korozijske lastnosti ovrednotili z elektrokemijskimi meritvami. Prav tako smo preučili rast biofilma na površini zlitine.

Rezultati kažejo, da je korozijska odpornost zlitine močno odvisna od prisotnih faz v zlitini. Na polirani površini so se korozijski produkti začeli pojavljati že po eni uri izpostavljenosti. Nasprotno pa se je korozijska odpornost zlitine bistveno izboljšala s hibridno sol-gel prevleko. Pri SEM analizi smo opazili na površini manj korozijski produktov, gostota korozijskega toka pa se je zmanjšala, kar potrjuje zaporno zaščito površine.

Testi mikrobnih lastnosti so pokazali, da niti magnezijeva zlitina niti prevleka ne zavirata rasti biofilma. Tako smo dosegli boljšo korozijsko zaščito magnezijeve zlitine na preprost način, kar je dober obet za nadaljnje študije zaviranja korozije ali celo kontroliranega raztapljanja.

KLJUČNE BESEDE:

Magnezijeva zlitina AZ31, korozija, hibridni sol-gel, mikrobne lastnosti

Abstract

Magnesium alloy AZ31 is widely used in various applications, including use in implants, due to its chemical and mechanical properties. However, its use is limited due to insufficient corrosion protection. In this research, we studied the corrosion processes on the polished surface of AZ31 alloy during exposure to artificial saliva.

A hybrid sol-gel coating was used to improve the corrosion properties. We performed immersion tests and monitored the degradation of the alloy with and without coating. The surface was analyzed with a scanning electron microscope, while the corrosion properties were evaluated with electrochemical measurements. We also studied biofilm growth on the alloy surface.

The results show that the corrosion resistance of the alloy strongly depends on the phases present in the alloy. Corrosion products began to appear on the polished surface after only one hour of exposure. In contrast, the corrosion resistance of the alloy was significantly improved by the hybrid sol-gel coating. In the SEM analysis, we observed less corrosion products on the surface, and the density of the corrosion current decreased, which confirms the barrier protection of the surface.

Microbial properties tests showed that neither the magnesium alloy nor the coating inhibited biofilm growth. Thus, we achieved better corrosion protection of magnesium alloy in a simple way, which is a good prospect for further studies of corrosion protection or even controlled dissolution.

KEYWORDS:

Magnesium alloy AZ31, corrosion, hybrid sol-gel, microbial properties

Kazalo

1	UVOD.....	1
1.1	Motivacija za raziskavo	1
1.2	Biomateriali.....	1
2	NAMEN DELA	3
3	LITERATURNI PREGLED	4
4	CILJI.....	5
5	TEORETIČNI DEL	6
5.1	Uporaba magnezijevih zlitin za različne aplikacije	6
5.2	Vrste magnezijevih zlitin	7
5.3	Korozija.....	7
5.3.1	Korozija v umetni slini	8
5.3.2	Korozija magnezijevih zlitin.....	9
5.3.3	Korozijska zaščita	10
5.4	Hibridni sol-gel	10
6	EKSPERIMENTALNI DEL.....	12
6.1	Material, reagenti in ostale kemikalije.....	12
6.1.1	Magnezijeva zlitina.....	12
6.1.2	Material za poliranje, priprava korozijskega medija in biološke teste	12
6.1.3	Material za sintezo prevlek	12
6.2	Priprava vzorcev in površine magnezijeve zlitine	13
6.3	Nanos sol-gel prevleke z metodo vrtenja podlage	15
6.4	Metode za karakterizacijo površine	15
6.5	Vrednotenje korozijske odpornosti	16
6.6	Test mikrobnih lastnosti.....	17
7	REZULTATI	18
7.1	Analiza površine AZ31 z vrstičnim mikroskopom.....	18
7.2	Zaščita površine s sol-gel prevleko.....	20
7.2.1	Hibridna sol-gel prevleka.....	20

7.2.2	Analiza površine AZ31 s sol-gel prevleko z vrstičnim mikroskopom	20
7.3	Korozija magnezijev zlitine AZ31 med potopitvijo v umetni slini	21
7.4	Analiza površine z vrstičnim mikroskopom po enourni potopitvi.....	25
7.4.1	SEM/EDS polirane površine v umetni slini.....	25
7.4.2	SEM/EDS analiza AZ31 + TMC prevleke v umetni slini	27
7.5	Elektrokemijske lastnosti v simulirani umetni slini.....	29
7.5.1	Elektrokemijske lastnosti.....	29
7.6	Mikrobne lastnosti pri izpostavitvi gojišču z bakterijami.....	31
8	RAZPRAVA.....	33
9	ZAKLJUČEK	34
10	LITERATURA	35
	Prispevek avtorja in mentorjev	37
	Financiranje raziskave	37
	Konflikt interesov	37
PRILOGE.....		38
	Opis dveh pomembnejših uporabljenih metod	38
	Vrstični elektronski mikroskop.....	38
	Potenciodinamske meritve	38
BIBLIOGRAFIJA ZUNANJEGA MENTORJA.....		39

Kazalo slik

Slika 1. Shematski potek raziskovanja in izvedbe eksperimentalnega dela.....	3
Slika 2. Primer uporaba magnezijevih zlitin v biomedicini (pregradna membrana in vijaki). .	6
Slika 3. Shema raztapljanja magnezije zlitine AZ31 v korozivnem mediju.	9
Slika 4. Shema priprava hibridne sol-gel raztopine TMC z združitvijo dveh ločeno dolov (Sol 1 + Sol 2).....	13
Slika 5. Priprava vzorcev za poliranje magnezijeve zlitine AZ31 (ulitje v kalupe za strojno poliranje).	14
Slika 6. (a) Strojno brušenje/poliranje površine magnezijeve zlitine AZ31 z abrazivi podanimi v Tabeli 1. (b) Izgled površine AZ31 po poliranju.	14
Slika 7. Trielektrodni sistem za izvajanje elektrokemijskih testiranj korozijske odpornosti AZ31 pri izpostavitvi umetni slini.	16
Slika 8. Priprava ploščic za testiranje izpostavitve magnezijeve zlitine AZ31 bakterijam ustne flore.	17
Slika 9. (a) SEM posnetek polirane površine magnezijeve površine AZ31 s CBS detektorjem. (b) SEM posnetek površine posnet z ICE detektorjem.	18
Slika 10. EDS analiza s prikazano ploskovno sestavo polirane površine AZ31.	19
Slika 11. (a) posnetek hibridne sol-gel raztopine in (b) posnetek površine magnezijeve zlitine z naneseo sol-gel prevleko (TMC).....	20
Slika 12. SEM/EDS analiza polirane AZ31 zaščitene s TMC prevleko.	20
Slika 13. Potopitveni test v umetni slini polirane površine AZ31 in zaščitene površine TMC prevleko.....	22
Slika 14. Potopitveni test v umetni slini polirane površine AZ31 in zaščitene površine s TMC po različnih časih potopitve.	23
Slika 15. Primerjava izgleda polirane AZ31 in polirane ter zaščitene s TMC prevleko pred in po 24 urah potopitve.	24
Slika 16. SEM posnetki polirane površine AZ31 pred in po 1 urni potopitvi v umetni slini..	26
Slika 17. SEM posnetek površine AZ31 s TMC prevleko po 1 urni izpostavitvi umetni slini.	28
Slika 18. Potenciodinamske polarizacijske krivulje polirane magnezijeve zlitine brez in s TMC prevleko.....	30

Slika 19. Posnetki površine spremljanja tvorbe biofilma na površini AZ31 in AZ31+TMC pri različnih časih med izpostavitvijo na LB gojišču.	31
Slika 20. Raziskovalno delo v laboratoriju (priprava gojišč in merjenje elektrokemijskih meritev).	37
Slika 21. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.	38
Slika 22. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.	38

Kazalo tabel

Tabela 1. Uporabo abrazivnih sredstev in lubrikanta, ter uporabljeni pogoji za poliranje površine AZ31.	15
Tabela 2. Vrednosti EDS analiza polirane AZ31 pred in po 1 urni potopitvi v umetni slini podana v atomskih odstotkih (at. %).....	27

1 UVOD

1.1 Motivacija za raziskavo

Nadgrajevanje šolskega znanja, pridobljenega med poukom naravoslovnih predmetov kemije, fizike in biologije, z raziskovanjem v laboratoriju na raziskovalnem inštitutu je za srednješolce velik izziv. Zato sem si želela, da razširim znanje vseh treh predmetov z raziskovanjem korozije zlitine AZ31 v umetni slini.

Vzpostavila sem kontakt z Institutom "Jožef Stefan", ki je največja slovenska raziskovalna organizacija. Eden od njegovih odsekov je Odsek za fizikalno in organsko kemijo, <https://www.ijs.si/ijsw/K3-en/K3>, ki se osredotoča na raziskovanje fizikalno-kemijskih procesov na površinah trdnih snovi, kot sta korozija in heterogena kataliza, kot tudi na sintezo novih spojin.

Predstavili so mi zanimive raziskovalne teme o prevlekah za površine, ki podaljšujejo njihov obstoj in preprečujejo razgradnjo zlitine. To je bila zame zanimiva tema, saj sledi trendom sodobne, trajnostne, okolju sprejemljive površinske zaščite, ki bi prinesla uporabnost na različna področja, kot na primer v medicini. Poleg tega je teoretično ozadje povezano z mnogimi šolskimi predmeti na gimnaziji.

Poleg tega bo predstavitev rezultatov na tekmovanju okrepila povezave med različnimi naravoslovnimi raziskovalnimi projekti tudi na drugih šolah, povečala mi bo obzorje raziskovalnega dela, kar mi bo pomagalo pri izbiri ustreznega izobraževalnega sistema v prihodnosti doma in v tujini.

1.2 Biomateriali

Magnezijeve zlitine predstavljajo pomembno skupino biomaterialov zaradi svojih izjemnih lastnosti, ki ustrezajo zahtevam za aplikacije v biomedicini. Ključne značilnosti magnezijevih zlitin v tem kontekstu vključujejo njihovo biorazgradljivost, mehanske lastnosti, biokompatibilnost, sposobnost spodbujanja regeneracije tkiv ter interakcijo z biološkim okoljem.[1]

Predstavljajo številne možnosti uporabo za implantate, saj se lahko kontrolirano razgradijo (korodirajo) v telesu, ne da bi pri tem povzročile škodljive reakcije ali nastajanje škodljivi produktov.[2]

Prav tako jih odlikuje tudi nizka gostota, visoka trdnost ter zadostna elastičnost, kar omogoča izdelavo implantatov z ustrezno mehansko integriteto, ki so hkrati lahki in biokompatibilni.[3]

Zaradi kemijske podobnosti magnezijevih zlitin s človeškimi tkivi ter organsko sposobnostjo formiranja zaščitne oksidne plasti na površini, le-te ne povzročajo sistemskih ali lokalnih toksičnih reakcij v telesu.[4]

Pomembno je tudi poudariti, da magnezijeve zlitine pozitivno vpliva na procese regeneracije tkiv, zlasti kostnega tkiva, s spodbujanjem adhezije ter tvorbo kostne mase.[5] Raziskave kažejo, da magnezijeve zlitine po določenem času izpostavitve vzpostavijo stabilno interakcijo z biološkim okoljem, ki zmanjšuje korozijo materiala ter preprečuje negativne učinke na tkiva in organske sisteme.[6,7]

Kljub številnim prednostim pa je treba upoštevati tudi izzive, kot so nadzor nad hitrostjo razgradnje (korozije), obvladovanje korozije v telesnih tekočinah ter prilagajanje mehanskih lastnosti materiala specifičnim zahtevam implantatov. Zato so nadaljnje raziskave ključne za razvoj in optimizacijo uporabe magnezijevih zlitin kot biomaterial za biomedicinske aplikacije.

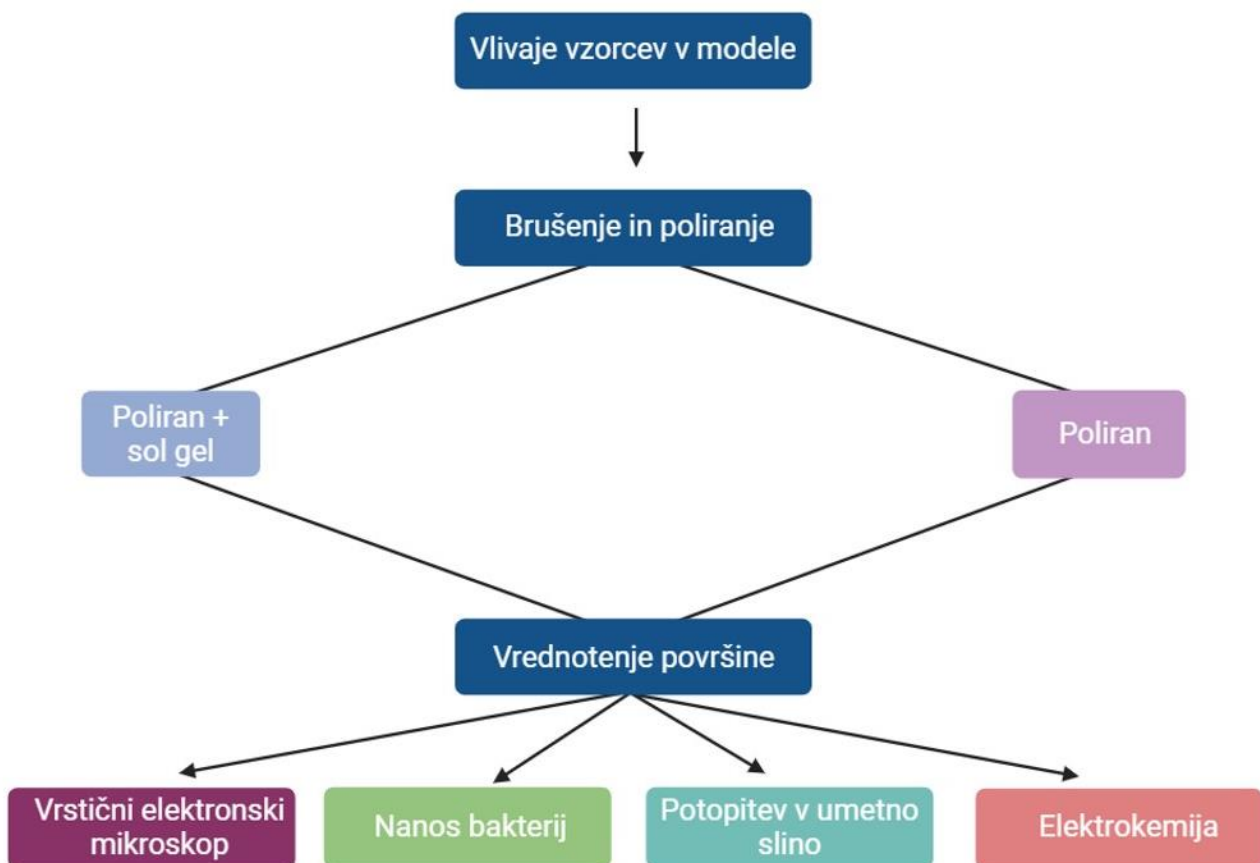
2 NAMEN DELA

Namen raziskovalne naloge je raziskati korozijsko odpornost magnezijeve zlitine, Slika 1. Pri tem se bomo seznanili z vsemi koraki priprave in karakterizacije zlitine. Pričeli bomo s pravilno pripravo polirane površine. Sledile bodo raziskave potopitve zlitine v raztopino umetne slin, s katerim bomo spremljali potek korozije na površini.

Sledita vrednotenje in analiziranje kemijskih in fizikalnih lastnosti površin, Slika 1. Površina bo karakterizirana z vrstičnim elektronskim mikroskopom sklopljenim z disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (SEM/EDS). Korozijske lastnosti bodo izmerjene z elektrokemijskimi meritvami.

V nadaljevanju bomo pripravili hibridno sol-gel prevleko. Le to bomo nanесли na prej pripravljeno površino in jo ovrednotili ter izmerili izboljšanje korozijskih lastnosti.

V zadnjem koraku bomo izvedli tudi mikrobiološki test s potopitvijo vzorcev v gojišče s nanosom bakterijami, ki so prisotne v ustih.



Slika 1. Shematski potek raziskovanja in izvedbe eksperimentalnega dela.

3 LITERATURNI PREGLED

Uporaba magnezijevih zlitin kot biomaterial sega v zgodnje 20. stoletje, ko so se prve raziskave osredotočile na njihovo biokompatibilnost in mehanske lastnosti. Med drugo svetovno vojno so se magnezijeve zlitine pogosto uporabljale v medicinskih aplikacijah, predvsem zaradi njihove lahke teže, dobre obdelovalnosti in nekaterih biomehaničnih lastnosti.[1] Vendar pa je bil napredek v razumevanju in izkoriščanju njihovega potenciala za biomedicinske aplikacije omejen zaradi pomanjkanja naprednih metod karakterizacije in standardiziranih protokolov za testiranje biokompatibilnosti.[3]

Z intenzivnejšim razvojem materialnih znanosti in biomedicine v sodobnem obdobju so se nadaljevale raziskave, ki so vključevale bolj celovito ocenjevanje lastnosti magnezijevih zlitin ter njihovo interakcijo z biološkim okoljem. Študije so se osredotočile na razvoj novih formulacij zlitin, optimizacijo postopkov izdelave ter testiranje v laboratorijskih in kliničnih okoljih.[6,8]

Ključne mejnike v razvoju uporabe magnezijevih zlitin kot biomaterialov predstavljajo številne klinične študije, ki so ocenile njihovo učinkovitost in varnost pri ortopedskih aplikacijah, kot so vijaki, ploščice in vpenjalni elementi.[4] Te študije so pomagale pri razumevanju vpliva magnezijevih zlitin na procese zdravljenja, biomehanične lastnosti implantatov ter njihovo dolgoročno stabilnost v telesu.

Kljub doseženemu napredku ostajajo številni izzivi, kot so nadzor nad hitrostjo razgradnje, obvladovanje korozije ter optimizacija mehanskih lastnosti magnezijevih zlitin za specifične klinične aplikacije.[7] Nadaljnji razvoj materialov in tehnologij ter stroga regulativa so ključni za zagotavljanje varnosti in učinkovitosti magnezijevih zlitin kot biomaterialov v biomedicinski praksi.

4 CILJI

Pred začetkom raziskovalnega dela smo si zastavil naslednje cilje:

- ustrezno pripraviti polirane površine AZ31,
- raziskati vpliv korozijskih procesov med potopitvijo v umetni slini,
- s SEM/EDS analizo raziskati sestavo zlitine in predvideti mehanizem korozije,
- izboljšati korozijsko odpornost magnezijeve zlitine z nanosom hibridne sol-gel prevleke,
- testirati korozijske lastnosti z elektrokemijskimi meritvami,
- izvesti mikrobiološke teste testirati odpornost magnezijeve zlitine na tvorbo biofilma na površini in
- pridobljene raziskovalne rezultate povezati s šolskim znanjem, pridobljenim pri različnih predmetih (fizika, kemija, biologija).

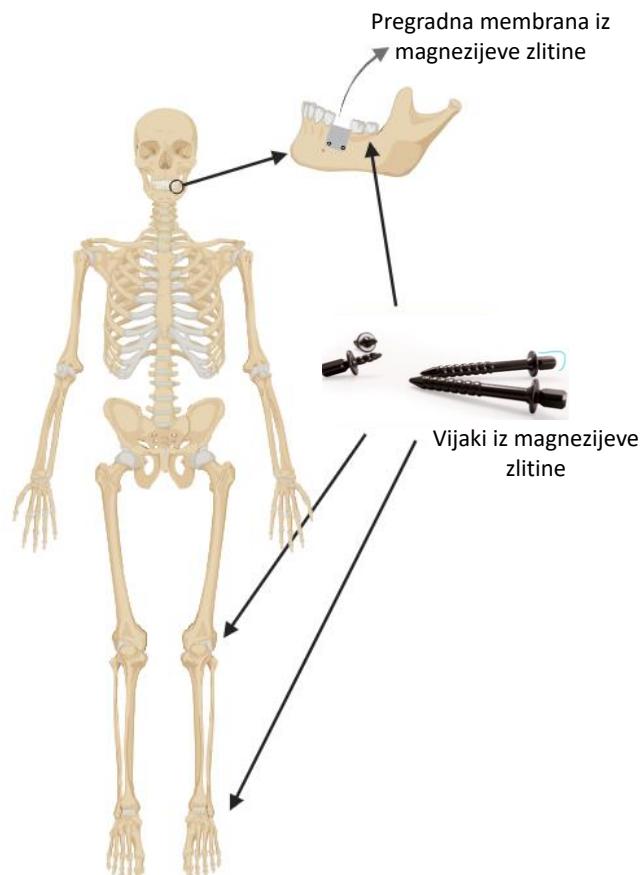
5 TEORETIČNI DEL

5.1 Uporaba magnezijevih zlitin za različne aplikacije

Magnezijeve zlitine se uporabljajo na različnih področjih zaradi njihovih edinstvenih mehanskih, kemijskih in fizikalnih lastnosti.[4,9] Magnezijeve zlitine so priljubljene v letalski in vesoljski industriji zaradi njihove nizke gostote, kar omogoča zmanjšanje teže letal in vesoljskih plovil ter s tem zmanjšuje porabo goriva. Poleg tega imajo dobre mehanske lastnosti, kot so trdnost in togost, kar omogoča uporabo magnezijevih zlitin za strukturne komponente.

Zaradi prizadevanj za zmanjšanje teže vozil in izboljšanje učinkovitosti goriva se magnezijeve zlitine uporabljajo v avtomobilski industriji.[10] Uporabljajo se za izdelavo motorjev, okvirjev, ohišij, zavor in drugih komponent, ki zahtevajo nizko maso in visoko trdnost.[8,9]

Magnezijeve zlitine so zelo pomembne tudi kot biomateriali za medicinske aplikacije. Njihova biorazgradljivost omogoča, da se implantati sčasoma razgradijo v telesu, kar zmanjšuje potrebo po dodatnih (kasnejših) operacijah za odstranitev.[6,11] Poleg tega magnezijeva zlitina spodbuja zdravljenje kosti in ima potencial za uporabo v drugih biomedicinskih aplikacijah, Slika 2.



Slika 2. Primer uporaba magnezijevih zlitin v biomedicini (pregradna membrana in vijaki).

5.2 Vrste magnezijevih zlitin

Obstaja več vrst magnezijevih zlitin, ki se razlikujejo glede na njihovo sestavo, lastnosti in uporabo. Med njimi so najpomembnejše:[9,13,14]

- Magnezijeve zlitine z aluminijem (serije AZ), ki vsebujejo aluminij kot glavno legirno komponento. So najpogostejše magnezijeve zlitine in ponujajo dobro kombinacijo trdnosti, lahke teže in odpornosti proti koroziji. Primeri vključujejo zlitine AZ31, AZ61, in AZ91.
- Magnezijeve zlitine z redkimi zemljinami (serija WE, AE), ki vsebujejo redke kovine, kot so cirkonija ali cerij. Te zlitine ponujajo izboljšane mehanske lastnosti, kot so trdnost, žilavost in odpornost proti obrabi. Primeri vključujejo zlitine WE43, WE54, in AE42.
- Magnezijeve zlitine s cinkom (serija ZE) imajo boljše lastnosti obdelovalnosti in mehanske lastnosti pri nekaterih aplikacijah. Primeri vključujejo zlitine ZE41 in ZE63.
- Magnezijeve zlitine z redkimi zemljinami in cinkom (serija ZRE) združujejo prednosti redkih zemljin in cinka, kar omogoča izboljšane mehanske lastnosti in odpornost proti koroziji. Primeri vključujejo zlitine ZRE1 in ZRE10A.
- Magnezijeve livne zlitine so posebej oblikovane za postopek litja in lahko vsebujejo različne dodatke za izboljšanje litih lastnosti. Primeri vključujejo zlitine za peskovno litje AM60 in AZ91D.

Vsaka od omenjenih vrst magnezijevih zlitin ima svoje specifične lastnosti in se uporablja v različnih aplikacijah.. Izbor ustrezne zlitine je odvisen od zahtev končne aplikacije

5.3 Korozija

Korozija je destruktivni proces na številnih kovinah in njihovih zlitinah. Pri tem procesu pride zlasti do kemijske reakcije na površine, kar sprva vpliva na le izgled površine.[8] Kasneje, po daljši izpostavitvi pa se korozija lahko razširi tudi v notranjost kovine, kar lahko vpliva na zmanjšanje mehanskih lastnosti. Pomembni dejavniki, ki vplivajo na korozijo, so vlažnost, temperatura, prisotnost korozijskega medija, oksidativnih plinov (kisika), biofilma in podobno.[15]

Proces korozije opišemo z reakcijami redukcije in oksidacije, enačbe 1-3.

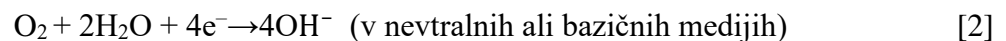
Anodna reakcija:

Oksidacija:



Katodna reakcija:

Redukcija:



Na površini kovine se tako vzpostavita dve območji, na anodnem poteka oksidacija kovine iz elementarne oblike v ionsko obliko, na katodi pa redukcija kisika v hidroksidne ione (OH^{-}) ali vodikovih protonov v elementarni vodik. Kovina v ionski obliki reagira z ioni, prisotnimi v korozijskem mediju pri čemer se tvorijo korozijski produkti.[7,8]

5.3.1 Korozija v umetni slini

Korozija magnezijevih zlitin je kompleksen kemijski proces, ki vključuje interakcijo med magnezijem in drugimi kovinskimi legirnimi in okolico, kar lahko vodi do propada materiale. Obstajajo različni mehanizmi korozije magnezijevih zlitin, med katerimi so najpogostejši, ko magnezij reagira z vodo, kar povzroči korozijske reakcije. To vodi v tvorbo vodikovih ionov in hidroksidov, kar lahko povzroči raztapljanje površine magnezija.[7]

Magnezij lahko reagira s kisikom v zraku, kar vodi v nastanek magnezijevega oksida na površini. Če je ta oksidna plast poškodovana ali razpokana, se začnejo tvoriti korozijski produkti.

Če je magnezij v elektrokemičnem stiku z drugimi kovinami, lahko pride tudi do galvanske korozije, kjer magnezij deluje kot anoda in druga kovina kot katoda. To lahko pospeši korozijske procese na površini magnezija.[8]

Posebno korozijsko okolje predstavlja tudi človeško telo, zato ga je potrebno upoštevati pri razvoju biomedicinskih implantatov in drugih naprav. Kljub temu, da so magnezijeve zlitine znane po svoji biorazgradljivosti, lahko korozija v telesu povzroči neželene učinke.

Hitrost korozije magnezijevih zlitin v telesu je odvisna od več dejavnikov, vključno z vrsto in koncentracijo elektrolitov, pH-ja, prisotnostjo bakterij in drugih mikroorganizmov ter mehanskimi obremenitvami.

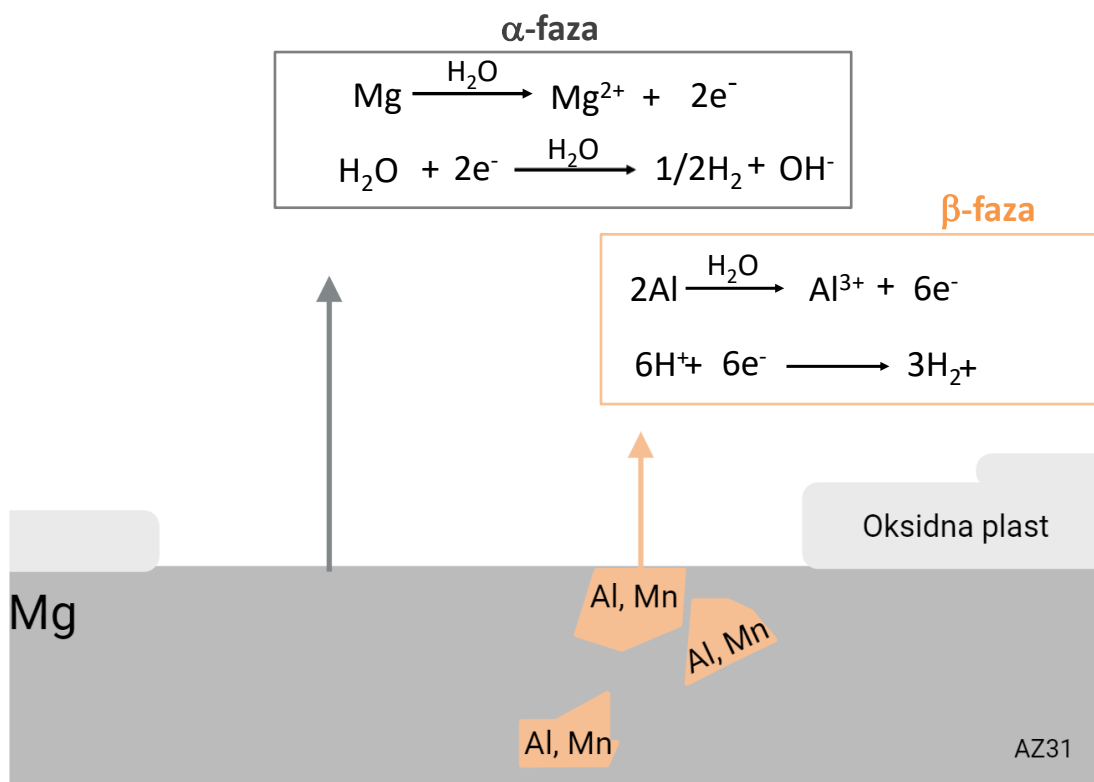
Poleg površinske korozije lahko magnezijeva zlitina reagira tudi neposredno s tkivi v telesu. To lahko povzroči lokalne vnetne reakcije, celično smrt ali druge negativne odzive telesa.

Za preprečevanje korozije magnezijevih zlitin v telesu se uporabljajo različne strategije, vključno z uporabo prevlek, legiranjem z drugimi kovinami, optimizacijo površinskega stanja in oblike implantata ter nadzorom korozijskih pogojev.[8]

Razumevanje korozije magnezijevih zlitin v človeškem telesu je torej ključno za razvoj varnih in učinkovitih biomedicinskih implantatov ter drugih medicinskih pripomočkov. S pravilnim načrtovanjem in uporabo ustrezne tehnologije je mogoče zmanjšati tveganja korozije in zagotoviti trajnost ter varnost implantatov v telesu.

5.3.2 Korozija magnezijevih zlitin

Magnezijeve zlitine so slabo korozijsko odporne v medijih, kjer so prisotni kloridni ioni (na primer v slanih okoljih, kjer je prisoten NaCl). Proces korozije magnezijevih zlitin je odvisen tudi od prisotnosti alfa (α) in beta (β) faze, Slika 3. Medtem ko je v α prednostno raztapljanje magnezija, je v β fazi aluminij.



Slika 3. Shema raztapljanja magnezijeve zlitine AZ31 v korozivnem mediju.

5.3.3 Korozijska zaščita

Korozijska zaščita magnezijevih zlitin je ključnega pomena. Ena izmed najpogostejših metod za zaščito pred korozijo je nanos zaščitnih prevlek na magnezijevo zlitino. Te prevleke so lahko organske, anorganske ali pa kombinacij obeh. [16–18]

Drugi način je anodna zaščita, ki vključuje povezovanje magnezijevih zlitin z drugimi kovinami, ki imajo višji elektrokemijski potencial. Takšen princip zaščite se imenuje katodna zaščita. Pogosto se uporablja tudi legiranje zlitine z aluminijem, cinkom, manganom ali cirkonijem s čimer se izboljša njihova korozijska odpornost. [18] Korozijska odpornost pa se lahko poveča tudi z odebelitvijo oksidne plasti. Ostajajo tudi možnosti zaviranja korozije z dodatkom korozijskih zaviralcev. [17]

Ena izmed novejših načinov zaščite pa je tudi zaščita s hibridnimi sol-gel prevlekami. Sol-gel prevleke so tanki filmi, ki se tvorijo s kemijsko reakcijo med raztopljenimi kovinskimi in/ali keramičnimi spojinami v organski ali vodni raztopini. Hibridne sol-gel prevleke združujejo lastnosti organskih in anorganskih materialov ter zagotavljajo izboljšano zaščito pred korozijo. [17]

Pri izbiri prave metode za zaščito magnezijevih zlitin je torej potrebno upoštevati okolje, v katerem se bodo uporabljale, ter želene raven zaščite in druge specifične zahteve aplikacije.

5.4 Hibridni sol-gel

Sinteza materialov s sol-gel postopkom ima številne prednosti v primerjavi z drugimi metodami. Pri tej reakciji uporabljamo okolju prijazne izhodne reagente in ne uporabljamo nevarnih organskih topil, prav tako ne nastajajo škodljivi stranski produkti. Zato ta postopek ustreza trenutnim zahtevam glede hlapnih organskih spojin (VOCs). Poleg tega je cenovno ugoden in omogoča nanašanje prevlek na različne površine kovinskih in nekovinskih materialov, tudi na večje in neravne površine. [19,20]

V zadnjih dveh desetletjih se je sol-gel sinteza razširila na področje hibridnih sol-gel materialov. Ti materiali združujejo anorganski in organski del v enem materialu, kar omogoča izboljšane lastnosti. Pri tem se za izhodni reagent uporablja alkoksidni reagentov z organsko funkcionalno skupino. Tak pristop omogoča sintezo organsko-anorganskih hibridnih materialov, ki združujejo lastnosti obeh komponent. [19]

Postopek uporabe zaščite s hibridnimi sol-gel prevlekami običajno poteka v več korakih. Priprava hibridnih sol-gel prevlek vključuje mešanje ustreznih kemijskih reagentov, ki tvorijo sol-gel mrežo. Pripravljeno sol-gel raztopino nato naneseemo na površino magnezijeve zlitine.[19,21] To se lahko izvede s potapljanjem, razprševanjem, valjanjem ali drugimi metodami nanašanja prevlek. Po nanosu se prevleke običajno sušijo pri sobni temperaturi ali termično, da se odstrani topilo in izboljša adhezija na površino.

6 EKSPERIMENTALNI DEL

6.1 Material, reagenti in ostale kemikalije

6.1.1 Magnezijeva zlitina

Magnezijeva zlitina AZ31, velikosti 2×2 cm, debelina 1 mm, proizvajalec GoodFellow, Anglija. Sestava magnezijeve AZ31 v masnih odstotkih: 2,89 Al, 0,922 Zn, 0,05 Mn, 0,01 Si, 0,002 Cu, 0,001 Ni, 0,004 Fe, preostalo je Mg.

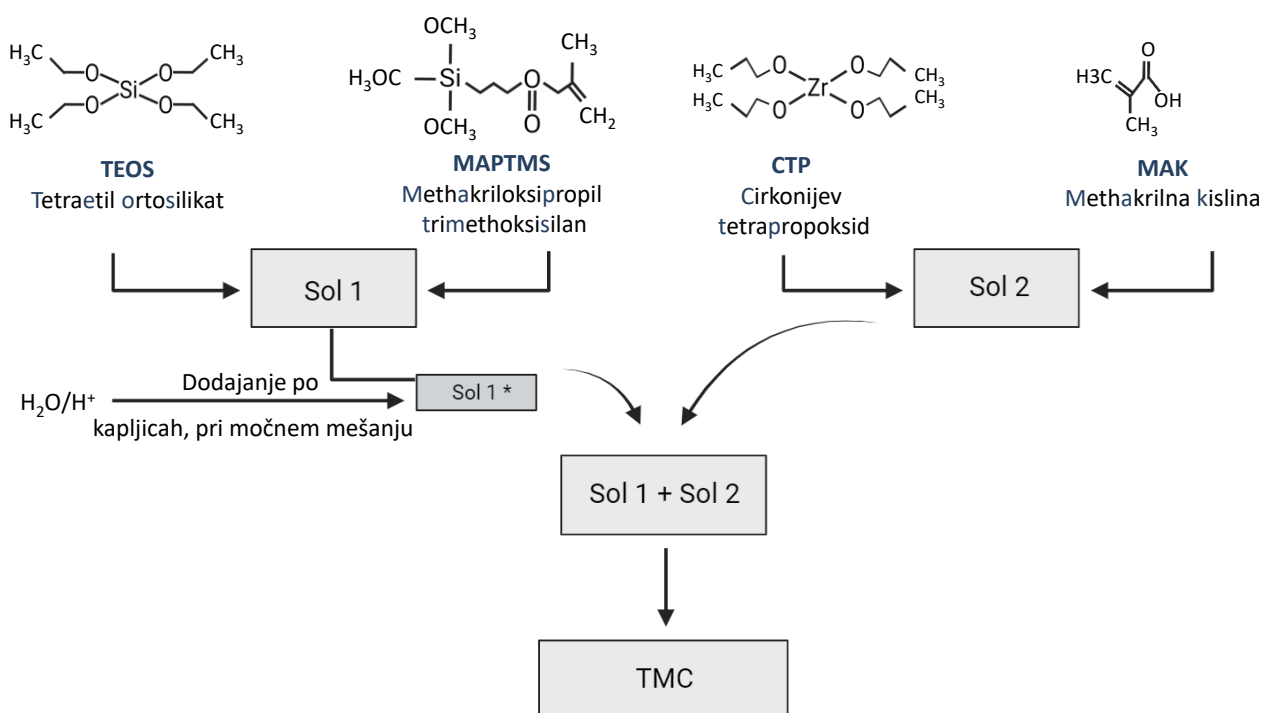
6.1.2 Material za poliranje, priprava korozijskega medija in biološke teste

- Etanol, čistost: 99,9
- NaCl,
- H₂O, deionizirana, filter: Milli-Q.
- KCl
- CaCl₂ × 2H₂O
- NaH₂PO₄ × 2H₂O
- Na₂S × 9H₂O
- Urea
- DP-susp. A 3um
- DP-Susp. A 1um
- Lubrikant Yellow

6.1.3 Material za sintezo prevlek

Sol smo sintetizirali iz anorganskega silicijevega prekursorja tetraetilortosilana (TEOS: Si(OC₂H₅)₄, 99,9 %, Aldrich) in organsko modificiranega prekursorja 3-metakriloksipropiltrimetoksisilana (MAPTMS: H₂C=C(CH₃)CO₂(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, > 98 %, Sigma), Slika 4.

Hidrolizo smo katalizirali z raztopino klorovodikove kisline (HCl, > 37 %, AppliChem), pripravljene z deionizirano vodo. Sol 1 smo nato združili z ločeno sintetiziranim solom iz cirkonijevega tetrapropoksida (CTP: Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄, w = 70 %, v 1-propanolu, Aldrich) in metakrilne kisline (MAK: H₂C=C(CH₃)COOH, 99,0 %, Aldrich), Sol 2, Slika 4. Molsko razmerje reagentov je bilo: MAPTMS:TEOS: CTP:MAK=1:0,18:0,12:0,12.[19–22]

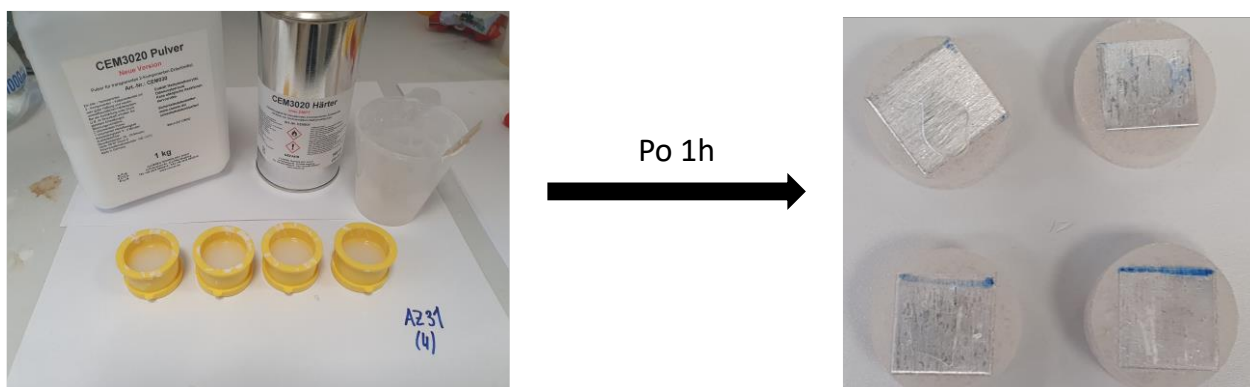


Slika 4. Shema priprava hibridne sol-gel raztopine TMC z združitvijo dveh ločeno dolov (Sol 1 + Sol 2).

Pri delu v laboratoriju smo upoštevali navodila za varno delo s kemikalijami. Uporabljali smo zaščitno varovalno delovno opremo in upoštevali priporočila iz varnostnih listov posameznih kemikalij. Odpadne kemikalije smo združevali v odpadno posodo, v kateri so ustrezno hranjene za nadaljnjo predelavo.

6.2 Priprava vzorcev in površine magnezijeve zlitine

Za brušenje in poliranje smo vzorce vlili v modele premera 4 cm, ter jih prelili z epoksi smolo. Za smolo smo uporabili komercialna izdelka CEM3020 in CEM3020 Härter, Slika 5. Po 1 h se je masa strdila in vzorci so bili pripravljene na nadaljnjo mehansko pripravo površine.



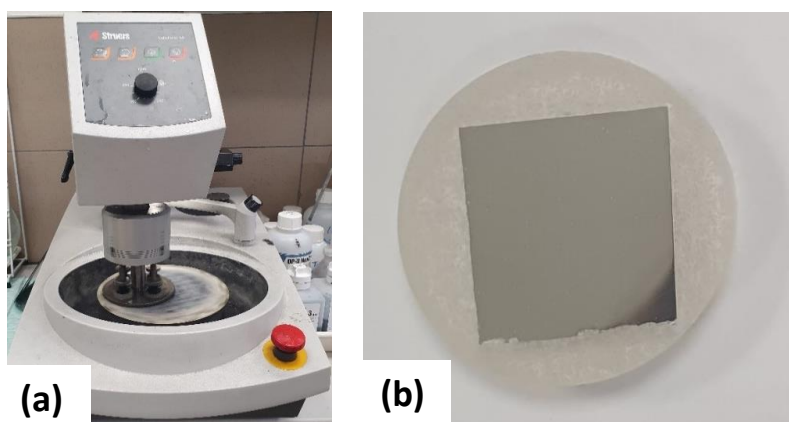
Slika 5. Priprava vzorcev za poliranje magnezijeve zlitine AZ31 (ulitje v kalupe za strojno poliranje).

Površino vzorcev magnezijeve zlitine smo najprej postopno zbrusili z strojem za brušenje/poliranje z brusnimi papirji SiC gradacije 500, 1200 2400 in 4000 pri 25N in 300 obratov na minuto, Slika 6a. Brušenje je potekalo v prisotnosti vode. Ker se magnezijeva zlitina ob prisotnosti vode hitreje raztaplja, smo za nadaljnjo postopno poliranje uporabili, najprej 3um Md- Dac, 3um DP-Susp. A in Lubrikant Yellow, v nadaljevanju Md-Dur, 1um DP-Susp. A in ponovno Lubrikant Yellow. Poliranje je potekalo pri 15N in 150 obratov na minuto.

Voda in Lubrikant Yellow smo uporabili, da preprečimo lokalno pregrevanje magnezijeve zlitine in povečamo učinkovitost brušenja. Brušenje je potekalo do pridobljene enakomerne površine oziroma da na površini ni bilo vidnih raz ali drugih napak.

Na koncu smo vzorce potopili v etanol in čistili 5 minut v ultrazvočni kopeli, s čimer smo odstranili morebitne nečistoče na površini. Na koncu smo vzorce posušili z zračnim kompresorjem.

S takšnim postopkom priprave magnezijeve površine smo dobili enakomerno in čisto površino, kar nam je omogočalo dobro ponovljivost rezultatov, Slika 6b.



Slika 6. (a) Strojno brušenje/poliranje površine magnezijeve zlitine AZ31 z abrazivi podanimi v Tabeli 1. (b) Izgled površine AZ31 po poliranju.

Tabela 1. Uporabo abrazivnih sredstev in lubrikanta, ter uporabljeni pogoji za poliranje površine AZ31.

korak		FG	FG	FG	FG	DP	DP
površina		Folija/papir	Folija/papir	Folija/papir	Folija/papir	MD-Dac	MD-Dur
abrazivno sredstvo	vrsta	SiC	SiC	SiC	SiC	diamant	diamant
	velikost	#500	#1000	#2400	#4000	3 μm	1 μm
lubrikant		voda	voda	voda	voda	DP-Susp. A 3 μm (Lubrikant Yellow)	DP-Susp. A 1 μm (Lubrikant Yellow)
rpm		300	300	300	300	150	150
sila*[N]		25	25	25	25	10-15	10-15
čas*[min]		15s	30s	30s	30s	2	2-4

6.3 Nanos sol-gel prevleke z metodo vrtenja podlage

Sole smo nanegli na pripravljeno podlago s pomočjo metode vrtenja, pri čemer smo uporabili instrument Laurell WS-650-23NPP/LITE/IND, ki omogoča nanos sole pri hitrosti vrtenja 1000 obratov na minuto. Magnezijevo zlitino smo pritrdila na sredino vrteče se osi instrumenta s pomočjo vakuuma. Površino vzorca sem očistila nečistoč s stisnjanim dušikom. Sol smo nanegli na površino s pomočjo injekcije skozi filter s premerom 25 mm (proizvajalca Macherrey-Nagel). Količino sola smo prilagodili tako, da je pokrila celotno površino kovine. Instrument je zavrtel podlago s kotno hitrostjo 1000 obratov na minuto za 30 sekund, medtem ko je odvečno sol odnašalo s površine. Na površini je nastala tanka homogena prevleka, ki smo jo nato termično sušila v pečici pri 100 °C.

6.4 Metode za karakterizacijo površine

a) Vrstični elektronski mikroskop (FIB/SEM-EDS)

Posnetki polirane in zaščitene površine magnezijeve zlitine so bili narejeni z vrstičnim elektronskim mikroskopom FIB/SEM-EDS (Helios NanoLab NL650 FEI).

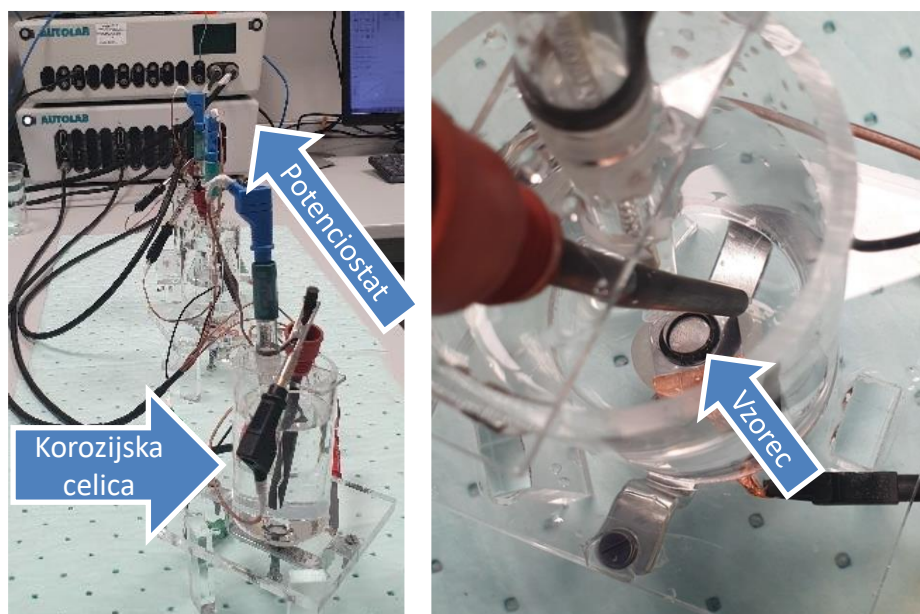
6.5 Vrednotenje korozijske odpornosti

a) Elektrokemijske meritve

Protikorozijsko odpornost smo ovrednotili z elektrokemijskimi meritvami. Primerjali smo protikorozijske lastnosti vzorcev magnezijeve zlitine AZ31 po poliranju in sicer brez in s hibridno sol-gel prevleko (TMC).

Elektrokemijske meritve so bile izvedene v trielektrodnem sistemu v standardni celici za določanje pri 25 °C, Slika 7. Za delovno elektrodo smo uporabili vzorec z izpostavitvijo površine vzorca korozivnemu mediju 0,950 cm², Slika 7. Kot korozivni medij je bila uporabljena simulirana raztopina umetne slini. Kot referenčno elektrodo smo uporabili nasičeno srebro/srebro kloridno elektrodo Ag/AgCl, kot protielektrodo pa ogljikovo elektrodo. Elektrokemijske meritve so bile izmerjene z uporabo Autolab PGSTAT M204 (Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska) potentiostata/galvanostata, ki je bil krmiljen s programsko opremo Nova 2.1, Slika 7.

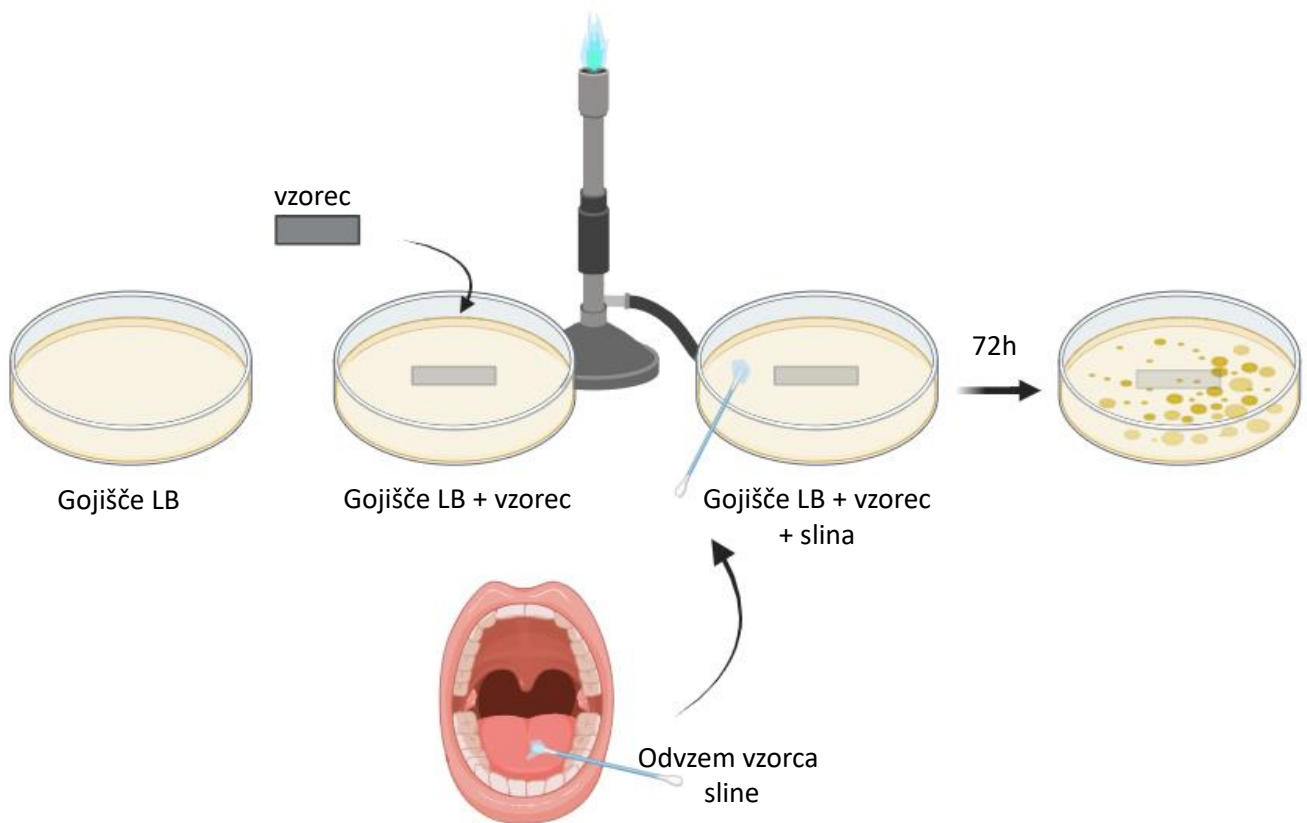
Potenciodinamske meritve so bile izvedene po enourni potopitvi s hitrostjo spreminjanja potenciala 1 mV/s, ki ga pričnemo snemati 250 mV bolj negativno od izmerjenega E_{kor} . Potencial nato povečujemo v anodni smeri. Korozijski parametri, korozijski potencial E_{kor} in gostota korozijskega toka, j_{kor} , so bili določeni iz izmerjenih potenciodinamskih krivulj.



Slika 7. Trielektrodni sistem za izvajanje elektrokemijskih testiranj korozijske odpornosti AZ31 pri izpostavitvi umetni slini.

6.6 Test mikrobnih lastnosti

Mikrobiološke teste smo izvedli s potopitvijo polirane AZ31 in AZ31+TMC v že pripravljena gojišča z agarjem – LB (Lauria-Bretani medij), Slika 8. Na strnjene, v naprej pripravljene plošče, smo nanegli slino (cepili bakterije iz ustne votline) in pustili stati tri dni pri sobni temperaturi. Cepljenje smo izvajali s sterilnimi pripomočkih v bližini ognja ter s pravilno zaščitno opremo. Shema postopka je prikazana na Sliki 8.



Slika 8. Priprava ploščic za testiranje izpostavitve magnezijeve zlitine AZ31 bakterijam ustne flore.

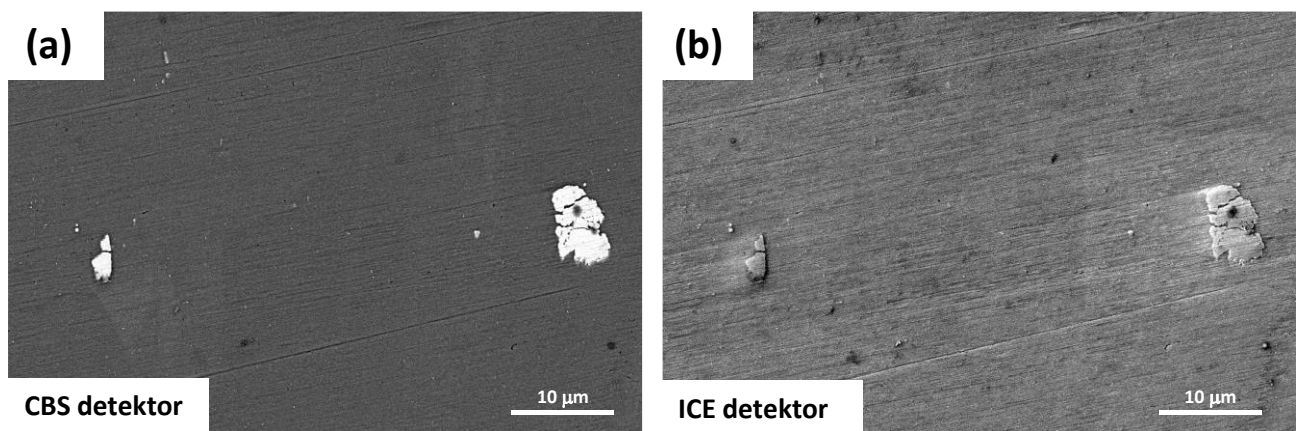
7 REZULTATI

7.1 Analiza površine AZ31 z vrstičnim mikroskopom

Zlitina AZ31 je magnezijeva zlitina, ki vsebuje približno 3% aluminija in 1% cinka je med najbolj uporabljenimi magnezijevimi zlitinami zaradi svoje dobre kombinacije mehanskih lastnosti, lahke teže in obdelovalnih lastnosti. Na SEM posnetku polirane zlitine AZ31 lahko opazimo, da je površina po poliranju enakomerno gladka. Morebitna poroznost v materialu se odraža kot temnejše cone ali kot votline na površini, Slika 9. Vidne so le sledi brušenja, saj je magnezijeva zlitina izjemno mehka.

Na SEM sliki tudi opazimo homogeno strukturo osnove in prisotnost neenakomerno razporejenih kovinskih faz. Najbolj značilna sta α -faza (magnezijev osnove) in β -faza (magnezijeva matrica s presežkom aluminija in cinka) ter morebitne druge faze. Le-te so vidne kot razpršene svetle točke ali večja območja na sliki 9.

Meja med α -faza (magnezijev osnova) in β -faza je zelo izrazita, saj so opazne tudi manjše razlike v topografiji površine kot so neravnine, reliefi ali druge mikrostrukturne značilnosti, Slika 8b.



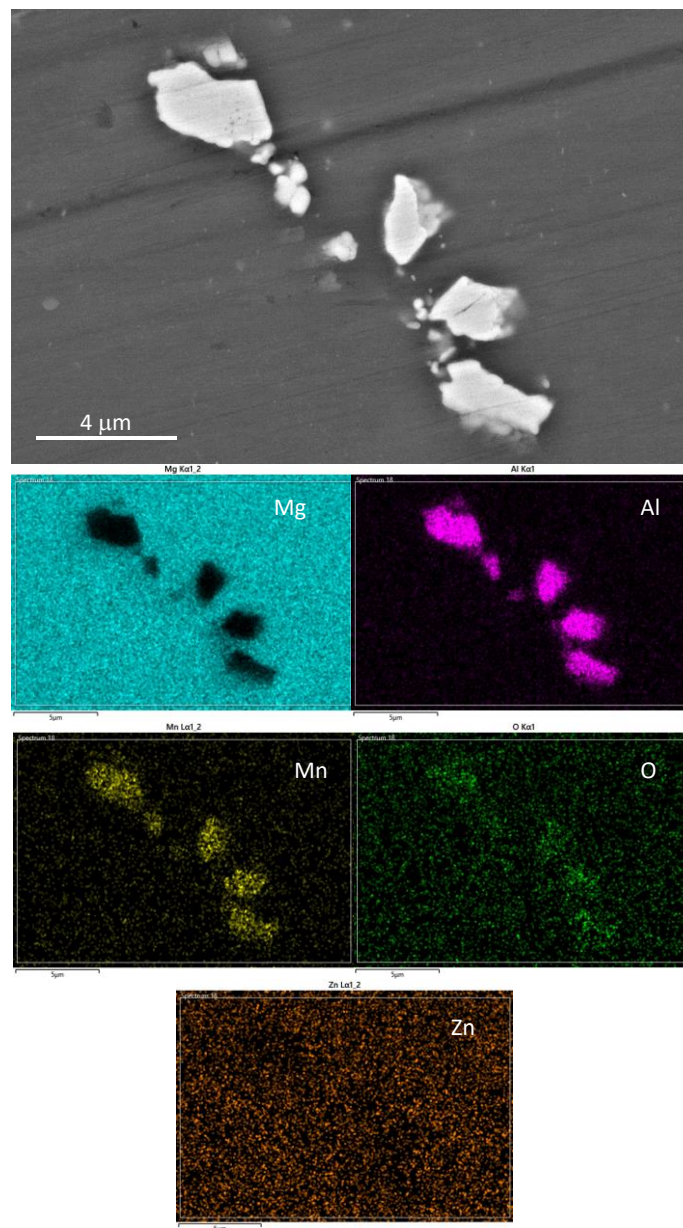
Slika 9. (a) SEM posnetek polirane površine magnezijeve površine AZ31 s CBS detektorjem. (b) SEM posnetek površine posnet z ICE detektorjem.

Sestavo zlitine smo analizirali tudi z energijsko disperzijska rentgenska spektroskopija (EDS), ki nam omogoča identifikacijo elementov na mikroskopski ravni, Slika 10.

EDS ploskovna analiza omogoča slikovno predstavitev sestave vzorca z različnimi barvami ali intenzitetami, ki ustrezajo koncentraciji posameznih elementov. Tukaj je nekaj ključnih stvari, ki jih lahko razberemo iz EDS analiziranja površine na zlitini AZ31.

Analiza nam je omogočila, da ločimo kako so prisotni elementi, kot so magnezij, aluminij, cink in morebitni drugi, porazdeljeni po površini vzorca. Iz takšne analize pridobimo informacije o ne/homogenosti v sestavi materiala.

Tako smo enostavno identificirali različne faze v zlitini, kot so α -faza (čisti magnezij), β -faza (zlitina magnezija z aluminijem in cinkom) ter druge intermetalnične faze. Različne faze so se pokazale z različnimi koncentracijami elementov. Magnezij je razporejen po celotni površini razen na območjih bogatih z Si in Mn, kjer ga je zelo malo. Na tem območju je tudi večja koncentracija kisika. Tudi Zn je razporejen po celotni površini, le da je koncentracija na območjih bogata s Si in Mn, nekoliko manjša, Slika 10.

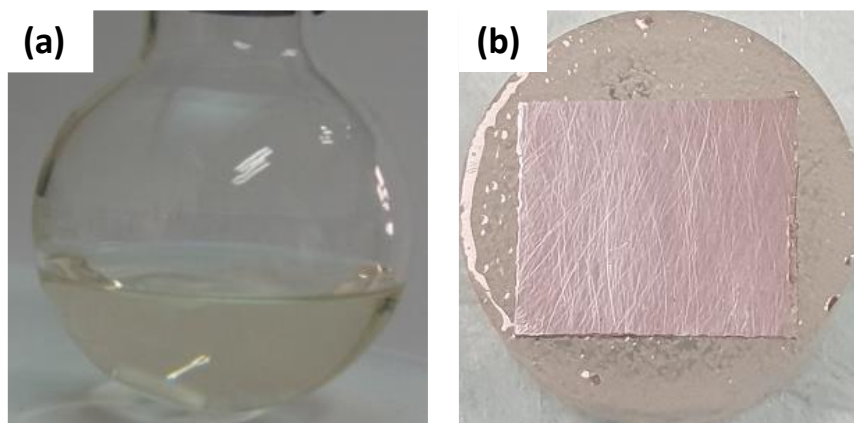


Slika 10. EDS analiza s prikazano ploskovno sestavo polirane površine AZ31.

7.2 Zaščita površine s sol-gel prevleko

7.2.1 Hibridna sol-gel prevleka

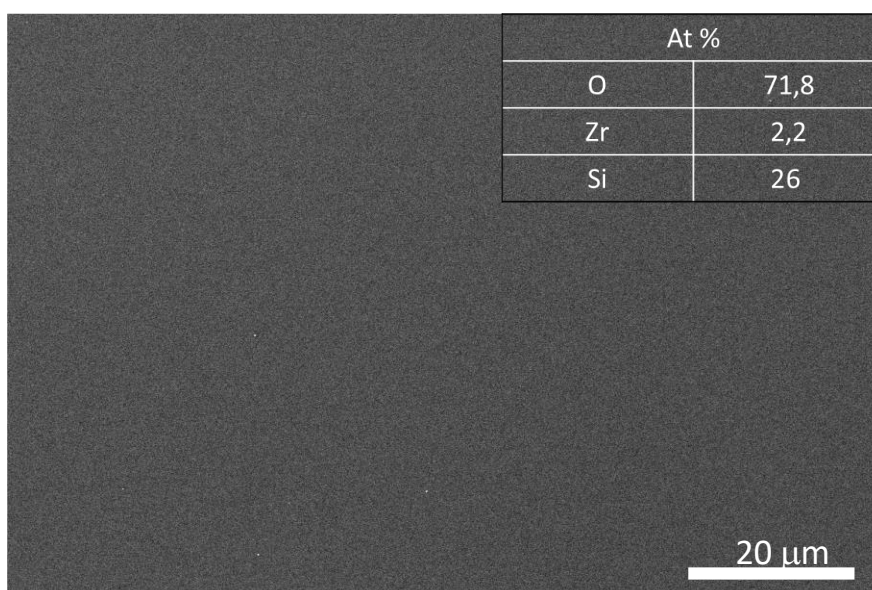
Sinteza sol-gela je potekala v reaktorskem sistemu EasyMax, v skladu s predhodno optimiziranimi pogoji priprave. Končni produkt sinteze je bila homogena in brezbarvna raztopina, Slika 11a, ki se je nanese na polirano površino zlitine. Na površini se je tako tvorila enakomerna plast prevleke, Slika 11b.



Slika 11. (a) posnetek hibridne sol-gel raztopine in (b) posnetek površine magnezijeve zlitine z naneseo sol-gel prevleko (TMC).

7.2.2 Analiza površine AZ31 s sol-gel prevleko z vrstičnim mikroskopom

Površino magnezijeve zlitine, prevlečeno s TMZ prevleko, smo karakterizirali z vrstično elektronsko mikroskopijo, Slika 12.



Slika 12. SEM/EDS analiza polirane AZ31 zaščitene s TMC prevleko.

Iz posnetka površine je razvidno, da je nanos prevleke na površino enakomeren, tvori strukturo brez kakršnih koli napak in mikro razpok, s čimer prekrije celotno površino magnezijeve zlitine. Takšna nanesena prevleka predstavlja zaporno zaščito magnezijeve zlitine pred zunanjimi korozijskimi vplivi. Prevleka TMC je enakomerna brez topografskih razlik, kar izhaja enakomernega nanosa z metodo vrtena na gladko (polirano) površino magnezijeve zlitine. EDS analiza pa je potrdila, da prevleko sestavljajo Si, Zr in večji delež kisika (Slika 4).

7.3 Korozija magnezijev zlitine AZ31 med potopitvijo v umetni slini

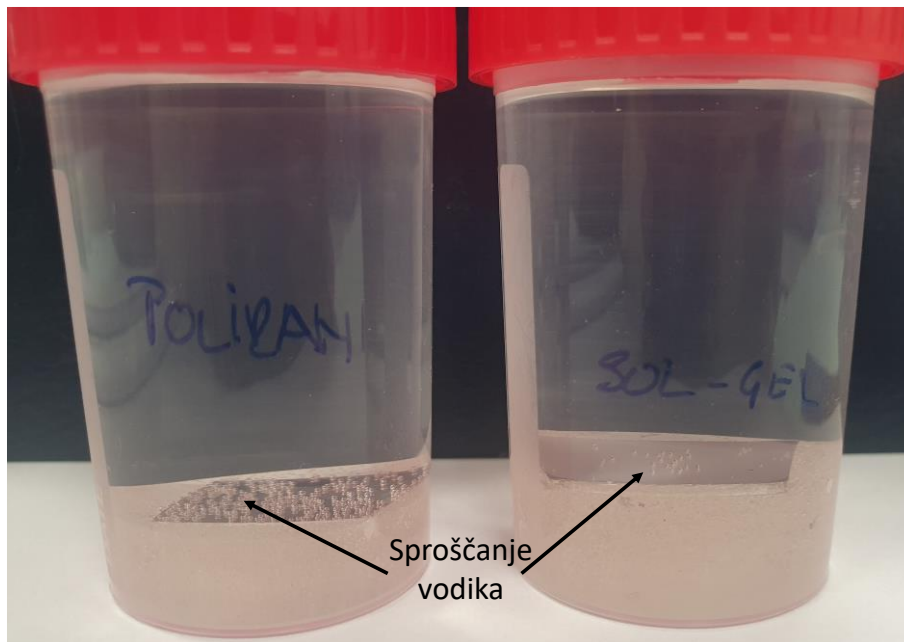
Spremljali smo razliko med korozijsko odpornostjo polirane magnezijeve zlitine brez in s TMC prevleko, Slika 13. Umetna slina je navadno pripravljena tako, da posnema sestavo človeške sline v smislu pH, ionske sestave (npr. kloridi, fosfati), prisotnosti encimov in drugih biološko aktivnih snovi. Ti elementi so ključni pri simuliranju pogojev, ki so podobni tistim v ustni votlini.

Magnezijeve zlitine, kot je AZ31, je lahko občutljiva na korozijske procese v vlažnih okoljih, kot je ustna votlina. Pri raztapljanju v umetni slini se lahko začnejo kemijske reakcije med sestavnimi elementi zlitine (npr. magnezij, aluminij, cink) in ioni v raztopini.

Magnezij se zelo hitro raztaplja, hkrati pa se zaradi tvorbe oksidne plasti zmanjša nadaljnjo reaktivnost materiala. To velja tudi za raztapljanje v umetni slini, saj se lahko tvori takšna oksidna plast, kar lahko vpliva na hitrost raztapljanja in vedenje materiala v okolju.

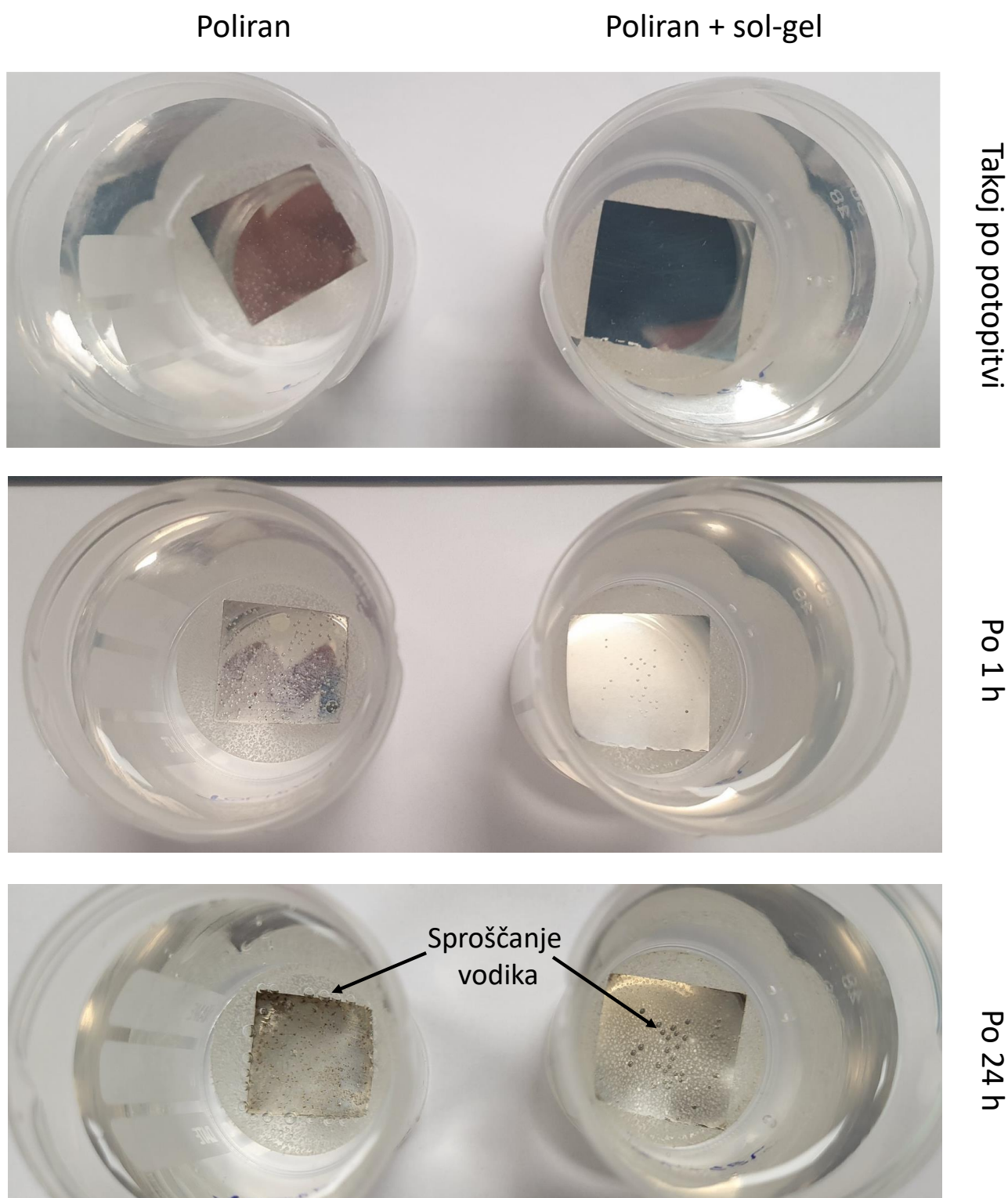
Med raztapljanjem magnezijeve zlitine AZ31 v umetni slini se lahko sprostijo magnezijevi ioni, pa tudi drugi elementi, ki so prisotni v zlitini. To lahko vpliva na kemijsko reaktivnost raztopine in lahko ima posledice za biološke procese, kot je absorpcija v telesu.

Iz Slike 13 je tako razvidno, da se zlasti na polirani površini zaradi intenzivnosti korozije pojavijo številni mehurčki. Le-te nastanejo zaradi raztapljanjem magnezija v stiku s korozivnim medijem (umetno slino). Najpogosteje pri tem nastaja vodik. To nakazuje na izjemno slabo korozijsko odpornost, v tem mediju že po 1 urini izpostavitvi. Nasprotno pa je na vzorcu s TMC prevleko količina korozijskih produktov bistveno manj.



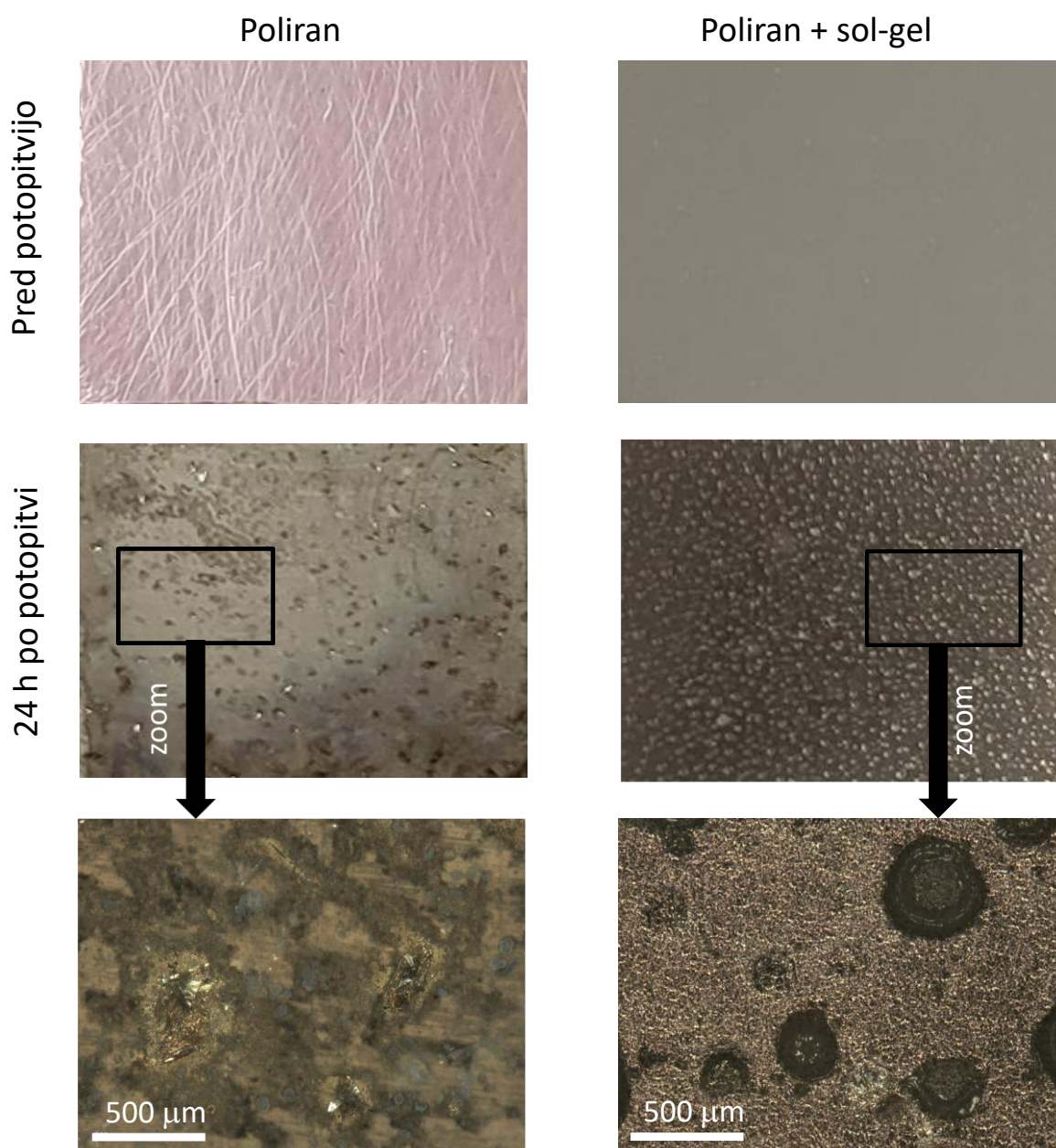
Slika 13. Potopitveni test v umetni slini polirane površine AZ31 in zaščitene površine TMC prevleko.

Podrobnejšo razliko v intenzivnosti raztapljanja lahko spremljamo po različnih časih potopitve, Slika 14. Čeprav je izgled površine nezaščitene in zaščitene površine magnezijeve zlitine ob začetku primerljiva, pa se razlika v korozijski obstojnosti pokaže že po 1 urni potopitvi. Količina mehurčkov je izrazito večja na polirani površini, kar potrjuje, da TMC prevleka upočasni korozijske procese na površini. To potrjuje izboljšano (zaporno) zaščito površine, ki jo dosežemo z nanosom TMC prevleke. Še večja razlika pa je opaziti po 24 h potopitve, Slika 14. Polirano površino sedaj prekrivajo temno obarvani korozijski produkti, kar potrjuje, da je intenziteta korozije ostala velika tudi po več urah potopitve v umetni slini. Površina zaščitena s TMC pa ostaja še vedno delno zaščitena. S tem nismo popolnoma zavrli korozije, smo pa upočasnili proces korozije.



Slika 14. Potopitveni test v umetni slini polirane površine AZ31 in zaščitene površine s TMC po različnih časih potopitve.

Bolj podrobna analiza površine je prikazana na Sliki 15. Primerjava AZ31 s polirano površino potrди, da je po 24 urni izpostavitvi na površini veliko majhnih jamic, ki nakazujejo na lokalno korozijo. Še bolj nazorno je videti korozijske produkte pri povečani sliki. Nasprotno pa je površina zaščitena s TMC prevleko ostala bolj korozijsko zaščitena, saj je na površini manj korozijskih produktov. Vidni so le posledice izhajanja mehurčkov na določenih mestih, medtem ko dobršen del površine ostaja zaščiten.



Slika 15. Primerjava izgleda polirane AZ31 in polirane ter zaščitene s TMC prevleko pred in po 24 urah potopitve.

7.4 Analiza površine z vrstičnim mikroskopom po enourni potopitvi

7.4.1 SEM/EDS polirane površine v umetni slini

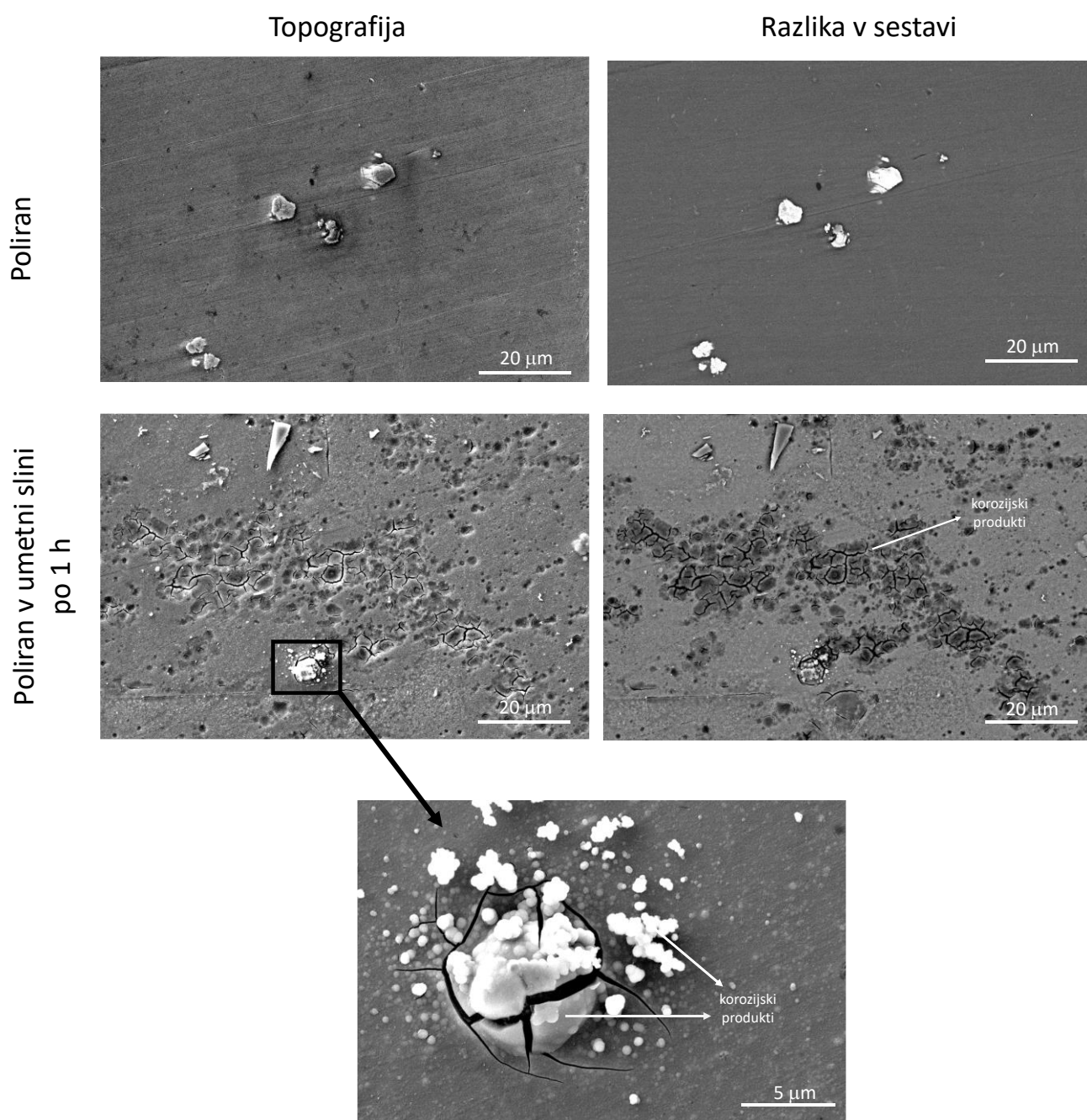
Topografija in morfologija polirane površine po 1 urni potopitvi v umetno slino smo ovrednotili s SEM/EDS analizo. Potopitev magnezijeve zlitine AZ31 v umetno slino je povzročila spremembe v njeni topografiji in morfologiji, kar je razvidno iz SEM posnetkov površine, Slika 16 in EDS analize, Tabela 2.

SEM posnetki površine magnezijeve zlitine AZ31 pred in po potopitvi v umetno slino izkazujejo spremembe v topografiji. Na primer, pred potopitvijo bi lahko opazili gladko površino z nekaj morebitnimi hrapavimi deli ali nepravilnostmi, medtem ko bi po potopitvi lahko opazili pojav novih površinskih značilnosti, kot so korozijski produkti, luknje ali razpoke v zlitini, Slika 16.

Spremenila se je tudi morfologija površine zlitine AZ31. To je posledica reakcij zlitine s sestavinami umetne sline. Po potopitvi opazimo različne morfološke spremembe, kot so tvorba oksidnih plasti, površinskih izrastkov, poroznost in grobost površine.

Z uporabo EDS analize potrdimo tudi spremembe v kemijski sestavi površine zlitine AZ31 pred in po potopitvi v umetno slino, Table 2. Na α fazi je opaziti, predvsem povečanje kisika in zmanjšanje magnezija, kar potrjuje tvorbo magnezijevih oksidom. Dodatno pa se v spektru pojavi tudi P in Ca, ki sta prisotna elementa v umetni slini in se zaradi kemijskih reakcij deponirata na zlitino. Podoben odziv je tudi na β -fazi, kjer pride do raztapljanja Al, in depozicije magnezijevih oksidom. Zato se koncentracija magnezija tudi na tej fazi poveča. Sočasno zaznamo tudi depozicijo ionov iz umetne sline. Koncentracija Zn pa je ostala enaka.

Tako iz SEM/EDS rezultatov po potopitvi magnezijeve zlitine AZ31 v umetno slino potrdimo v vpliv raztopine na topografijo, morfologijo in kemijsko sestavo površine materiala, kar je ključno za razumevanje korozijskega obnašanja in biokompatibilnosti zlitine v ustreznih okoljih.



Slika 16. SEM posnetki polirane površine AZ31 pred in po 1 urni potopitvi v umetni slini.

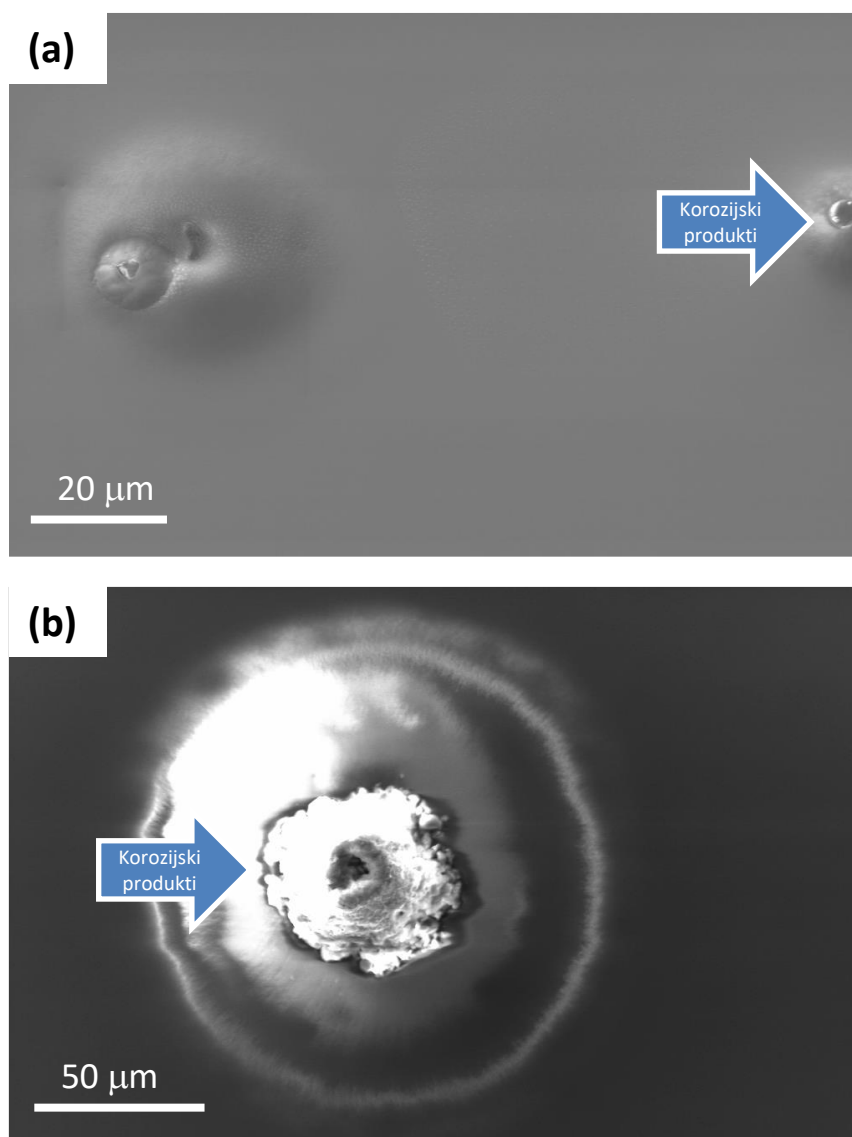
Tabela 2. Vrednosti EDS analiza polirane AZ31 pred in po 1 urni potopitvi v umetni slini podana v atomskih odstotkih (at. %).

	At. %			
	poliran vzorec		poliran in potopljen vzorec	
	α -faza	β -faza	α -faza	β -faza
C	3,2	6,3		
O	1,9	4,5	8,6	38,8
Mg	92,0	5,6	85,6	20,6
Al	2,5	57,9	2,7	21,2
Mn		25,7		5,1
Zn	0,4		0,4	
P			1,3	6,4
Ca			1,46	7,98

7.4.2 SEM/EDS analiza AZ31 + TMC prevleke v umetni slini

AZ31 + TMC je bila ovrednotena s SEM analizo površine po 1 urni potopitvi v umetni slini, Slika 17. Opaziti je bilo, da so pod prevleko nastali mehurji, ki so na nekaterih mestih deformirali prevleko, Slika 17a. Mehurji so nastali zaradi difuzije elektrolita skozi prevleko, pri čemer je magnezijeva podlaga pričela korodirati. Ker se pri tem sporočajo plini (najverjetneje H₂), zato pride do mehurjenja prevleke. Ko se tlak dovolj poveča pa nastane v prevleki tudi luknja, skozi katero kasneje izhaja plin in korozijski produkti, Slika 17b.

Vseeno pa posnetek površine potrdi, da večji del površine ostaja zaščiten. S tem smo potrdili, da je površina AZ31 s TMC prevleko boljše zaščiten pred korozijo. Vseeno pa bi bile potrebne določene optimizacije, ki bi preprečevale mehurjenje prevleke.



Slika 17. SEM posnetek površine AZ31 s TMC prevleko po 1 urni izpostavitvi umetni slini.

7.5 Elektrokemijske lastnosti v simulirani umetni slini

7.5.1 Elektrokemijske lastnosti

Elektrokemijske lastnosti magnezijeve zlitine AZ31 v umetni slini lahko raziskujemo z uporabo potenciodinamskih meritev, ki omogočajo spremljanje sprememb potenciala površine v odvisnosti od časa, potenciala in gostote toka, Slika 18.

Magnezijska zlitina po poliranju izkazuje zelo slabo korozijsko odpornost v simulirani umetni slini. Opazna je manjša razlika med izmerjenimi vrednostmi. Razlog je prisotnost dveh različni fazi: alfa (α) in beta (β) faza.

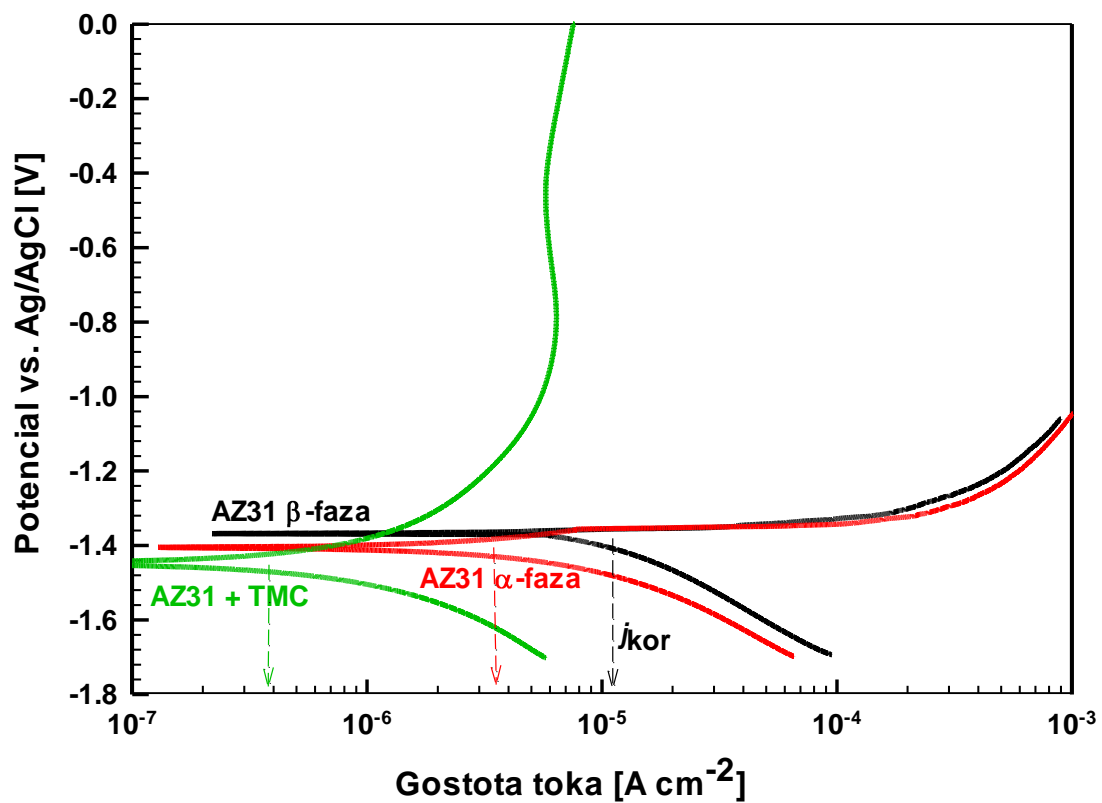
Alfa (α) faza je bolj stabilna faza v magnezijevih zlitinah. Ta faza je pogosto sestavljena iz čistega magnezija ali magnezija z nizkimi koncentracijami drugih elementov. Alfa faza ima boljšo korozijsko obstojnost v primerjavi z drugimi fazami magnezijevih zlitin. Zato je manj dovzetna za korozijske procese.

Beta (β) faza v magnezijevih zlitinah pa je običajno sestavljena iz magnezija z večjimi koncentracijami drugih elementov, kot sta aluminij in cink. Ta faza je lahko bolj dovzetna za korozijske procese, še posebej v primerih, ko so prisotni drugi korozijsko aktivni elementi. Beta faza je običajno manj stabilna od alfa faze in lahko prispeva k lokalizirani korozijski poškodbi, kot je korozija zaradi razpoke.

Pri magnezijevi zlitini izmerimo zelo veliki gostoti toka, $j_{kor} = 9,4$ oziroma $3,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ter negativen potencial korozijskega toka, $E_{kor} = -1,36$ oziroma $-1,40$ V. Do potenciala preboja pride že nekaj mV nad E_{kor} .

Nanos TMC hibridne sol-gel prevleke na magnezijevo zlitino AZ31 lahko znatno izboljša korozijsko odpornost AZ31. Hibridne sol-gel prevleke so sestavljene iz organskih in anorganskih komponent ter so znane po svoji visoki zaščitni učinkovitosti na kovinskih površinah.

Hibridne sol-gel prevleke tvorijo zaščitno plast na površini magnezijeve zlitine, ki preprečuje stik kovine z okoljem. To lahko zmanjša ali celo prepreči korozijske reakcije med magnezijem in raztopino ter tako podaljša življenjsko dobo materiala. Ker prevleka izkazuje zaporne lastnosti, prevleka lahko zmanjša difuzijo vode, kisika in drugih korozijsko aktivnih snovi v material, kar zmanjšuje hitrost korozijskih procesov in povečuje odpornost zlitine AZ31 na korozijo. To se odraža tudi v izmerjenih elektrokemijskih vrednostih, saj se j_{kor} zmanjša na $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, kar je približno $10 \times$ manjše kot povprečje alfa in beta magnezijeve faze. E_{kor} ostaja še vedno zelo negativen $-1,40$ V, toda bistvena razlika je skoraj konstantna vrednost gostote toka vse do 0 V vs. Ag/AgCl, kar potrjuje učinkovito zaščito površine.

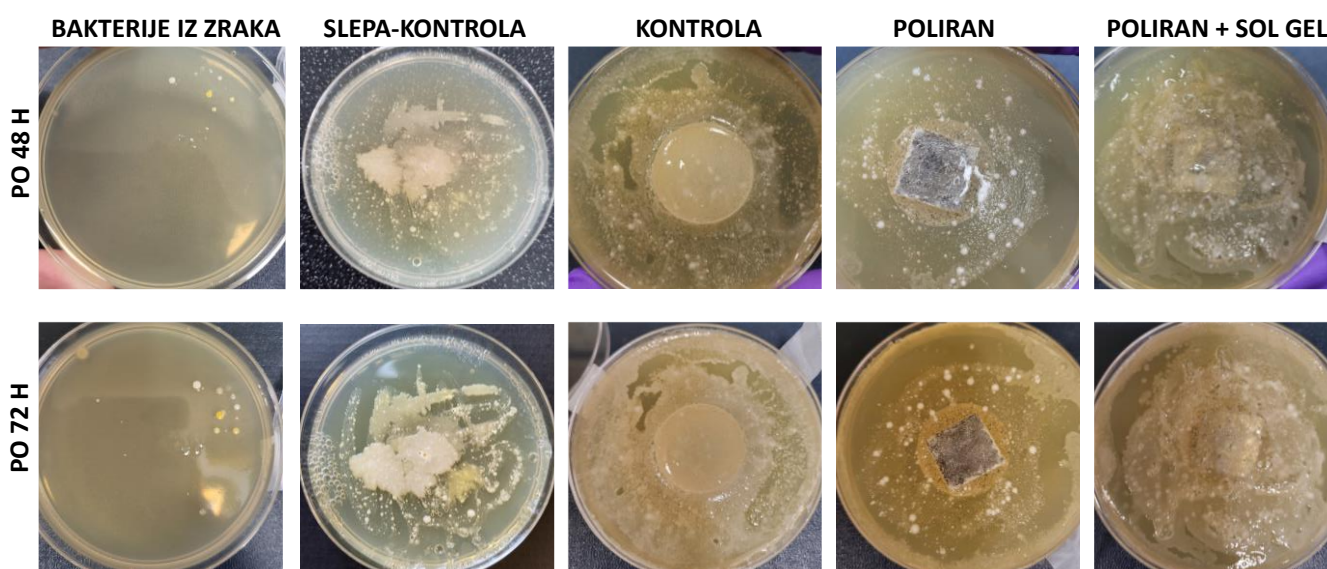


Slika 18. Potenciodinamske polarizacijske krivulje polirane magnezijeve zlitine brez in s TMC prevleko.

7.6 Mikrobne lastnosti pri izpostavitvi gojišču z bakterijami

Mikrobne lastnosti ustnih bakterij smo spremljali na gojišču LB (Luria-Bertani). Tovrstno gojišče je bogato hranilno gojišče, ki se pogosto uporablja v laboratorijskih raziskavah mikroorganizmov, vključno z bakterijami. Razlog za to je, da LB gojišče vsebuje vse potrebne hranilne snovi, ki so potrebne za rast večine bakterijskih sevov.

Ko gojišče LB uporabimo za rast ustnih bakterij, se lahko ti mikroorganizmi razvijajo in množijo pod ustreznimi pogoji. Ustne bakterije so mikroorganizmi, ki običajno naseljujejo ustno votlino in so lahko odgovorne za različne zdravstvene težave, kot so karies, gingivitis itd. Pri eksperimentu smo speljali rast na slepem vzorcu (bakterije iz zraka) in na vzorcih v katerih smo cepili bakterije iz ust, Slika 19. Bakterije iz ust smo tako nanegli na gojišče, kar nam daje slepo kontrolo. Ker pa so naši vzorci vlit v epoksi maso, je bilo potrebno preveriti tudi rast bakterij na tej masi (kontrola). In nato še na naših vzorcih, se pravi polirani površini in polirani površini+sol-gel (TMC prevleka).



Slika 19. Posnetki površine spremljanja tvorbe biofilma na površini AZ31 in AZ31+TMC pri različnih časih med izpostavitvijo na LB gojišču.

Prisotnost bakterij iz zraka so pričakovane, saj kljub delu ob plamenu, na ploščah zrastejo spore bakterij, ki so prisotne v našem zraku. Pogosto v teh primerih prevladujejo viabilne spore, ki so v zraku mnogo bolj odporne kot bakterijske spore. Torej prisotnost kolonije še ne pomeni nujno prisotnost bakterij ampak so lahko tudi plesni.

Na gojiščih, kjer smo pa nanesti bakterije iz ustne votline, pa je po času njihova prisotnost bolj izrazita. Iz same oblika in količine še ne moremo sklepati na prisotnost določenih bakterij temveč lahko govorimo o mešanici bakterij in kvasovk/plesni.

Vseeno pa iz rezultatov testa razvidno, da površino že 2 dneh in še bolj po 3 dneh prekrije biofilm. Količina biofilama se nekoliko razlikuje, vsekakor pa je prisotna na vseh vzorcih. To potrjuje, da magnezijeva zlitina AZ31, kot tudi sol-gel (TMC) prevleka nista toksična za bakterije, saj prekrijejo tudi površino teh vzorcev.

Za podrobnejše vrednotenje bi bilo potrebno izvesti dodatne standardne mikrobiološke teste. Ponovno pa se potrdi slabša korozijske odpornost polirane zlitine AZ31, saj je površina že po 24 urah potemnela, njena intenziteta pa se še povečuje z izpostavitvijo. S tem potrdimo, da je tudi gojišče LB korozijski medij za tovrstno zlitino. Nasprotno pa površina zlitine AZ31+TMC ostaja bolj korozijsko zaščitena, kar potrjuje učinkovito korozijsko zaščito tudi pri izpostavitvi gojišču.

8 RAZPRAVA

Magnezijske zlitine AZ31, se pogosto uporabljajo v različnih aplikacijah. Vendar pa je njihova občutljivost na korozijo lahko izziv, saj lahko to vpliva na njihovo trdnost, trajnost in funkcionalnost. Za primerjavo bi morali raziskavo izvesti tudi na drugih magnezijevih zlitinah. Dandanes potekajo številne raziskave za razvoj novih magnezijevih zlitin z izboljšanimi lastnostmi za biomedicinske aplikacije, vključno z zlitinami, ki vsebujejo dodatke elementov, kot so cink, titan, železo, in mangan. Te zlitine kažejo obetavne lastnosti za uporabo v različnih implantatih in drugih medicinskih pripomočkih.

V naši raziskavi smo kot korozijski medij izbrali umetno slino, saj najboljše posnema lastnosti človeške sline, v telesu. V nadaljevanju bi lahko izvedli tudi v drugih raztopinah kot je npr. fiziološka raztopina, saj takšna raztopina, ki posnema elektrolitsko okolje v telesu, zlasti krvnem obtoku.

V raziskavi smo potrdili, da z nanosom hibridne sol-gel prevleke lahko izboljšamo korozijske lastnosti. V nadaljevanju bi lahko nadgradili pripravo prevleke s spreminjanjem razmerja reagentov ali pa uporabili dodatek zaviralcev korozije. S tem bi boljše nadzirali proces korozije. V literaturi pa se tudi pojavlja dodatkov različnih aktivnih delcev, ki omogočajo kontrolirano raztapljanje kovine (posledično podlage).

Učinkovitost zaščite bi morali preveriti tudi z drugimi standardnimi korozijskimi testi. Podobno velja tudi za mikrobiološke teste, kjer bi bilo potrebno preveriti tudi morebiten vpliv na določen sev bakterij.

Tako smo z raziskovalno nalogo dosegli zastavljene cilje, hkrati pa odprli številne možnosti za nadaljnje raziskave.

9 ZAKLJUČEK

V raziskovalni nalogi smo sledili zastavljenim ciljem raziskovalne naloge.

Ugotovili smo, da je magnezijeva zlitina zelo podvržena koroziji pri potopitvi v umetno slino. S SEM/EDS analizo smo potrdili, da pri tem pride do selektivnega raztapljanja posamezne faze v zlitini že po eni uri izpostavitve.

Korozijsko odpornost magnezijeve zlitine AZ31 smo bistveno izboljšali z nanosom hibridne sol-gel prevleke, kar smo potrdili s SEM analizo površine ter elektrokemijskimi meritvami. Tako je pri potopitvi na površini bistveno manj korozijskih produktov, gostota korozijskega toka pa se pomakne k nižjim vrednostim. To je posledica zaščite prevleke, ki preprečuje stik korozivnega medija s površino magnezijeve zlitine.

Poleg tega smo preučili tudi mikrobne lastnosti in ugotovili, da niti magnezijeva zlitina niti prevleka ne zavirata rasti biofilma.

Tako smo uspešno raziskali korozijsko zaščito magnezijeve zlitine na preprost način, kar je obetavno za nadaljnje raziskave na področju zaviranja korozije ali kontroliranega raztapljanja. Rezultati odpirajo nove možnosti za izboljšanje uporabnosti magnezijevih zlitin še posebej v biomedicinskih aplikacijah, kot so implantati.

10 LITERATURA

1. Witte, F. The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review. *Acta Biomater.* **2010**, *6*, 1680–1692, doi:10.1016/j.actbio.2010.02.028.
2. Front Matter. In *Corrosion of Magnesium Alloys*; Song, G., Ed.; Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering; Woodhead Publishing, 2011; pp. i–iii ISBN 978-1-84569-708-2.
3. Saini, M.; Singh, Y.; Arora, P.; Arora, V.; Jain, K. Implant Biomaterials: A Comprehensive Review. *World J. Clin. Cases WJCC* **2015**, *3*, 52–57, doi:10.12998/wjcc.v3.i1.52.
4. Staiger, M.P.; Pietak, A.M.; Huadmai, J.; Dias, G. Magnesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review. *Biomaterials* **2006**, *27*, 1728–1734, doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.
5. Han, H.-S.; Jun, I.; Seok, H.-K.; Lee, K.-S.; Lee, K.; Witte, F.; Mantovani, D.; Kim, Y.-C.; Glyn-Jones, S.; Edwards, J.R. Biodegradable Magnesium Alloys Promote Angio-Osteogenesis to Enhance Bone Repair. *Adv. Sci. Weinh. Baden-Wurt. Ger.* **2020**, *7*, 2000800, doi:10.1002/advs.202000800.
6. Chen, K.; Zhao, L.; Huang, C.; Yin, X.; Zhang, X.; Li, P.; Gu, X.; Fan, Y. Recent Advances in the Development of Magnesium-Based Alloy Guided Bone Regeneration (GBR) Membrane. *Metals* **2022**, *12*, 2074, doi:10.3390/met12122074.
7. Xu, L.; Liu, X.; Sun, K.; Fu, R.; Wang, G. Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* **2022**, *15*, 2613, doi:10.3390/ma15072613.
8. Olugbade, T.O.; Omiyale, B.O.; Ojo, O.T. Corrosion, Corrosion Fatigue, and Protection of Magnesium Alloys: Mechanisms, Measurements, and Mitigation. *J. Mater. Eng. Perform.* **2022**, *31*, 1707–1727, doi:10.1007/s11665-021-06355-2.
9. Jayasathyakawin, S.; Ravichandran, M.; Baskar, N.; Anand Chairman, C.; Balasundaram, R. Mechanical Properties and Applications of Magnesium Alloy – Review. *Mater. Today Proc.* **2020**, *27*, 909–913, doi:10.1016/j.matpr.2020.01.255.
10. Kulekci, M.K. Magnesium and Its Alloys Applications in Automotive Industry. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2007**, *39*, 851–865, doi:10.1007/s00170-007-1279-2.
11. He, M.; Chen, L.; Yin, M.; Xu, S.; Liang, Z. Review on Magnesium and Magnesium-Based Alloys as Biomaterials for Bone Immobilization. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *23*, 4396–4419, doi:10.1016/j.jmrt.2023.02.037.
12. Sun, Y.; Wu, H.; Wang, W.; Zan, R.; Peng, H.; Zhang, S.; Zhang, X. Translational Status of Biomedical Mg Devices in China. *Bioact. Mater.* **2019**, *4*, 358–365, doi:10.1016/j.bioactmat.2019.11.001.
13. Aghion, E.; Bronfin, B. Magnesium Alloys Development towards the 21st Century. *Mater. Sci. Forum* **2000**, *350–351*, 19–30, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.19.
14. Gupta, M.; Ling, S.N.M. *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*; John Wiley & Sons, 2011; ISBN 978-1-118-10270-1.
15. Revie, R.W. *Uhlig's Corrosion Handbook*; Electrochemical Society series, 2006;
16. Vaghefinazari, B.; Wierzbicka, E.; Visser, P.; Posner, R.; Arrabal, R.; Matykina, E.; Mohedano, M.; Blawert, C.; Zheludkevich, M.; Lamaka, S. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: PART I—Pre-Treatment and Conversion Coating. *Materials* **2022**, *15*, 8676, doi:10.3390/ma15238676.
17. Vaghefinazari, B.; Wierzbicka, E.; Visser, P.; Posner, R.; Arrabal, R.; Matykina, E.; Mohedano, M.; Blawert, C.; Zheludkevich, M.L.; Lamaka, S.V. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part III—Corrosion Inhibitors and Combining Them with Other Protection Strategies. *Materials* **2022**, *15*, 8489, doi:10.3390/ma15238489.

18. Wierzbicka, E.; Vaghefinazari, B.; Mohedano, M.; Visser, P.; Posner, R.; Blawert, C.; Zheludkevich, M.; Lamaka, S.; Matykina, E.; Arrabal, R. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part II—PEO and Anodizing. *Materials* **2022**, *15*, 8515, doi:10.3390/ma15238515.
19. Rodič, P. *PROTIKOROZIJSKA ZAŠČITA ALUMINIJA IN ALUMINJEVIH ZLITIN S HIBRIDNIMI SOL-GEL PREVLEKAMI*; Ljubljana; Vol. 2014;.
20. Rodič, P.; Milošev, I.; Lekka, M.; Andreatta, F.; Fedrizzi, L. Corrosion Behaviour and Chemical Stability of Transparent Hybrid Sol-Gel Coatings Deposited on Aluminium in Acidic and Alkaline Solutions. *Prog. Org. Coat.* **2018**, *124*, 286–295, doi:10.1016/j.porgcoat.2018.02.025.
21. Rodič, P.; Zanna, S.; Milošev, I.; Marcus, P. Degradation of Sol-Gel Acrylic Coatings Based on Si and Zr Investigated Using Electrochemical Impedance, Infrared and X-Ray Photoelectron Spectroscopies. *Front. Mater.* **2021**, *8*.
22. Rodič, P.; Iskra, J.; Milošev, I. A Hybrid Organic–Inorganic Sol–Gel Coating for Protecting Aluminium Alloy 7075-T6 against Corrosion in Harrison’s Solution. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *70*, 90–103, doi:10.1007/s10971-014-3278-8.

Prispevek avtorja in mentorjev

Raziskovalni projekt mi razširil znanje s področja fizike, kemije in dal pomembne izkušnje z delom v raziskovalnem laboratoriju. Teoretično in eksperimentalno delo sem opravila samostojno; veliko dela je bilo izvedenega tudi s pomočjo drugih. Zato bi se rada zahvalila vsem, ki so mi pomagali pri pripravi tega projekta. P. R. je zasnoval eksperimentalno delo. Jaz sem izvedla eksperimentalno delo. P. R. in G. C. sta pomagala pri analizi podatkov. Pripravila sem tudi slike in uredila rezultat. P. R. in G. C. sta pomagala pri pisanju raziskovalne naloge. Vsi avtorji so jo prebrali in se z njeno vsebino strinjajo.



Slika 20. Raziskovalno delo v laboratoriju (priprava gojišč in merjenje elektrokemijskih meritev).

Financiranje raziskave

Raziskava je bila izvedena ob finančni podpori Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (številka financiranja raziskave P1-0134).

Konflikt interesov

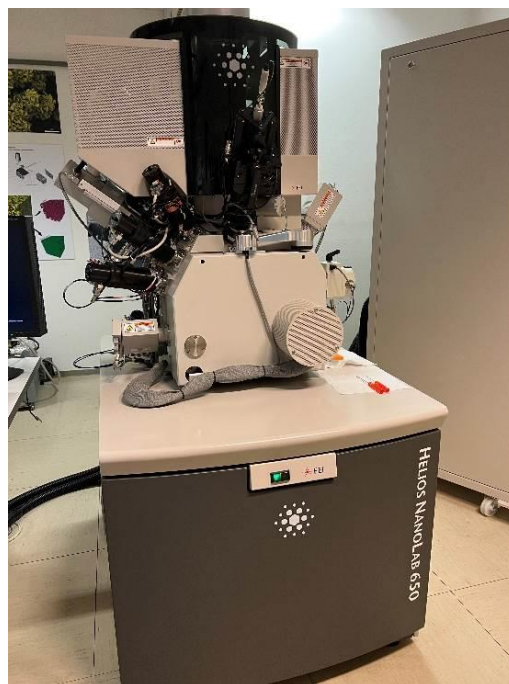
Avtorji izjavljajo, da ni konflikta interesov. Predstavljeni podatki so zaupni in so last Instituta Jožef Stefan, Odseka za fizikalno in organsko kemijo, Slovenija.

PRILOGE

Opis dveh pomembnejših uporabljenih metod

Vrstični elektronski mikroskop

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je ena od pogostih metod za vrednotenje mikrostrukture in topografije materialov, Slika 21. Sestavljen je iz elektronske puške, v kateri nastane snop pospešenih elektronov, elektronskih leč, ki služijo za fokusiranje in odklanjanje elektronskega curka, detektorjev, ki sprejemajo elektrone in elektromagnetna valovanja, ki nastanejo pri interakciji elektronskega snopa z vzorcem, ter krmilja za optimiziranje pogojev dela in prikaz elektronske slike. Tako pri SEM elektronski žarek obseva material in sestavlja raziskovano površino po vzporednih črtah. Ko žarek doseže in vstopi v material, pride do različnih interakcij, kar povzroči emisijo fotonov in elektronov s površine vzorca ali blizu nje. Za ustvarjanje slik se uporabljajo različne vrste detektorjev za zaznavanje prejetega signala, ki izhaja iz interakcije med elektronom in vzorcem. Povezava z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDS) omogoča kvalitativno in semi-kvantitativno kemično mikroanalizo materialov.



Slika 21. FIB-SEM/EDS vrstični elektronski mikroskop.

Potenciodinamske meritve

Potenciodinamski polarizacijski test je ena najbolj razširjenih tehnik, ki se uporabljajo za merjenje korozije vzorcev, Slika 22. Meri se razliko potenciala med referenčno in delovno elektrodo ter gostota toka na površini.



Slika 22. Sistem za elektrokemijsko testiranje materialov.

BIBLIOGRAFIJA ZUNANJEGA MENTORJA

Peter Rodič, doktor kemije in profesor na Institutu Jožef Stefan, je usmeril svoje raziskovalne študije v dve novi področji, ki sta trenutno intenzivno raziskani po vsem svetu. Ena od teh je zaščita s cerijevimi solmi, kjer se osredotoča na dodajanje inhibitorjev in tvorbo pretvornih prevlek. Drugo področje predstavlja raziskovanje zaščite hibridnih sol-gel prevlek, ki predstavljajo inovativni pristop k razvoju sodobnih "pametnih" premazov. Ti imajo velik potencial tudi v industriji, še posebej superhidrofobne prevleke na kovinskih površinah.

Objavil je že več kot 38 znanstvenih člankov, ki imajo več kot 600 citatov. Njegov Hirschev indeks (HI) znaša 18. Njegovo delo je bilo večkrat nagrajeno, med drugim je leta 2021 prejel Inovacijski sklad na Institutu Jožef Stefan za razvoj multifunkcionalnih prevlek za zaščito kovinskih površin. V preteklosti je že bil mentor trem srednješolskim raziskovalnim nalogam, ki so prejele zlate ZOTKS-nagrade in Krkine nagrade v letih 2015, 2016, 2018 in 2023.