

# Razvoj biorazgradivih metalnih implantata : utjecaj modifikacije površine na brzinu dekompozicije i biokompatibilnost

---

Škugor Rončević, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:608549>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)





University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Ivana Škugor Rončević

**DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE METALLIC  
IMPLANTS: INFLUENCE OF SURFACE  
MODIFICATION ON THE RATE OF  
DECOMPOSITION AND BIOCOMPATIBILITY**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013.





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivana Škugor Rončević

**RAZVOJ BIORAZGRADIVIH METALNIH  
IMPLANTATA: UTJECAJ MODIFIKACIJE POVRŠINE  
NA BRZINU DEKOMPOZICIJE I  
BIOKOMPATIBILNOST**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Zoran Grubač, izv. prof.

Zagreb, 2013.







University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Ivana Škugor Rončević

**DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE METALLIC  
IMPLANTS: INFLUENCE OF SURFACE  
MODIFICATION ON THE RATE OF  
DECOMPOSITION AND BIOCOMPATIBILITY**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Zoran Grubač, associate professor

Zagreb, 2013.



Zahvaljujem Izv. prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na nesebičnoj pomoći, prenesenom znanju, strpljivosti i korisnim savjetima.

Zahvaljujem Prof. emeritus dr. sc. Mirjani Metikoš-Huković, na idejnom vodstvu, iskazanom razumijevanju, potpori i poticanju tijekom dugogodišnjeg zajedničkog rada.

Zahvaljujem Prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na posvećenom vremenu i savjetima tijekom izrade disertacije.

Zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri izradi disertacije.



Ne trudi se da o svemu znaš sve, da ne bi u svemu postao neznalica.

Demokrit

Najveće blaženstvo koje je ikada postojalo na svijetu postiže se ljubavlju.

Platon



# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>§1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>§2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Mjerne tehnike</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. <i>Ciklička voltometrija (CV)</i> .....	3
2.1.2. <i>Kronoamperometrija (Chronoamperometry, CA)</i> .....	9
2.1.3. <i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)</i> .....	11
2.1.4. <i>Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)</i> ....	17
2.1.5. <i>Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)</i> .....	18
2.1.6. <i>Goniometrija – mjerenje kontaktnog kuta</i> .....	20
2.1.7. <i>Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)</i> .....	22
<b>2.2 Važnost razvoja razgradivih ortopedskih implantata</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3. Magnezij kao razgradivi implantatni materijal</b> .....	<b>25</b>
<b>2.4. Elektrokemijska korozija (anodno otapanje) magnezija - negativni diferencijalni efekt (NDE)</b> .....	<b>26</b>
<b>2.5. Poboljšanje korozijske otpornosti metalnih implantata</b> .....	<b>26</b>
<b>2.6. Utjecaj legirajućih elemenata na mehanička i korozijska svojstva magnezija</b> .....	<b>28</b>
<b>2.7. AZ91D magnezijeva legura</b> .....	<b>30</b>
<b>2.8. Magnezijeve legure kao biomedicinski implantat</b> .....	<b>31</b>
<b>2.9. Utjecaj fiziološkog okruženja na korozijsku otpornost magnezijevih implantata</b> .....	<b>33</b>
<b>2.10. Poboljšanje korozijske otpornosti Mg i Mg-legura formiranjem površinskih filmova</b> .....	<b>35</b>
2.10.1. <i>Oksidni filmovi</i> .....	35
2.10.2. <i>Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula</i> .....	39
2.10.3. <i>Depozicija hidroksiapatitnih prevlaka</i> .....	42
<b>2.11. Kliničke studije implantata na bazi magnezija</b> .....	<b>44</b>
<b>§3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>47</b>



<b>3.1. Elektrolitska ćelija.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2. Elektrode .....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Radna elektroda .....	48
3.2.2. Protuelektroda.....	48
3.2.3. Referentna elektroda .....	49
<b>3.3. Kemikalije i otopine .....</b>	<b>49</b>
<b>3.4. Modifikacija površine magnezija i magnezijeve AZ91D legure .....</b>	<b>51</b>
3.4.1. Anodna oksidacija.....	51
3.4.2. Sinteza samoorganizirajućih filmova organskih kiselina .....	51
3.4.3. Sinteza biokeramičkog filma hidroksiapatita.....	52
3.4.3.1. Elektrodepozicija .....	52
3.4.3.2. Metoda izmjeničnog uranjanja (MIU).....	53
<b>3.5. Mjerne tehnike.....</b>	<b>54</b>
<b>§4. REZULTATI .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1. Oksidni filmovi na Mg i AZ91D leguri.....</b>	<b>58</b>
4.1.1. Ciklička voltometrija .....	58
4.1.1.1. Ciklički voltamogrami Mg i AZ91D legure u boratnom elektrolitu.....	58
4.1.1.2. Ciklički voltamogrami Mg i AZ91D legure u Hanksovoj otopini .....	59
4.1.2. Potenciostatski tranzijenti na Mg i AZ91D leguri u boratnom elektrolitu .....	60
4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	61
4.1.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u Hanksovoj otopini.....	61
4.1.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini.....	63
4.1.3.2.1. Utjecaj potencijala anodizacije .....	63
4.1.3.2.2. Utjecaj pH.....	64
<b>4.2. SAMovi karboksilnih kiselina na Mg i AZ91D leguri .....</b>	<b>66</b>
4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini.....	66
4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini .....	68

4.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini .....	74
4.2.4. XPS analiza filmova formiranih na AZ91D leguri.....	77
4.2.5. FTIR analiza filmova formiranih na AZ91D leguri .....	80
<b>4.3. SAMovi fosfonskih kiselina na Mg i AZ91D leguri.....</b>	<b>81</b>
4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini.....	81
4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na potenciostatski stvorenom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini .....	87
4.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini .....	89
4.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini.....	94
4.3.5. Površinska karakterizacija fosfonata.....	97
4.3.5.1. XPS analiza SAMa dodecilsfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri .....	97
4.3.5.2. FTIR SAMa dodecilsfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri .....	99
4.3.5.3. Karakterizacija SAMa fosfonskih kiselina formiranih na AZ91D leguri goniometrijom.....	100
<b>4.4. Film hidroksiapatita na površini AZ91D legure .....</b>	<b>102</b>
4.4.1. Elektrokemijska depozicija hidroksiapatita .....	102
4.4.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini .....	102
4.4.1.2. Potenciodinamička polarizacija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini .....	104
4.4.2. Depozicija hidroksiapatita metodom izmjeničnog uranjanja (MIU) .....	105
4.4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini .....	105
4.4.2.2. Potenciodinamička polarizacija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini .....	107
4.4.3. Površinska karakterizacija hidroksiapatitne prevlake .....	108
4.4.3.1. FTIR analiza filma hidroksiapatita na AZ91D leguri.....	108

4.4.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) filma hidroksiapatita na AZ91D leguri .....	110
<b>§5. RASPRAVA .....</b>	<b>112</b>
<b>5.1. Oksidni filmovi na Mg i AZ91D leguri.....</b>	<b>112</b>
5.1.1. Ciklička voltometrija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u boratnom elektrolitu..	112
5.1.2. Ciklička voltometrija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u Hanksovoj otopini .....	113
5.1.3. Nukleacija oksidnog filma na magneziju u boratnom elektrolitu – potenciostatski tranzijenti.....	114
5.1.4. Struja-potencijal karakteristike elektroda u Hanksovoj otopini .....	119
5.1.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s prirodnim oksidnim filmom i potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini.....	121
5.1.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini - utjecaj potencijala anodizacije i pH.....	122
<b>5.2. SAMovi karboksilnih kiselina na Mg i AZ91D leguri .....</b>	<b>124</b>
5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini.....	124
5.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini .....	126
5.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini .....	130
5.2.4. Struja-potencijal karakteristike nemodificirane i modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini .....	136
5.2.5. XPS analiza filmova formiranih na AZ91D leguri.....	138
5.2.6. FTIR analiza filmova formiranih na AZ91D leguri .....	141
<b>5.3. SAMovi fosfonskih kiselina na Mg i AZ91D leguri.....</b>	<b>145</b>
5.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim metodom urona na prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini .....	145
5.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim metodom urona na potenciostatski stvorenom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini.....	147

5.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini .....	149
5.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini.....	153
5.3.5. Struja – potencijal karakteristike nemodificirane i modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini .....	155
5.3.6. XPS analiza SAMa dodecilsfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri .....	158
5.3.7. FTIR SAMa dodecilsfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri .....	161
5.3.8. Karakterizacija SAMa fosfonskih kiselina formiranih na AZ91D leguri goniometrijom .....	162
<b>5.4. Film hidroksiapatita na površini AZ91D legure .....</b>	<b>164</b>
5.4.1. Elektrokemijska depozicija hidroksiapatita .....	164
5.4.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini .....	165
5.4.1.2. Potenciodinamička polarizacija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini.....	169
5.4.2. Depozicija hidroksiapatita metodom izmjeničnog uranjanja (MIU) .....	172
5.4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini .....	172
5.4.2.2. Potenciodinamička polarizacija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini.....	174
5.4.3. Karakterizacija hidroksiapatitne prevlake FTIR analizom.....	175
5.4.4. Karakterizacija hidroksiapatitne prevlake pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).....	176
<b>§6. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>177</b>
<b>§7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA .....</b>	<b>180</b>
<b>§8. LITERATURNI IZVORI .....</b>	<b>186</b>
<b>§9. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>XVII</b>





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### RAZVOJ BIORAZGRADIVIH METALNIH IMPLANTATA: UTJECAJ MODIFIKACIJE POVRŠINE NA BRZINU DEKOMPOZICIJE I BIOKOMPATIBILNOST

Ivana Škugor Rončević

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu  
Teslina 10/V, HR-21000 Split, Hrvatska

Razvoj biorazgradivih metalnih implantata izazovan je zadatak jer od materijala zahtjeva da u potpunosti ispuni inženjerske, kemijske i medicinske zahtjeve. Magnezij i njegove legure dobri su potencijalni materijali za izradu biorazgradivih implantata. Njihovom primjenom smanjuje se mogućnost pojave induciranog stresa. Problem koji je potrebno riješiti je brza korozija Mg i Mg legura koja uzrokuje gubitak mehaničkog integriteta, prije zacjeljivanja tkiva. Funkcionalizacija površine Mg implantata provedena je kako bi se nastali produkti dekompozicije mogli izlučiti iz organizma ne narušavajući njegovu biokompatibilnost. Površine Mg i Mg legure modificirane su samoorganizirajućim organskim i bioaktivnim keramičkim filmovima. Najvažniji čimbenik u dizajniranju biorazgradivih metalnih implantata bila je: (i) *in situ* analiza aktivne interfazne granice metal/fiziološka otopina i (ii) karakterizacija modificiranih površina površinsko-analitičkim metodama. S fundamentalnog i aplikativnog stajališta provedena istraživanja značajna su za razumijevanje procesa koji se zbivaju na granici faza biorazgradivi metalni implantat/realni biokoliš.

(194 stranica, 63 slika, 30 tablice, 171 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: biokompatibilnost / hidroksiapatit / magnezij / metalni implantati / modifikacija površine / samoorganizirajući monoslojevi /

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Zoran Grubač, KTF, Split

Ocjenitelji: Prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović, PMF, Zagreb

Izv. prof. dr. sc. Zoran Grubač, KTF, Split

Prof. emeritus dr. sc. Mirjana Metikoš-Huković, FKIT, Zagreb

Rad prihvaćen: 4. prosinca 2013.





University of Zagreb

Faculty of Science

**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE METALLIC IMPLANTS: INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION ON THE RATE OF DECOMPOSITION AND BIOCOMPATIBILITY

Ivana Škugor Rončević

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology,  
University of Split, Teslina 10/V, HR-21000 Split, Croatia

Development of biodegradable metallic implants is a complex task, because it combines engineering, chemical and medical requests of materials. Mg and Mg alloys are the potential biodegradable implant materials. Similar mechanical properties of Mg and bone can reduce the appearance of the induced stress. However, Mg and Mg-alloy in body fluids corrode rapidly, causing loss of mechanical integrity, before the tissues have sufficient time to heal. The aim of this work was functionalization of Mg implants, so that the resulting products of the decomposition can extract from the body without compromising its biocompatibility. Mg and Mg alloy surfaces were modified with self-assembled organic films and bioactive ceramic films. The most important factor in designing biodegradable metallic implants was: (i) *in situ* analysis of the active metal/physiological solution interphase and (ii) characterization of the modified surface with surface-analytical methods. From the fundamental and applicative point of view, performed research is relevant to the understanding of the processes that occur at the biodegradable metal implant/real bioenvironment interface.

(194 pages, 63 figures, 30 tables, 171 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: biocompatibility / hydroxyapatite / magnesium / metallic implants / self-assembling monolayers / surface modification /

Supervisor: Dr. sc. Zoran Grubač, Assoc. Prof., KTF, Split

Reviewers: Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor, PMF, Zagreb

Dr. Zoran Grubač, Assoc. Prof., KTF, Split

Dr. Mirjana Metikoš-Huković, Professor emeritus, FKIT, Zagreb

Thesis accepted: December 4, 2013.





## **1. UVOD**



# 1. UVOD

Razvoj biorazgradivih metalnih implantata izazovan je zadatak jer od materijala zahtjeva da u potpunosti ispuni inženjerske, kemijske i medicinske zahtjeve. Razgradivi ortopedski implantati koji se trenutno koriste izrađeni su od polimernih materijala (poliglikolna kiselina i polilaktična kiselina), koji su zbog svoje niske mehaničke čvrstoće pogodni samo za izradu nadomjestaka niske nosivosti, što ograničava njihovu primjenu. Sličnost mehaničkih svojstava Mg i ljudskih kostiju, čine Mg i Mg-legure potencijalnim materijalima za izradu biorazgradivih implantata. Bliska mehanička svojstva magnezija i kosti mogu smanjiti mogućnost pojave induciranog stresa, jednog od osnovnih uzroka pojave osteopenije (gubitka koštane mase). Spora degradacija biorazgradivih metalnih implantata ključna je za njihovu biokompatibilnost. Međutim, Mg i Mg legure u tkivnim tekućinama korodiraju velikom brzinom, uzrokujući gubitak mehaničkog integriteta, prije zacjeljivanja tkiva.

Cilj rada bio je funkcionalizacija površine Mg implantata, kako bi se nastali produkti dekompozicije mogli izlučiti iz organizma ne narušavajući njegovu biokompatibilnost. Budući da je površina magnezija i njegovih legura elektrokemijski visokoheterogena i izrazito kemijski reaktivna u kontaktu s agresivnim biokolištem tkivnih tekućina, poseban znanstveni izazov predstavlja kontrola brzine degradacije i biokompatibilnosti modificiranjem reaktivne površine prevlakama. Svrha istraživanja bila je dizajniranje i karakterizacija novih biofunkcionalnih, nano-strukturiranih, organskih i keramičkih prevlaka na biorazgradivim metalnim implantatima, za specifičnu primjenu u medicini.

Površina magnezija i Mg legure modificirana je samoorganizirajućim filmovima organskih molekula (SAM) i biokeramičkim filmovima hidroksiapatita. *In vitro* istraživanja korozijske otpornosti nemodificiranih i modificiranih površina magnezija i magnezijeve AZ91D legure provedena su u Hanksovoj otopini, modelnom elektrolitu za simuliranje tjelesne tekućine *in situ* mjernim tehnikama: linearnom i cikličkom voltametrijom, pulsним metodama i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Karakterizacija površinskih filmova i istraživanje mehanizma vezivanja prevlake na površinu uzoraka provedeno je *ex situ* mjernim tehnikama: fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama (XPS), goniometrijom

## 1. Uvod

---

(mjerjenje kontaktnog kuta), infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom (FTIR) i visoko rezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

S fundamentalnog i aplikativnog stajališta provedena istraživanja značajna su za razumijevanje procesa koji se zbivaju na granici faza biorazgradivi metalni implantat / realni biokoliš. Dobiveni rezultati daju značajan doprinos razvoju novih legura, razvoju biofunktionalnih, nano-strukturiranih prevlaka, koje kontroliraju korozijske procese dekompozicije i biokompatibilnost u „susretu“ tkivnih tekućina s metalom.

Iz tematike disertacije objavljeni su radovi u časopisima koje citira Current Contents i prezentirani na međunarodnim i domaćim znanstvenim skupovima.

## **2. TEORIJSKI DIO**



# § 2. TEORIJSKI DIO

## 2.1. Mjerne tehnike

Karakterizacija nemodificiranih i modificiranih površina magnezija i magnezijeve AZ91D legure provedena je mjernim tehnikama: cikličkom voltametrijom (*Cyclic voltammetry*, CV), kronoamperometrijom (*Chronoamperometry*, CA), elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), goniometrijom – mjerenjem kontaktnog kuta (*Goniometry – Contact Angle Measurements*, CAM), fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

### 2.1.1. Ciklička voltometrija (CV)

Metoda cikličke voltametrije koristi se za dobivanje prvih informacija o ispitivanom sustavu, daje uvid u opće elektrokemijsko ponašanje sustava (kinetika i mehanizam elektrodnih reakcija) u ovisnosti o potencijalu anodne ili katodne granice i/ili brzini promjene potencijala s vremenom. Sastoji se od linearne promjene potencijala od početnog do konačnog potencijala i natrag uz određenu brzinu promjene potencijala. Mjerenja se uglavnom provode u širokom rasponu potencijala: od područja izdvajanja vodika do područja izdvajanja kisika za ispitivane sustave.

Krivulja pobude potencijal – vrijeme koja se primjenjuje u cikličkoj voltametrij prikazana je na slici 2.1, s odgovarajućim  $j$ - $E$  odzivom (treba primijetiti da premda se ovaj odziv uvijek prikazuje na isti način, graf se isto tako može iskazati i kao  $j$  vs.  $t$  jer se potencijal linearno mijenja s vremenom.) Potencijal se mijenja linearno kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi prije nego što se obrne smjer promjene potencijala kako bi se odredilo je li (a) produkt elektronskog prijelaza stabilan ili jesu li (b)

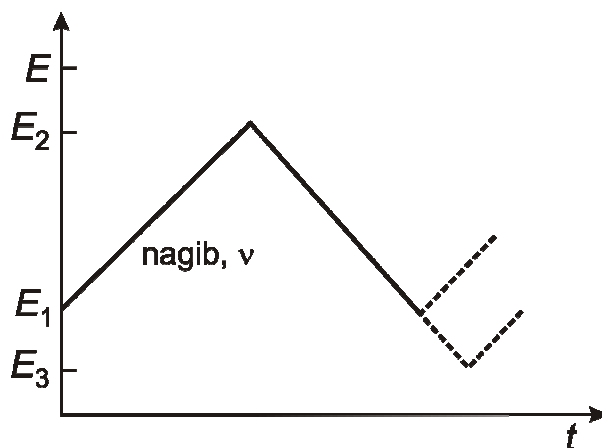


## 2. Teorijski dio

---

reakcijski međuprodukt i završni produkt elektroaktivni. Eksperimentalne varijable specifične za cikličku voltametriju su:

- (i) granice potencijala,  $E_1$ ,  $E_2$  i  $E_3$  i smjer potencijala
- (ii) brzina promjene potencijala,  $v$ .



**Slika 2.1.** Potencijal – vrijeme pobuda cikličke voltametrije.

Granice potencijala definiraju dopuštene elektrodne reakcije. Obično eksperiment počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $j = 0$ ) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje reakcije oksidacije i prema negativnijim za proučavanje reakcije redukcije. Brzina promjene potencijala efektivno određuje duljinu trajanja reakcije. Brzine promjene potencijala u području od  $25\text{-}500\text{ mV s}^{-1}$  najčešće se primjenjuju; gornja granica se može proširiti do  $10\text{-}100\text{ V s}^{-1}$  upotrebom osciloskopa, dok je primjenom specijalnih tehnika temeljenih na mikroelektrodama (elektrode polumjera manjeg od  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) moguće postići brzinu od  $10^6\text{ V s}^{-1}$ . Takve brzine omogućavaju proučavanje međuprodukata s vremenom poluživota reda veličine  $1\text{ }\mu\text{s}$ . Eksperimentalni postupci kojima se mogu dobiti određeni podatci o ispitivanom sustavu jesu:

- (i) promatranje efekta prekida promjene potencijala na odabranom potencijalu za određeni vremenski period te nastavljavanje snimanja ciklusa,
- (ii) bilježenje razlike između prvog i  $n$ -tog ciklusa. Samo se prvi ciklus može primjenjivati za izračunavanje kinetičkih parametara (prvobitne uvjete moguće je definirati samo za prvi ciklus).  $n$ -ti ciklus često pokazuje povećane strujne

## 2. Teorijski dio

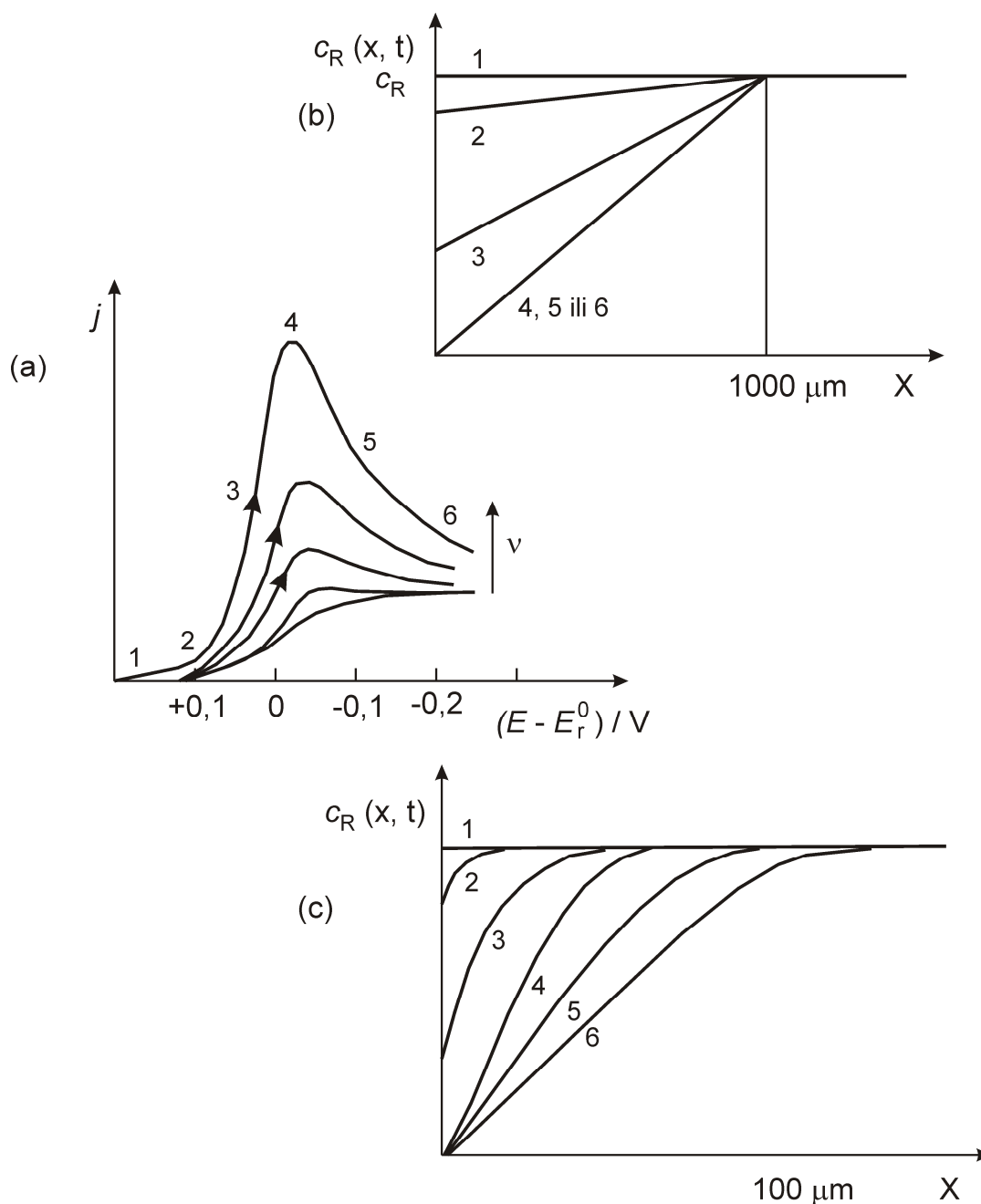
---

vrhove koji odgovaraju taloženju produkata unutar reakcijskog sloja ili povećanju hrapavosti elektrodne površine.

Nadalje, podatci sakupljeni mijenjanjem granica potencijala i brzine promjene potencijala ili njezinog smjera mogu se nadopuniti promjenom drugih eksperimentalnih uvjeta, kao što su koncentracija reaktanata, pH, temperatura, itd.

Linearna ovisnost gustoće struje anodnih i katodnih vrhova o brzini promjene potencijala kao i linearna ovisnost logaritma gustoće struje o logaritmu brzine promjene potencijala, uz nagib pravca oko 1, ukazuje da se procesi oksidacije i redukcije na elektrodi odvijaju pod kinetičkom kontrolom, odnosno da je spori stupanj reakcije izmjena elektrona (elektrokemijska reakcija), dok je brzi stupanj difuzija odnosno doprema iona.

Analiza ovisnosti struje i potencijala strujnog vrha o brzini promjene potencijala može pokazati linearnu ovisnost potencijala o drugom korijenu brzine promjene potencijala što onda ukazuje da se proces oksidacije/redukcije odvija pod difuzijskom kontrolom, odnosno da je spori stupanj reakcije difuzija iona, a brzi stupanj reakcija izmjene elektrona (elektrokemijska reakcija).



**Slika 2.2.** Utjecaj brzine promjene potencijala na  $j$ - $E$  odziv: (a)  $j$ - $E$  krivulje snimljene u stacionarnom stanju s rastućom brzinom promjene potencijala; (b) razvoj koncentracijskih profila za vrijeme stacionarnog stanja pri odvijanju eksperimenta, i (c) razvoj koncentracijskih profila za vrijeme polaznog dijela ciklusa cikličkog voltamograma.

Slika 2.2(a) uspoređuje  $j$ - $E$  odzive zabilježene za stacionarno stanje i promjenu potencijala u polaznom smjeru za nekoliko cikličkih voltamograma. U voltometrijskom odzivu vidi se (i) da krivulja ima izraženi strujni vrh u usporedbi s glatkim S-oblikom za stacionarno stanje i (ii) da je gustoća struje veća na svim potencijalima i da se povećava s

## 2. Teorijski dio

---

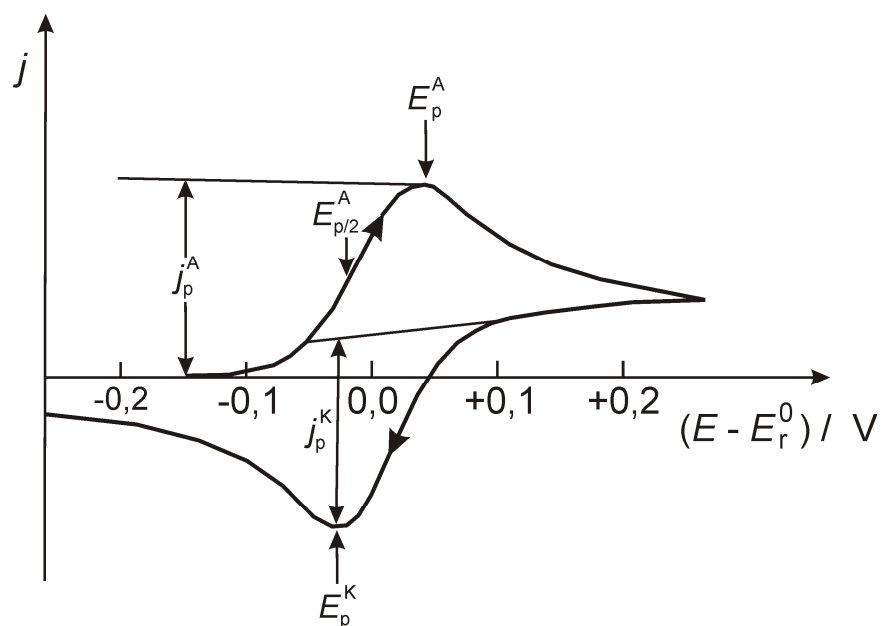
porastom brzine promjene potencijala. Oblik cikličkog voltamograma posljedica je provođenja eksperimenta u kratkom vremenu, pri čemu je difuzija u nestacionarnom stanju vrlo važan čimbenik. Razmotrimo reakciju:  $O + ze^- \rightarrow R$ . Kako se potencijal mijenja prema pozitivnijim vrijednostima kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija  $R \rightarrow O$ , površinska koncentracija R se smanjuje. Taj proces će se nastaviti sve dok površinska koncentracija ne postane nula (reakcija postaje kontrolirana difuzijom) i ostane nula pri pozitivnijim potencijalima. Površina je međutim jedina točka u prostoru gdje se promjena koncentracije događa trenutno; na drugim mjestima bitan je utjecaj difuzije.

Slika 2.2(c) pokazuje razvoj koncentracijskih profila za vrijeme CV eksperimenta. Vidljivo je da se prvobitni fluks mase elektroaktivne tvari do površine (pa stoga i anodna gustoća struje) povećava s vremenom (zbog promjene u narinutom potencijalu) te se nastavlja povećavati dok površinska koncentracija ne postane nula. Nakon toga situacija postaje slična potenciostatskom eksperimentu budući da površinska koncentracija ostaje nula, a fluks do površine se smanjuje; slijedi ga i gustoća struje te vrh odziva. Za usporedbu, koncentracijski profili za R, za vrijeme eksperimenta u stacionarnom stanju, prikazani su na slici 2.2(b). U takvim eksperimentima debljina difuzijskog sloja ograničena je prirodnom konvekcijom, a koncentracijski profili unutar tog sloja postigli su svoj linearni oblik tipičan za stacionarno stanje. Gustoća struje u nestacionarnom stanju mora biti veća nego u stacionarnom stanju jer je difuzijski sloj tanji, pa će kao posljedica fluks prema površini biti brži. Očito je i zašto se gustoća struje povećava s brzinom promjene potencijala; što je brzina promjene potencijala veća, manje će vrijeme biti potrebno da reakcija proteče kroz čitavo područje potencijala, stoga će, pri svakom potencijalu, difuzijski sloj biti tanji, a fluks reaktanata prema površini još brži.

U cikličkoj voltametriji bilježi se također  $j$ - $E$  odziv u povratnom dijelu ciklusa. Blizu ravnotežnog potencijala  $E_r$  za O/R redoks par omjer R i O na površini morat će se naglo promijeniti, što se može postići u kratkom vremenskom periodu, samo povratnim elektronskim prijelazom  $O \rightarrow R$ , koji će se događati na elektrodi. Stoga će struja u povratnom dijelu ciklusa promijeniti predznak (uz uvjet da je O kemijski stabilan). Katodna struja proći će kroz svoj maksimum, jer se eksperiment odvija pri uvjetima nestacionarne difuzije.

### *Reverzibilne reakcije*

Odziv u cikličkoj voltametriji za reverzibilni ( $1e^-$ ) prijelaz prikazan je na slici 2.3.



**Slika 2.3.** Ciklički voltamogram za reverzibilnu reakciju jednoelektronskog prijelaza. Elektrolitna otopina prvobitno sadrži R, ali ne i O.

U tablici 2.1 nalaze se dijagnostički kriteriji za CV odziv reverzibilne reakcije elektronskog prijelaza. Težište kriterija je na vrhovima krivulja (i potencijala i gustoća struje). Maksimum gustoće struje određuje se prema vrijednosti struje stacionarnog stanja za početnu reakciju, kao što je prikazano na slici 2.3.

## 2. Teorijski dio

---

Tablica 2.1. Dijagnostički kriteriji za oblik cikličko voltametrijskog odziva za reverzibilnu reakciju elektronskog prijelaza na 298 K.

1.	$\Delta E_p = E_p^A - E_p^K = \frac{59}{z} \text{ mV}$
2.	$E_p - E_{\frac{p}{2}} = \frac{59}{z} \text{ mV}$
3.	$\frac{-j_p^K}{j_p^A} = 1$ (napomena: $j_p^K$ i $j_p^A$ imaju drugačije predznake)
4.	$j_p \propto v^{\frac{1}{2}}$
5.	$E_p$ je neovisan o $v$
6.	na potencijalima iza $E_p$ , $\frac{1}{j^2} \propto t$

Analiza cikličkih voltamograma za reverzibilnu reakciju elektronskog prijelaza daje samo termodinamičke parametre i difuzijski koeficijent. Reverzibilni potencijal elektrode za redoks par O/R dan je relacijom:

$$E_r^o = \frac{E_p^A + E_p^K}{2} \quad (2.1)$$

a difuzijski koeficijent može se izračunati iz Randles-Sevcikove jednadžbe, koja je za 298 K jednaka:

$$j_p = 2.69 \times 10^5 z^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

gdje maksimum gustoće struje ( $j_p$ ) ima jedinicu  $\text{A m}^{-2}$ , koncentracija elektroaktivnih specija ( $c$ )  $\text{mol m}^{-3}$ , difuzijski koeficijent ( $D$ )  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  i brzina promjene potencijala ( $v$ )  $\text{V s}^{-1}$ .

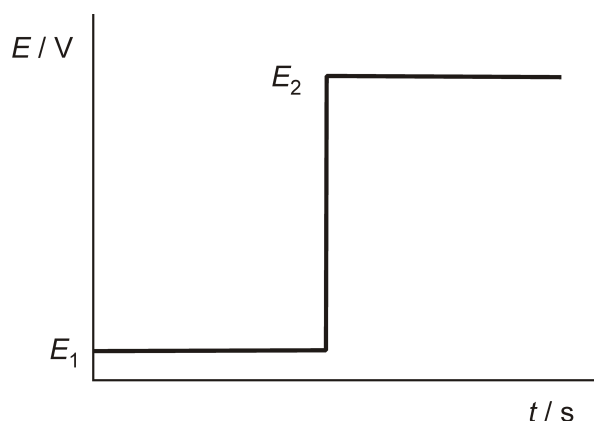
### 2.1.2. Kronoamperometrija (Chronoamperometry, CA)

Razmotrimo slijedeću elektrodnu reakciju:



Pretpostavimo da je na početku u otopini prisutan samo oksidirani oblik O u koncentraciji  $c_0$ . Slika 2.4 prikazuje ovisnost potencijala o vremenu u kronoamperometriji.

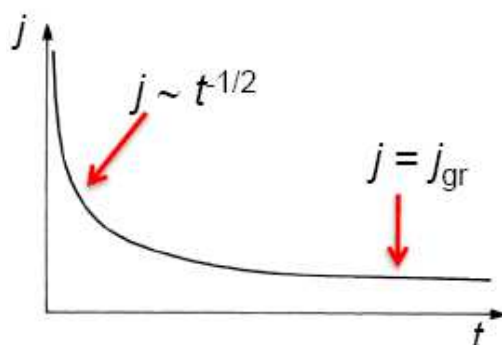
---



**Slika 2.4.** Ovisnost potencijala o vremenu u kronoamperometrijskom eksperimentu.

Početni potencijal  $E_1$  izabere se tako da kod njega ne dolazi do redukcije O u R. Zatim se primjeni puls potencijala od  $E_1$  do  $E_2$  i mjeri se struja redukcije izazvana konstantnim potencijalom  $E_2$ .

Nagla promjena koncentracije može se postići samo na elektrodnoj površini. S druge strane, velik pad koncentracije vrste R na površini uzrokuje koncentracijsku razliku između površine i unutrašnjosti otopine te istovremeno potiče difuziju, što za posljedicu ima porast debljine sloja. Za vrijeme eksperimenta sa skokovitom promjenom potencijala uobičajeno je bilježiti odziv gustoća struje – vrijeme odnosno padajući tranzijent (slika 2.5) za koji vrijedi drugi Fickov zakon. Rješenje jednačbe koja iskazuje drugi Fickov zakon dovodi do Cottrelove jednačbe:  $I = (nFD^{0.5}c_0P) / (\pi^{0.5}t^{0.5})$ . Konačna struja tranzijentnog odziva odgovara graničnoj gustoći struje difuzije  $j_{gr}$ .



**Slika 2.5.** Struja – vrijeme odziv kod kronoamperometrijskog eksperimenta.

## 2. Teorijski dio

---

Da bi se dobio odgovor na pitanje je li redukcija na odabranom potencijalu kontrolirana difuzijom (tj. je li površinska koncentracija  $O$  jednaka nuli), dobivene podatke potrebno je analizirati na sljedeća tri načina:

- (i) prikazivanjem tranzijenta  $j$  vs.  $t^{-1/2}$ . Za reakciju pod difuzijskom kontrolom graf će biti linearan i prolaziti kroz ishodište koordinatnog sustava. Difuzijski koeficijent  $D$  moguće je odrediti iz nagiba.
- (ii) izračunavanjem umnoška  $j t^{1/2}$  u ovisnosti o vremenu. Za reakciju pod difuzijskom kontrolom vrijednost  $j t^{1/2}$  bit će konstantna te se iz nje može izvesti difuzijski koeficijent,  $D$ .
- (iii) izračunavanjem vrijednosti  $\delta = 1.61 \nu^{0,166} D^{0,33} \omega^{-0,5}$  za različite vrijednosti  $D$  te usporedbom da li se slažu s eksperimentalnim vrijednostima.

Stepenastom promjenom potencijala u sustavu u kojem postoji utjecaj difuzije dobiva se tranzijentni strujni odgovor koji u početku odgovara nabijanju elektrokemijskog dvosloja (nekoliko stotina mikrosekundi), a nakon potpunog nabijanja odražava čisto faradaysku komponentu struje. Zbog toga je eksperimente potrebno izvoditi u vremenskom intervalu duže od vremena potrebnog za nabijanje elektrokemijskog dvosloja, ali ne predugim ( $t > 10$  s) zbog pojave prirodne konvekcije. Prirodna konvekcija nastaje uz elektrodu zato što elektrodnim procesom dolazi do depozicije iona iz otopine, čime se mijenja gustoća elektrolita. To dovodi do razlike u gustoći elektrolita uz elektrodu i ostatka elektrolita, pa se sloj uz elektrodu počinje pokretati – spuštati ili podizati, uzrokujući kružno gibanje. Zbog postojanja prirodne konvekcije, difuzijski sloj raste samo do određene granice.

### 2.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) se razvila u jednu od ključnih tehnika u fundamentalnoj i primijenjenoj elektrokemiji za istraživanje korozije, elektrodepozicije, organskih prevlaka, kemijskih izvora struje, biokemije i elektrosinteze.

Prilikom EIS mjerenja elektrokemijski sustav pobuđuje se izmjeničnim naponom,  $e$ , male amplitude,  $E$ , pri čemu se kao izlazni signal bilježi izmjenična struja,  $i$ .

Obje veličine su vremenski ovisne:

$$e = E \sin(\omega t) \tag{2.4}$$



## 2. Teorijski dio

$$i = I \sin(\omega t + \theta) \quad (2.5)$$

gdje je  $\omega$  kutna frekvencija,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  frekvencija u Hercima (Hz), a  $\theta$  predstavlja fazni pomak.

Ukoliko se primjeni Ohmov zakon na ovako izražene vrijednosti napona i struje dobiva se izraz za impedanciju.

$$Z(\omega) = \frac{E \sin(\omega t)}{I \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (2.6)$$

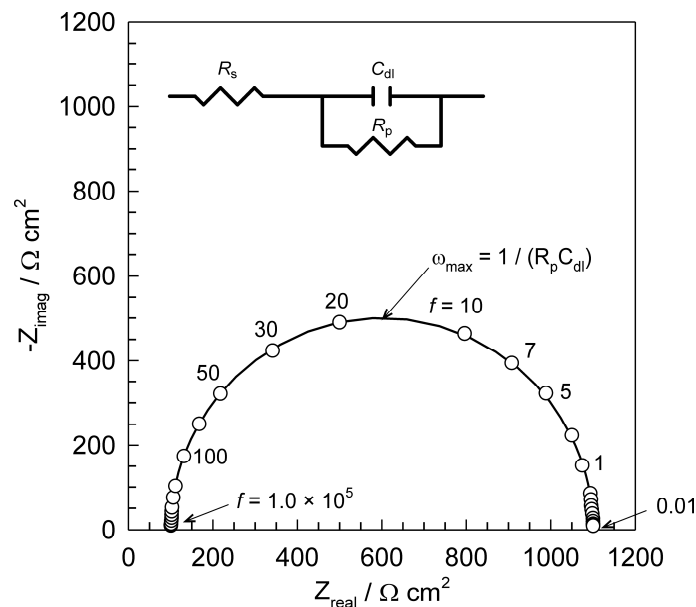
Koristeći Eulerov teorem da je

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j \sin\theta \quad (2.7)$$

impedancija se može prikazati kao kompleksna funkcija

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0 (\cos\theta + j \sin\theta) \quad (2.8)$$

Dakle izraz za  $Z(\omega)$  je sastavljen od realne, ( $Z_{\text{real}}$ ), i imaginarne ( $Z_{\text{imag}}$ ) komponente. Ukoliko se realna komponenta impedancije prikaže na x-osi, a imaginarna komponenta impedancije prikaže na y-osi dobivamo tzv. "Nyquistov dijagram". U Nyquistovom prikazu svaka točka odgovara točno određenoj frekvenciji. Skup točaka može biti predstavljen kao diskretan, ako se mjerenja izvode na diskretnim frekvencijama točku po točku, ili kontinuiran, ako se mjerena izvode uz kontinuirano mijenjanje frekvencija u nekom rasponu (tzv. skeniranje).



**Slika 2.6.** Nyquistov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga.

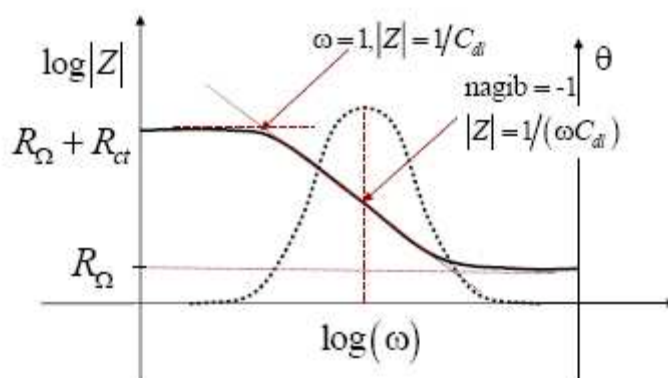
## 2. Teorijski dio

---

Dobiveni dijagrami karakteristični su za određene konfiguracije električnih ekvivalentnih krugova i u idealnom slučaju su sastavljeni od polukrugova i pravaca. Vrijednosti pojedinih komponenata kruga očitavaju se izravno ili se računaju pomoću vrijednosti na sjecištima krivulje s realnom osi i iznosa frekvencije u ekstremnim točkama krivulje.

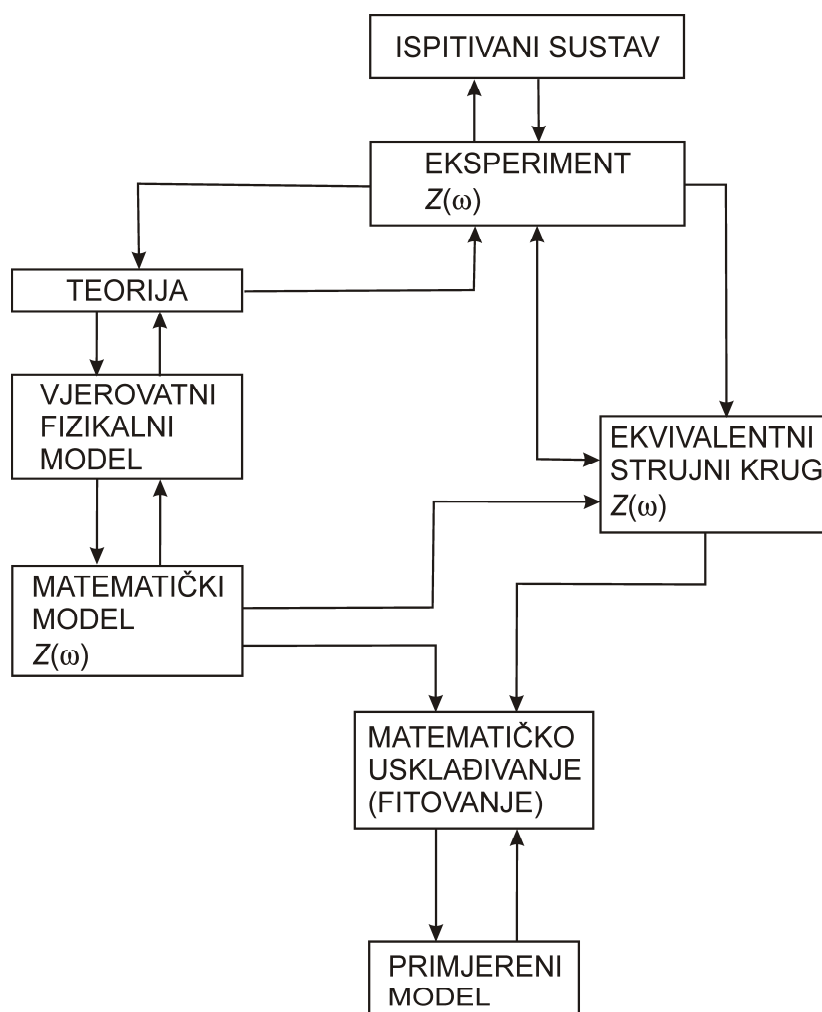
Veliki nedostatak Nyquistovih dijagrama je nedostatak podatka o frekvenciji za pojedinu točku. Kako bi se mogla pratiti frekvencijska ovisnost prikazuje se ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije ( $|Z|$ ) o logaritmu frekvencije ( $\log f$ ). Ukoliko se na istom dijagramu prikaže ovisnost faznog kuta o  $\log f$  onda se taj dijagram zove Bodeov dijagram.

### BODEOV DIJAGRAM



**Slika 2.7.** Bodeov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga.

Kakvi će se procesi odvijati na granici faza elektroda / elektrolit, a u vezi s time i izgled ekvivalentnog strujnog kruga kojim možemo opisati promatrani sustav, ovisi o velikom nizu čimbenika (vrsti elektrode, vrsti i sastavu elektrolita, potencijalu, temperaturi, pH itd.). Eksperimentalni impedancijski podaci (impedancijski frekvencijski spektar) podvrgavaju se analizi čiji je dijagram toka prikazan na slici 2.8. Pri analizi se koristi egzaktan, teorijski izveden matematički model koji daje teorijsku impedanciju ili ekvivalentni strujni krug, sastavljen od idealnih otpornika ( $R$ ), kondenzatora ( $C$ ), i zavojnica ( $L$ ), ukupne impedancije ( $Z$ ). Svrha analize je dobivanje primjerenog modela s optimalnim vrijednostima elemenata što se postiže korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata, odnosno usklađivanjem (fitovanjem) eksperimentalno dobivenih impedancijskih spektara teorijskim i empirijskim impedancijskim spektrima.



**Slika 2.8.** Dijagram toka analize eksperimentalno dobivenog impedancijskog spektra.

*Analiza impedancijskih odziva pomoću električnog ekvivalentnog kruga.*

Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, može se predočiti odgovarajućim električnim ekvivalentnim krugom. U tablici 2.2 se nalaze odgovarajuće impedancijske i admitancijske funkcije elemenata električnog kruga.

## 2. Teorijski dio

Tablica 2.2. Impedancijske i admitancijske funkcije elemenata električnog kruga.

Ekvivalentni element		Admitancija	Impedancija	Parametar
Opis	Simbol			
Otpor	$R$	$1/R$	$R$	$R$
Kapacitet	$C$	$j\omega C$	$1/j\omega C$	$C$
Induktivitet	$L$	$1/j\omega L$	$j\omega L$	$L$
Warburg Beskonačan	$W$	$Y_o\sqrt{(j\omega)}$	$1/Y_o\sqrt{(j\omega)}$	$Y_o$
Warburg Konačan	$O$	$1/Y_o\sqrt{(j\omega)}\text{Coth}(B\sqrt{(j\omega)})$	$\text{Tanh}(B\sqrt{(j\omega)})/Y_o\sqrt{(j\omega)}$	$Y_o, B$
CPE	$Q$	$Y_o(j\omega)^\alpha$	$1/Y_o(j\omega)^\alpha$	$Y_o, n$

\* $Y_o$  naziva se koeficijentom konstantnog faznog elementa (često se označava sa  $Q$ ), a  $n$  eksponentom konstantnog faznog elementa

Kako granica faza elektroda/elektrolit na mikroskopskom nivou nije glatka i uniformna površina, već sadrži veliki broj površinskih defekata, kao što su izbočine, jamice, nehomoge naboje, adsorbirane čestice, za opis impedancijskog odziva ovakve elektrode koristi se konstantno fazni element (*CPE*). To je element čija je impedancija opisana izrazom (tablica 2.2):

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (2.9)$$

gdje koeficijent konstantnog faznog elementa  $Q$  ovisi o svojstvima površine i elektroaktivne specije, a  $j = \sqrt{-1}$ . Eksponent konstantnog faznog elementa  $n$  opisuje poroznost i hrapavost površine i može poprimiti vrijednosti između 1 i  $-1$ . Za neke specifične vrijednosti  $n$ , jednadžba (2.9) opisuje otpor ( $n = 0$ ), kapacitet ( $n = 1$ ), induktivitet ( $n = -1$ ), Warburgovu impedanciju ( $n = 0,5$ ).

Najčešći element kruga kojim se opisuje utjecaj difuzije je tzv. Warburgov element. Warburgov element opisuje polubeskonačnu linearnu difuziju na veliku planarnu elektrodu. Ovo je najjednostavnija difuzijska situacija jer se za sustav u kojem su definirani svi parametri koji utječu na difuziju, koncentracija difundirajuće vrste mijenja samo s udaljenošću od elektrode.

## 2. Teorijski dio

Iznos Warburgove impedancije, te iznos realne i imaginarne komponente obrnuto su proporcionalni korijenu frekvencije.

Jednadžba za Warburgovu impedanciju ( $Z_w$ ) je

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}} - \frac{j\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (2.10)$$

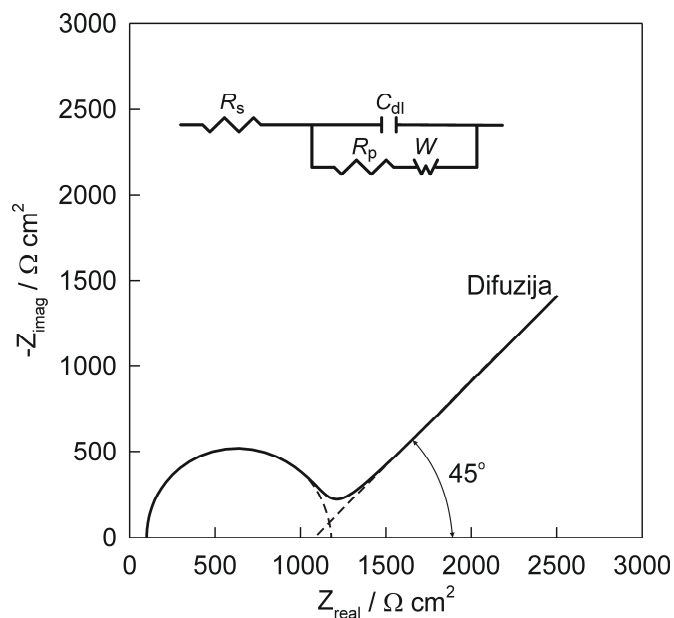
$$|Z_w| = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (2.11)$$

gdje je  $\sigma$  Warburgova konstanta.

Warburgova konstanta dana je izrazom

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{D_O^{\frac{1}{2}} c_O^b} + \frac{1}{D_R^{\frac{1}{2}} c_R^b} \right) = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{D_f} c_f} \quad (2.12)$$

Jednadžba (2.12) vrijedi i za reverzibilne i za kvazi-reverzibilne reakcije za koje su oba oblika redoks para topljiva. Indeksi  $O$  i  $R$  predstavljaju oksidirani i reducirani oblik vrste,  $c^b$  koncentraciju u otopini i  $D$  difuzijski koeficijent vrste.



**Slika 2.9.** Nyquistov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga koji sadrži difuzijsku komponentu.

Niz realnih sustava je još uvijek nedovoljno istražen, te se često ekvivalentni strujni krugovi i dobivene impedancijske jednadžbe poznatih sustava primjenjuju prilikom analize nepoznatih. Tada se često javlja problem identifikacije prave strukture ispitivanog sustava samo na osnovu eksperimentalnih podataka, jer različiti strujni krugovi mogu imati isti impedancijski spektar unutar određenog frekvencijskog područja. U tim slučajevima potrebno je izvesti više serija impedancijskih mjerenja mijenjajući neki od vanjskih uvjeta eksperimenta na osnovu kojeg se eksperimentalni spektri mogu diferencirati.

### 2.1.4. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

Fotoelektronska spektroskopija X-zraka je kvantitativna spektroskopska tehnika kojom se može određivati elementarni sastav, empirijska formula, oksidacijsko stanje elemenata prisutnih u materijalu, itd. XPS je vrlo osjetljiva površinska tehnika gdje se površinski sloj ozrači monokromatskim X-zrakama i mjerenjem kinetičke energije emitiranih elektrona određuje se kemijski sastav tog sloja debljine 1 – 10 nm. Mjerenja se izvode u ultra visokom vakumu (UHV),  $\sim 10^{-10}$  tora koji olakšava transmisiju fotoelektrona do analizatora, ali i minimizira rekontaminaciju materijala. Ova tehnika može detektirati sve elemente osim vodika s limitom detekcije oko 0,01 za monosloj ili 0,1 % za veći dio materijala. XPS – om se mogu analizirati anorganski uzorci, legure metala, poluvodiči, polimeri, katalizatori, stakla, keramike, boje, papir, tinte, drvo, zubi, kosti, medicinski implantati, biomaterijali, ljepila i mnogi drugi materijali.

Budući da je vrijednost energije X-zrake određene valne duljine poznata, energija vezanja (BE) svih emitiranih elektrona može se odrediti korištenjem izraza temeljenog na spoznajama Ernesta Rutherforda (1914):

$$E_b = E_p - E_k - \Phi \quad (2.13)$$

gdje je  $E_b$  energija vezanja, energija potrebna za emitiranje elektrona iz početne elektronske konfiguracije u atomu,  $E_p$  energija korištenih fotona X-zraka,  $E_k$  kinetička energija emitiranog elektrona koju mjeri instrument i  $\Phi$  radna funkcija spektrometra.

## 2. Teorijski dio

---

Svaki element daje set XPS vrhova na karakterističnim vrijednostima za energiju vezanja što onda identificira svaki element koji se nalazi ili u materijalu ili na površini analiziranog materijala. Karakteristični vrhovi odgovaraju elektronskoj konfiguraciji elektrona u atomu, npr. 1s, 2s, 2p, 3s, itd. Točnost određenih kvantitativnih podataka ovisi o nekoliko parametara kao što su: intenzitet vrha, homogenost volumena analizirane površine uzorka i stupanj degradacije uzorka tijekom analize. Budući da vakuum uklanja različite plinove ( $O_2$ , CO) i tekućine (voda, alkohol, otapala) koji su na početku analize zarobljeni unutar ili na površini uzorka, kemija i morfologija površine će se nastaviti mijenjati dok površina ne postigne ravnotežno stanje.



**Slika 2.10.** Uređaj za XPS mjerenja.

### 2.1.5. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*)

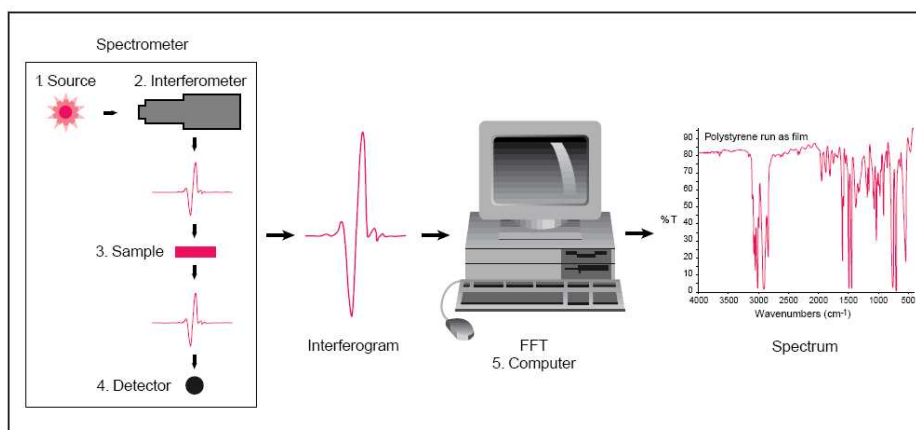
FTIR spektroskopija je preferirana metoda IR spektroskopije. U infracrvenoj spektroskopiji, IR zračenje prolazi kroz uzorak. Dio infracrvenog zračenja uzorak absorbira, a dio zračenja kroz uzorak prolazi (transmitancija). Rezultirajući infracrveni spektar predstavlja „fingerprint“ uzorka sa absorpcijskim vrhovima koji odgovaraju frekvenciji vibracija veza

## 2. Teorijski dio

između atoma koje materijal sadrži. Infracrvena spektroskopija se koristi za identifikaciju (kvalitativna analiza) različitih materijala.

FTIR metoda je metoda u kojoj se sve infracrvene frekvencije mjere simultano što omogućuje interferometar. Interferometar pomoću „beamsplittera“ ulaznu infracrvenu zraku cijepa na dvije zrake. Dok se prva zraka reflektira od fiksiranog ravnog zrcala, druga zraka se daleko od „beamsplittera“ reflektira od ravnog zrcala kojem mehanizam omogućava pomake unutar vrlo kratkih udaljenosti (nekoliko milimetara). Te dvije zrake se prilikom ponovnog susreta na „beamsplitteru“ sjedinjuju. Budući da je put prve zrake fiksirana udaljenost i budući da se smjer druge zrake konstantno mijenja kao posljedica pomicanja zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferencije ovih dviju zraka međusobno i zove se interferogram. U interferogramu svaki izmjereni podatak (funkcija mijenjanja položaja zrcala) čini signal i sadrži informacije sa svih infracrvenih frekvencija koje dolaze iz izvora. Zraka zatim dolazi uzorka do koji zraku ili propušta (transmitira) ili reflektira ovisno o tipu analize. Ovdje se također određene frekvencije energije absorbiraju. Zraka na kraju dolazi do detektora koji mjeri točno određeni signal interferograma. Izmjereni digitalizirani signal dolazi do kompjutera gdje se pomoću Fourierove transformacije dekodira.

FTIR spektroskopija ima dubinu penetracije od nekoliko stotina nm do nekoliko  $\mu\text{m}$  ovisno o ulaznoj valnoj duljini. Ta metoda je više površinski osjetljiva u području visokih valnih duljina s dubinom penetracije  $< \sim 200 \text{ nm}$  duž  $4000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ . Dubina penetracije je veća od  $300 \text{ nm}$  pri valnim duljinama manjim od  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , što znači da je moguće dobiti kemijske informacije površinski selektivnog sloja.



**Slika 2.11.** Shematski prikaz tijeka FTIR analize i rezultirajući FTIR spektar.

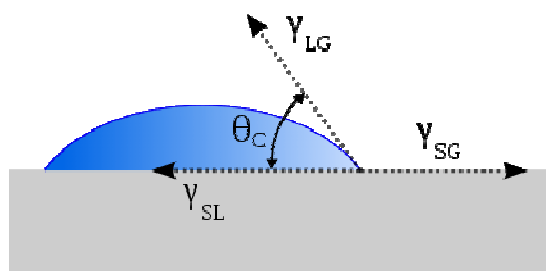


## 2. Teorijski dio

---

### 2.1.6. Goniometrija – mjerenje kontaktnog kuta

Kontaktni kut je kut, koji se uobičajeno mjeri pomoću tekućine, na mjestu gdje se tekućina / para sučelje susreće sa čvrstom podlogom. Pomoću Youngove jednadžbe se kvantificira vlažnosti čvrste površine od strane tekućine. Dobiveni sustav čvrsto, tekućina i para na određenoj temperaturi i tlaku ima jedinstveni ravnotežni kontaktni kut. Međutim, u praksi se može uočiti histereza kontaktnog kuta, u rasponu od rastućeg kontaktnog kuta u opadajući kontaktni kut. Ravnotežni kontaktni kut je unutar tih vrijednosti i iz tih vrijednosti se može izračunati. Ravnotežni kontaktni kut odražava relativnu jakost tekuće, kruto, i parnih molekularnih interakcija.



**Slika 2.12.** Shematski prikaz kapi koji sadrži fizikalne veličine u Youngovoj jednadžbi.

Oblik sučelja tekućina / plin određuje Young-Laplace jednadžba, a kontaktni kut igra ulogu graničnih uvjeta preko Youngove jednadžbe. Teorijski opis kontakta proizlazi iz razmatranja termodinamičke ravnoteže između triju faza: tekuće faze (L), čvrste faze (S), i plin / para faze (G) (koji može biti mješavina sobne atmosfere i ravnoteže koncentracije tekuće pare). "Plinovita" faza također može biti druga (nepomiješana) tekuća faza. Ako je čvrsto - para međupovršinska energija označena sa  $\gamma_{SG}$ , čvrsto-tekuće međupovršinska energija sa  $\gamma_{SL}$ , i tekuće-para međupovršinska energija (tj. površinska napetost) sa  $\gamma_{LG}$ , tada se ravnotežni kontaktni kut,  $\theta_C$  može odrediti iz ovih fizikalnih veličina pomoću Youngove jednadžbe:

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (2.14)$$

## 2. Teorijski dio

---

Kontaktni kut također može biti povezan sa energijom prijanjanja preko Young-Dupre jednadžbe: gdje je  $\Delta W_{SLV}$  čvrsto - tekuće energije prijanjanja po jedinici površine, kada je u mediju V.

$$\gamma(1+\cos \theta_c) = \Delta W_{SLV} \quad (2.15)$$

Za mjerenje kontaktnog kuta koristi se goniometar kontaktnog kuta sa optičkim podsustavom za hvatanje profila čiste tekućine na čvrstom supstratu. Kut između sučelja tekuće / čvrsto i sučelja tekuće / para je kontaktni kut.

Ako su molekule tekućine jako privučene od strane molekula čvrstog supstrata kap tekućine će se u potpunosti rasporediti po površini čvrstog supstrata, što odgovara kontaktnom kutu od  $0^\circ$ . To je često slučaj za kapljice vode na čistim metalnim ili keramičkim površinama. Međutim kontaktni kut će se značajno povećati ukoliko je površina supstrata onečišćena ili je na površini prisutan sloj oksida. Općenito, ako je kontaktni kut za vodu manji od  $90^\circ$ , smatra se da je površina supstrata hidrofilna, a ako je kontaktni kut za vodu veći od  $90^\circ$  površina supstrata se smatra hidrofobnom. Mnogi polimeri pokazuju hidrofobne površine. Visoko hidrofobne površine izrađene od materijala niske površinske energije (npr. fluoriziranih materijala) mogu imati visoke kontaktne kutove za vodu i to do  $\sim 120^\circ$ . Neki materijal vrlo grube površine može imati kontaktni kut za vodu čak i veći od  $150$  stupnjeva, zbog prisutnih zračnih jastuka ispod kapljice tekućine. Takve se površine nazivaju superhidrofobnim površinama.

Na temelju vrijednosti kontaktnog kuta, međupovršinska slobodna energija ( $\gamma_s$ ) supstrata kao i njezina polarna ( $\gamma_s^p$ ) i disperzna komponenta ( $\gamma_s^d$ ) mogu se izračunati pomoću i Owens - Wendt i Wuove metode.

### *Owens - Wendtova metoda*

Prema Owensu i Wendtu napetost površine svake faze može se podijeliti na polarnu i disperznu komponentu. Owens i Wendtu riješili su sustav jednadžbi pomoću vrijednosti kontaktnih kutova dviju tekućina s poznatim vrijednostima za polarnu i disperznu komponentu površinske napetosti.

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (2.16)$$

## 2. Teorijski dio

---

$\theta$  je kontaktni kut,  $\gamma_{lv}$  je međupovršinska tekućina-para slobodna energija,  $\gamma_1^d, \gamma_s^d$  su disperzne komponente slobodne površinske energije za tekuće i čvrsto i  $\gamma_1^p, \gamma_s^p$  su polarne komponente slobodne površinske energije za tekuće i čvrsto.

### *Wuova metoda*

U svojim zapažanjima površinske napetosti Wu je također počeo s polarnim i disperznim komponentama površinske energije faza koje sudjeluju. Međutim, za razliku od Owensa i Wendta, koji su koristili geometrijsku vrijednost površinske napetosti, Wu je u svojim izračunima koristio harmonijsku srednju vrijednost. Na taj način dobio je točnije rezultate, naročito za sustave velike energije. Za ovu metodu potrebne su najmanje dvije ispitivane tekućine poznatih polarnih i disperznih komponenti površinske napetosti a vrijednost polarne komponente površinske napetosti barem jedne tekućine mora biti veća od nule.

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_1^d}{\gamma_s^d + \gamma_1^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_1^p}{\gamma_s^p + \gamma_1^p} \quad (2.17)$$

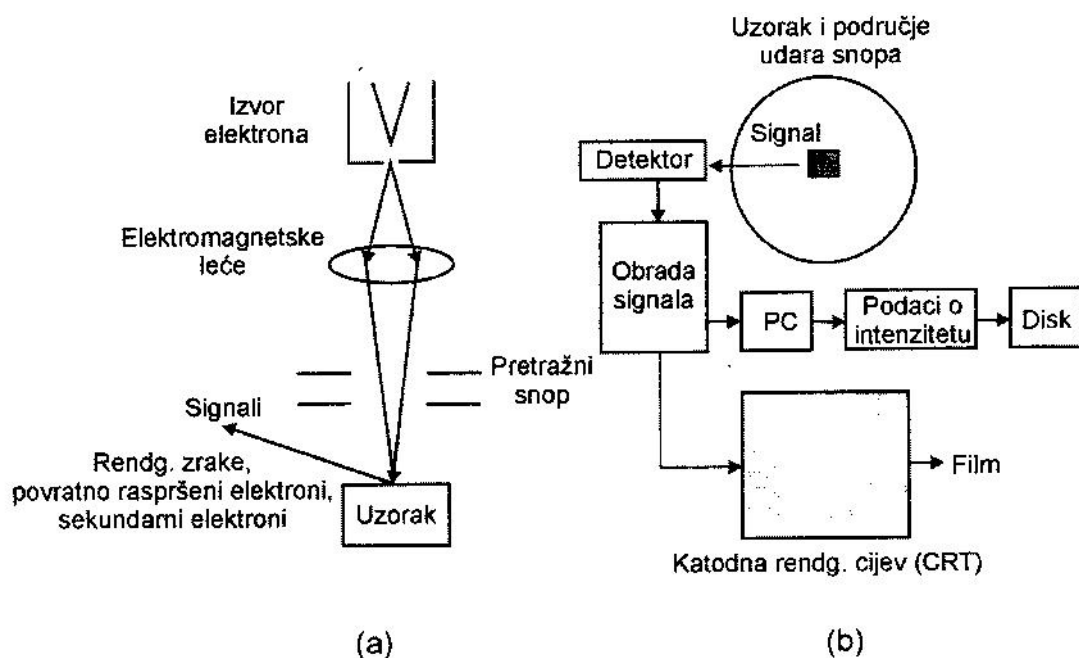
### 2.1.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija je metoda koja omogućava neposredno ispitivanje površine različitih materijala (npr. metala, kompozita, keramike, stakla, polimera itd.). Glavna karakteristika tehnike je pobuda ograničena na mali volumen uz površinu uzorka pomoću precizno fokusiranog snopa elektrona. U pretražnom elektronskom mikroskopu slika se može dobiti pomoću odbijenih elektrona ili pomoću propuštenih elektrona u slučaju dovoljno tankih uzoraka.

Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30 - 60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u snop promjera  $\phi = 5-10$  nm (slika 2.13). Formirani elektronski snop usmjerava se na uzorak i pomoću elektromagnetskih leća vodi duž površine uzorka. Elektroni

## 2. Teorijski dio

se s površine uzorka odvede u detektor gdje se pojačavaju te konačno upotrebljavaju za karakterizaciju površine u svijetlo-tamnom polju. Interakcijski signali elektronski snop / površina uzorka posljedica su sekundarnih, odbijenih i apsorbiranih elektrona, karakterističnog rendgenskog zračenja i katodne luminiscencije.



**Slika 2.13.** Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa. Nastanak elektronskog snopa i fokusiranje u točku na površini uzorka (a). Pojačavanje detektiranih signala za različite analize (b).

Sekundarni i odbijeni elektroni koriste se za određivanje topografije s razlučivošću do 50 nm. Intenzitet sekundarnih elektrona je najmanji ukoliko elektronski snop udara u površinu pravokutno, a najveći ukoliko obuhvaća i rubove. Sekundarni elektroni prvenstveno se upotrebljavaju za karakterizaciju površine uzorka jer imaju nisku energiju pri izlasku iz površinskog sloja.

Razlučivost pretražnog elektronskog mikroskopa određena je promjerom elektronskog snopa ( $\leq 10$  nm) te joj je granica oko 5 nm. Dobra "lateralna" razlučivost omogućava dobivanje slike bez sjene (meki kontrasti) i prostornu informaciju o prijelomu hrapavih površina.

### 2.2. Važnost razvoja razgradivih ortopedskih implantata

Medicinski implantat može se definirati kao kirurški usadak smješten unutar ljudskog tijela s ciljem osiguravanja biološke strukture. Medicinski usadci mogu se podijeliti na funkcionalne i strukturne. Funkcionalni implantati su naprave koje osiguravaju funkciju koja nedostaje ili koji mijenjaju funkciju; npr. srčani zalisci, leće i sl. Strukturni implantati su naprave koje pružaju mehaničku potporu okolnom tkivu, npr. umjetni kuk, koštani nadomjesci, stentovi, zubni implantati, itd. Implantati u ortopedskoj kirurgiji spadaju u strukturne implantate koji pružaju mehaničku potporu okolnom koštanom tkivu. Materijali od kojih su izgrađeni ortopedski implantati mogu se grubo svrstati u tri skupine: (i) metalni materijali, (ii) keramički materijali, i (iii) polimerni materijali. Keramički i polimerni materijali su u odnosu na metalne materijale otporniji na koroziju, dok metalni materijali posjeduju bolja mehanička svojstva. Zbog toga se za izradu implantata koji će biti podvrgnuti različitim vrstama mehaničkih opterećenja koriste metalni materijali. Koštani nadomjesci obično se koriste za unutarnju fiksaciju koštanih fraktura. Oni prvenstveno pružaju mehaničku potporu na mjestu prijeloma do zacjeljenja kosti [1]. Postoje dvije skupine koštanih nadomjestaka: nerazgradivi i razgradivi. Nerazgradivi ili trajni koštani nadomjesci izrađeni su od metalnih materijala kao što su legure titanija i nehrđajući čelici. Ovi materijali imaju visoku mehaničku čvrstoću i koriste se za izradu nadomjestaka visoke nosivosti [2]. Posjeduju izvrsnu otpornost na koroziju. Po zacjeljenju kosti, prisutnost trajnog koštanog nadomjestka može rezultirati nuspojavama. Jedna od ozbiljnijih je pojava osteoporoze u susjednom koštanom tkivu zbog neusklađenosti mehaničke snage implantata i kosti odnosno zbog pojave induciranog stresa [3]. Kod pacijenata mlađe životne dobi, stalni koštani nadomjesci ograničavaju rast kostiju [4]. Zbog navedenih štetnih učinaka nerazgradivi nadomjestak potrebno je ukloniti dodatnim operacijskim zahvatom. Drugi operacijski zahvat uzrokuje dodatan rizik, povećane troškove liječenja i dodatni psihološki stres. Stoga je uvijek prilikom upotrebe nerazgradivih koštanih nadomjestaka prisutna dilema - zadržati ili ukloniti implantat [5]. S druge strane, razgradivi koštani nadomjesci se u ljudskom tijelu postupno otapaju, apsorbiraju, konzumiraju ili izlučuju. U tom slučaju, dodatni operacijski zahvat nije potreban, a dileme u svezi zadržavanja ili uklanjanja nadomjestka prisutne kod upotrebe trajnih koštanih nadomjestaka, nema. Princip razgradivih implantata sličan je principu biorazgradivih šavova koji se koriste za šivanje rana. Trenutno se u ortopedskoj kirurgiji ne koriste razgradivi

metalni koštani nadomjesci. Stoga razvoj razgradivih koštanih nadomjestaka visoke nosivosti u biomedicinskoj znanosti o materijalima predstavlja veliki izazov.

### 2.3. Magnezij kao razgradivi implantatni materijal

Razgradivi ortopedski implantati koji se trenutno koriste izrađeni su od polimernih materijala, kao što su poliglikolna kiselina (polyglycolic acid, PGA) i polilaktična kiselina (polylactic acid, PLA) [6,7]. Zbog svoje niske mehaničke čvrstoće pogodni su samo za izradu nadomjestaka niske nosivosti [8] čime je ograničena njihova primjena. Razvoj metalnih razgradivih implantata rezultirati će izradom nadomjestaka visoke nosivosti. U novije vrijeme intenzivna istraživanja provode se s magnezijem i njegovim legurama kao potencijalnim kandidatima za ortopedske i kardiovaskularne biorazgradive implantate [6,9].

Magnezij je esencijalni element, odgovoran za odvijanje brojnih metaboličkih procesa u ljudskom organizmu u kojem je prisutan u velikim količinama (četvrti najzastupljeniji kation). Dnevni unos magnezija za normalnu odraslu osobu je oko 300 - 400 mg magnezija. Magnezij posjeduje velik broj dobrih osobina [10]:

(i) netoksičan je (u organizmu prisutno je: 35 g Mg / 70 kg tjelesne težine, lako se razgrađuje, a višak se izlučuje mokrenjem) [11];

(ii) biokompatibilan je (gustoća magnezija iznosi  $1,74 \text{ g cm}^{-3}$ , a gustoća kostiju  $1,75 \text{ g cm}^{-3}$  [10] dok je gustoća Ti legura, Co - Cr legura i nehrđajućih čelika  $> 4 \text{ g cm}^{-3}$ , a gustoća sintetičkog hidroksiapatita je  $> 3 \text{ g cm}^{-3}$ ;

(iii) mehanička svojstva magnezija bliska su mehaničkim svojstvima kostiju (Youngov modul za Mg iznosi 45 GPa, a za kosti 40 - 57 GPa [8,10] dok je Youngov modul Ti legura, Co - Cr legura i nehrđajućih čelika  $> 110 \text{ GPa}$ , a Youngov modul sintetičkog hidroksiapatita  $> 70 \text{ GPa}$ );

(iv) magnezij stimulira rast novog koštanog tkiva [12].

Bliska mehanička svojstva magnezija i kosti mogu smanjiti mogućnost pojave induciranog stresa, jednog od osnovnih uzroka pojave osteopenije (gubitka koštane mase) [3].

Neuspješni pokušaji korištenja magnezijevih implantata u ljudskom tijelu početkom prošlog stoljeća (1907) uzrokovani su njihovom velikom brzinom korozije u tjelesnim tekućinama zbog koje magnezijevi implantati ne mogu održati nepromijenjen mehanički

integritet tijekom cijeljenja kosti [10,13]. Zbog toga se od magnezija kao implantatnog materijala bilo odustalo kada je na tržištu postao dostupan nehrđajući čelik.

### **2.4. Elektrokemijska korozija (anodno otapanje) magnezija - negativni diferencijalni efekt (NDE)**

Anodno otapanje magnezija karakterizirano je anomalnim fenomenom tzv. negativnim diferencijalnim efektom (NDE). NDE uzrokovan je razlikom u količini vodika i magnezijevih iona koji nastaju korozijom, a nisu u skladu sa Faradayevim zakonom. Negativni diferencijalni efekt posljedica je izrazito visoke kemijske reaktivnosti magnezija zbog koje se na površini magnezija jako brzo stvara porozni oksid / hidroksidni film,  $MgO / Mg(OH)_2$  [14]. Eksperimentalno je nađeno da porastom anodnog prenapona katodno razvijanje vodika raste zbog čega masa otopljenog magnezija ne odgovara volumenu razvijenog vodika. Za objašnjenje mehanizma korozije magnezija odnosno za objašnjenje fenomena NDE predloženo je nekoliko mehanizama. Prema Perrault i Petty [15] metastabilni monovalentni ioni nastaju kao intermedijarne specije koje kemijski reagiraju sa vodom pri čemu se razvija vodik. Perrault je predvidio stvaranje magnezijevog hidrida ( $MgH_2$ ). Ova specija pri kontaktu s vodom nije stabilna i kemijski reagira pri čemu se razvija vodik. Robinson i King [16] i Song [17] i suradnici smatraju da se stvaranje vodika javlja na mjestima loma površinskog filma magnezijevog hidroksida ili na mjestima loma površine koja ne sadrži film odnosno da katodna mjesta sa niskim prenaponom za vodik olakšavaju razvijanje vodika. Prema Robinson i King [16] magnezij direktno reagira sa vodom, dok se prema Song [17] i suradnicima magnezij prvo oksidira do intermedijarnog  $Mg^+$  iona a onda intermedijarna specija  $Mg^+$ , ion kemijski reagira sa vodom stvarajući vodik i  $Mg^{2+}$  ione [18].

### **2.5. Poboljšanje korozijske otpornosti metalnih implantata**

Tri su osnovna zahtjeva koja materijal mora ispuniti kako bi mogao poslužiti za izradu medicinskih implantata: (i) da posjeduje poželjna mehanička svojstva, kao što su čvrstoća i žilavost, (ii) da ne izaziva štetni biološki učinak u ljudskom tijelu i (iii) da posjeduje

## 2. Teorijski dio

---

odgovarajuću otpornosti na koroziju. Izrazito teško je pronaći metalni materijal koji u potpunosti zadovoljava ove zahtjeve. Danas se koriste nehrđajući čelik, krom-kobaltove legure, titanij i njegove legure, različiti keramički i polimerni materijali. Nitinol (približno ekvivalentna legura nikla i titanija) posjeduje vrlo atraktivno svojstvo superelastičnosti i "pamćenja" oblika kao i poželjna termo-mehanička svojstva, ali visoki udio nikla u leguri uzrokuje negativan biološki odgovor. S druge strane titanij pokazuje visoku korozivnu otpornost zbog spontanog formiranja stabilnog pasivnog sloja titanijevog(IV) oksida, netoksičan je, ali je njegov otpor habanju vrlo nizak [19].

Magnezij ima nisku gustoću, jeftin je i neotrovan, ali posjeduje veliku brzinu korozije u tjelesnim tekućinama. Čisti magnezij i njegove legure pri fiziološkom pH (7,4 – 7,2) kao i u fiziološkom okruženju koje sadrži visoku koncentraciju kloridnih iona korodiraju prebrzo čime gube mehanički integritet puno prije nego što tkivo zacijeli. Nadalje, korozivni proces rezultira oslobađanjem prevelike količine vodika ( $0,01 \text{ mL cm}^{-2}$  je razina vodika koju ljudsko tijelo može podnijeti) i lokalnim povećavanjem pH, što inhibira rast stanica i formiranje tkiva. Razvijeni vodik može se akumulirati u takvim „plinskim džepovima“ uz implantat što odgađa cijeljenje operiranog područja i dovodi do nekroze tkiva, jer „plinski džepovi“ uzrokuju odvajanje tkiva i slojeva tkiva. Iako ljudsko tijelo može u određenoj mjeri automatski podesiti ili održavati pH vrijednost tjelesnih tekućina i krvi, lokalna alkalizacija oko brzo korodirajućeg magnezijevog implantata je neizbježna. Lokalna alkalizacija u blizini magnezijevog implantata može nepovoljno utjecati na fiziološku pH ravnotežu i dovesti do alkalnog efekta trovanja ako lokalna *in vivo* pH vrijednost u tom području prelazi 7,8. Strategija za rješavanje tih problema je usporavanje biorazgradnje (tj. korozije) magnezijevih legura, čime će  $\text{Mg}^{2+}$  ioni,  $\text{H}_2$  mjehurići i  $\text{OH}^-$  ioni biti generirani sporije, što će omogućiti ljudskom tijelu postupno prilagođavanje produktima biorazgradnje [20].

Napredak tehnologije, metalurgije i tehnika modificiranja površine te medicinskih istraživanja ponovo potiče interes za razvoj biorazgradivih magnezijevih implantata [10,21,22]. Ključni problem predstavlja smanjenje odnosno kontroliranje brzine korozije materijala na bazi magnezija u tjelesnim tekućinama. U literaturi se spominju dva pristupa 1.) legiranje magnezija i 2.) modifikacija reaktivnih površina funkcionalnim anorganskim i organskim prevlakama. Dok legiranje mijenja i svojstva površine i svojstva samog supstrata, kod modifikacije površine funkcionalnim prevlakama svojstva supstrata su zadržana, a mijenjaju se samo svojstva površina. Kako bi se osigurala biološka sigurnost biodegradabilnih



implantatnih materijala na bazi magnezija, legirni elementi ne bi smjeli biti toksični. Mali je broj legirnih elemenata koji su netoksični, a ujedno i poboljšavaju korozivnu otpornost.

U odnosu na mogućnosti koje pruža legiranje magnezija, kod modifikacije površine funkcionalnim prevlakama postoji velik broj kombinacija supstrata i funkcionalne prevlake. Veliki broj kombinacija pruža mnogo veću fleksibilnost u mijenjanju svojstava površine kojima se postiže bolja korozivna otpornost. Međutim i kod metoda modificiranja površine mora se paziti da prevlaka ne narušava biokompatibilnost implantata, budući da u organizmu može biti prisutna puno duže od samog implantata.

### 2.6. Utjecaj legirnih elemenata na mehanička i korozivna svojstva magnezija

Aluminij je za magnezij najvažniji legirajući element. Aluminij povećava čvrstoću i korozivnu otpornost, ali smanjuje livljivost i varivost legure [14]. Provedena su brojna istraživanja utjecaja sadržaja aluminija, oblika lijevanja, temperaturnog tretmana i mikrostrukture Mg-Al legure na korozivno ponašanje u kloridnim otopinama [23,24]. Nađeno je da kloridni ioni MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> film transformiraju u topivi MgCl<sub>2</sub> koji ubrzava otapanje magnezijeve legure [23,25]. Povećanje sadržaja aluminija u Mg-Al legurama najčešće rezultira boljim korozivnim ponašanjem, ali točan mehanizam djelovanja aluminija još nije poznat. Kod većine Mg-Al legura jedan dio aluminija je u čvrstoj otopini, a drugi dio istaložen je duž granice zrna u obliku Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (β-faza). Neka istraživanja tvrde da jednoliko razdijeljena β-faza može djelovati kao barijera za sprječavanje opće korozije [26]. Međutim postoje istraživanja prema kojima do povećanja lokalne korozije dolazi zbog povećanja relativne veličine β-faze na trošak bogate aluminijem α-faze, što povećava odnos područja anode prema području katode [27]. Stoga se može zaključiti da je korozija Mg-Al legure uvelike pod utjecajem raspodjele aluminija i morfologije β-faze, koja sa drugim fazama obično formira mikrogalvanske uključke [24].

Mangan poboljšava duktilnost legure. Za magnezijeve legure koje sadrže aluminij važno je formiranje Al - Mn intermetalnih faza, jer ove faze mogu pokupiti željezo (Fe) koje štetno utječe na korozivno ponašanje magnezijeve legure. Mangan nema toksični učinak na

ljudski organizam osim u slučajevima ekstremne profesionalne izloženosti. Mangan ima primarnu ulogu u aktivaciji više enzimskih sustava [28].

Cink je uz aluminij obzirom na sastav legure drugi po efektivnosti jačanja legure. Cink jačanjem čvrste otopine povećava čvrstoću legure [14,28]. Cink također može poboljšati livljivost, ali u većim količinama (> 2 mas.%) u kombinaciji s aluminijem dovodi do loma između kristala [29]. Cink je prepoznat kao vrlo bitan element za čovjeka. Nedostatak cinka ometa gotovo sve fiziološke funkcije [28].

Kalcij doprinosi jačanju čvrste otopine i taložnom jačanju. Također do određene mjere djeluje kao tvar za pročišćavanje zrna i na taj način doprinosi jačanju granice zrna. U binarnoj Mg - Ca leguri formira se  $Mg_2Ca$  Lavesova faza, dok se u leguri koja sadrži Al prvo formira  $Al_2Ca$  Lavesova faza. Obije faze jačanjem čvrste otopine, taložnim jačanjem i jačanjem granice zrna povećavaju otpor puzanju. Veće količine kalcija (> 1 mas.%) mogu dovesti do problema prilikom lijevanja kao što su vruće kidanje ili lijepljenje [29].

Litij je jedini element za koji se zna da u magnezijevoj leguri može promijeniti strukturu rešetke od heksagonske guste slagaline (h.c.p.) u kubičnu volumno centriranu (b.c.c.) kristalnu strukturu. Može se koristiti kako bi se unaprijedila duktilnost i obradivost magnezijeve legure, što nažalost ima negativan učinak na čvrstoću [29].

Cirkonij je u magnezijevim legurama koje ne sadrže aluminij učinkovita tvar za pročišćavanje zrna. On doprinosi jačanju granice zrna. Lantanoidi se uvode u magnezijeve legure dodatkom tzv. glavne legure koja sadrži 50% cerija, 45% lantana i male količina neodimija i praseodimija. Također, svi lantanoidi s Al ili Mg prave složene intermetalne faze. Ove intermetalne faze djeluju kao prepreka dislokacijskim kretanjima na povišenim temperaturama i uzrokuju taložno jačanje. Lantanoidi s ograničenom topljivosti već u ranoj fazi skrućivanja prave intermetalne faze. Dakle, lantanoidi mogu kočiti granice zrna pri povišenim temperaturama i povećati čvrstoću prvenstveno taložnim jačanjem. Navedeno povećava radnu temperaturu Mg legura u transportnoj industriji, otpor puzanju i korozijski otpor [29].

### 2.7. AZ91D magnezijeva legura

Najčešće upotrebljavana komercijalna magnezijeva legura je AZ91D zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava i, u odnosu na druge magnezijeve legure, dobre korozijske otpornosti [17,26,30,31-33].

AZ91D je legura sa dvije faze.  $\alpha$ -Mg matrica je  $\alpha$ -Mg-Al-Zn čvrsta otopina čija je kristalna struktura jednaka onoj čistog magnezija.  $\beta$ -precipitat je intermetalni  $Mg_{17}Al_{12}$  spoj (ponekad se  $\beta$  faza predstavlja kao  $Mg_4Al_3$ ). Mikrostruktura AZ91D legure je obično  $\beta$  faza sa  $\alpha$  fazom na granici zrna.

Korozijska svojstva legure određuje njezina mikrostruktura jer općenito korozijska svojstva legure ovise o raspodjeli i o kemijskom sastavu faza od kojih se legura sastoji. Korozijsko ponašanje  $\alpha$  i  $\beta$  faza je temelj na kojem treba graditi razumijevanje učinaka drugih komponenti, kao što su mangan i nečistoće.

Postoji i suprotno objašnjenje istog fenomena. Lunder i suradnici vjeruju da  $\beta$ -faza u AZ91D leguri djeluje kao unutarnja korozijska barijera poboljšavajući korozijski otpor. Za razliku od njih, drugi istraživači misle da prisutnost  $\beta$ -faze povećava brzinu korozije zbog toga što između intermetalne  $\beta$ -faze i matrice magnezija dolazi do galvanske korozije [30,23,34-36].

Formiranje mikrogalvanski uključaka između Mg matrice i  $\beta$ -faze dovodi do selektivne korozije na granici između  $\beta$ -faze i Mg matrice.  $\beta$ -faza se obično s površine raslojava pri čemu nastaju korozijske jame. Korozijske jame obično se razvijaju bočno od ovih mjesta i formiraju morfologiju porozne jamičaste korozije, zahvaljujući širenju jama i kasnijem srastanju fronti jama [23,37].

Za  $\alpha$ -fazu nađeno je da se njezin korozijski otpor povećava povećanjem sadržaja aluminijske. Ipak, Lunder je sa suradnicima za Mg-Al legure pronašao porast anodne aktivnosti kako je sadržaj aluminijske rastao od 1% do 8% [30,34].

### 2.8. Magnezijeve legure kao biomedicinski implantat

Magnezij i njegove legure imaju odlične fizičke i mehaničke osobine neophodne za veliki broj primjena. Velika čvrstoća u usporedbi sa gustoćom, a koja je  $2/3$  gustoće aluminijske ili  $1/4$  gustoće željeza, čini magnezij i njegove legure idealnim materijalom za izradu medicinskih implantata [38].

Kemijski elementi koji se koriste za izradu implantatnih materijala na bazi magnezijevih legura su: Al, Mn, Zn, Ca, Li, Zr, Y i lantanoidi [13,26,39,40,41-54]. Ovi elementi utječu na mehanička i fizikalna svojstva magnezija. Dok legirni elementi ostaju u krutoj otopini oni povećavaju čvrstoću legure jačanjem čvrste otopine. Navedeni legirni elementi mogu i reagirati s magnezijem ili međusobno te formirati intermetalne faze koje čvrstoću legure povećavaju taložnim jačanjem. Međutim oba jačanja, jačanje čvrste otopine i taložno jačanje pogoršavaju duktilnost legure. Gotovo svi legirni elementi do određene mjere doprinose ugladenosti zrna povećavajući i čvrstoću i duktilnost legure jačanjem granice zrna ili Hall-Petch jačanjem. Bilo koji od legirnih elemenata u elementarnom stanju ili kao intermetalna faza plemenitiji je od čistog magnezija, te uzrokuje otapanje matrice [55]. U usporedbi sa matricom, granica zrna je iskrivljeni prostor visoke nesavršenosti i visoke unutarnje energije. Sastav u središtu zrna razlikuje se od onog u blizini granice zrna. Ova činjenica utječe na korozijsko ponašanje i uglavnom matrica u blizini granice zrna u odnosu na matricu u središtu zrna pokazuje više katodno ponašanje [29].

Karakteristične nečistoće u magnezijevim legurama su Fe, Cu, Ni i Be. Udio nečistoća ovisi o sastavu legure i tehnološkom procesu proizvodnje. Udio berilija ograničen je na 4 ppm-a, bakra na 100 - 300 ppm, željeza na 35 - 50 ppm i udio nikla na 20 - 50 ppm. Za biomedicinsku primjenu, udio ovih nečistoća mora biti strogo kontroliran. Iako je koncentracija nečistoća niska u usporedbi s fiziološkim rasponom u tijelu, elemente kao što su berilij i nikal treba izbjegavati [29].

Magnezijeve legure koje se trenutno istražuju kao implantatni materijal uglavnom su komercijalne magnezijeve legure razvijene za potrebe transportne industrije. Označavaju se prema nomenklaturi Američkog društva za testiranje i materijale (ASTM) i mogu se podijeliti u tri glavne skupine: (i) na čisti magnezij (Mg) s tragovima drugih elemenata, (ii) na legure koje sadrže aluminij (Al) i (iii) na legure koje ne sadrže aluminij [29].

## 2. Teorijski dio

---

U legure magnezija koje sadrže aluminij spadaju: AZ91, AZ31, AE21, kalcijem modificirane AZ (Al-Zn) legure i LAE442. Za tehničku primjenu se već desetljećima koriste AZ31 i AZ91 legure. Osim aluminija i cinka, AZ31 i AZ91 legure također sadrže malu količinu mangana. AE21 legura se sastoji od Mg, Al, lantanoida i male količine Mn. U novije vrijeme razvijena je magnezijeva legura smanjene gustoće, poboljšane duktilnost i poboljšanih korozivskih svojstava LAE442 legura koja sadrži Al, lantanoide, Mn i litij [29,56].

U legure magnezija koje ne sadrže aluminij spadaju WE, MZ, WZ i Mg - Ca legure. WE43 magnezijeva legura razvijena radi poboljšanja otpora smicanju i visoke temperature stabilnosti sadrži itrij, cirkonij i lantanoide. Mangan – cink, (MZ) legure posjeduju svojstva koja ih čine primjenljivima u transportnoj industriji [29].

Kako bi se osigurala biološka sigurnost biodegradabilnih magnezijevih legura sastavni elementi legura ne smiju biti toksični. Zbog toga u dizajniranju biodegradabilnih implantata na bazi magnezijevih legura, elemente s potencijalnim toksičnim utjecajem treba izbjeći, a ako se ovi elementi ne mogu isključiti iz sastava legure, treba ih se koristiti u minimalnim, ljudskom tijelu prihvatljivim količinama [57]. Tako je aluminij poznati neurotoksin čija je akumulacija povezana sa neurološkim poremećajima kao što su demencija, senilna demencija i Alzheimerova bolest [58] (tipična koncentracija Al u serumu je  $\sim 2,1-4,8 \mu\text{g dm}^{-3}$ ), dok lantanoidi kao što su cirkonij i cerij povećavaju toksični učinak magnezijeve legure na stanice i tkiva [59,60]. Tako prekomjerna količina itrijevih iona mijenja ekspresiju nekih gena štakora i štetno utječe na transkripcijske faktore DNK [61].

Prisustvo lantanoida može čak dovesti do hepatotoksičnosti. Zhang i suradnici proveli su *in vivo* istraživanja WE43 magnezijeve legura i pokazali da sastavni elementi legure, Nd i Y poslije razgradnje biodegradabilnog implantata ostaju inkorporirani u kost, što znači da se lantanoidi teško izlučuju iz ljudskog organizma [13,62]. Neurotoksičnost također mogu izazvati visoke koncentracije Mn koji je esencijalni element u tragovima ( $< 0,8 \mu\text{g dm}^{-3}$  u krvnom serumu).

## 2.9. Utjecaj fiziološkog okruženja na korozivnu otpornost magnezijevih implantata

Loše mehaničke osobine čistog magnezija poboljšavaju se legiranjem. Široku primjenu našle su magnezij–aluminij–cink legure. Između njih AZ91D legura najviše se koristi [30].

Kod biorazgradivih materijala nailazi se na najmanje dvosmjerni odnos između odgovora materijala i fiziološkog okoliša: produkti procesa razgradnje (korozije) mogu izazvati lokalne upale i produkti upale mogu poboljšati proces razgradnje.

Fiziološki okoliš sadrži različite agresivne sastojke koji mogu napasti magnezijeve legure. U tablicama 2.3 i 2.4 su prikazani glavni anorganski i organski sastojci tjelesne plazme. Iz tablice 2.3 se vidi da je kloridni ion, koji izrazito agresivno može napasti implantate, u plazmi prisutan u najvišoj koncentraciji. U tjelesnim tekućinama najvažniji pufferi su hidrogenkarbonatni ioni.

Tablica 2.3. Koncentracije anorganskih sastojaka u tjelesnoj plazmi [37].

Anorganski ion	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Množinska koncentracija, <i>c</i> / mmol dm <sup>-3</sup>	142,0	5,0	2,5	1,5	27,0	103,0	1,0	0,5

Xin i suradnici istraživali su utjecaj agresivnih anorganskih aniona na razgradnju magnezijeve AZ91 legure [25]. Visoka koncentracija kloridnih iona (viša od 30 mmol dm<sup>-3</sup>) može pretvoriti formirani Mg(OH)<sub>2</sub> u topljiviji MgCl<sub>2</sub>. Pucanje filma Mg(OH)<sub>2</sub> smanjuje zaštićeno područje i promiče daljnje otapanje supstrata. Song i Atrens također su pretpostavili da su kloridni iona uključeni u međukorak otapanja magnezija ubrzavajući elektrokemijsku reakciju pretvorbe magnezija do jednovalentnog magnezijevog kationa [23]. Iako je koncentracija HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iona u fiziološkom okolišu prilično niska, može učinkovito usporiti otapanje magnezija formiranjem kompaktnih i netopivih fosfata. Za razliku od Mg(OH)<sub>2</sub>, istaloženi fosfati se djelovanjem kloridnih iona ne mogu razoriti [37].

## 2. Teorijski dio

---

Koncentracija  $\text{HCO}_3^-$  iona u tjelesnim tekućinama puno je veća od koncentracije  $\text{HPO}_4^{2-}$  iona pa potrošnja  $\text{OH}^-$  iona generiranog tijekom razgradnje magnezija od strane  $\text{HCO}_3^-$  može drastično povećati brzinu razgradnje magnezija. Međutim, ako je koncentracija  $\text{HCO}_3^-$  iona veća od  $27 \text{ mmol dm}^{-3}$  može doći do brze pasivizacije površine, brzim formiranjem netopivih karbonata. Pasivacija površine može učinkovito usporiti jamičastu koroziju AZ91 legure koju uzrokuju kloridni ioni. Jamičasta korozija je oblik lokalizirane korozije koji se javlja na metalima kod kojih je na površini formiran pasivni film. Kao rezultat korozije mogu nastati vrlo duboke jamice što uzrokuje stanjivanje stjenke materijala i slabljenje ili pucanje konstrukcije od koje je on načinjen.  $\text{SO}_4^{2-}$  ioni također potiču koroziju magnezija, ali ne u toj mjeri kao kloridni ion. Anorganski kationi imaju relativno nizak utjecaj na razgradnju magnezija. Song je sa suradnicima istraživao brzinu korozije magnezijevih legura u simuliranoj tjelesnoj tekućini (Simulated Body Fluid, SBF) i pronašao da prisutnost  $\text{Ca}^{2+}$  iona može do neke mjere usporiti koroziju. Smanjivanje brzine korozije može se objasniti time da u otopini prisutni kalcijevi ioni potiču taloženje korozijskih produkata koji sadrže kalcij [15,25,29,37].

Dodatno, tjelesne tekućine sadrže i velike količine organskih sastojaka, kao što su proteini, aminokiseline i glukoza. Potvrđeno je da adsorpcija proteina na površinu implantata također utječe na njegovo korozijsko ponašanje. Liu je magnezijevu leguru podvrgnuo utjecaju SBFa koja je sadržavala albumin i na površini AZ91 legure pronašao je adsorbirani albumin [63]. Sloj adsorbiranog albumina može spriječiti napad agresivnih iona što rezultira smanjenjem brzine korozije. Međutim, ovaj efekt smanjivanja brzine korozije traje vrlo kratko i s vremenom izlaganja dramatično slabi. Također je nađeno da aminokiseline smanjuju barijerni efekt slojeva netopivih soli [37,64].

Tablica 2.4. Koncentracije glavnih organskih sastojaka u tjelesnoj plazmi [37].

Koncentracija	63-80 g $\text{dm}^{-3}$	Nepoznat	3,6-5,2 $\text{mmol dm}^{-3}$
Organski sastojak	Protein	Amino kiseline	Glukoza

Mnogi istraživači proveli su sustavna korozijska istraživanja na magnezijevim legurama u različitim korozivnim medijima (bez i uz dodatak proteina). Sastav korozivnog medija utječe na korozijsko ponašanje magnezija. U *in vitro* istraživanjima nađeno je da protein albumin na

---

## 2. Teorijski dio

---

magnezijevoj leguri formira blokirajući korozijski sloj. Ovaj sloj je i u *in vitro* i *in vivo* uvjetima obogaćen kalcijevim fosfatima što doprinosi zaštiti od korozije.

Ovisno o prirodi i površinskih svojstava metalnog implantata, tkivo u neposrednoj blizini implantata može doživjeti promjene kao što je prikazano u Tablici 2.5 [65,66].

Tablica 2.5. Tkivne reakcije koje uzrokuju metalni implantati.

Svojstva biomaterijala	Reakcija tkiva
Otrovan	Nekroza tkiva (prerana smrt stanica i živog tkiva)
Inertan	Tkivo formira omotač od ne prijanjajućeg vezivnog tkiva oko implantata
Bioaktivan	Tkivo je izravno vezano za implantat
Razgradiv	Tkivo zamjenjuje implantat

Vrste metalnih legura prikladnih za izradu implantata su ograničene zbog mogućih tkivnih reakcija. Za ortopedске implantate, kao što su npr. koštani nadomjesci idealno svojstvo je svojstvo bioaktivnosti, koje omogućava da se implantat izravno veže za okolna tkiva (osteointegracija). Što se tiče svojstva razgradnje (korozija), prikladnost ovog svojstva ovisi o tome radi li se o trajnom ili o privremenom implantatu. Također za razgradive koštane nadomjestke jako je važna kontrola brzine korozije.

### 2.10. Poboljšanje korozijske otpornosti Mg i Mg-legura formiranjem površinskih filmova

#### 2.10.1. Oksidni filmovi

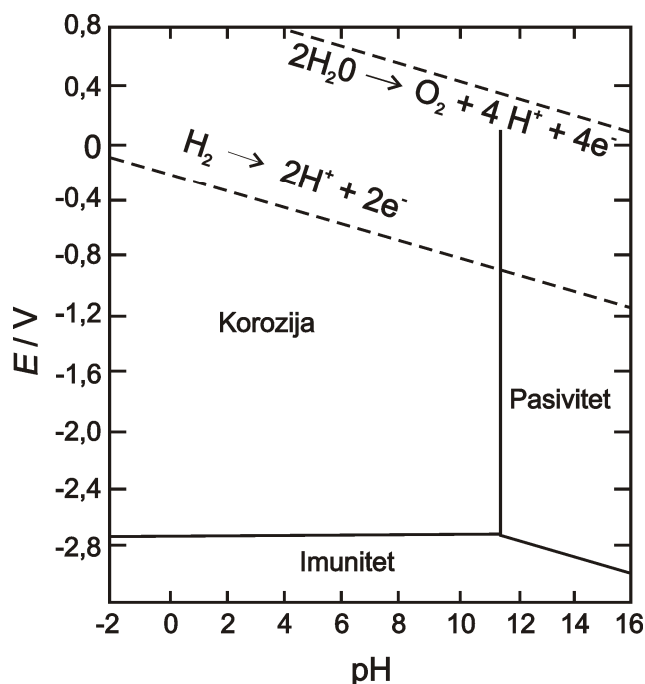
Zaštitne prevlake i tretmani površina također se mogu primijeniti s ciljem poboljšanja korozijskog otpora, potencijalne biološke kompatibilnosti i biološke aktivnosti implantata na bazi magnezija [11,67].



Razvijene su različite tehnike nanošenja funkcionalnih površinskih prevlaka kao što su elektrokemijska depozicija, kemijska depozicija anorganskih i organskih prevlaka, nanošenje sol-gel prevlaka dip-coating metodom, naštrecavanje, obrada površine laserom i procesi depozicije iz parne faze. Prevlaka štiti osnovni materijal formirajući barijeru između osnovnog materijala i okoline i /ili ugradnjom inhibitora korozije. Da bi prevlaka pružala adekvatnu zaštitu, mora biti kompaktna, neporozna, mora dobro prijanjati i imati mogućnost samoobnavljanja na mjestima na kojima može doći do njenog oštećenja (primjer pasivizacije na bazi Cr(VI)) [67].

Elektrokemijski i kemijski postupci prevlačenja za uobičajene metale (kao što su željezo, aluminij i njihove legure) spadaju u djelotvorne metode dobivanja prevlaka izvrsnih svojstava: prevlake su otporne na koroziju, habanje i lemljive su, a sam postupak nanošenja je jednostavan. Međutim, elektrokemijski i kemijski postupci prevlačenja magnezijevih legura još su u fazi razvoja [55].

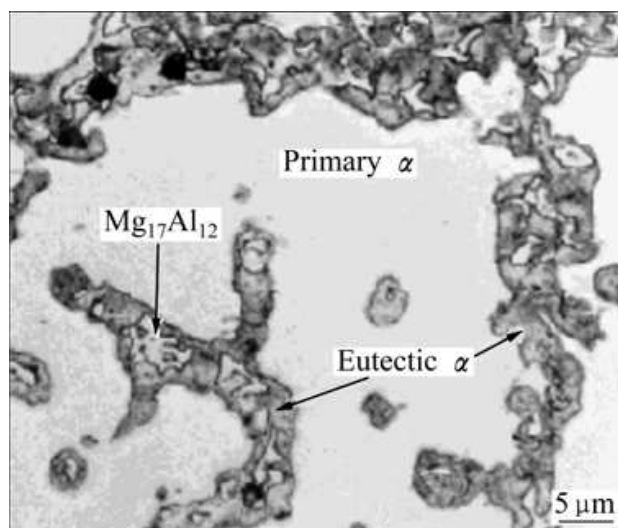
Magnezij je podložan oksidaciji i koroziji u vlažnoj atmosferi, svježoj vodi, morskoj vodi, većini organskih kiselina i njihovih soli, većini anorganskih kiselina i njihovih soli. Zbog toga je prije primjene magnezija neophodan tretman zaštite površine [55,68]. Dva su glavna razloga za poteškoće u elektrokemijskim i kemijskim postupcima prevlačenja magnezijevih legura. Jedan je izrazito visoka kemijska reaktivnost zbog koje se na njihovoj površini jako brzo razvije porozni i nehomogeni oksid/hidroksidni film,  $MgO/Mg(OH)_2$  koji na zraku pruža zadovoljavajuću zaštitu, ali u vodenim otopinama i u izrazito vlažnom okruženju postaje vrlo nestabilan [14]. Formirani oksid/hidroksidni film štetno utiče na prijanjanje prevlake i na kompaktnost. Stoga procesi pripreme metala prije nanošenja prevlake igraju važnu ulogu za dobivanje dobre prevlake na magneziju i na njegovim legurama [67]. Naime na topljivost magnezijevog hidroksida utječe pH otopine u blizini površine [9]. Stoga je za očekivati da će se u slabo kiselim otopinama oksid/hidroksidni film otapati još brže [55].



Slika 2.14. Pourbaxov ( $E$ - pH) dijagram za magnezij.

Na slici 2.14 prikazan je Pourbaxov ( $E$ - pH) dijagram za magnezij. Pourbaixovi dijagrami ili potencijal - pH dijagrami su grafički prikazi ravnotežnih (reverzibilnih, redoks) potencijala, iskazanih u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE), u ovisnosti o pH, pri zadanim koncentracijama i određenoj temperaturi. Pourbaixovi dijagrami kod većine metala pokazuju stabilnost jednog ili više oksida na pozitivnom potencijalu u oksidirajućim otopinama. Premda su najstabilnije faze oksidi, Pourbaixovi dijagrami ne isključuju formiranje površinskih faza koje sadrže vodu i otopljene anione. Prema slici 2.14 formirani oksid/hidroksidni film,  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  je ispod pH 10 nestabilan [31].

Na postupak elektrokemijskog i kemijskog prevlačenja magnezijevih legura jako utječe mikrostruktura. Različite magnezijeve legure imaju istu mikrostrukturu tj. matricu ( $\alpha$ -faza) i sekundarnu fazu. Sekundarna faza Mg - Al serije legura je  $\beta$  faza (intermetalni spoj  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) s kristalnom strukturom volumno centrirane kubične rešetke. Mikrostruktura AZ91D legure prikazana je na slici 2.15 [55].



**Slika 2.15.** Mikrostruktura AZ91D legure [55].

Elektrokemijske osobine  $\alpha$  i  $\beta$  faze su različite. Tako je za magnezijevu AZ91D leguru elektrodni potencijal  $\alpha$ -faze  $-1,0$  V dok je elektrodni potencijal  $\beta$ -faze  $-1,73$  V. Takav elektrokemijski heterogen materijal podložan je galvanskoj koroziji [55]. Dodatni faktori koji utječu na procese elektrokemijske i kemijske depozicije su nečistoće i defekti (kod lijevanja). Čistoća magnezijeve legure je također važan faktor. Brzina razgradnje magnezija čistoće 99,99% je samo  $\sim 10\%$  brzine razgradnje magnezija čistoće 99,9% [37]. Primjenom uobičajenih postupaka, prevlaka visoke kvalitete na magnezijevoj leguri se ne može dobiti zbog toga što se korozija substrata i depozicija prevlake događaju istovremeno i međusobno se natječu. Stoga je potrebno primijeniti postupak predobrade površine jedinstven za određenu vrstu magnezijeve legure, kako bi se njezina površina prije postupka elektrodepozicije učinila elektrokemijski homogenom [55].

Dva popularna postupka anodizacije magnezijevih legura su HAE i DOW 17 postupak. HAE postupkom može se proizvesti dvofazna prevlaka izvrsne korozijske otpornosti koja se sastoji od donjeg svjetlijeg i od gornjeg debljeg, tamnije smeđeg sloja oksida. DOW 17 postupak kojeg je razvila Dow Chemicals također proizvodi dvofaznu, dvoslojnu prevlaku. Vanjski sloj, koji je formiran kod viših potencijala, ima visoki otpor prema habanju i visoki korozijski otpor. Međutim, kod tih se postupaka koriste kupke koje sadrže toksične kromate, fosfate i/ili fluoreide zbog čega je potrebno razviti ekološki prihvatljivi anodizacijski postupak [69,70].

Poznato je da ponašanje magnezija i magnezijevih legura prilikom anodizacije ovisi o procesnim parametrima, kemijskom sastavu i o korištenom elektrolitu. Gustoća struje i primijenjeni potencijal imaju velik utjecaj na kemijske reakcije koje se odvijaju, kao i na svojstva formiranog anodnog filma [71]. Tijekom anodizacije magnezijevih legura može doći do akumulacije manje aktivnih legiranih elemenata [72,73].

Također je nađeno da sastav anodnog filma varira ovisno o različitom Mg/Al omjeru supstrata [73,74] i da na sastav anodnog filma imaju veći utjecaj ioni aluminija prisutni u otopini od aluminija dodanog u Mg – Al leguru [75]. Khaselev je sa suradnicima istraživao utjecaj elektrolita na proces anodizacije i pronašao da dodatkom aluminata odnosno povećanjem koncentracije  $\text{Al}(\text{OH})_3$  raste potencijal loma anodnog filma [73,74].

Anodne prevlake osim za poboljšanje korozijske otpornosti magnezija i njegovih legura korištene su i za poboljšanje adhezije organskih prevlaka [73] koje fizički začepljuju pore anodnog filma, budući se na površini magnezija anodizacijom formira nekoliko desetaka mikrometara dubok višeslojni porozni film [75]. Naime niti jedan postupak prevlačenja ne može samostalno magneziju pružiti zadovoljavajuću zaštitu od korozije zbog čega se moraju koristiti postupci koji za rezultat daju kompleksni, višeslojni sustav [67,76].

### 2.10.2. Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula

Na metalima koji imaju značajnu primjenu u medicini (legure čelika, [77], legure titanija [14]) poboljšana korozijska otpornost i biokompatibilnost može se ostvariti formiranjem samoorganizirajućih monoslojeva (self-assembled monolayer, SAM) organskih molekula na njihovoj površini.

*Samoorganizirajući monosloj* je dvodimenzionalno molekularno područje koje je spontano organizirano adsorpcijom amfifilne organske molekule na kruti metalni supstrat. SAMovi sprečavaju izravan kontakt metala sa okolnim stanicama i staničnim tkivima [78]. Organske molekule koje mogu formirati SAMove sadrže adhezijsku skupinu koja pokazuje izrazit afinitet prema metalnom supstratu i završnu funkcionalnu skupinu, koja određuje kemizam, reaktivnost, fizikalna svojstva monosloja, hidrofobni/hidrofilni karakter površine, naboj sloja i adhezijske karakteristike. Između adhezijske i završne funkcionalne skupine

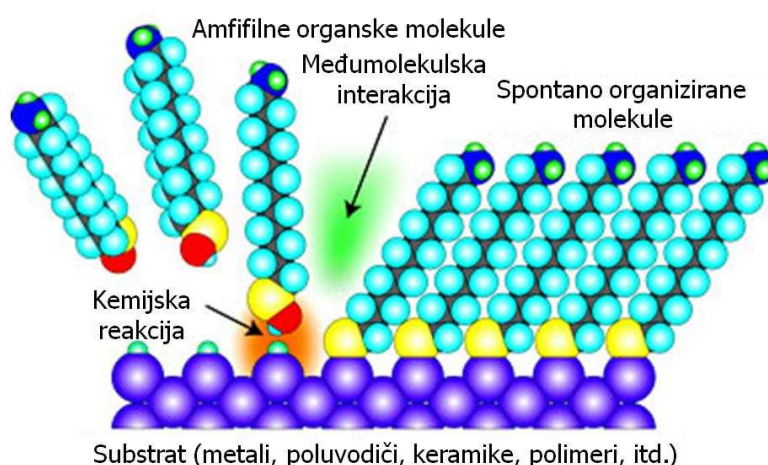
## 2. Teorijski dio

---

nalazi se alkilni lanac. Alkilni lanci se tijekom samoorganiziranja organiziraju Van der Waalsovima interakcijama te nastaje pravilan, uređen i gusto pakiran monosloj.

Značaj i prednosti SAMa su brojne: (a) monosloj se jednostavno formira spontanom adsorpcijom (kemisorpcijom) organskih molekula na odabrani supstrat bilo koje veličine i oblika; (b) debljina monosloja kontrolirana je odabirom molekule adsorbata na nanometarskoj razini [79]; (c) postoji velik izbor supstrata i organskih molekula koje se samoorganiziraju; (d) formirani monosloj je uređene, orijentirane i „kristalinične“ strukture; (e) kemijskom modifikacijom završne funkcionalne skupine dizajniraju se i optimiraju fizikalna i kemijska svojstva te reaktivnost monosloja ovisno o daljnjoj primjeni.

Važno je pronaći netoksične i biokompatibilne molekule koje mogu formirati SAM na oksidom ili hidroksidom prekrivenoj površini metala [79,80]. Dugolančane n – alkanske [81-83] i fosfonske kiseline [77] obećavajući su izbor i istraživane su kao promotori adhezije i inhibitori korozije. Većina istraživanja uglavnom je usmjerena na formiranje SAM-ova dugolančanih organskih molekula na tehničkim metalima (Cu, Al, Zn, Fe) [82-85] dok je malo istraživanja provedeno na površini magnezijevog oksida. Tako su Allara i Nuzzo [82,83] ispitivali adsorpciju n – alkanskih kiselina na aluminijevom oksidu, dok je Tao [85] ispitivao adsorpcijsko ponašanje karboksilata na AgO, CuO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na slici 2.16 prikazan je klasični samoorganizirajući monosloj koji se sastoji od *adhezijske skupine*, *alkilnog lanca* i *završne funkcionalne skupine*.



**Slika 2.16.** Klasična shema samoorganizirajućeg monosloja.

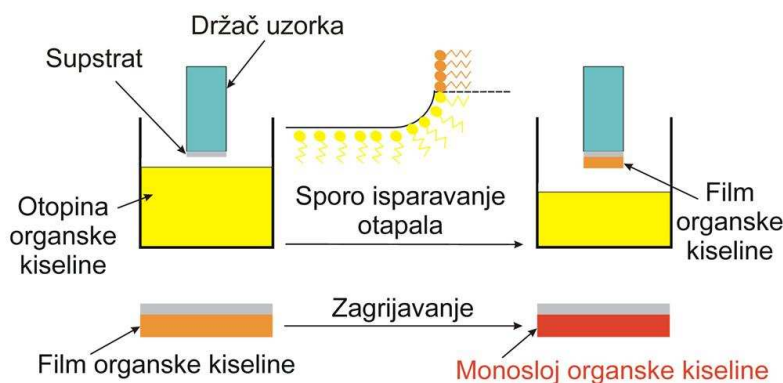
## 2. Teorijski dio

---

SAMovi na substratu metala ili metalnog oksida privlače znatan interes zbog raznovrsnosti primjene koja uključuje optički, elektronički, mehanički inženjering, zaštitu od korozije, itd [79].

*Sinteza samoorganizirajućih filmova.* Jedna od metoda pripreme SAMa je samoorganizacija adsorbiranih organskih molekula na odabrani supstrat T – BAG (tethering by aggregation and growth, vezivanje agregacijom i rastom) metodom.

T – BAG je jednostavna tehnika samoorganiziranja amfifilnih molekula na granici faza tekućina / plin pri atmosferskom tlaku i pri nižim temperaturama. Samoorganizirajući monoslojevi vežu se direktno na spontano formirani oksidni film čiji rast nije ograničen sadržajem OH skupina površine (što je slučaj npr. kod siliranja) zbog čega se mogu dobiti gušći filmovi, odnosno gušće pakiranje površinski vezanih monoslojeva. Amfifilne molekule se analogno inverznom Langmuir – Blodgett postupku premještaju iz alkoholne otopine na metalni supstrat što doprinosi organiziranoj agregaciji otopljenih polarnih dijelova amfifilnih molekula na granici faza zrak – alkohol. Ako se poslije samoorganiziranja supstrat žari na 140 °C dolazi do pretvorbe površinski adsorbiranih amfifilnih molekula u površinski vezane, čime monoslojevi postaju stabilnijim. Shematski je T-BAG metoda prikazana na slici 2.17 [86].



**Slika 2.17.** T-BAG metoda [86].

### 2.10.3. Depozicija hidroksiapatitnih prevlaka

Preliminarna opažanja koja su pokazala da magnezij promiče taloženje kalcijevog fosfata u *in vitro* okolišu činjenica su koja se može iskoristiti za poticanje ili poboljšanje osteokonduktiviteta, a također i za poboljšanje *in situ* otpornosti na koroziju [46,87].

Biokompatibilnost magnezija može također biti povećana modificiranjem njegove površine bioaktivnim prevlakama (biokeramikama) na bazi kalcijevog fosfata. Kalcij i fosfor glavni su elementi koštanih minerala. Poznato je da fosfatni ioni smanjuju jamičastu koroziju magnezija [37]. Zbog toga prevlake na bazi Ca-P, posebno osteokonduktivni minerali kao što su hidroksiapatit (HAp) ili trikalcijev fosfat (TCP) mogu biti korisni pri izgradnji kosti i poboljšanju osteointegracije oko magnezijevog implantata.

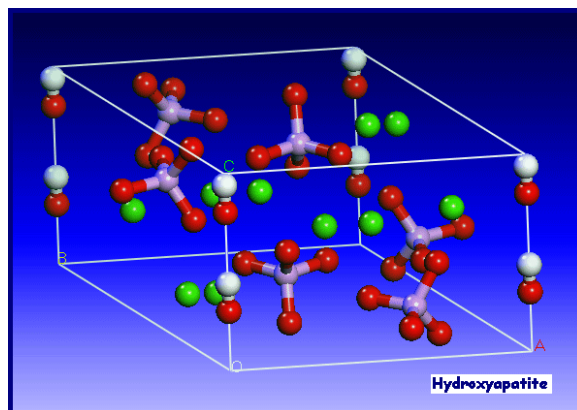
Witte i suradnici proveli su *in vivo* istraživanja Mg – Al legura i pokazali da, u odnosu na polimerne materijale, poli-96L/4D-laktid, implantati od AZ31 i AZ91 legura poboljšavaju okoštavanje i povećavaju količinu novostvorene kosti, a da korozijski sloj obiju legura sadrži akumulirane biološke kalcijeve fosfate [13,62,65].

Premazi koji sadrže talog amorfnog kalcijevog fosfata ili magnezijevog kalcijevog apatita ( $(Ca_{1-x}Mg_x)_{10}(PO_4)_6OH_2$ ) uočeni su na površini magnezija inkubiranog u fiziološkom elektrolitu [46,87]. Prevlaka sličnog sastava promatrana je u korozijskom sloju magnezija ugrađenog *in vivo* [10,13].

Hidroksiapatit poznat i kao hidroksilapatit je mineral formule  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  odnosno  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  budući da jedinična ćelija sadrži dva entiteta koji se javlja u prirodi i koji se sastoji od kalcijeva apatita. U hidroksiapatitu  $OH^-$  ion može biti zamijenjen fluoridom, kloridom ili karbonatom, pri čemu nastaje fluorapatit ili klorapatit. Kristalizira u heksagonskom kristalnom sustavu. Čisti hidroksiapatit je prah bijele boje dok u prirodi također postoje i apatiti smeđe, žute i zelene boje.

Tablica 2.6. Opće karakteristike hidroksiapatita.

Fosfatni mineral apatit grupe	
Formula	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Kristalni sustav	Heksagonski
Prostorna grupa	$P 6_3/m$
Jedinična ćelija	$a = 9,41 \text{ \AA}, c = 6,88 \text{ \AA};$ $\gamma = 120^\circ$
Broj formulskih jedinki	$Z = 2$
Gustoća / $\text{g cm}^{-3}$	
(izmjerena),	3,14–3,21
(izračunata)	3,16



Hidroksiapatit,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , je po kemijskom sastavu sličan mineralnoj komponenti kostiju i tvrdim tkivima sisavaca. Predstavlja jedan od rijetkih materijala koji su klasificirani kao bioaktivni tj. ima sposobnost integriranja u koštane strukture i podupire urastanje kosti (oseointegraciju) bez defekata ili otapanja, kada se koristi u ortopedskim, stomatološkim i maksilofacijalnim aplikacijama. Čak do 50% težine kosti je modificirani oblik hidroksiapatita poznat i po nazivu koštani mineral. Karbonatni hidroksiapatit sa deficitom kalcija je glavni mineral od kojeg se sastoji zubna caklina i dentina. Kristali hidroksiapatita poznati kao korpus arenacea ili pješčani mozak također se mogu naći u malim kalcifikacijama (unutar epifize i drugih struktura).

Hidroksiapatit se često primjenjuje na metalnim implantatima (titanij, legure titanija i nehrđajući čelik) kao prevlaka u svrhu modifikacije površinskih svojstava. Mnogi suvremeni implantati, npr. umjetni kuk i zubni implantati, obloženi su hidroksiapatitnom prevlakom što bi trebalo unaprijediti oseointegraciju. Takav implantatni materijal tijelo radije prihvaća. Bez prevlake od hidroksiapatita tijelo implantat doživljava kao strano tijelo i izolira ga od okolnog tkiva. Do danas je jedino plazma prskanje prihvaćeno kao komercijalna metoda nanošenja prevlake od hidroksiapatita na metalnim implantatima.



Hidroksiapatit se može koristiti u obliku praha, poroznih blokova ili kuglica za popunjavanje koštanih nedostataka ili praznina koji nastaju kada se veliki dio kosti mora odstraniti npr. kod malignog tumora kostiju ili kada su potrebni koštani dodaci npr. kod maksilofacijalnih rekonstrukcija ili kod dentalnih aplikacija. Koštana punila pružaju kostur i potiču brzo popunjavanje praznina prirodnim formiranjem kosti i predstavljaju alternativu za koštane transplantate. Punila postaju dio strukture kosti što smanjuje vrijeme potrebno za ozdravljenje u odnosu na situaciju kada se koštana punila ne koriste. Porozni hidroksiapatitni implantati se također mogu koristiti kako bi se u kost dopremio lijek.

### 2.11. Kliničke studije implantata na bazi magnezija

Materijali na bazi magnezija su prvi put predstavljeni kao ortopedski biomaterijali u prvoj polovici stoljeća. Lambotte je 1907. izvijestio o prvoj upotrebi magnezija. On je koristio pločicu od čistog magnezija (nepoznata stvarna razina čistoće) s pozlaćenim čeličnim klinovima kako bi osigurao prijelom kosti potkoljenice. Kako čisti magnezij prebrzo korodira pokušaj korištenja magnezijevog implantata u ljudskom tijelu nije uspio jer se implantat otopio samo 8 dana nakon operacije uz razvijanjem velike količine plina.

U pokušaju da se uspori proces korozije i poveća mehanički integritet implantata, naredne *in vivo* studije su istraživale razne magnezijeve legure [10,13]. Troitskii i Tsitrin su, 1944., izvijestili o 34 slučaja u kojima je magnezij legiran sa malom količinom kadmija, oblika pločica i vijaka, korišten za osiguravanje različitih fraktura. Od 34 slučajeva, 9 ih nije uspjelo. Neuspjeh je bio objašnjen infekcijom, ili korištenjem gipsa zbog kojeg uklanjanje nastalih mjehurića plina nije bilo moguće. Kod svih bolesnika u serumu nije uočen porast razine magnezija. Također nisu uočene niti jake upalne reakcije na implantat. Objavljeno je da materijal stimulira razvoj tvrdih zadebljanja na mjestu loma. Vodik razvijen u procesu korozije, jednostavno je uklonjen oslobađanjem plina potkožnom iglom. Iako veličina korištenih implantata nije navedena, objavljeno je da je mehanički integritet implantata očuvan najviše 6-8 tjedna, dok je do potpune resorpcije došlo nakon 10 do 12 mjeseci. Međutim, također je objavljeno da su neki implantati mehanički integritet zadržali samo 3-5 tjedana, što je pripisano povećanju kiselosti u okolini nekih lomova [10].

Slične rezultate dobio je 1945. Znamenski, koji je za liječenje prostrijelih rana dvojice mladića koristio magnezijeve legure koje sadrže 10 % aluminijsa. U oba su slučaja frakture srasle za 6 tjedana. Nakon 6 tjedana nije bilo traga pločici od magnezija, dok igli od magnezija već nakon 4 tjedna više nije bilo traga.

McBride je izvjestio o upotrebi vijaka, klinova, pločica i prstenova od magnezij-aluminij-mangan legure za osiguravanje 20 fraktura i koštanih izdanaka. U skladu s drugim izvješćima, nije uočena reakcija ljudskog tijela na korištene magnezijeve legure, odnosno nije uočena upalna reakcija u blizini implantata. Za periostalno tkivo primijećen je pozitivan učinak, odnosno zabilježena je depozicija koštanog zadebljanja, dok pozitivan utjecaj za spužvasto koštano tkivo nije primijećen.

Ova rana istraživanja upućuju na to da su materijali na bazi magnezija netoksični i da zapravo mogu potaknuti cijeljenje koštanog tkiva. Međutim, brzina korozije čistog magnezija ili ovih jednostavnih legura je prevelika, tako da se ne može omogućiti dovoljno vremena za ozdravljenje, budući je neophodno da ugrađeni koštani nadomjestak u tijelu bude prisutan najmanje 12 tjedna [13].

Zbog nastojanja da se poboljša korozijska otpornost magnezija, postat će potrebne legure složenijeg sastava, i to legure koje sadrže malu količinu (< 4%) lantanoida. Stroganov [10] je izvjestio da je za magnezijevu leguru s od 0,4-4 % lantanoida, 0,05-1,2 % kadmija, 0,05 – 1,0 % kalcija ili aluminijsa, i promjenljivo, u tragu (< 0,8%) mangana, srebra, cirkonija ili silicija usporena brzina korozije. Tako je u ljudsko tijelo implantirani klin promjera 3 mm bio prisutan 5 mjeseci, a igla promjera 8 mm 11 mjeseci. Nema podataka koliko dugo je bio sačuvan mehanički integritet implantata i o potencijalno toksičnom učinku legirajućih elemenata.

U novije je vrijeme Witte [13] istraživao *in vivo* razgradnju magnezijevih legura, uspoređujući dvije legure koje sadrže samo aluminij i cink, i dvije legure koji sadrže razne kombinacije lantanoida. Aluminij-cink magnezijeve legure sadržavale su 3 % aluminijsa i 1 % cinka (AZ31), te 9 % aluminijsa i 1 % cinka (AZ91). Prva legura lantanoida se sastojala od 4 % itrija i 3 % mješavine lantanoida (neodimij, cerij i disprozij - WE43). Zadnja legura lantanoida se sastojala od 4 % litija, 4 % aluminijsa i 2% mješavine lantanoida (cerij, lantan, neodimij i praseodimij - LAE442). Implantati, šipke promjera 1,5 mm i duljine 20 mm, umetnuti su u bedrene kosti zamoraca. Za usporedbu korištena je i šipka od polilaktida istih dimenzija. Nakon 18 tjedna zabilježena je potpuna razgradnja svih implantata. U usporedbi s

## 2. Teorijski dio

---

kontrolnim polimernim implantatom za sve implantate zabilježeno je značajno povećanje koštane mase nakon 6 odnosno 18 tjedna od ugradnje. Nakon 1. tjedna uočeni su potkožni plinski „džepovi“ koji su uklonjeni pomoću šprice. Nakon 2-3 tjedna potkožni plinski „džepovi“ više nisu bili uočeni. Najmanja brzina korozije zabilježena je za LAE442 leguru, dok su AZ31, AZ91 i WE43 legure korodirale sličnim brzinama. Nađeno je da korozijski sloj sadrži visoku koncentraciju kalcija i fosfora, odnosno da se na površini materijala *in vivo* formira amorfnu kalcijev fosfat [10,13,88].

Magnezijevi čipovi se istražuju u spinalnoj kirurgiji ovaca za fuziju kralježnice dok su otvorene porozne skele izgrađene od magnezijeve legure uvedene kao nosivi biomaterijal za tkivni inženjering. Tako je nađeno je da je visoka izvanstranična koncentracija magnezija korisna za tkivni inženjering hrskavice [29].

Nedvojbeno najnaprednija klinička primjena su biorazgradivi kardiovaskularni magnezijevi stentovi koji se uspješno istražuju na životinjama, a provedena su i prva klinička ispitivanja na ljudima [29]. Heublein i Zartner su izvjestili o uspješnoj degradaciji magnezijevih stentova uz minimalan utjecaj na okolno tkivo [88].

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**



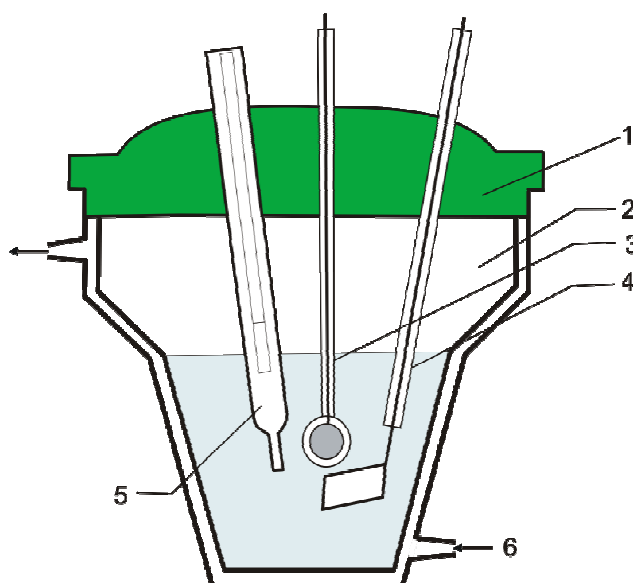
## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Elektrolitska ćelija

U radu je korišten stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki volumena 100 cm<sup>3</sup> prikazan na slici 3.1. U reaktoru su bile smještene radna elektroda, protuelektroda i referentna elektroda.

Elektrolit u reaktoru termostatiran je pomoću protočnog termostata, "Compatible Control Thermostat with Controller CC1".

Reaktor je čišćen u kromsumpornoj kiselini, ispiran u vodovodnoj vodi, zatim u destiliranoj i na kraju jednokratno elektrolitom korištenim za mjerenje.



**Slika 3.1.** Shema elektrokemijskog reaktora korištenog u radu. 1. poklopac reaktora, 2. elektrokemijski reaktor, 3. radna elektroda, 4. protuelektroda, 5. referentna elektroda, 6. ulaz vode iz termostata.

## 3.2. Elektrode

### 3.2.1. Radna elektroda

U radu su korištene dvije radne elektrode; radna elektroda napravljena od ingota komercijalno čistog magnezija i radna elektroda napravljena od ingota magnezijeve AZ91D legure. Kemijski sastav elektroda prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Kemijski sastav elektrode od komercijalno čistog magnezija i od AZ91D legure (maseni udio,  $w / \%$ ).

	maseni udio, $w / \%$								
	Al	Mn	Zn	Si	Cu	Fe	Pb	Sn	Na
Mg	-	0,1	-	-	0,02	-	0,01	0,01	0,006
AZ91D	8,6	0,19	0,51	0,05	0,025	0,004	-	-	-

Elektrode su izolirane korištenjem Polirepar S, tako da je samo čeona površina od  $0,235 \text{ cm}^2$  bila u kontaktu s elektrolitom. Električni kontakt na drugom kraju elektrode ostvaren je bakrenom žicom. Pripremi površine radne elektrode posvećena je posebna pažnja. Površina elektrode prije mjerenja sukcesivno je prebrušena metalografskim brusnim papirima gradacije 800, 1000, 1200 i 2000, te nakon toga sukcesivno metalografskim brusnim pastama Buhler Micropolish Alpha Alumina finoće 1 mikron, 0,3 mikrona i 0,05 mikrona. Poliranje metalografskim brusnim pastama izvođeno je strojno do postizanja zrcalno sjajne površine. Nakon toga elektroda je isprana u destiliranoj vodi i odmašćena u 96 % etanolu u ultrazvučnoj kupelji kroz tri minute. Poslije odmašćivanja radna elektroda je osušena dušikom. Elektroda osušena u struji dušika smještena je u elektrolitsku ćeliju.

### 3.2.2. Protuelektroda

Kao protuelektroda upotrebljavana je elektroda izrađena od platinskog lima geometrijske poršine  $10 \text{ cm}^2$ . Kako je površina protuelektrode puno veća (više od četrdeset puta) od površine radne elektrode, impedancija protuelektrode bila je zanemarivo mala.

### 3. Eksperimentalni dio

---

Tijekom mjerenja protuelektroda je bila smještena točno nasuprot radnoj elektrodi, te je time postignuto simetrično električno polje u elektrokemijskom reaktoru.

#### 3.2.3. Referentna elektroda

Kao referentna elektroda korištena je Metrohmova Ag/ AgCl/ 3M KCl elektroda, čiji je potencijal +0,209 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sve vrijednosti izmjerenih potencijala u ovom radu prikazane su u odnosu na Ag/ AgCl/ 3M KCl elektrodu.

### 3.3. Kemikalije i otopine

Elektrokemijska istraživanja provedena su u sljedećim otopinama elektrolita:

- **Otopina borata** pripravljena je otapanjem 50,0 g NaOH, 10,0 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i 20,0 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> × 10H<sub>2</sub>O u 1,0 dm<sup>3</sup> redestilirane vode. Sve kemikalije su bile p. a. čistoće. pH vrijednost pripravljene otopine, pH 12 određena je korištenjem pehametra "Iskra" model MA 5735. Za standardiziranje pehametra korištena je pufer otopina pH 10 (borna kiselina, kalijev klorid, natrijev hidroksid) proizvođača "Kemika", Zagreb. Korištenjem protočnog termostata, "Compatible Control Thermostat with Controller CC1" održavana je konstantna temperatura otopine borata od 25 °C.

- **Hanksova otopina** pripravljena je otapanjem 8,00 g NaCl, 0,40 g KCl, 0,35 g NaHCO<sub>3</sub>, 0,25 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> × H<sub>2</sub>O, 0,06 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> × 2 H<sub>2</sub>O, 0,19 g CaCl<sub>2</sub> × 2 H<sub>2</sub>O, 0,19 g MgCl<sub>2</sub>, 0,06 g MgSO<sub>4</sub> × 7 H<sub>2</sub>O i 1,00 g glukoze u 1,0 dm<sup>3</sup> redestilirane vode. Sve kemikalije su bile p. a. čistoće. pH vrijednost pripravljene otopine, pH 6,67 određena je korištenjem pehametra "Iskra" model MA 5735. Za standardiziranje pehametra korištene su pufer otopine pH 5 (citrat, natrijev hidroksid) i pH 9 (borna kiselina, kalijev klorid, natrijev hidroksid) proizvođača "Kemika", Zagreb. Korištenjem protočnog termostata, "Compatible Control Thermostat with Controller CC1" održavana je konstantna temperatura Hanksove otopine od 37 °C.

Za pripremu samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina pripravljena je alkoholna otopina odgovarajuće kiseline korištenjem etanola, p.a.



### 3. Eksperimentalni dio

- Palmitinska kiselina, PA,  $c(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}) = 1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$
- Stearinska kiselina, SA,  $c(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}) = 1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$
- Dodecilsfosfonska kiselina, DDPA,  $c(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}(\text{OH})_2) = 0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$
- Oktadecilsfosfonska kiselina, ODPA,  $c(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2) = 0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$

Tablica 3.2. Strukturne formule ispitivanih spojeva.

<b>a) karboksilne kiseline</b>	
	Palmitinska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
	Stearinska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
<b>b) fosfonske kiseline</b>	
	Dodecilsfosfonska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$
	Oktadecilsfosfonska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$

Za pripremu elektrodeponiranog hidroksiapatita korištene su sljedeće kemikalije i otopine:

- Kalcijev nitrat tetrahidrat,  $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
- Amonijev dihidrogenfosfat,  $c(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$
- Natrijev hidroksid,  $c(\text{NaOH}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$

## 3.4. Modifikacija površine magnezija i magnezijeve AZ91D legure

### 3.4.1. Anodna oksidacija

Nakon mehaničke pripreme na površini elektroda formirani su oksidni filmovi u boratnom elektrolitu, pH 12. Svježe priređene elektrode polarizirane su na potencijalu  $-10$  mV prema potencijalu otvorenog strujnog kruga (vs.  $E_{ocp}$ ) u trajanju od 60 sekundi, te je nakon toga izveden skok na potencijal formiranja  $E_f = 1,0$  V i polarizacija u trajanju od 300 sekundi. U istraživanju modifikacije elektroda oksidnim filmovima korištene su: i) elektrokemijske tehnike (ciklička voltometrija (CV), kronoamperometrija (CA), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)) i ii) površinsko karakterizacijska tehnika fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS).

### 3.4.2. Sinteza samoorganizirajućih filmova organskih kiselina

Samoorganizirajući monoslojevi (SAM) organskih kiselina (karboksilne kiseline: palmitinska i stearinska i fosfonske kiseline: dodecilsfosfonska i oktadecilsfosfonska kiselina) formirani su na površini elektroda (Mg, AZ91D) prekrivenim prirodnim oksidnim filmom (spontano pasiviran) i potenciostatski izgrađenim oksidnim filmom. SAMovi fosfonskih kiselina formirani su i na površini termički obrađene AZ91D legure (30 min pri  $90$  °C) kako bi se na površini legure formirao film oksida. Samoorganizirajući monoslojevi karboksilnih kiselina formirani su iz  $1,0$  mmol dm<sup>-3</sup> alkoholne otopine karboksilne kiseline dok su samoorganizirajući monoslojevi fosfonskih kiselina formirani iz  $0,7$  mmol dm<sup>-3</sup> alkoholne otopine fosfonske kiseline. SAMovi organskih kiselina formirani su primjenom dviju metoda: (i) *Metoda urona* – Samoorganizirajući filmovi organskih kiselina pripremljeni su stajanjem uzoraka magnezija i AZ91D legure u alkoholnim otopinama organskih kiselina pri sobnoj temperaturi u vremenu od 1 sat i 24 sata. Nakon formiranja samoorganizirajućih filmova fosfonskih kiselina na površini termički obrađene AZ91D legure modificirana legura zagrijavana je u peći pri  $120$  °C tijekom 5,5 sati i 24 sata. (ii) *T-BAG metoda* (Tethering by Aggregation and Growth) [86] – Svježe priređena elektroda postavljena je okomito u alkoholnu otopinu odgovarajuće karboksilne kiseline temperature  $60$  °C. Tijekom samoorganiziranja, kroz 2 sata, etanol je sporo isparavao, sve dok razina

### 3. Eksperimentalni dio

---

alkoholne otopine nije pala ispod razine elektrode, odnosno dok elektroda nije ostala na „suhom“. Zatim je slijedilo naknadno zagrijavanje elektroda na temperaturi 140 °C u trajanju od 24 sata.

U istraživanju utjecaja modifikacije magnezija i AZ91D legure samoorganizirajućim filmovima organskih kiselina na njihovo korozijsko ponašanje u Hanksovoj otopini korištene su: i) elektrokemijske tehnike (ciklička voltometrija (CV) i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)) i ii) površinsko karakterizacijske tehnike (goniometrija – mjerenje kontaktnog kuta (CAM), fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS) i infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR).

#### 3.4.3. Sinteza biokeramičkog filma hidroksiapatita

##### 3.4.3.1. Elektrodepozicija

Površina AZ91D legure je poslije uobičajene mehaničke obrade i odmašćivanja stajala 1 sat u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaOH na temperaturi 80 °C nakon čega je površina legure isprana redestiliranom vodom. Na tako pripremljenu površinu elektrodeponiran je hidroksiapatit. Otopina za elektrodepoziciju hidroksiapatita pripremljena je miješanjem 50 cm<sup>3</sup> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 50 cm<sup>3</sup> 0,06 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. pH vrijednost otopine podešena je na 5,0 dodatkom otopine HNO<sub>3</sub>, koncentracije 0,5 mol dm<sup>-3</sup>. Elektrodepozicija je provedena na potencijalu od -2,0 V u trajanju od 180 minuta pri sobnoj temperaturi. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl/3M KCl, dok je protuelektroda bila platinska elektroda. Kako bi za vrijeme elektrodepozicije koncentracija Ca<sup>2+</sup> i HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iona bila jednolika, elektrolit je miješan magnetnom miješalicom konstantnom brzinom. Poslije elektrodepozicije površina legure isprana je redestiliranom vodom i stavljena 1 sat u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> NaOH na 80 °C nakon čega je površina opet isprana redestiliranom vodom. Elektrodepozicijom na površini AZ91D legure dolazi do formiranja filma kalcijevog hidrogenfosfata dihidrata, DCPD, CaHPO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O koji je manje otporan na koroziju i koji se kiselo-baznom reakcijom (boravak elektrode 1 sat u 1,0 mol dm<sup>-3</sup> NaOH na 80 °C) prevodi u hidroksiapatit. Otopina za elektrodepoziciju hidroksiapatita pripremljena je miješanjem 50 cm<sup>3</sup> 0,10 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 50 cm<sup>3</sup> 0,06 mol dm<sup>-3</sup> vodene otopine NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

### 3. Eksperimentalni dio

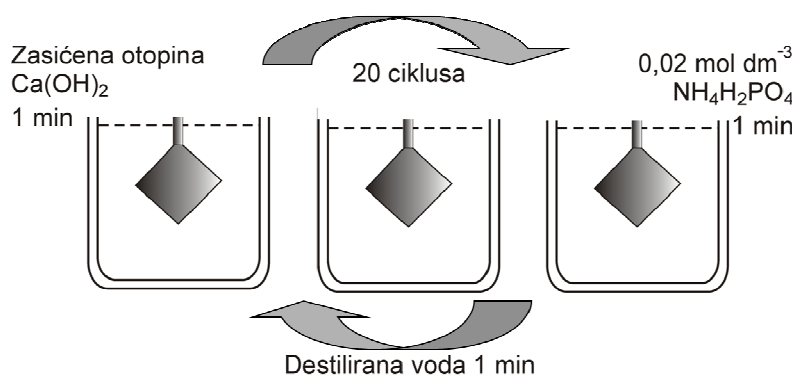
---

U istraživanju modifikacije AZ91D legure biokeramičkim filmom hidroksiapatita korištene su: i) elektrokemijske tehnike (ciklička voltometrija (CV) i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)) i ii) površinsko karakterizacijske tehnike (infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR) i pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

#### 3.4.3.2. Metoda izmjeničnog uranjanja (MIU)

Metoda izmjeničnog uranjanja (MIU) podrazumijeva naizmjenično uranjanje prethodno pripremljene elektrode u trajanju od 1 minute u zasićenu otopinu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i u  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  vodenu otopinu  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Otopine su miješane magnetnom miješalicom konstantnom brzinom. Elektroda je naizmjenice uranjana u otopine 20 puta. Nakon svakog uranjanja elektroda je 1 minutu ispirana redestiliranom vodom. Deponiranje hidroksiapatita završeno je uranjanjem elektrode u zasićenu otopinu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u trajanju od 1 minute. Elektroda je zatim osušena u struji dušika i sušena na  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  5 sati.

Za istraživanje korozijske stabilnosti AZ91D legure s filmom hidroksiapatita deponiranim MIU metodom u Hanksovoj otopini korištene su metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) i potenciodinamičke polarizacije.



**Slika 3.2.** Metoda izmjeničnog uranjanja (MIU).

#### 3.5. Mjerne tehnike

Elektrokemijska mjerenja na nemodificiranim i modificiranim površinama magnezija i magnezijeve AZ91D legure provedena su *in situ* elektrokemijskim mjernim tehnikama:

- Cikličkom voltametrijom  
(*Cyclic voltammetry, CV*),
- Kronoamperometrijom  
(*Chronoamperometry, CA*),
- Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom  
(*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*).

Karakterizacija nemodificiranih i modificiranih površina magnezija i magnezijeve AZ91D legure provedena je sljedećim mjernim tehnikama:

- Goniometrijom – mjerenjem kontaktnog kuta  
(*Goniometry – Contact Angle Measurements, CAM*),
- Fotoelektronskom spektroskopijom X-zrakama  
(*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*),
- Infracrvenom spektroskopijom sa Fourierovom transformacijom  
(*Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR*),
- Pretražnom elektronskom mikroskopijom  
(*Scanning Electron Microscopy, SEM*).

*Ciklička voltametrij* (CV). Osnovna elektrokemijska tehnika koja se koristi za dobivanje prvih informacija o ispitivanom sustavu kontinuiranom promjenom potencijala. Eksperimenti su provedeni, u definiranom području potencijala.

Elektrokemijsko ponašanje nemodificiranih i modificiranih uzoraka magnezija i AZ91D legure ispitivano je metodama cikličke voltametrije u Hanksovoj otopini i u boratnom elektrolitu pH 12. Svakom mjerenju prethodila je mehanička priprema elektrode.

*Kronoamperometrija* (CA). Tijekom formiranja oksid/hidroksidnog filma u boratnom elektrolitu pH 12 pri potenciostatskim uvjetima (potencijal formiranja u rasponu od 0,8 V do 1,6 V) u vremenu od 5 minuta snimani su struja-vrijeme odgovori. Praćenje strujnog odziva

### 3. Eksperimentalni dio

---

trajalo je do postizanja stacionarne vrijednosti struje. Svježe priređene elektrode polarizirane su na potencijalu  $-10 \text{ mV vs. } E_{\text{ocp}}$  u trajanju od 60 sekundi, te je nakon toga izveden skok na potencijal formiranja oksid/hidroksidnog filma.

Početni stupanj nukleacije oksid/hidroksidnog filma na magneziju istraživana je snimanjem struja-vrijeme odgovora u kratkim vremenima (5 s) od potencijala otvorenog strujnog kruga,  $E_{\text{ocp}}$  do 1,0 V u boratnom elektrolitu, pH 12.

*Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).* Elektrokemijska impedancijska spektroskopija korištena je za istraživanje korozijske stabilnosti spontano pasivacijom formiranog i potenciostatski formiranog oksid/hidroksidnog filma na magneziju i na AZ91D leguri u boratnom elektrolitu pH 12. Oksid/hidroksidni film na površini elektroda izgrađen je potenciostatski iz boratnog elektrolita pH 12. Potencijal tranzijenta bio je 1,0 V, a vrijeme trajanja tranzijenta 5 minuta. Elektrodamama s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski formiranim oksidnim filmom određen je potencijal nultog naboja snimanjem EIS spektra u Hanksovoj otopini na frekvenciji pri kojoj dominira kapacitivno ponašanje elektrode (1000 Hz) u području potencijala od  $-1,8 \text{ V}$  do  $-1,5 \text{ V}$  ( $\approx \pm 200 \text{ mV vs. } E_{\text{ocp}}$ ) s promjenom brzine potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Potencijal nultog naboja odgovara vrijednosti potencijala pri kojoj je vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja najmanja. Kapacitet elektrokemijskog dvosloja  $C_{dl}$  određen je iz dobivenih rezultata imaginarnu komponente impedancije korištenjem jednadžbe:

$$C_{dl} = \left| \frac{1}{2\pi f Z''} \right| \quad (3.1)$$

Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom istraživana je i utjecaj termičke obrade elektrode na korozijsku otpornost magnezija i AZ91D legure u Hanksovoj otopini pH 6,67, na temperaturi  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Svježe priređena elektroda nakon stajanja 2 sata na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  u etanolu zagrijavana je 24 sata odnosno 48 sati na temperaturi  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nakon hlađenja i 30 minutne stabilizacije na potencijalu otvorenog strujnog kruga u Hanksovoj otopini snimljeni su impedancijski spektri u širokom području frekvencija.

EIS mjerenjima ispitivan je utjecaj pH boratnog elektrolita u kojem je prethodno stvoren oksidni film na površini AZ91D legure na njenu korozijsku stabilnost u Hanksovoj otopini na temperaturi  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . pH boratnog elektrolita podešavan je dodatkom otopine NaOH koncentracije  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Priređene su otopine borata čiji je pH bio od 8,0 do 12,0. Filmovi

### 3. Eksperimentalni dio

---

na AZ91D leguri formirani su potenciostatski skokom sa potencijala otvorenog strujnog kruga na potencijal tranzijenta  $E_t = +1,0$  V u trajanju od 5 minuta. Stabilnost tako izgrađenih filmova ispitivana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u Hanksovoj otopini u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije na istom potencijalu.

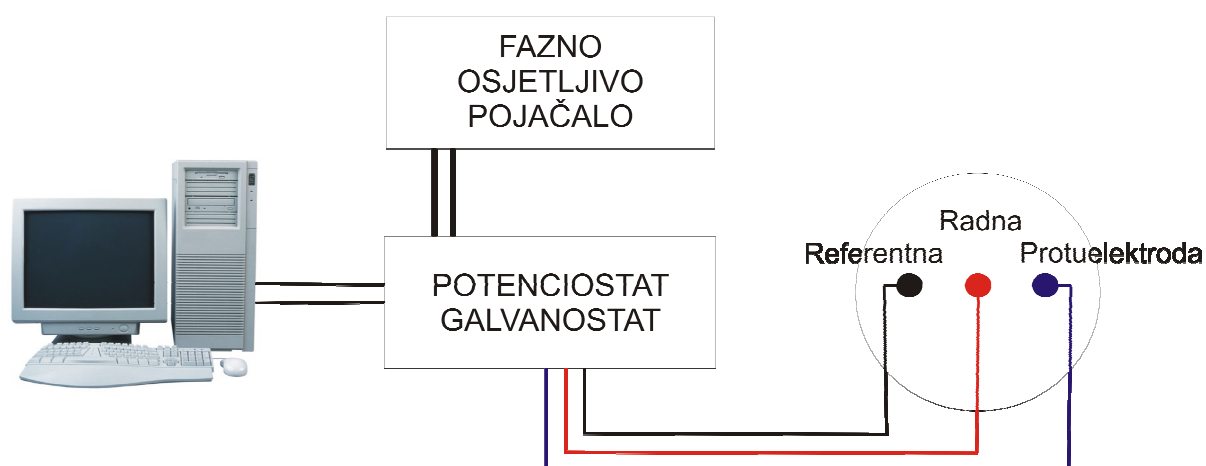
Korozivna otpornost modificiranih i nemodificiranih uzoraka magnezija i AZ91D legure ispitana je snimanjem EIS spektara u Hanksovoj otopini (37 °C). Impedancijska mjerenja izvedena su u području frekvencija od 100 kHz do 0,1 Hz s amplitudom pobude na potencijalu otvorenog strujnog kruga ( $E_{ocp}$ ) od  $\pm 5$  mV.

Modeliranje spektara prikladnim električnim ekvivalentnim krugovima (EEK) provedeno je nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS algoritam); vrijednosti elemenata predloženih krugova pokazuju Hi-kvadrat vrijednost ( $\chi^2$ ) reda veličine  $10^{-3}$  (greške od 0,5-3 %).

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su korištenjem slijedećih instrumenata:

- Potenciostat / Galvanostat EG&G Princeton Applied Research Model 273A
- Potenciostat / Galvanostat Solartron SI 1287
- Solartron HF Frequency Response Analyzer (FRA) SI 1255

Solartron instrumenti kontrolirani su računalnim programima Zplot i CorrWare. Za kontrolu PAR instrumenta korišten je program ECHEM, a za obradu podataka korišteni su programi Zview i CorrView. Shema aparature korištene u radu prikazana je na slici 3.4.



**Slika 3.3.** Shematski prikaz aparature za elektrokemijska mjerenja.

### 3. Eksperimentalni dio

---

*Goniometrija – mjerenje kontaktnog kuta.* Površinske karakteristike modificiranih površina AZ91D legure određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, Germany. Mjerenja su provedena pri konstantnoj temperaturi od  $25,0 \pm 0,5$  °C, a primijenjene su različite testne tekućine (volumen  $1 \times 10^{-6}$  dm<sup>3</sup>): redestilirana voda, formamid i dijodometan. Srednja vrijednost kontaktnog kuta,  $\theta$  za pojedinu testnu tekućinu dobivena je na osnovi pet mjerenja na različitim mjestima na površini uzoraka, očitana nakon 5 sekundi stabilizacije [89]. Slobodne energije površina  $\gamma$  uzoraka modificirane AZ91D legure izračunate su iz vrijednosti kontaktnih kutova pomoću računalnog programa SCA 20 ver. 2.01, Data Physics Instruments, GmbH, 2001, primjenom Owens-Wendtovog i Wuovog harmonijskog modela.

*Fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (XPS).* XPS spektri snimljeni su u UHV komori (tlak od  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  Pa) SPECS sustava sa Phoibos MCD 100 elektron analizatorom i monokromatiziranim Al K <sub>$\lambda$</sub>  zračenjem (1486,7 eV). Za energijski korak od 10 eV, ukupna rezolucijska energija bila je oko 0,8 eV. Fotoemisijski spektri simulirani su s nekoliko kompleta mješovitih Gaussian-Lorentzian funkcija s interaktivnom Shirley metodom za oduzimanje pozadine.

*Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR).* Karakterizacija SAMova organskih kiselina i biokeramičkog filma hidroksiapatita i određivanje funkcionalnih skupina na modificiranim uzorcima magnezija i AZ91D legure provedeni su korištenjem FTIR spektroskopije. FTIR spektri snimljeni su korištenjem Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometra. FTIR spektrogrami uzoraka (prosječno 4 skena) snimljeni su korištenjem HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance) metode u području valnih brojeva od 4000-650 cm<sup>-1</sup> uz spektralnu rezoluciju od 4 cm<sup>-1</sup>.

*Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).* Karakterizacija nemodificiranog i slojem hidroksiapatita modificiranog uzorka AZ91D legure provedena je korištenjem SEM analize. Mikrostruktura i morfologija površine AZ91D legure snimljeni su visoko-rezolucijskim pretražnim mikroskopom (SEM; Jeol Ltd. FE SEM, model JSM-7000F).





## **4. REZULTATI**



## § 4. REZULTATI

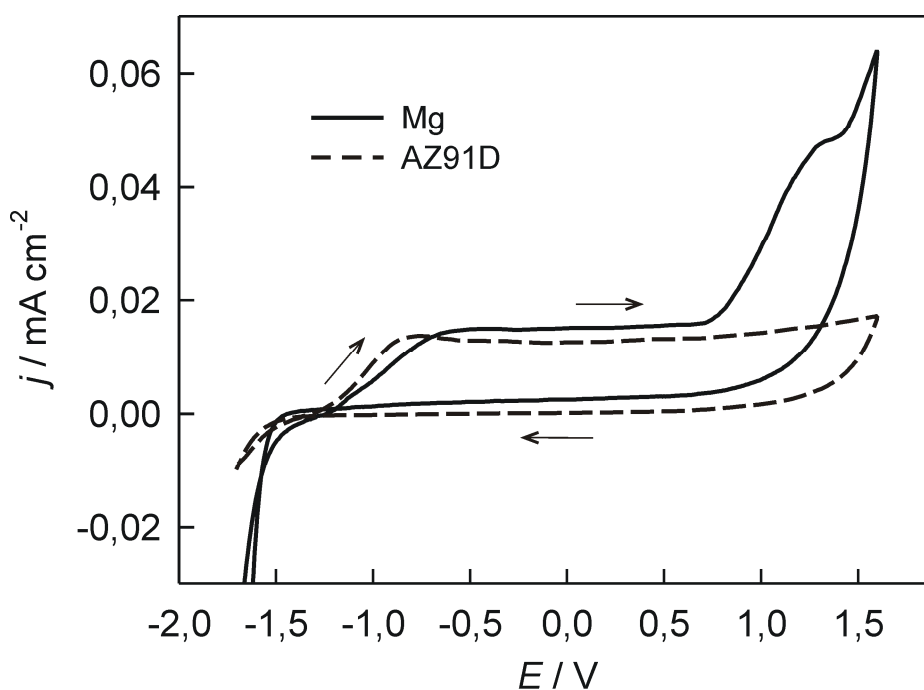
### 4.1. Oksidni filmovi na Mg i AZ91D leguri

#### 4.1.1. Ciklička voltametrija

##### 4.1.1.1. Ciklički voltamogrami Mg i AZ91D legure u boratnom elektrolitu

Slika 4.1 prikazuje cikličke voltamograme magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog elektrolita, pH 12 snimljene u području potencijala od -1,7 V do +1,6 V brzinom promjene potencijala od  $10 \text{ mV s}^{-1}$  na temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

U anodnom djelu voltamograme karakterizira široki strujni plato koji odgovara rastu oksid/hidroksidnog filma. Strujni plato AZ91D legure je duži i ima niže gustoće struje u odnosu na magnezij. Pri potencijalima većim od 1,3 V kod magnezija dolazi do porasta anodne struje zbog razvijanja kisika. U povratnom ciklusu voltamograme karakterizira nepostojanje katodnog strujnog maksimuma. Struje razvijanja vodika veće su za magnezij u odnosu na AZ91D leguru.

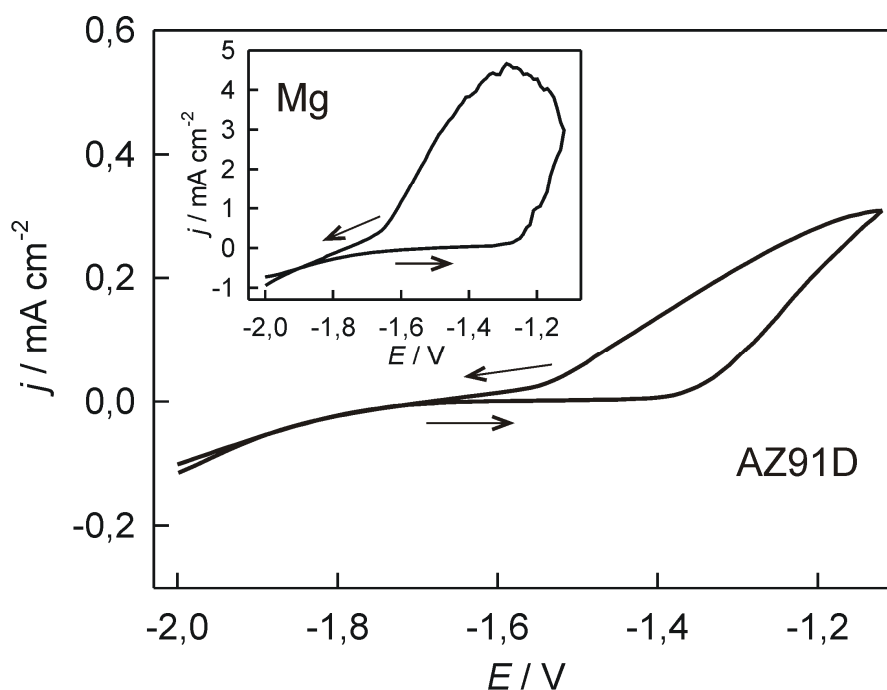


**Slika 4.1.** Ciklički voltamogrami magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog elektrolita, pH 12.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 4.1.1.2. Ciklički voltamogrami Mg i AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Slika 4.2 prikazuje ciklički voltamogram AZ91D legure u Hanksovoj otopini, pH 6,67 temperature 37 °C. Voltamogram je snimljen u području potencijala od -2,0 V do -1,1 V brzinom promjene potencijala od 10 mV s<sup>-1</sup> na svježe priređenoj elektrodi. Snimanju voltamograma je prethodila stabilizacija elektrode na potencijalu otvorenog kruga ( $E_{ocp}$ ) u Hanksovoj otopini u trajanju od 30 minuta. Za usporedbu je kao detalj slike prikazan ciklički voltamogram magnezija snimljen pri istim uvjetima.

Kod AZ91D legure prijelaz iz katodnog u anodno područje struje zbiva se na potencijalu -1,5 V nakon čega struja tijekom polarizacije polako raste, jer na zraku stvoreni pasivni film sprječava anodno otapanje. Nagli porast struje pri potencijalu -1,3 V uzrokovan je lokalnom korozijom. Voltamogram magnezija snimljen pri istim uvjetima (detalj slike) pokazuje znatno veće gustoće struje. Prijelaz iz katodnog u anodno područje struje je na potencijalu -1,6 V, dok je nagli porast struje na -1,5 V.



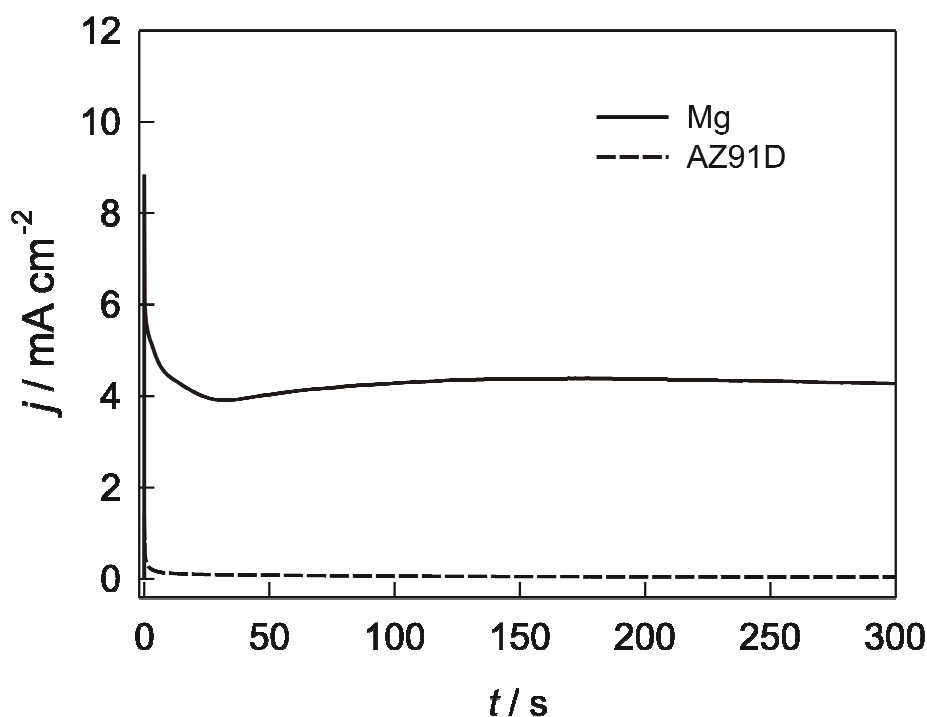
**Slika 4.2.** Ciklički voltamogram AZ91D legure u Hanksovoj otopini.  $v= 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Detalj: Ciklički voltamogram magnezija snimljen pri istim uvjetima.

## 4. Rezultati

### 4.1.2. Potenciostatski tranzijenti na Mg i AZ91D leguri u boratnom elektrolitu

Potenciostatski tranzijenti karakteristični za elektrokemijsko formiranje filma magnezijevog oksid/hidroksida na sveže pripremljenim elektrodama od magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog elektrolita, pH 12 prikazani su na slici 4.3. Sveže priređene elektrode polarizirane su na potencijalu  $-10$  mV vs.  $E_{ocp}$  u trajanju od 60 sekundi, te je nakon toga izveden skok na potencijal tranzijenta  $E_t = 1,0$  V. Tranzijenti su snimani u trajanju od 300 sekundi.

Oba tranzijenta imaju sličan tok: tijekom tranzijenta struja dostiže svoj maksimum te nakon maksimuma počinje opadati i dostizati stacionarnu vrijednost. Oblik krivulje karakterističan je za anodnu nukleaciju i rast depozita na vodljivoj površini. U trenutku narinjavanja potencijala, prisutna je struja nabijanja elektrokemijskog dvosloja, dok je pad gustoće struje uzrokovan nukleacijom i rastom filma. Pri duljim vremenima gustoća struje tranzijenta postaje konstantna zbog uspostavljanja ravnoteže između reakcija otapanja i formiranja filma. Gustoće struje tranzijenta za AZ91D leguru su znatno niže od struja za magnezij.



**Slika 4.3.** Potenciostatski tranzijenti snimljeni na elektrodama od magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog elektrolita, pH 12. Potencijal tranzijenta  $E_t = 1,0$  V.

### 4.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga,  $E_{ocp}$  u Hanksovoj otopini temperature 37 °C istraživana je korozijska otpornost nemodificiranih i modificiranih elektroda od magnezija i AZ91D legure. Modifikacija površine provedena je i) potenciostatskom anodizacijom u boratnom elektrolitu pH 12, ii) SAMovima karboksilnih kiselina, iii) SAMovima fosfonskih kiselina i iv) biokeramičkim filmom HApa.

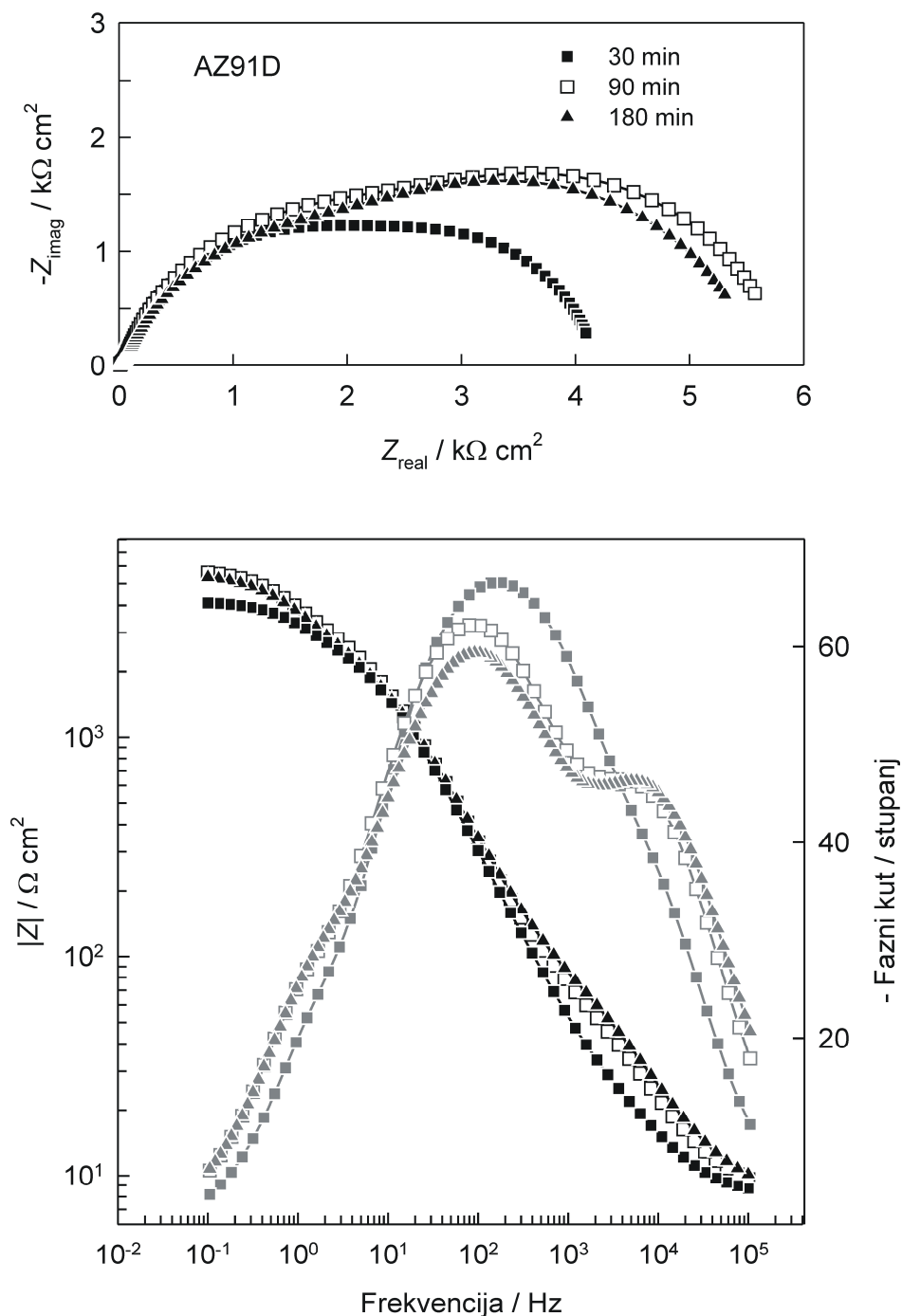
Preliminarna istraživanja uključivala su snimanje elektrokemijskih impedancijskih spektara u boratnom elektrolitu pH 12 i u Hanksovoj otopini elektroda s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski formiranim oksidnim filmom. Iz preliminarnih mjerenja jasno se može vidjeti da je korozijska stabilnost AZ91D legure veća od korozijske stabilnosti magnezija. Također su preliminarna mjerenja uključivala određivanje potencijala nultog naboja elektroda s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski formiranim oksidnim filmom kao i istraživanje utjecaja duljine trajanja termičke obrade (na 140 °C) na korozijsku otpornost elektrode od magnezija snimanjem EIS spektra u Hanksovoj otopini. Potencijal nultog naboja spontano pasivirane elektrode od magnezija u Hanksovoj otopini je -1,5 V dok je potencijal nultog naboja spontano pasivirane elektrode od AZ91D legure u Hanksovoj otopini -1,6 V. Niže vrijeme zagrijavanja (24 sata) elektrode od magnezija na temperaturi 140 °C rezultira većom vrijednošću polarizacijskog otpora što ukazuje na bolja zaštitna svojstva formiranog oksidnog filma.

#### 4.1.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u Hanksovoj otopini

Elektrokemijsko ponašanje magnezijeve AZ91D legure izložene Hanksovoj otopini istraživano je mjerenjem EIS na  $E_{ocp}$  nakon različitih vremena izloženosti Hanksovoj otopini (slika 4.4). U Nyquistovom prikazu uočava se da se polarizacijski otpor povećava povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini. U Bodeovom prikazu povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini uočljivija postaje druga vremenska konstanta. Stoga

#### 4. Rezultati

je analiza impedancijskih spektara provedena pomoću kruga koji sadrži dvije vremenske konstante.



**Slika 4.4.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga tijekom njenog boravka u elektrolitu.



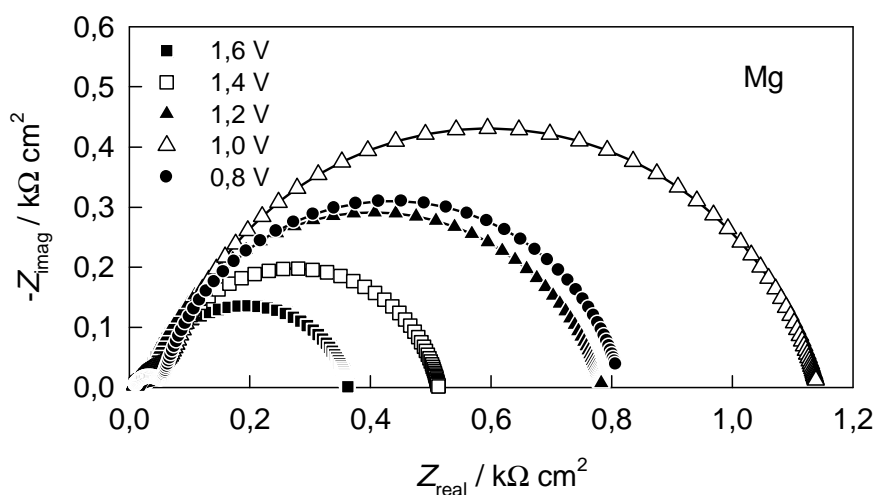
## 4. Rezultati

### 4.1.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini

#### 4.1.3.2.1. Utjecaj potencijala anodizacije

Oksidni filmovi su na magneziju prethodno izgrađeni potenciostatskom polarizacijom svježe priređene elektrode u boratnom elektrolitu pH 12. Vrijednost primijenjenog potencijala bile su u rasponu od 0,8 V do 1,6 V u trajanju od 5 minuta. Korozijska otpornost formiranih filmova istraživana je u Hanksovoj otopini na temperaturi 37 °C u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga,  $E_{ocp}$  nakon prethodne stabilizacije u trajanju od 30 minuta. Impedancijski odzivi prikazani su na slici 4.5.

U Nyquistovom dijagramu uočavaju se dva dobro definirana kapacitivna polukruga, manji u području visokih frekvencija i veći u području srednjih i niskih frekvencija. Polarizacijski otpor najmanji je za film formiran na potencijalu 1,6 V i raste smanjenjem potencijala formiranja filma. Najveći polarizacijski otpor, odnosno najbolju otpornost prema koroziji u Hanksovoj otopini pokazuje film formiran na potencijalu 1,0 V. Eksperimentalni rezultati usklađivani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz tablice 5.3 u kojoj su prikazane vrijednosti elemenata dobivene usklađivanjem.



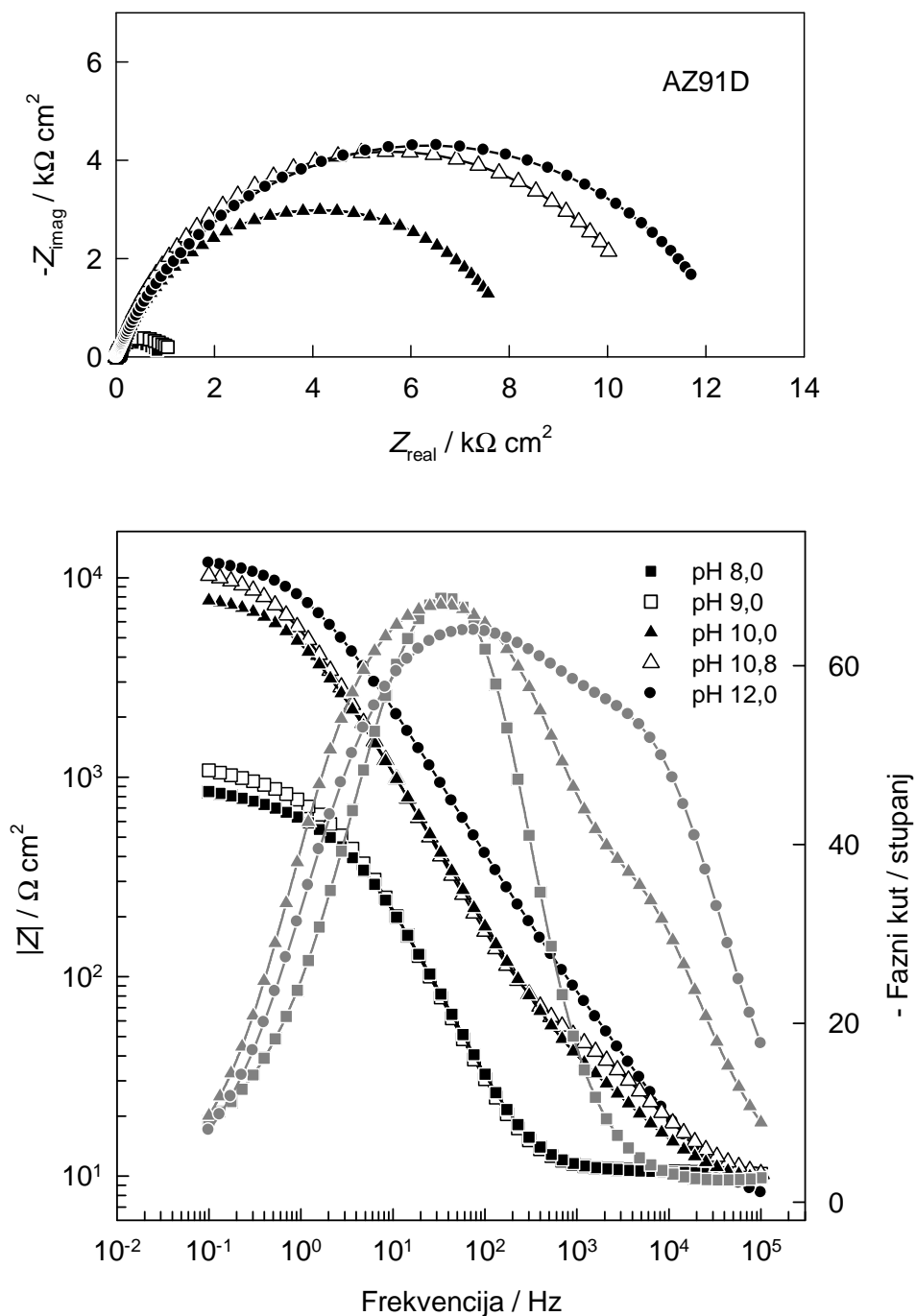
**Slika 4.5.** Nyquistov prikaz impedancijskih spektara magnezija sa potenciostatski izgrađenim oksidnim filmom na odabranom potencijalu snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

### 4.1.3.2.2. Utjecaj pH

Ispitivan je utjecaj pH boratnog elektrolita u kojem je prethodno stvoren oksidni film na površini AZ91D legure na njenu korozivnu stabilnost u Hanksovoj otopini na temperaturi 37 °C. Utjecaj pH na impedancijske spektre AZ91D legure snimljene u Hanksovoj otopini u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije na istom potencijalu prikazan je na slici 4.6.

Uočljivo je da porastom pH elektrolita raste polarizacijski otpor filma i snižava se njegov kapacitet, što ukazuje na bolja zaštitna svojstva filma formiranog pri višim pH vrijednostima. Ovisnost faznog kuta o frekvenciji ukazuje na postojanje dviju vremenskih konstanti pa su eksperimentalni impedancijski spektri matematički usklađeni korištenjem ekvivalentnog električkog kruga koji sadrži dvije vremenske konstante.

#### 4. Rezultati



**Slika 4.6.** Nyquistov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure sa potenciostatski izgrađenim oksidnim filmom u boratnom elektrolitu određenog pH snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

### 4.2. SAMovi karboksilnih kiselina na Mg i AZ91D leguri

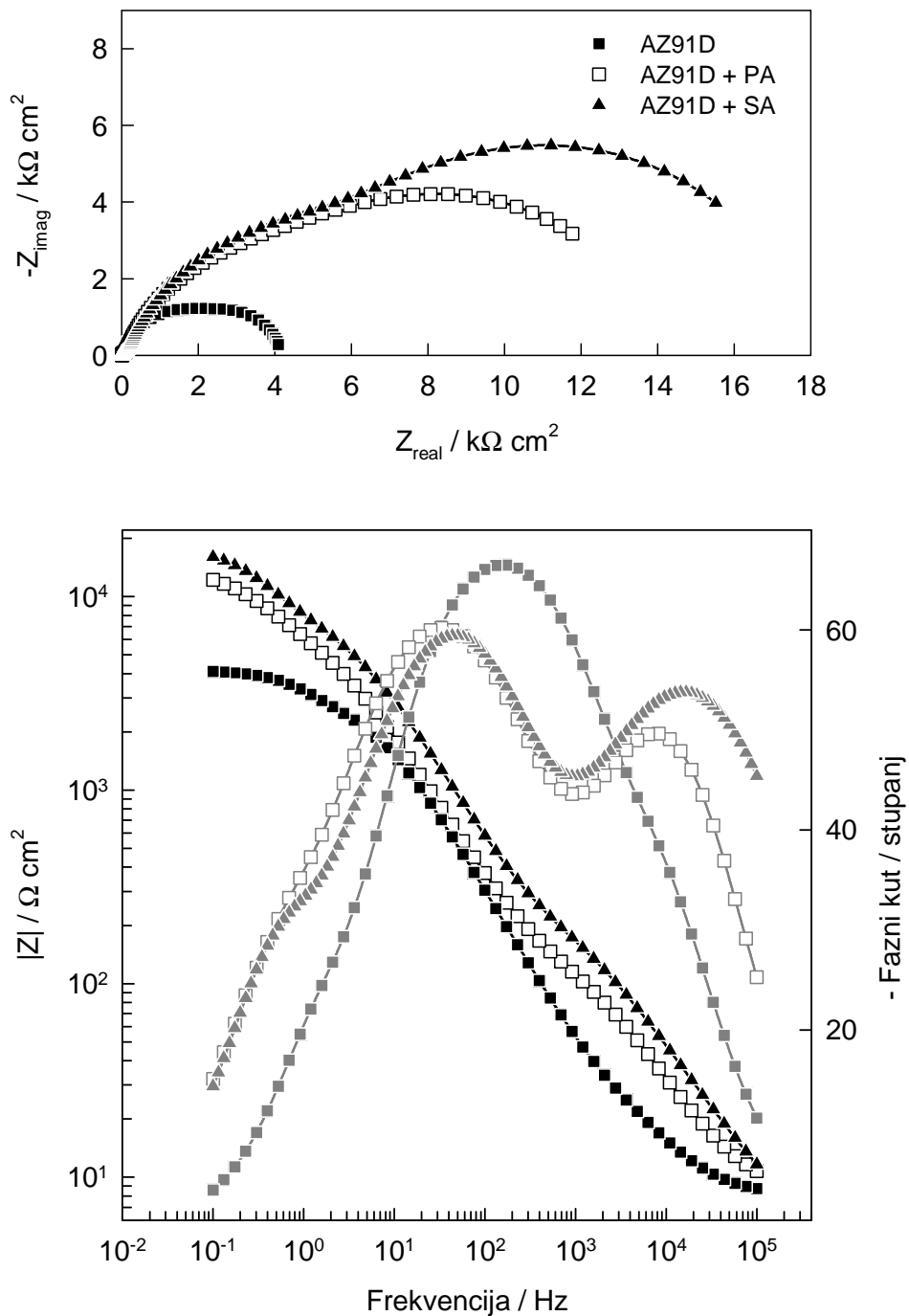
S ciljem povećanja korozijske otpornosti i biokompatibilnosti magnezija i AZ91D legure elektrode su dodatno modificirane samoorganizirajućim monoslojevima (SAMovima) karboksilnih kiselina. Za modifikaciju površine korištene su stearinska kiselina (SA) i palmitinska kiselina (PA). Ispitivane karboksilne kiseline su neotrovne i biokompatibilne endogene zasićene dugolančane masne kiseline. SAMovi su formirani na prirodnom oksidnom filmu i na potenciostatski stvorenom oksidnom filmu na površini magnezija i AZ91D legure.

#### *4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini*

Na slici 4.7 je Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara svježe priređenih AZ91D legura na čijim prirodnim oksidnim filmovima je formiran SAM palmitinske i stearinske kiseline. Impedancijski spektri snimljeni su na potencijalu otvorenog strujnog kruga u Hanksovoj otopini pH 6,67 na temperaturi 37 °C. Prije snimanja impedancijskih spektara elektrode su stabilizirane 60 minuta u Hanksovoj otopini. Za usporedbu je prikazan i impedancijski spektar AZ91D legure s prirodnim oksidnim filmom snimljen pri istim uvjetima.

Iz Nyquistovog prikaza uočljivo je da karboksilne kiseline povećavaju polarizacijski otpor, dok Bodeov prikaz jasno ukazuje na postojanje dviju vremenskih konstanti. Polarizacijski otpor elektrode modificirane SAMom stearinske kiseline veći je od polarizacijskog otpora elektrode modificirane SAMom palmitinske kiseline. Eksperimentalni impedancijski spektri matematički su usklađeni korištenjem ekvivalentnog električkog kruga iz tablice 5.4 u kojoj su prikazane vrijednosti elemenata dobivene usklađivanjem.

#### 4. Rezultati



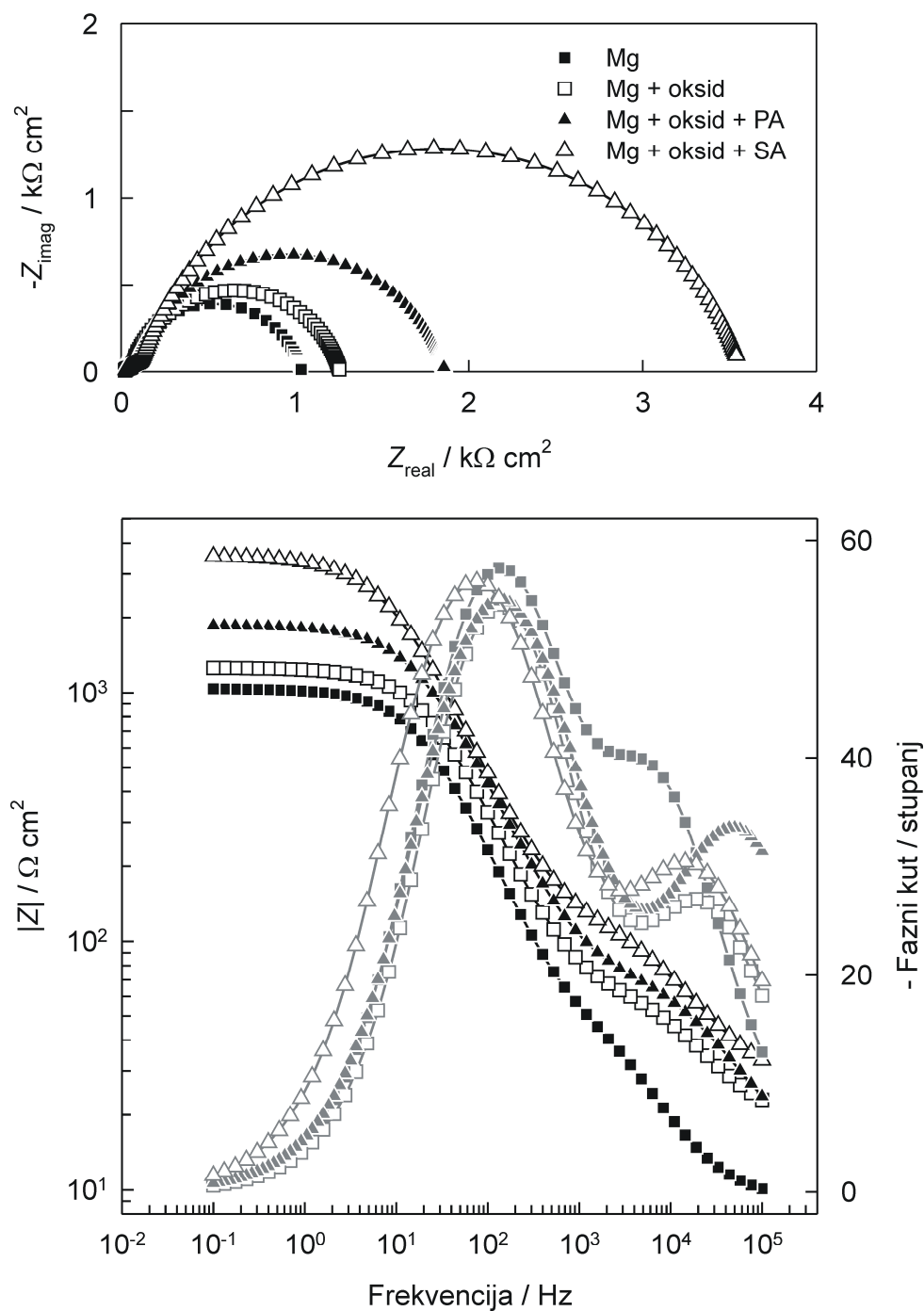
**Slika 4.7.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemođificirane i SAMom karboksilne kiseline mođificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

##### *4.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini*

Na potenciostatski formirani oksidni film u boratnom elektrolitu pH 12 nanese su SAMovi stearinske i palmitinske kiseline iz njihovih alkoholnih otopina. Vrijeme samoorganiziranja filmova karboksilnih kiselina iznosilo je 1 sat i 24 sata. Kako bi se odredilo zaštitno djelovanje SAMova ispitivanih karboksilnih kiselina i ispitao utjecaj duljine alkilnog lanca kao i vremena samoorganiziranja karboksilata na elektrokemijsko ponašanje granice faza oksidni film|SAM|elektrolit, provedena su mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Impedancijski spektri snimljeni su u Hanksovoj otopini, pH 6,67 na temperaturi 37 °C nakon 30 minuta stabilizacije na  $E_{ocp}$ . Impedancijski spektri elektroda od magnezija i AZ91D legure s potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima na kojima su formirani SAMovi stearinske i palmitinske kiseline prikazani su na slikama 4.8, 4.9 i 4.10. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri elektroda s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski formiranim filmom.

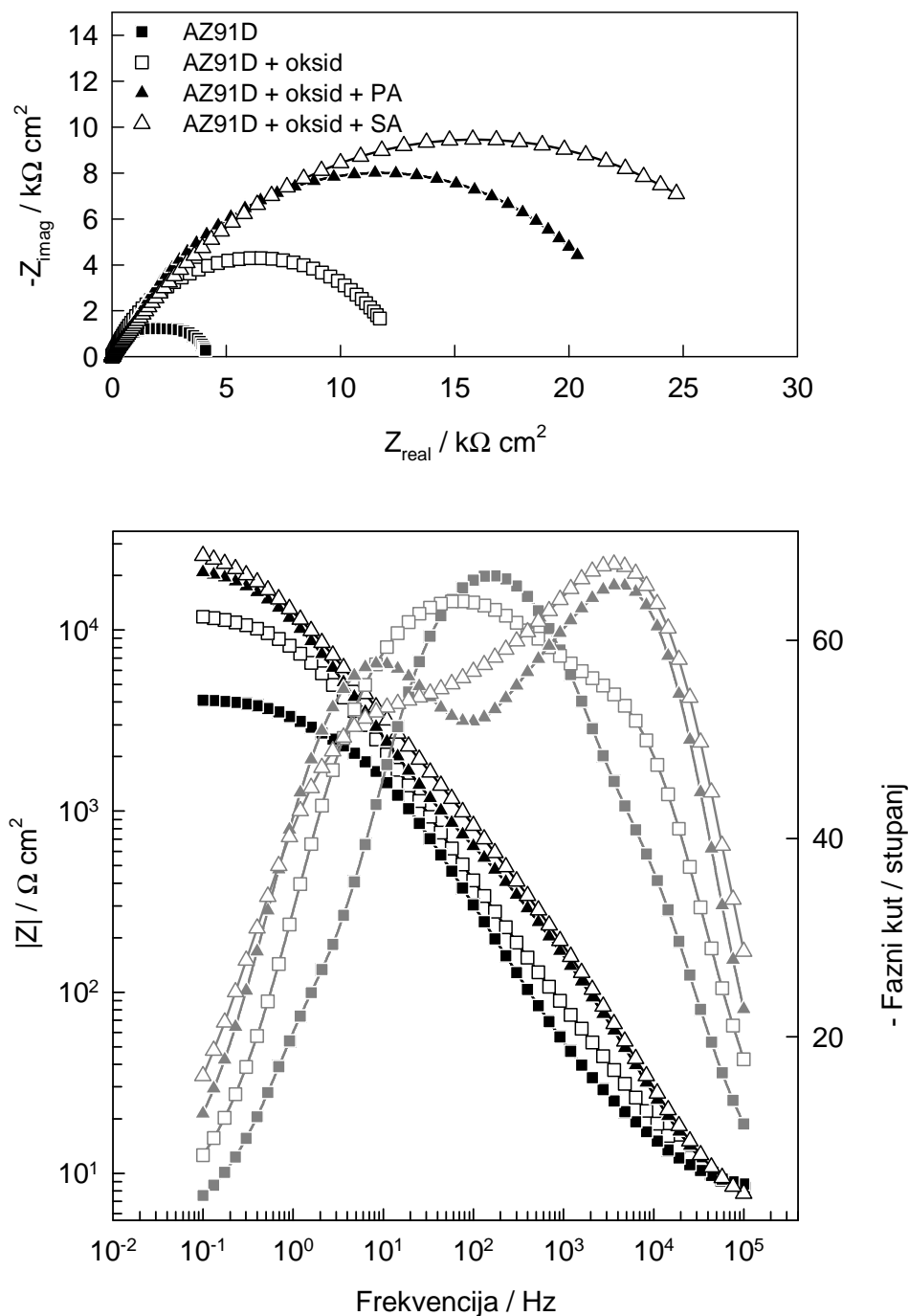
U Nyquistovim prikazima uočljivo je da SAMovi stearinske i palmitinske kiseline uzrokuju povećanje promjera kapacitivnog polukruga odnosno povećavaju polarizacijski otpor elektrode s potenciostatski formiranim oksidnim filmom. U Nyquistovom prikazu također se uočava povećanje promjera kapacitivnog polukruga s porastom duljine alkilnog lanca i vremena samoorganiziranja (ako se usporede slike 4.9 i 4.10). U Bodeovom prikazu elektrode od AZ91D legure čiji je potenciostatski stvoren film modificiran SAMom palmitinske odnosno stearinske kiseline (slika 4.9 i 4.10) može se uočiti postojanje dviju vremenskih konstanti. Analiza impedancijskih spektara provedena je prema ekvivalentnom električnom krugu prikazanom u odgovarajućoj tablici, dok se vrijednosti elemenata EEK nalaze u tablici 5.5. (slika 4.8), tablici 5.6 (slika 4.9) i tablici 5.7 (slika 4.10).

#### 4. Rezultati



**Slika 4.8.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificiranog, anodiziranog i anodiziranog i SAMom karboksilne kiseline modificiranog magnezija snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

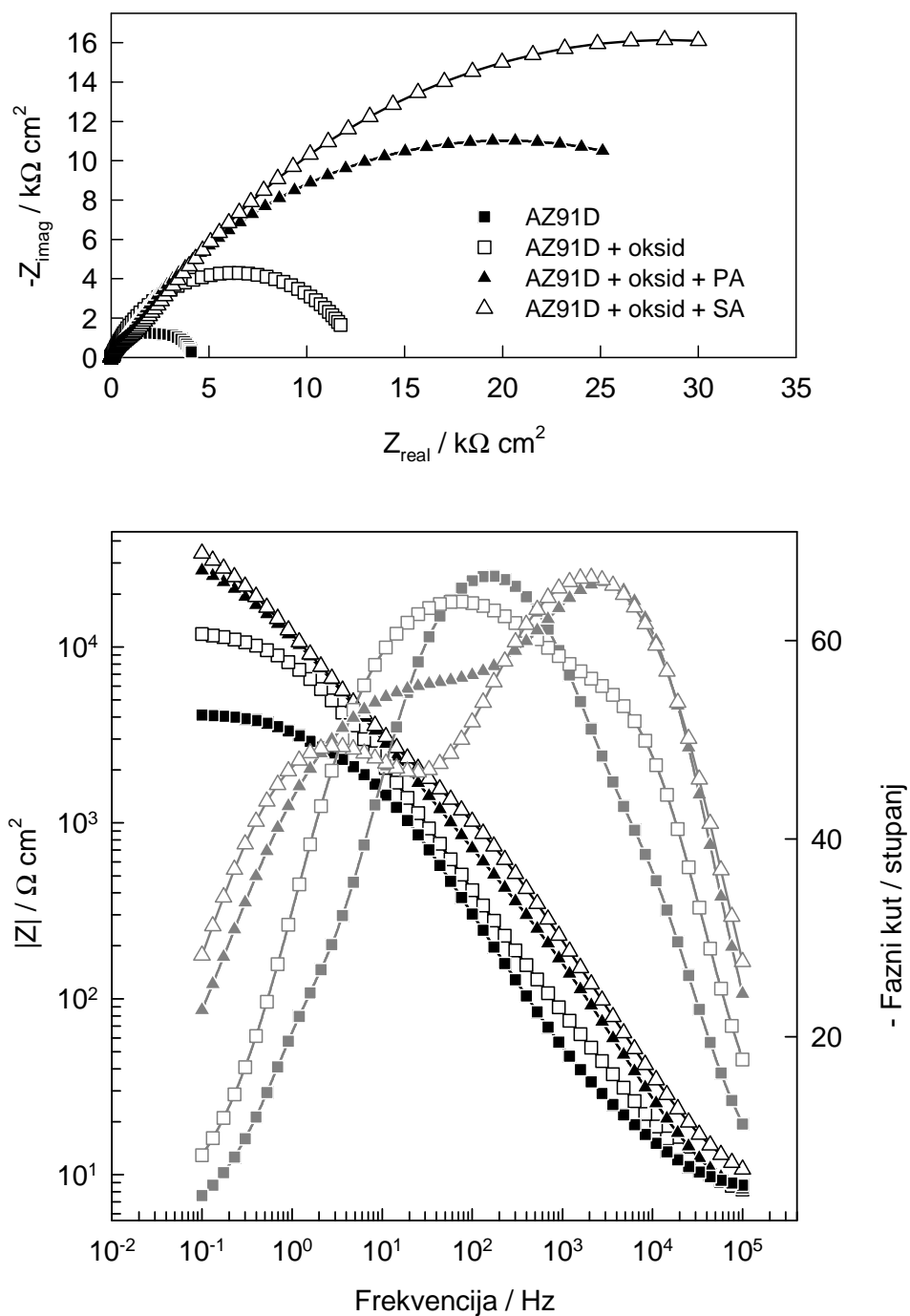
#### 4. Rezultati



**Slika 4.9.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane, anodizirane i anodizirane i SAMom karboksilne kiseline modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme samoorganiziranja karboksilatnih filmova iznosio je 1 sat.



#### 4. Rezultati



**Slika 4.10.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane, anodizirane i anodizirane i SAMom karboksilne kiseline modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme samoorganiziranja karboksilatnih filmova iznosio je 24 sata.

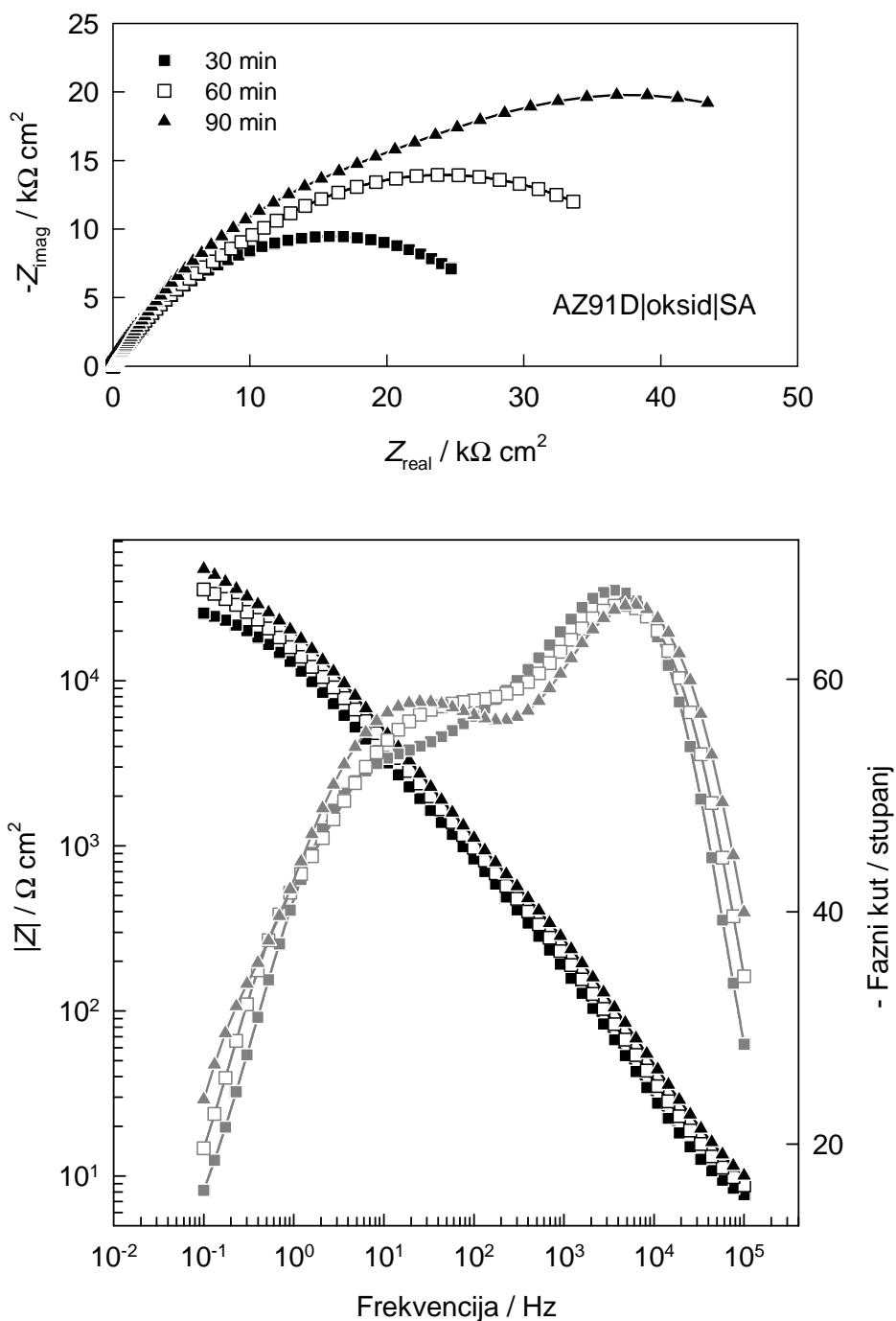
#### 4. Rezultati

---

Utjecaj vremena izloženosti Hanksovoj otopini na elektrokemijsko ponašanje AZ91D legure anodizirane i modificirane SAMom stearinske kiseline ispitivano je impedancijskom spektroskopijom. Na slici 4.11 je Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure čiji je potenciostatski formirani oksidni film modificiran SAMom stearinske kiseline. Impedancijski spektri snimljeni su na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon različitih vremena izloženosti Hanksovoj otopini na temperaturi 37 °C.

Iz Nyquistovog prikaza je vidljivo da se polarizacijski otpor povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini povećava što može upućivati na bolja zaštitna svojstva SAMa ili na formiranje korozijskih produkata u Hanksovoj otopini. Povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini uočljivija postaje druga vremenska konstanta. Analiza impedancijskih spektara provedena je korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz tablice 5.8 u kojoj su i prikazane vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga dobivene matematičkim usklađivanjem.

#### 4. Rezultati

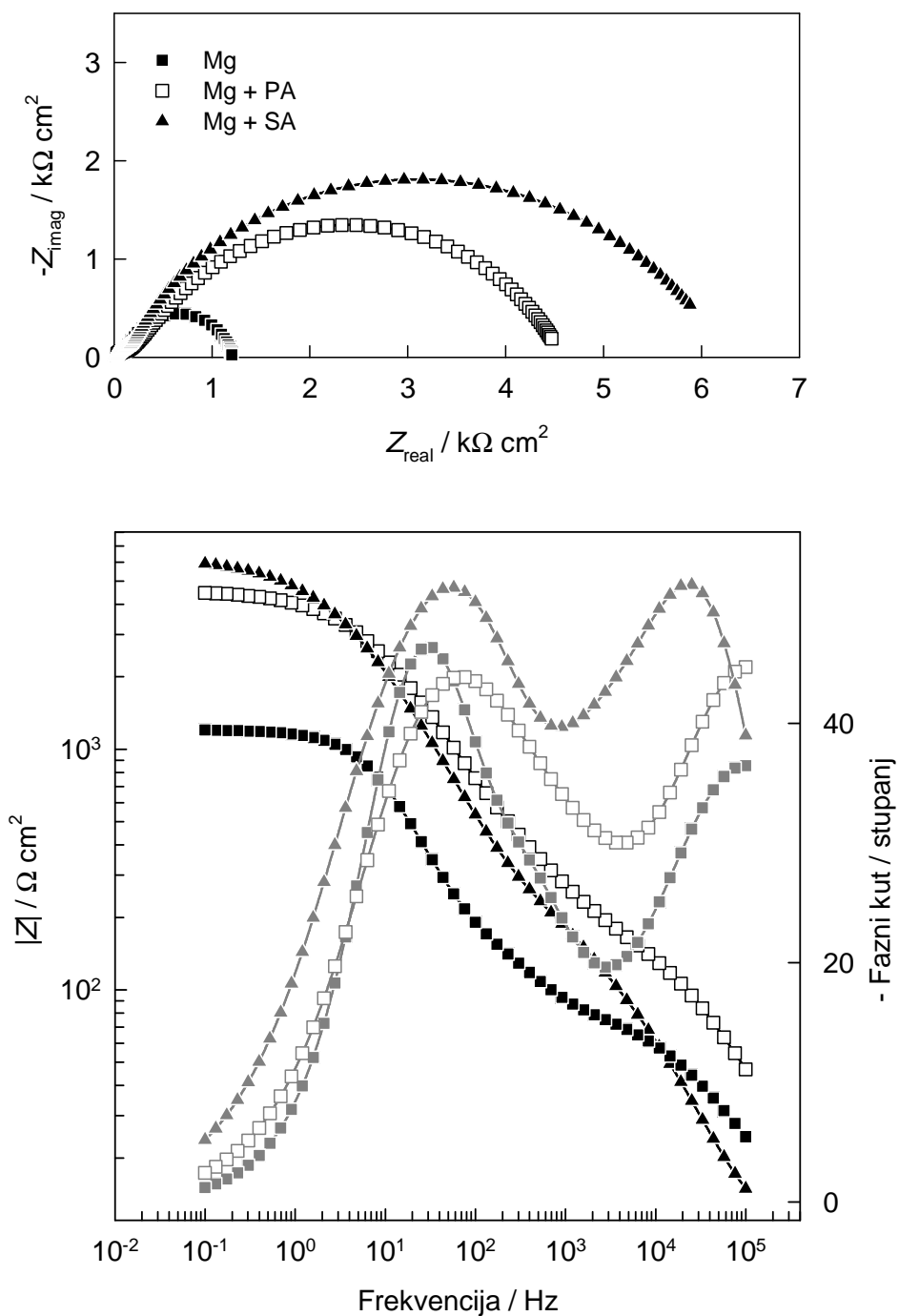


**Slika 4.11.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara anodizirane i SAMom SA modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga tijekom njenog boravka u elektrolitu. Vrijeme samoorganiziranja karboksilatnih filmova iznosio je 1 sat.

##### *4.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina formiranim T-BAG metoda u Hanksovoj otopini*

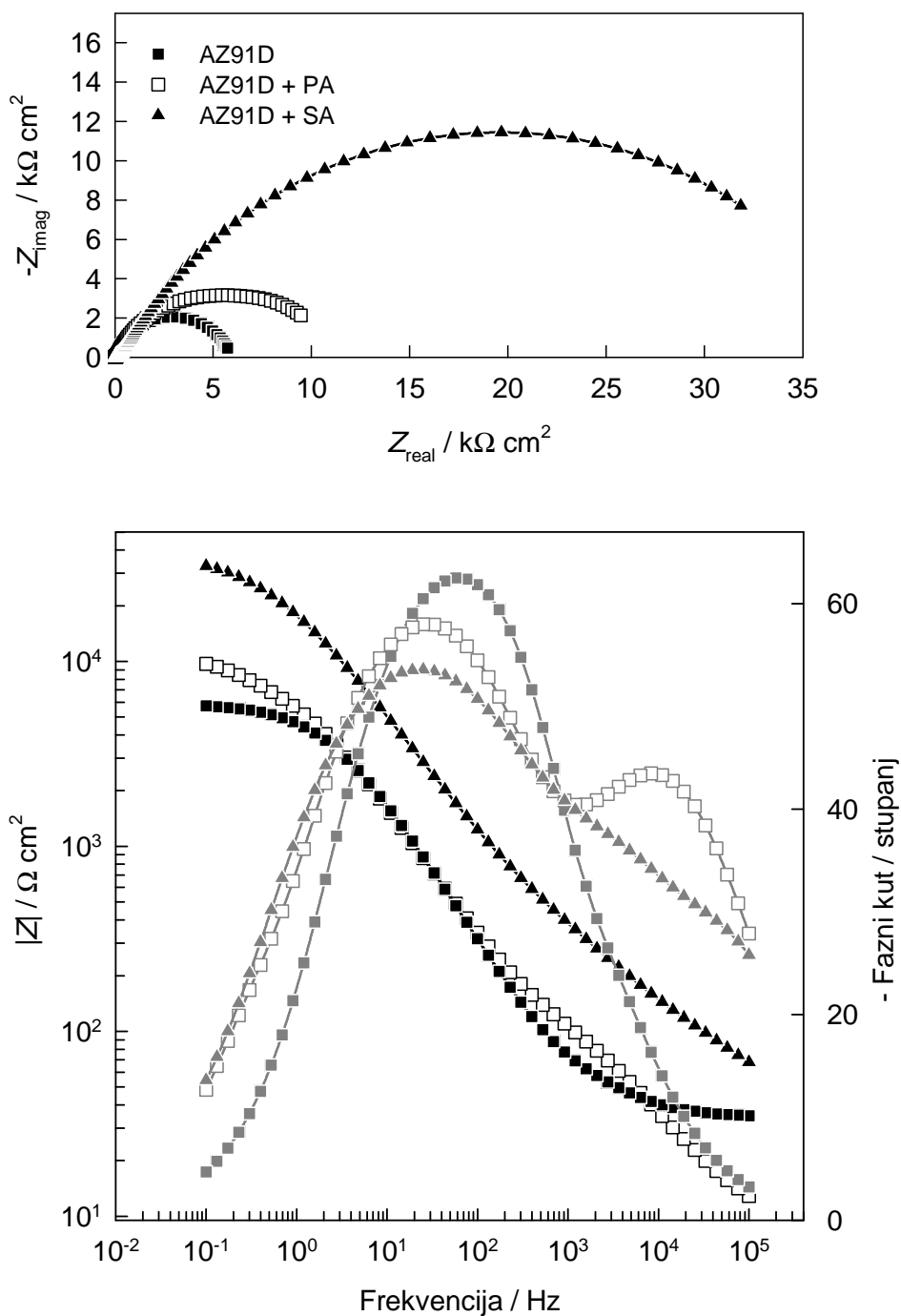
S ciljem povećanja korozijske otpornosti magnezija i AZ91D legure površine elektroda modificirane su SAMovima karboksilnih kiselina primjenom T-BAG („tethering by aggregation and growth“) metode [86]. T-BAG metoda je nova jednostavna metoda za formiranje samoorganizirajućih monoslojeva organskih kiselina pri normalnim laboratorijskim uvjetima i uz minimalnu kontrolu postupka. Korozijska otpornost modificiranih elektroda ispitana je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije na potencijalu otvorenog strujnog kruga u Hanksovoj otopini na temperaturi 37 °C. Vrijeme stabilizacije bilo je 1 sat. Impedancijski spektri za magnezij prikazani su na slici 4.12, a za AZ91D leguru na slici 4.13. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri elektroda koje su boravile 2 sata u alkoholu i jednako termički tretirane. Eksperimentalni rezultati usklađivani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz odgovarajuće tablice, a numeričke vrijednosti dobivene usklađivanjem nalaze se u tablicama 5.9 (slika 4.12) i 5.10 (slika 4.13).

U Nyquistovim prikazima impedancijskih spektra prikazanih na slikama 4.12 i 4.13 može se uočiti da SAMovi masnih kiselina formirani T-BAG metodom povećavaju polarizacijski otpor i magnezija i AZ91D legure, odnosno povećavaju njihovu korozijsku otpornost u Hanksovoj otopini. U Nyquistovim prikazima uočava se i povećanje promjera kapacitivnog polukruga s porastom duljine alkilnog lanca. Porast vrijednosti polarizacijskog otpora upućuje na bolja zaštitna svojstva SAMa stearinske kiseline formiranog T-BAG metodom u odnosu na SAM palmitinske kiseline formiran pri istim uvjetima. Modificiranjem AZ91D legure SAMom karboksilne kiseline formiranim T-BAG metodom uočljivije postaje postojanje treće vremenske konstante.



**Slika 4.12.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemođificiranog i SAMom karboksilne kiseline mođificiranog magnezija snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

#### 4. Rezultati

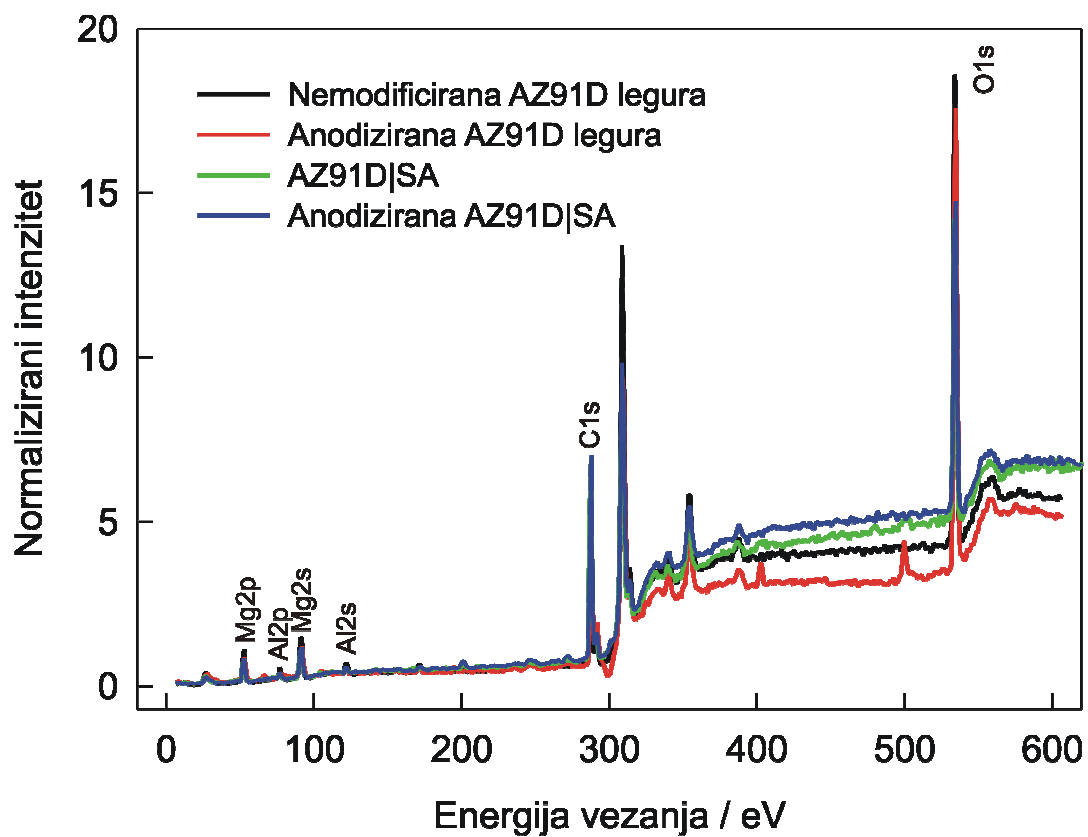


**Slika 4.13.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane i SAMom karboksilne kiseline modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

### 4.2.4. XPS analiza filmova formiranih na AZ91D leguri

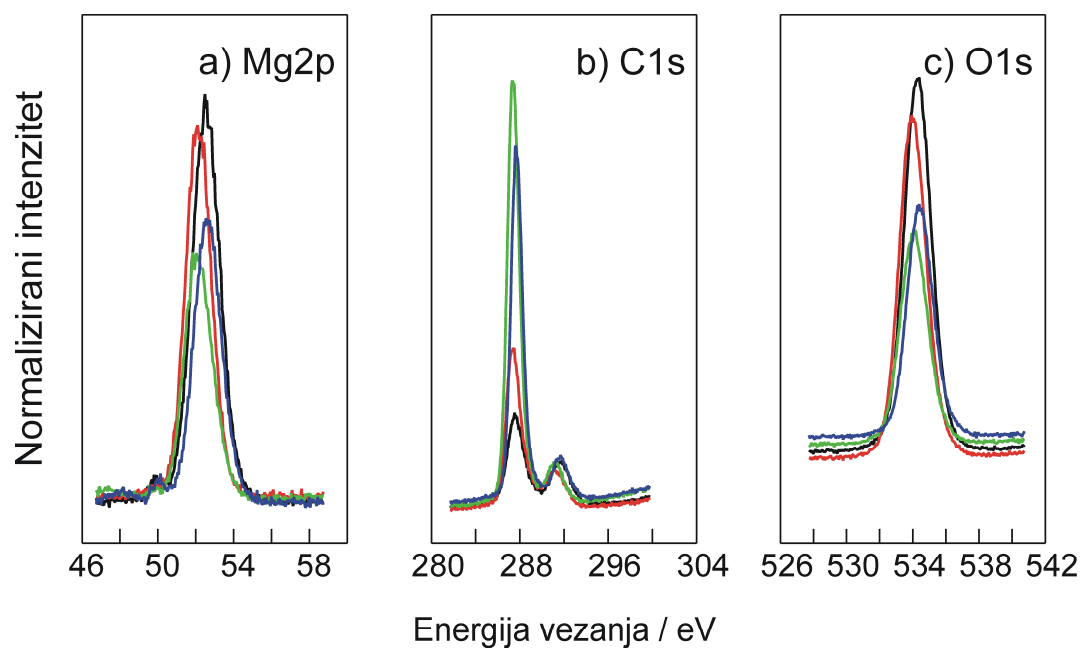
AZ91D leguri sa prirodnim oksidnim filmom i sa potenciostatski stvorenim filmom, kao i uzorcima AZ91D legure kojima je prirodni oksidni film, odnosno potenciostatski stvoreni film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA) snimljeni su XPS spektri. SAM stearinske kiseline formiran je stajanjem AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom odnosno sa potenciostatski stvorenim filmom 1 sat u 1 mmol dm<sup>-3</sup> alkoholnoj otopini kiseline. Na slici 4.14 prikazani su pregledni-rezolucijski XPS spektri snimljeni na nemodificiranom uzorku AZ91D legure, uzorku AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom i uzorcima AZ91D legure kojima je prirodni oksidni film, odnosno potenciostatski stvoreni film, modificiran SAMom stearinske kiseline (SA).

Na preglednim spektrima svih uzoraka se, uz pikove karakteristične za glavne elemente magnezij, aluminij, kisik i ugljik, uočavaju i nečistoće poput ugljika i malih količina bora (slika 4.14). Usporedbom XPS spektra uzorka nemodificirane AZ91D legure, odnosno uzorka AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom sa XPS spektrima uzoraka AZ91D legure kojoj je prirodni oksidni film odnosno potenciostatski stvoreni film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA) uočava se značajno povećanje C1s signala i smanjenje Mg, Al i O signala (slika 4.15). Povećanje C1s signala upućuje na formiranje SAMa stearinske kiseline na površini AZ91D legure. Smanjenje Mg, Al i O signala uočeno je i kod spektra AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom u odnosu na spektar nemodificiranog uzorka AZ91D legure.



**Slika 4.14.** Pregledni XPS spektri: nemodificirane, anodizirane, SAMom SA modificirane i anodizirane i SAMom SA modificirane AZ91D legure.





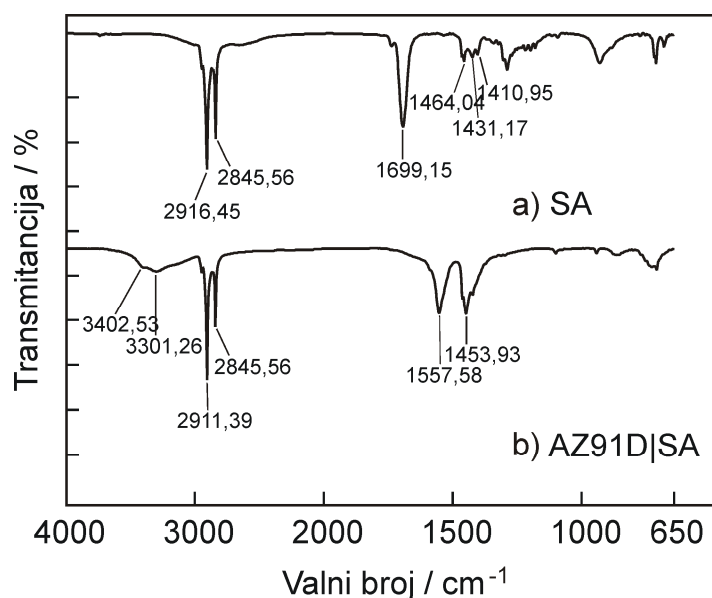
**Slika 4.15.** Normalizirani Mg2p (a), C1s (b) i O1s (c) XPS spektri uzorka AZ91D legure: nemodificirane (—), anodizirane (—), SAMom SA modificirane (—) i anodizirane i SAMom SA modificirane (—).

## 4. Rezultati

### 4.2.5. FTIR analiza filmova formiranih na AZ91D leguri

Kako bi se utvrdila prisutnost SAMa stearinske kiseline formiranog na površini AZ91D legure snimljen je FTIR spektar. SAM stearinske kiseline formiran je stajanjem AZ91D legure 1 sat u 1 mmol dm<sup>-3</sup> alkoholnoj otopini stearinske kiseline.

Na slici 4.16 prikazan je FTIR spektar površine AZ91D legure na kojoj je formiran SAM stearinske kiseline i za usporedbu FTIR spektar praha stearinske kiseline. Vidljivo je da se na spektru površine AZ91D legure na kojoj je formiran SAM stearinske kiseline javljaju vrhovi na vrlo sličnim valnim brojevima kao i na spektru praha stearinske kiseline.



**Slika 4.16.** (a) FTIR spektar praha SA i (b) FTIR spektar AZ91D legure modificirane SAMom SA.

### 4.3. SAMovi fosfonskih kiselina na Mg i AZ91D leguri

Modifikacija SAMovima fosfonskih kiselina (dodecilsfosfonska kiselina,  $C_{12}H_{27}PO_3$  (DDPA) i oktadecilsfosfonska kiselina  $C_{18}H_{39}PO_3$  (ODPA)) korištena je s ciljem poboljšanja korozijske otpornosti magnezija i magnezijeve AZ91D legure u Hanksovoj otopini temperature 37 °C. SAMovi su nanoseni na: i) potenciostatski formirani oksidni film na magneziju, ii) na spontano formirani oksidni film i iii) na termički tretirani oksidni film na AZ91D leguri. Provedena je optimizacija uvjeta za formiranje SAMa metodom urona. Također je SAM fosfonskih kiselina na površini magnezija i AZ91D legure formiran T-BAG metodom. Zaštitna svojstva priređenih filmova ispitivana su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

#### *4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini*

SAM dodecilsfosfonske kiseline na površini svježe priređene AZ91D legure formiran je iz alkoholne otopine kiseline. Optimirani su parametri koncentracije kiseline i vremena samoorganiziranja filma. Korozijska otpornost formiranih filmova ispitana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u Hanksovoj otopini pH 6,67. Za formiranje SAMa dodecilsfosfonske kiseline korištene su alkoholne otopine kiseline koncentracija 0,5, 0,7, 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 i 10,0 mmol dm<sup>-3</sup>. Elektroda s SAMom dodecilsfosfonske kiseline smještena je u Hanksovu otopinu pH 6,67 temperature 37 °C gdje je nakon 30 minutne stabilizacije snimljen impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara je na slici 4.17.

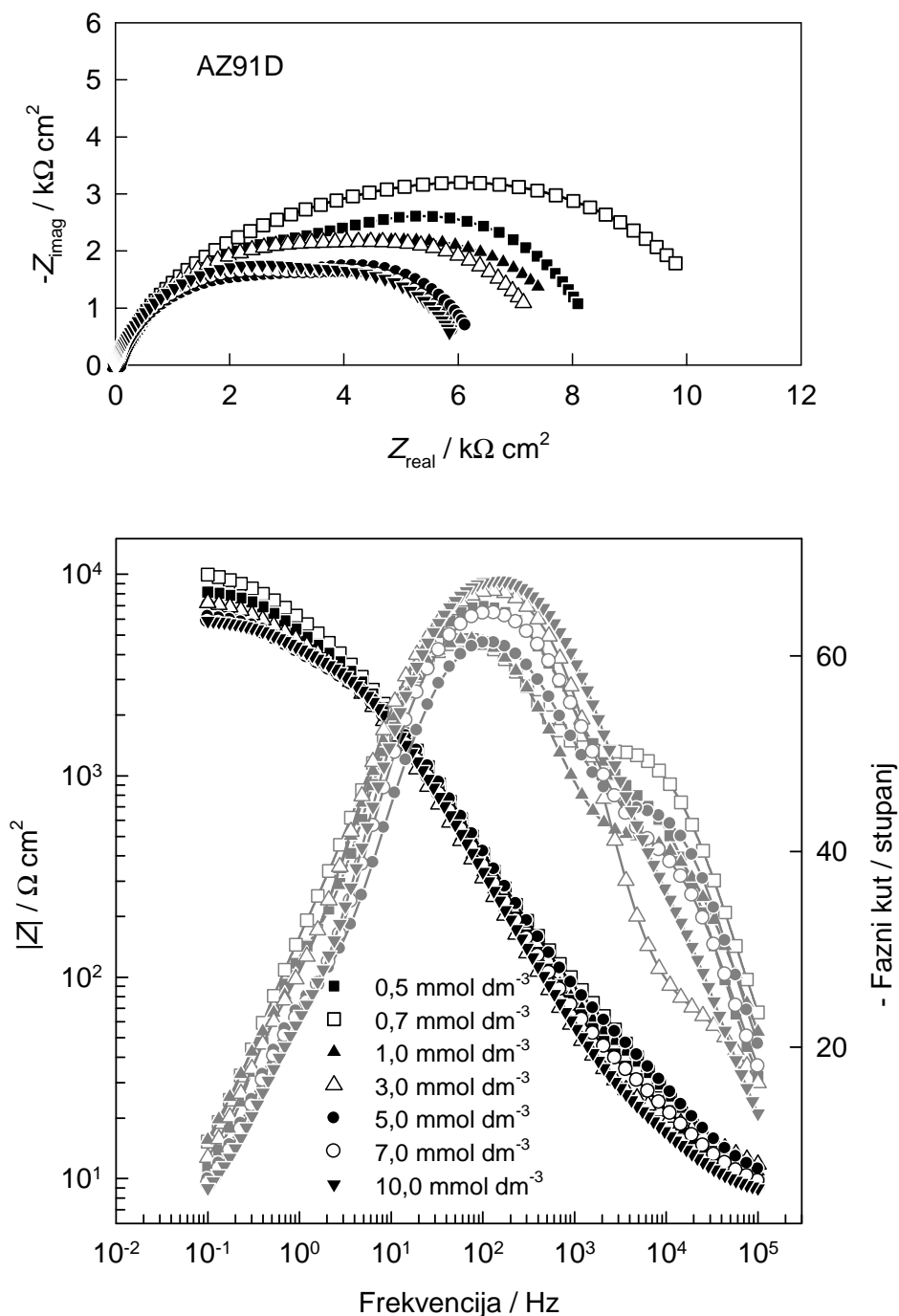
U Nyquistovom prikazu spektre karakteriziraju dva preklopljena kapacitivna polukruga. Vidljivo je da visoke koncentracije dodecilsfosfonske kiseline negativno utječu na polarizacijski otpor. Najveći polarizacijski otpor, odnosno najveću otpornost prema koroziji pokazala je elektroda obrađena otopinom dodecilsfosfonske kiseline koncentracije 0,7 mmol dm<sup>-3</sup>. Stoga je ta koncentracija izabrana za daljnje optimiranje vremena samoorganiziranja SAMa.

#### 4. Rezultati

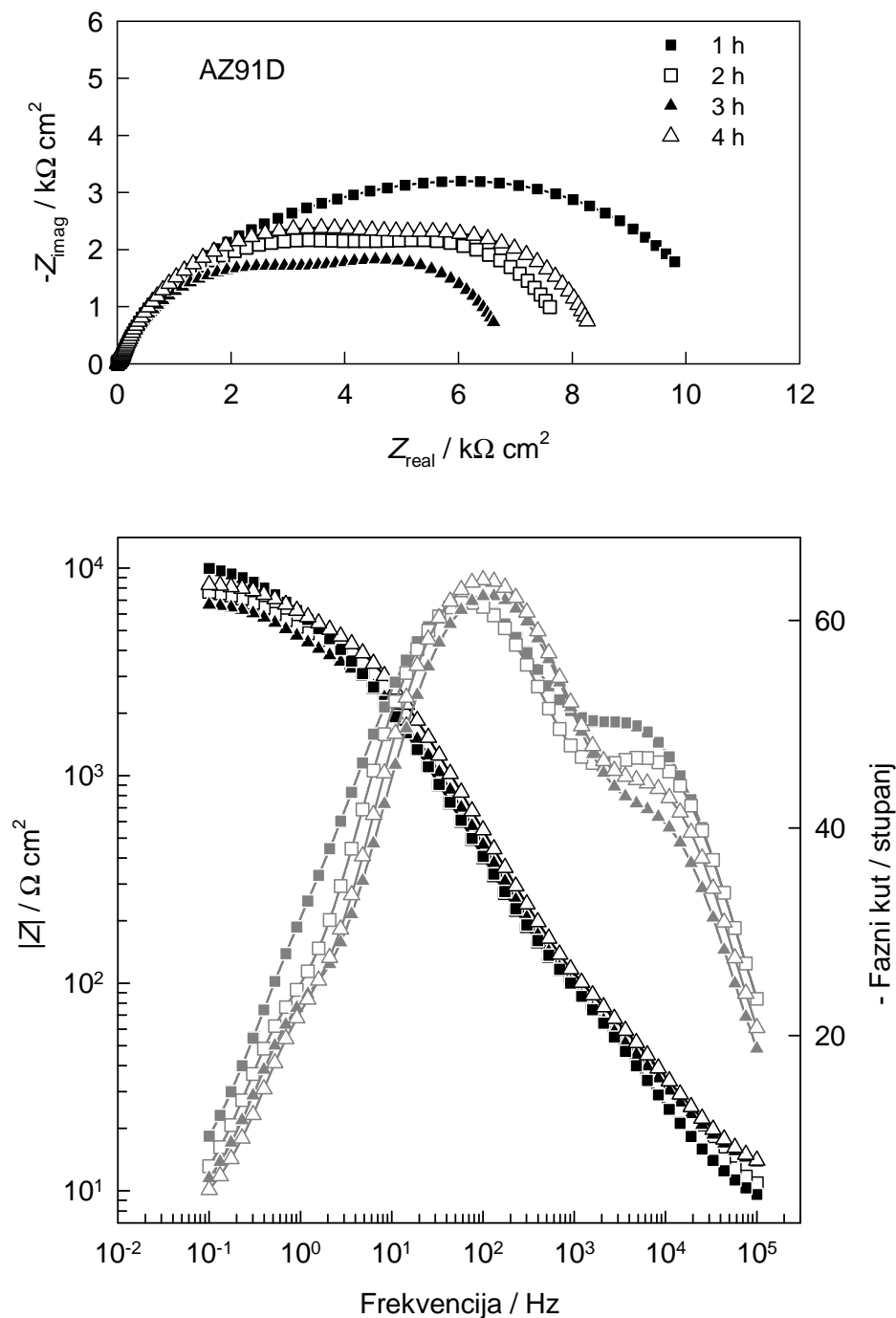
---

Na svježe priređenoj elektrodi od AZ91D legure formirani su SAMovi dodecilsfosfonske kiseline s različitim vremenom njenog boravka u alkoholnoj otopini kiseline koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ : 1 sat, 2 sata, 3 sata i 4 sata. Korozijska otpornost elektroda ispitana je u Hanksovoj otopini pH 6,67 na temperaturi  $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Mjerenja su provedena elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije. Nyquistov i Bodeov prikaz dobivenih impedancijskih spektara je na slici 4.18. Impedancijski odziv u Nyquistovom prikazu analogan je spektrima sa slike 4.17. Najveći polarizacijski otpor pokazala je elektroda koja je 1 sat boravila u otopini dodecilsfosfonske kiseline. Iz impedancijskih odziva sa slika 4.17 i 4.18 je vidljivo da su optimalni parametri za dobivanje najotpornijeg SAMa dodecilsfosfonske kiseline prema koroziji u Hanksovoj otopini koncentracija alkoholne otopine dodecilsfosfonske kiseline  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  i vrijeme samoorganiziranja 1 sat.

#### 4. Rezultati



**Slika 4.17.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure modificirane SAMom DDPA formiranim iz alkoholne otopine određene koncentracije snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme samoorganiziranja SAMa DDPA iznosio je 1 sat.



**Slika 4.18.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara SAMom DDPa modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme samoorganiziranja naznačeno na slici.

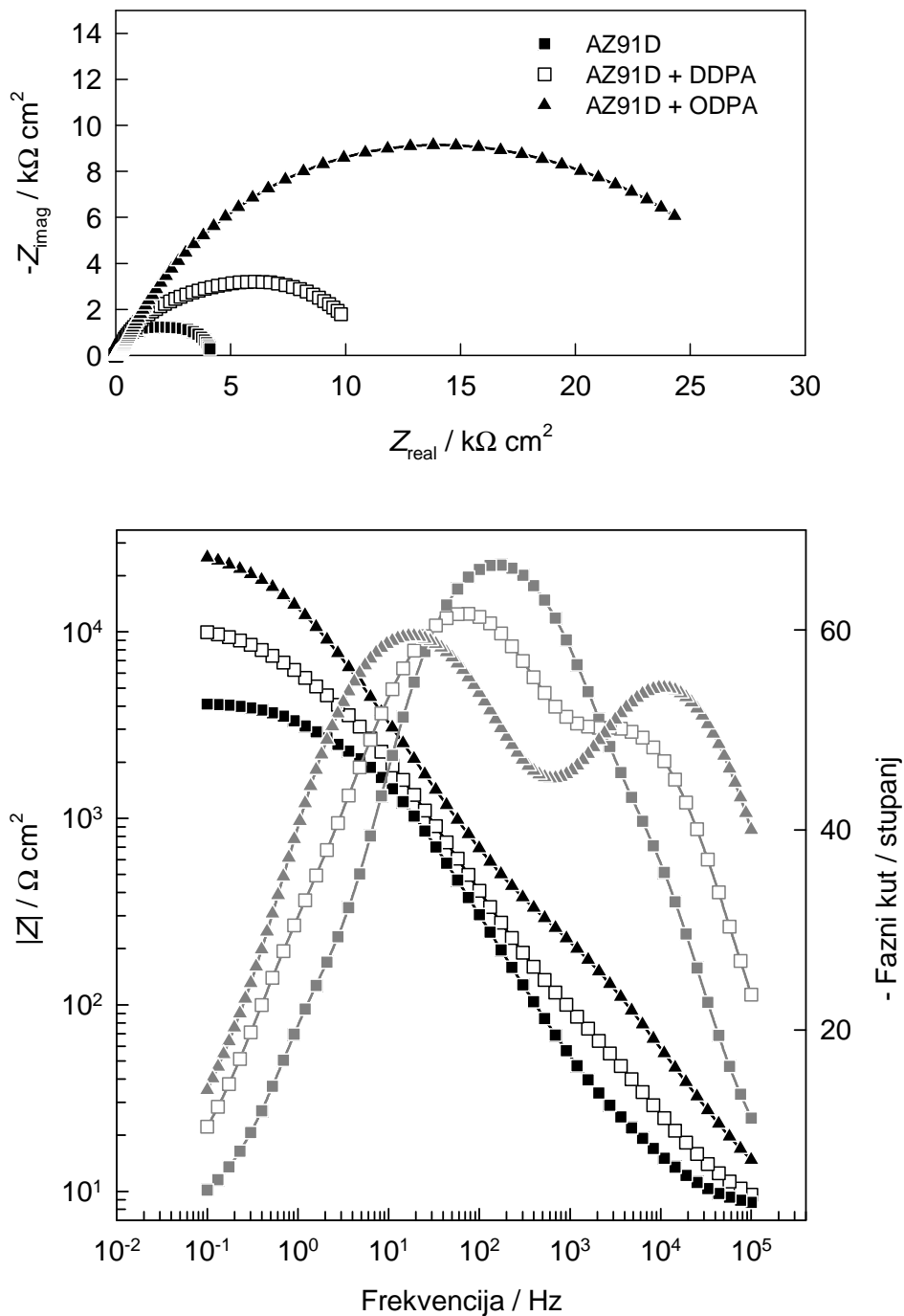
#### 4. Rezultati

---

SAMovi dodecylfosfonske kiseline i oktadecylfosfonske kiseline formirani su na svježe priređenoj elektrodi od AZ91D legure njenim stajanjem u  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  alkoholnoj otopini odgovarajuće kiseline. Nakon sušenja u struji dušika elektrode su smještene u Hanksovu otopinu pH 6,67 temperature  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  u kojoj je nakon 60 minuta stabilizacije snimljen impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Nyquistov i Bodeov prikaz dobivenih spektara je na slici 4.19. Za usporedbu prikazan je i spektar elektrode s prirodnim oksidnim filmom.

Iz Nyquistovog prikaza uočljivo je da SAMovi dodecylfosfonske i oktadecylfosfonske kiseline povećavaju polarizacijski otpor elektrode od AZ91D legure. U istom prikazu uočljiva su dva kapacitivna polukruga, mali pri visokim frekvencijama i veliki u području srednjih i niskih frekvencija. Bodeov prikaz potvrđuje postojanje dviju vremenskih konstanti. SAMovi dodecylfosfonske i oktadecylfosfonske kiseline uzrokuju sniženje kapacitivne komponente elektrode. Polarizacijski otpor oktadecylfosfonske kiseline veći je od polarizacijskog otpora dodecylfosfonske kiseline. Eksperimentalni rezultati matematički su usklađivani korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz tablice 5.11, a numeričke vrijednosti dobivene usklađivanjem nalaze se su u tablici 5.11.

#### 4. Rezultati



**Slika 4.19.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemođificirane i SAMom fosfonske kiseline modifisirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

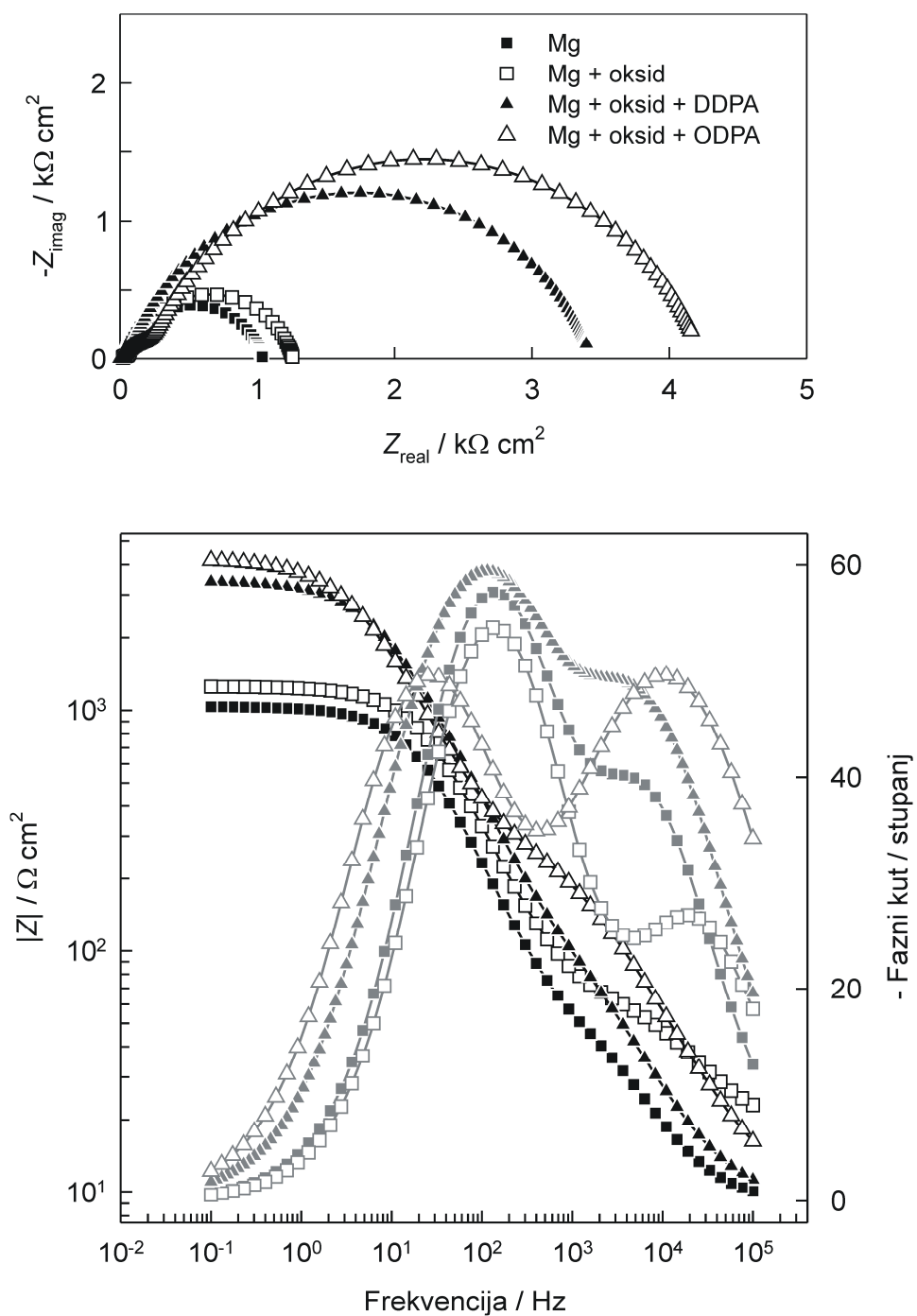


##### *4.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na potenciostatski stvorenom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini*

SAMovi dodecilfosfonske kiseline i oktadecilfosfonske kiseline formirani su na potenciostatski formiranom oksidnom filmu. U Hanksovoj otopini pH 6,67 temperature 37 °C nakon 60 minutne stabilizacije snimljen je impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Nyquistov i Bodeov prikaz dobivenih spektara je na slici 4.20. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri magnezijeve elektrode s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski stvorenim oksidnim filmom bez prisustva SAMa fosfonske kiseline.

Dobivene impedancijske spektre karakteriziraju dvije vremenske konstante. Formiranje SAMa fosfonskih kiselina na oksidnoj površini magnezija rezultira povećanjem polarizacijskog otpora. Polarizacijski otpor elektrode s SAMom oktadecilfosfonske kiseline veći je od polarizacijskog otpora elektrode s SAMom dodecilfosfonske kiseline. Eksperimentalni rezultati usklađivani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz tablice 5.12, a numeričke vrijednosti dobivene usklađivanjem nalaze se u tablici 5.12.

#### 4. Rezultati



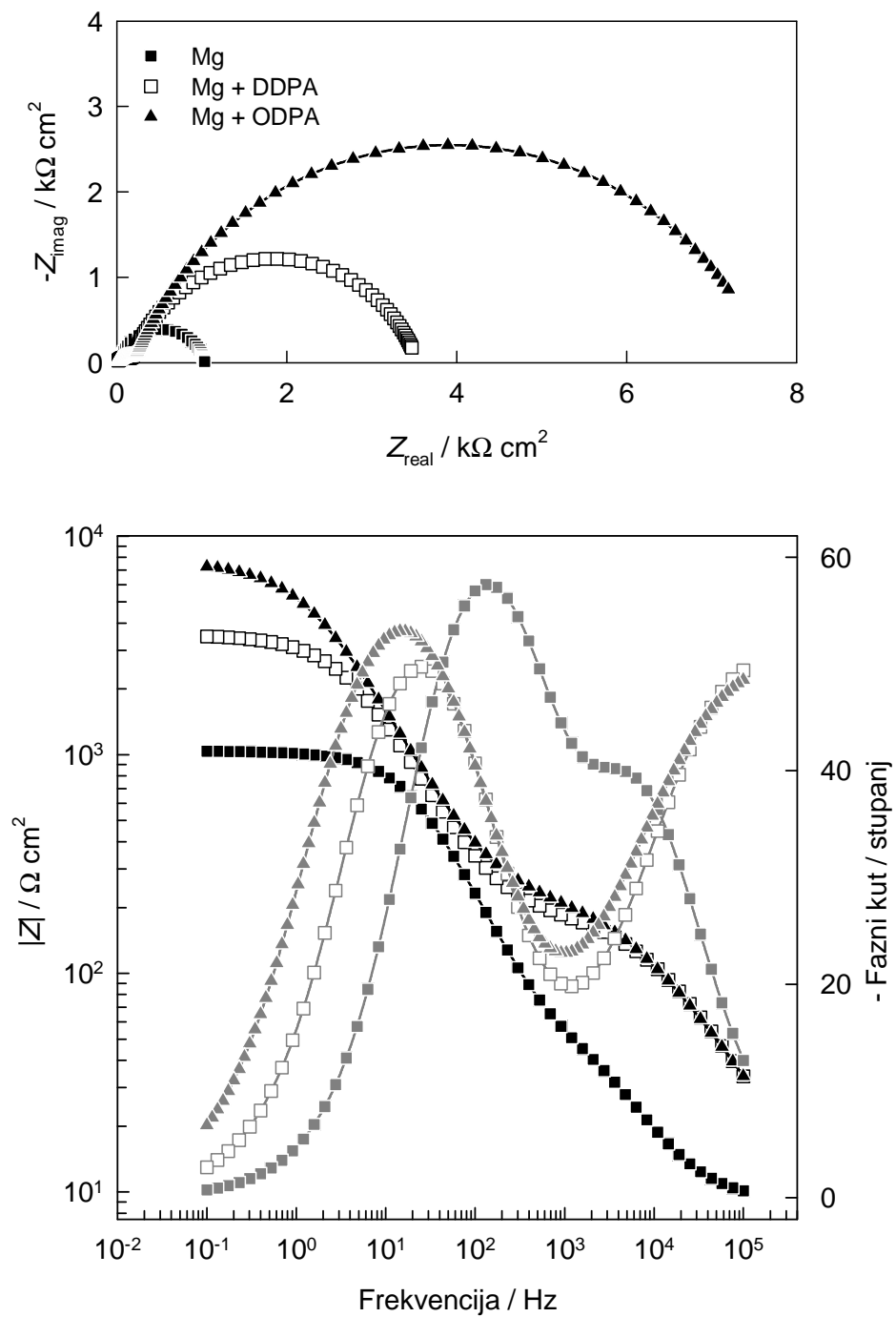
**Slika 4.20.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificiranog, anodiziranog i anodiziranog i SAMom fosfonske kiseline modificiranog magnezija snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

##### *4.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini*

T-BAG metoda korištena je za pripremu SAMova dodecylfosfonske kiseline i oktadecylfosfonske kiseline na površini elektrode od magnezija i elektrode od AZ91D legure. Korozijska otpornost modificiranih elektroda ispitana je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u Hanksovoj otopini pH 6,67 na temperaturi 37 °C. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara tako priređenih elektroda magnezija prikazan je na slici 4.21, te AZ91D legure na slici 4.22. Spektri su snimljeni na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 1 sata stabilizacije u Hanksovoj otopini. Za usporedbu su prikazani i spektri elektroda bez SAMa priređenih na isti način.

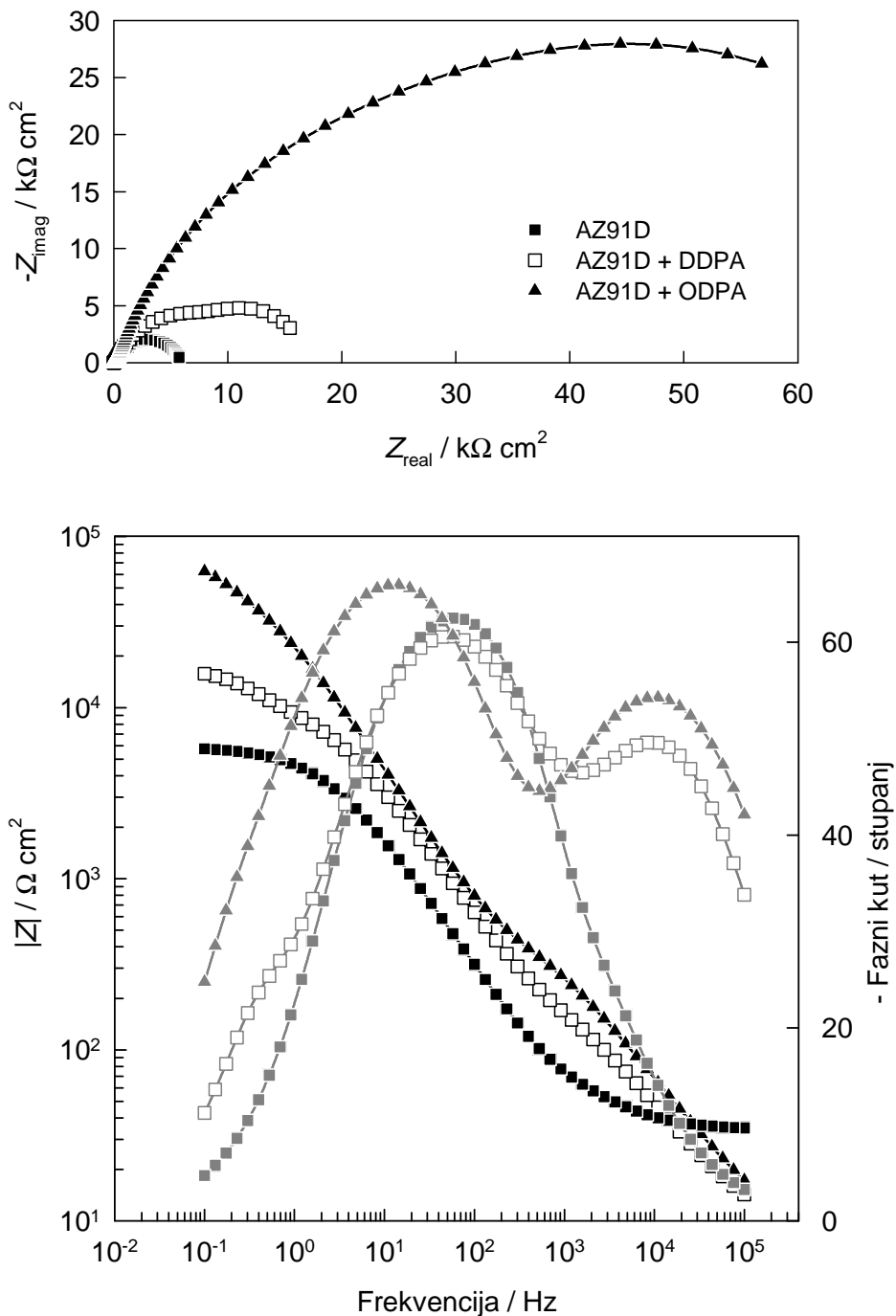
U Nyquistovom prikazu impedancijskog spektra prikazanog na slici 4.21 uočljiva su dva jasno razdvojena kapacitivna polukruga, mali u području visokih frekvencija i veliki u području srednjih i niskih frekvencija. U Nyquistovim prikazima također se može uočiti da je polarizacijski otpor elektroda sa SAMovima višestruko veći od polarizacijskog otpora nezaštićenih elektroda. Elektroda od magnezija modificirana otadecylfosfonskom kiselinom ima dvostruko veći polarizacijski otpor od elektrode modificirane dodecylfosfonskom kiselinom (slika 4.21). Modificiranjem AZ91D legure SAMom fosfonske kiseline formiranim T-BAG metodom (slika 4.22) uočljivije postaje postojanje treće vremenske konstante. Eksperimentalni rezultati usklađivani su korištenjem ekvivalentnih električnih krugova prikazanim u tablicama, a numeričke vrijednosti dobivene matematičkim usklađivanjem nalaze se u tablicama 5.13 (slika 4.21) i 5.14 (slika 4.22).

#### 4. Rezultati



**Slika 4.21.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemođificiranog i SAMom fosfonske kiseline mođificiranog magnezija snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

#### 4. Rezultati

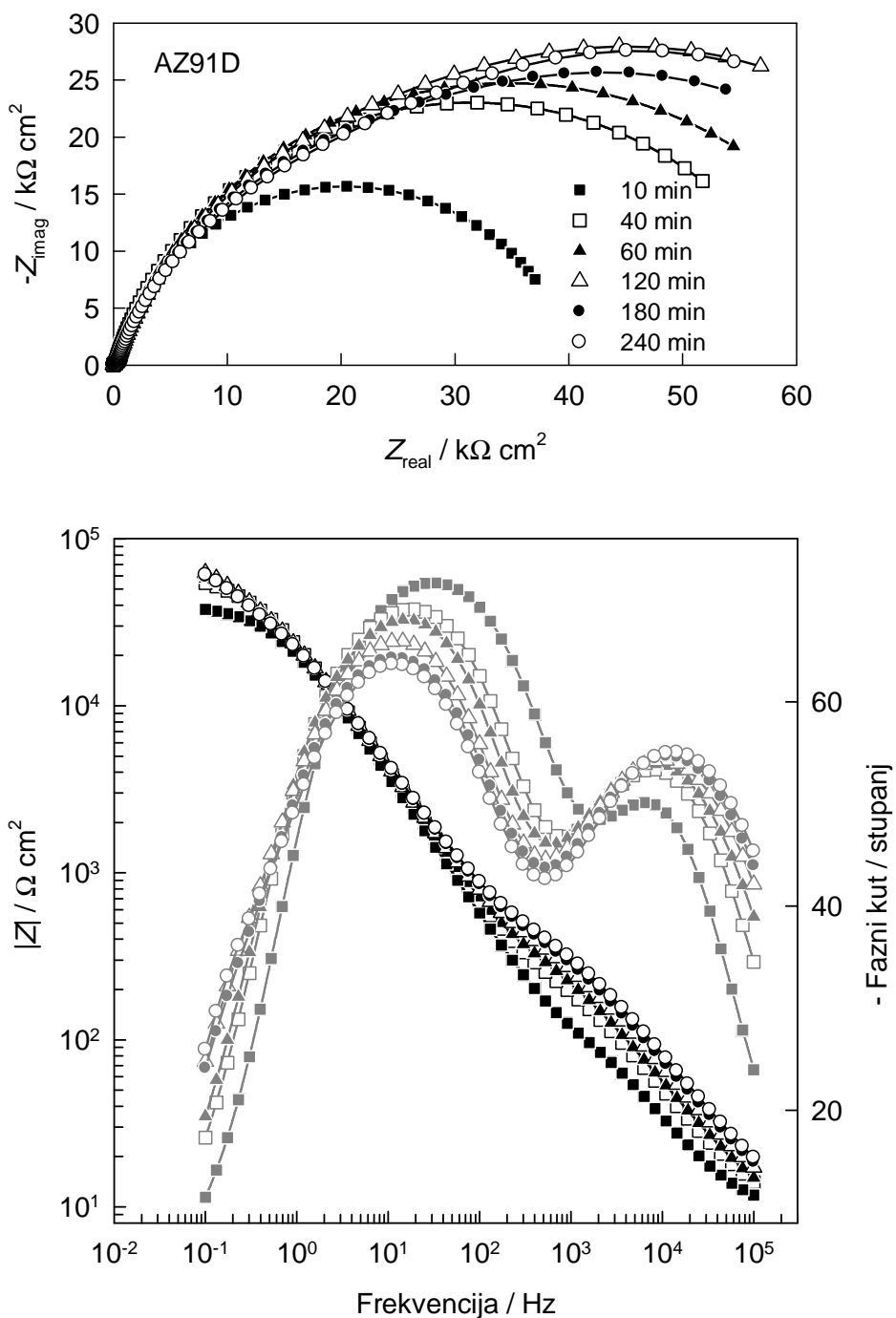


**Slika 4.22.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane i SAMom fosfonske kiseline modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

Utjecaj vremena izloženosti Hanksovoj otopini na elektrokemijsko ponašanje AZ91D legure modificirane SAMom oktadecilfosfonske kiseline formiranim T-BAG metodom ispitivano je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Korozijska otpornost modificirane elektrode ispitana je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u Hanksovoj otopini pH 6,67 na temperaturi 37 °C. Impedancijski spektri snimani su na potencijalu otvorenog strujnog kruga u vremenskom intervalu od 10 minuta do 240 minuta. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara modificirane AZ91D legure nakon različitih vremena izloženosti Hanksovoj otopini je na slici 4.23.

U Nyquistovom prikazu mogu se uočiti dva kapacitivna polukruga, mali u području visokih frekvencija i veliki u području srednjih i niskih frekvencija. Do 120 minuta boravka elektrode u Hanksovoj otopini polarizacijski otpor elektrode raste, dok se pri duljim vremenima smanjuje ukazujući da dolazi do smanjenja zaštitnog djelovanja formiranog SAMa. Impedancijski spektri do vremena izloženosti 120 minuta analizirani su korištenjem električnog ekvivalentnog kruga s dvije vremenske konstante, a impedancijski spektri dobiveni za viša vremena izloženosti korištenjem EEK s tri vremenske konstante.

#### 4. Rezultati



**Slika 4.23.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara SAMom ODPa modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga tijekom njenog boravka u elektrolitu.

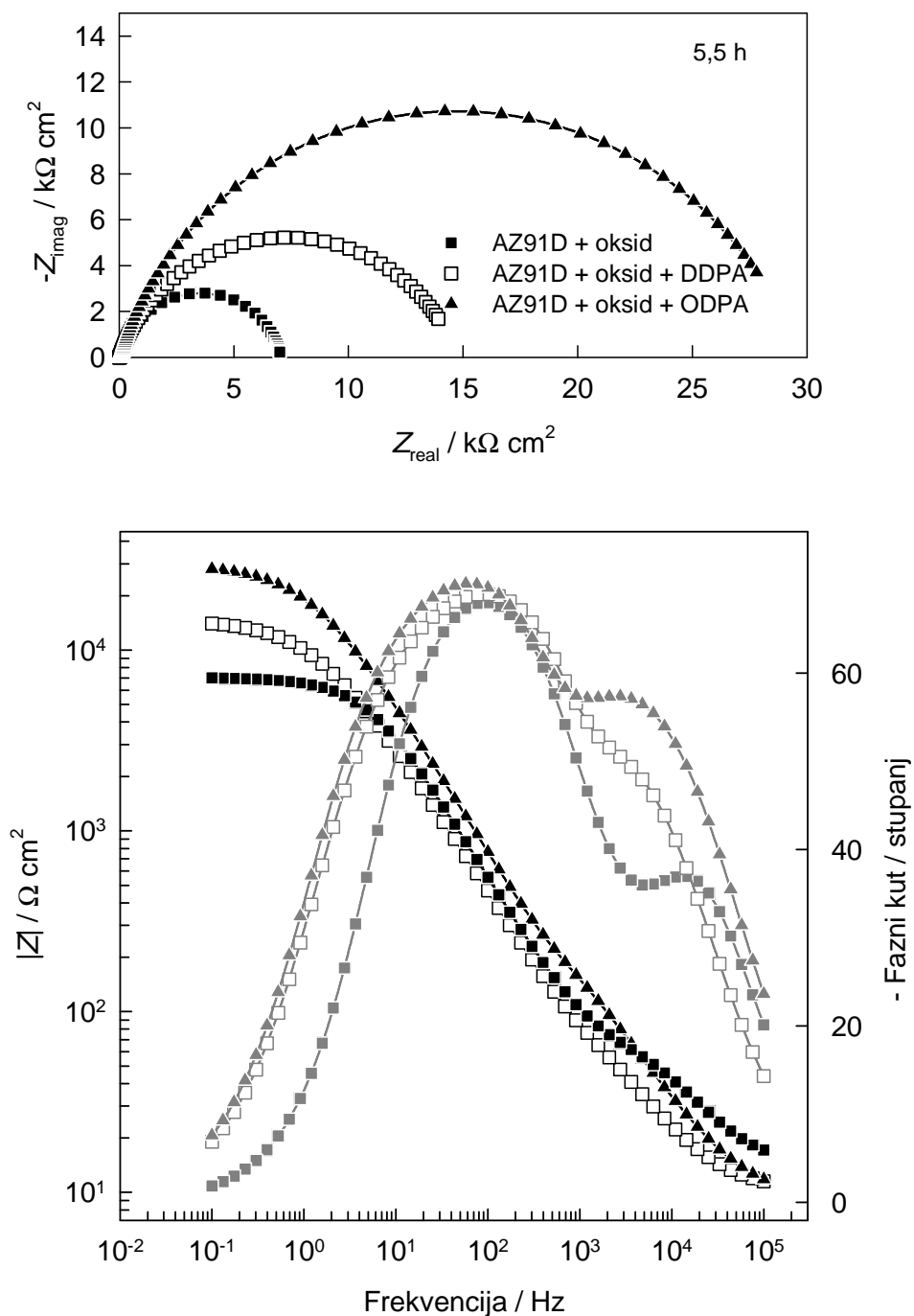
##### *4.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini*

SAMovi dodecilfosfonske kiseline i oktadecilfosfonske kiseline formirani su na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu. Korozijska otpornost ispitana je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u Hanksovoj otopini pri temperaturi od 37 °C. Impedancijski spektri snimani su na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 60 minutne stabilizacije. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara termički obrađene, 5,5 sati na 120 °C, i SAMom fosfonske kiseline modificirane AZ91D legure prikazan je na slici 4.24. Na slici 4.25 prikazan je impedancijski spektar modificirane AZ91D legure termički obrađene 24 sata na 120 °C. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri AZ91D legure s termički tretiranim prirodnim oksidnim filmom bez prisustva SAMa fosfonske kiseline.

Iz Nyquistovog prikaza uočljivo je da fosfonske kiseline povećavaju polarizacijski otpor, dok Bodeov prikaz jasno ukazuje na postojanje dviju vremenskih konstanti. Polarizacijski otpor elektrode modificirane SAMom oktadecilfosfonske kiseline veći je od polarizacijskog otpora elektrode modificirane SAMom dodecilfosfonske kiseline. Dulje vrijeme termičke obrade na 120 °C rezultira povećanjem polarizacijskog otpora elektrode. Dobiveni rezultati matematički su usklađeni ekvivalentnim električnim krugom prikazanim u tablici 5.15, a numeričke vrijednosti dobivene usklađivanjem nalaze se u tablici 5.15.

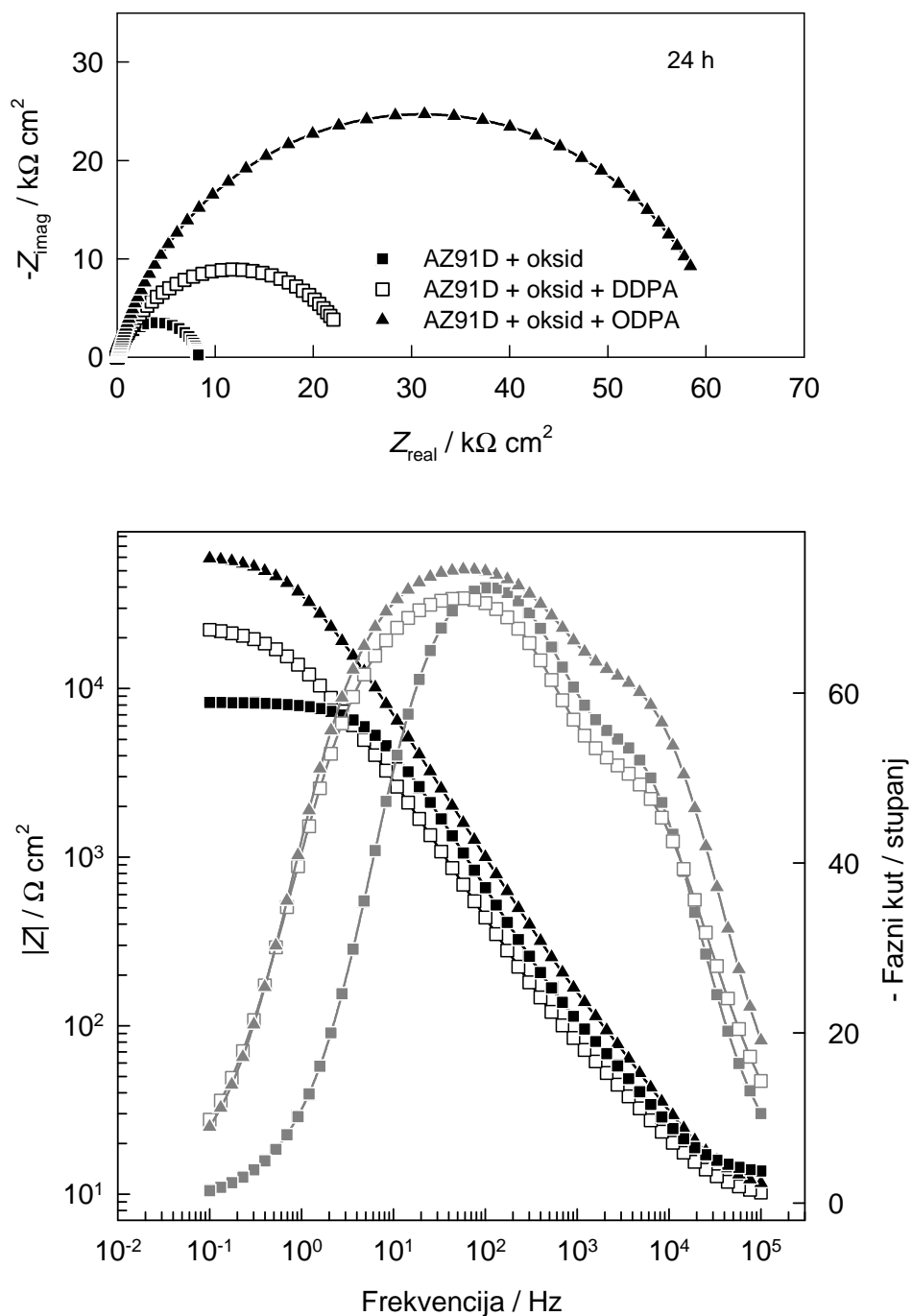


#### 4. Rezultati



**Slika 4.24.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure modificirane fosfonatnim SAMom zagrijavanim 5,5 sati na  $120^\circ \text{C}$  snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Za usporedbu su prikazani uzorci AZ91D legure zagrijavani 5,5 sati.

#### 4. Rezultati



**Slika 4.25.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure modificirane fosfonatnim SAMom zagrijavanim 24 sata na 120 °C snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Za usporedbu su prikazani uzorci AZ91D legure zagrijavani 24 sata.

### 4.3.5. Površinska karakterizacija fosfonata

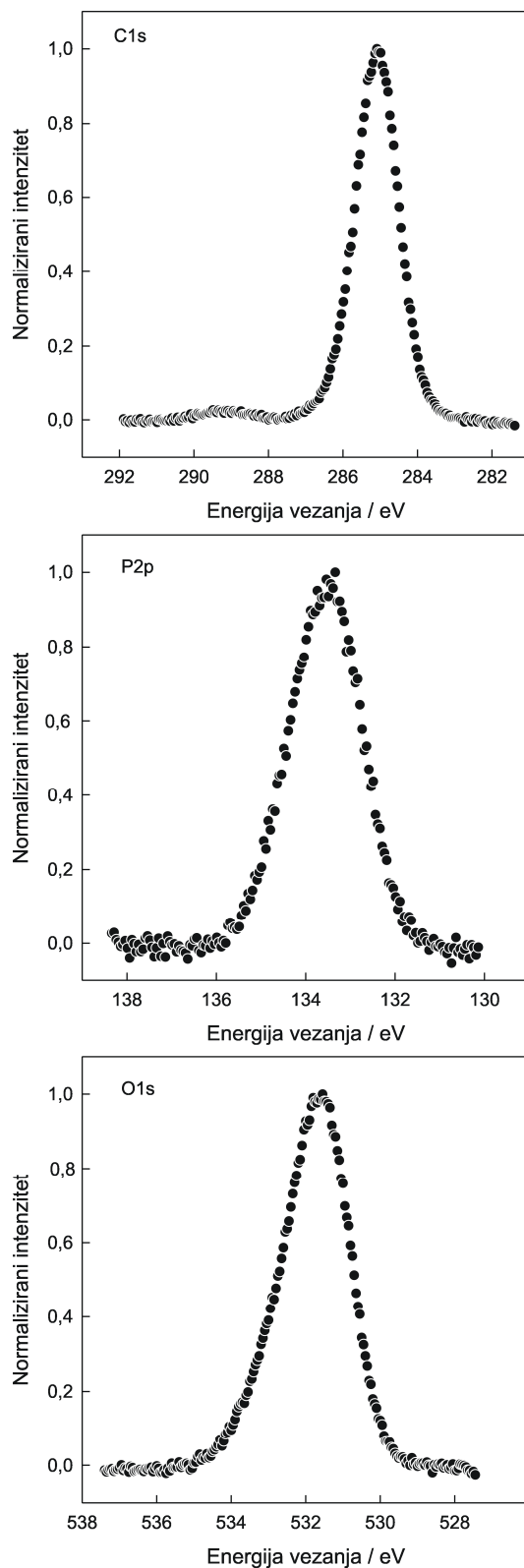
SAMovi dodecilsfosfonske kiseline i oktadecilsfosfonske kiseline formirani su na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu. Za karakterizaciju fosfonatnih SAMova korištene su Fourier pretvorna infracrvena spektroskopija (FTIR), fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS) i goniometrija - mjerenje kontaktnog kuta (CAM).

#### 4.3.5.1. XPS analiza SAMa dodecilsfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri

AZ91D leguri sa termički tretiranim prirodnim oksidnim filmom modificiranim SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) izmjeren je XPS spektar. Slika 4.26 prikazuje fotoemisijске spektre osnovnog stanja C 1s, P 2p i O 1s elektrona dobivene za SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) modificiran termički tretiran prirodni oksidni film na površini AZ91D legure. Spektar O 1s elektrona kao i spektar P 2p elektrona pokazuje da su molekule dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) za oksidiranu površinu magnezijeve AZ91D legure vezane kovalentno.

#### 4. Rezultati

---

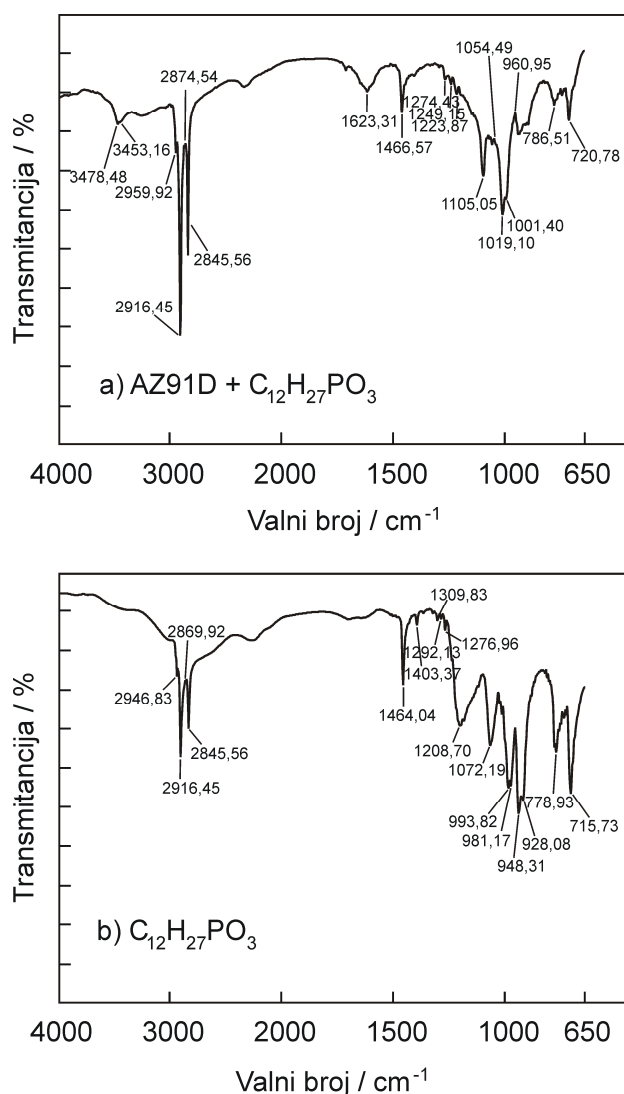


**Slika 4.26.** XPS spektri C 1s, P 2p i O 1s elektrona uzorka AZ91D legure sa termički (24 sata na 120°C) tretiranim prirodnim oksidnim filmom modificiranim SAMom dodecilsulfonske kiseline.

## 4. Rezultati

### 4.3.5.2. FTIR SAMa dodecilske kiseline formiranog na AZ91D leguri

Kako bi se potvrdila prisutnost SAMa dodecilske kiseline formiranog na površini AZ91D legure snimljen je FTIR spektar. Na slici 4.27 prikazan je FTIR spektar površine AZ91D legure na kojoj je formiran SAM dodecilske kiseline. Za usporedbu je snimljen i prikazan FTIR spektar praha dodecilske kiseline. Usporedbom spektara vidljivo je da se na spektru površine AZ91D legure na kojoj je formiran SAM dodecilske kiseline javljaju vrhovi na vrlo sličnim valnim brojevima kao i na spektru praha dodecilske kiseline.

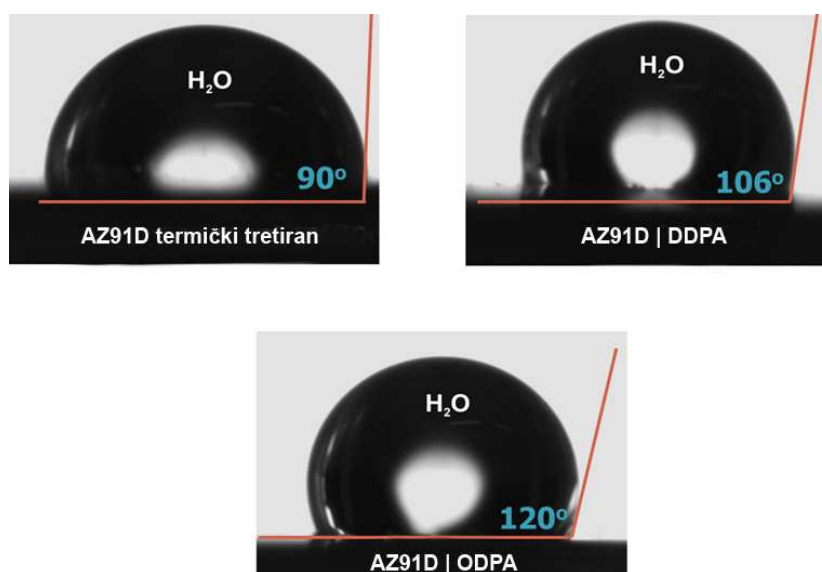


**Slika 4.27.** (a) FTIR spektar AZ91D legure modificirane SAMom DDPA i (b) FTIR spektar praha DDPA, C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>PO<sub>3</sub>.

## 4. Rezultati

### 4.3.5.3. Karakterizacija SAMa fosfonskih kiselina formiranih na AZ91D leguri goniometrijom

Površinske karakteristike modificiranih površina AZ91D legure određene su mjerenjem kontaktnog kuta. Kontaktni kutovi,  $\theta$  na međufaznim granicama AZ91D legura | oksidni film | tekućina, AZ91D legura | oksidni film | dodecilsfosfonska kiselina | tekućina i AZ91D legura | oksidni film | oktadecilsfosfonska kiselina | tekućina (tekućina: dijodometan, formamid, voda) prikazani su na slici 4.28, a njihove vrijednosti se nalaze u tablici 4.1.



**Slika 4.28.** Kontaktni kut koji kapljica vode zatvara sa modificiranom površinom AZ91D legure [90].

Tablica 4.1. Vrijednosti kontaktnih kutova izmjerenih na površini modificiranih uzoraka AZ91D legure.

Uzorak	$\theta$ (voda) / °
AZ91D   oksidni film	90,4±1,3
AZ91D   oksidni film   DDPA	105,9±1,6
AZ91D   oksidni film   ODPA	119,0±2,2

#### 4. Rezultati

---

Slobodne energije površina,  $\gamma$  uzoraka modificirane AZ91D legure izračunate su iz vrijednosti kontaktnih kutova (tablica 4.1) primjenom Owens-Wendtovog i Wuovog harmonijskog modela. Vrijednosti slobodne energije modificiranih površina AZ91D legure nalaze se u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Vrijednosti slobodne energije površine uzoraka modificirane AZ91D legure.

Uzorak	Wuov model			Owens-Wendtov model		
	$\gamma_s^d /$ mJ m <sup>-2</sup>	$\gamma_s^p /$ mJ m <sup>-2</sup>	$\gamma_s /$ mJ m <sup>-2</sup>	$\gamma_s^d /$ mJ m <sup>-2</sup>	$\gamma_s^p /$ mJ m <sup>-2</sup>	$\gamma_s /$ mJ m <sup>-2</sup>
AZ91D   oksidni film	31,9	3,4	35,3	29,9	1,7	31,6
AZ91D   oksidni film   DDPA	31,7	0,0	31,7	28,0	0,0	28,0
AZ91D   oksidni film   ODPA	24,3	0,0	24,3	18,7	0,2	18,9

Veće vrijednosti kontaktnih kutova kojeg tekućine (voda, formamid, dijodometan) zatvaraju sa SAMom fosfonske kiseline modificiranom površinom AZ91D legure u odnosu na oksidom modificiranu površinu AZ91D legure (tablica 4.1) ukazuju na uspješno formiranje stabilnog SAMa fosfonata na površini AZ91D legure. Rezultati dobiveni korištenjem oba modela pokazuju da prisutnost sloja fosfonata smanjuje slobodnu energiju površine termički tretirane AZ91D legure.

### 4.4. Film hidroksiapatita na površini AZ91D legure

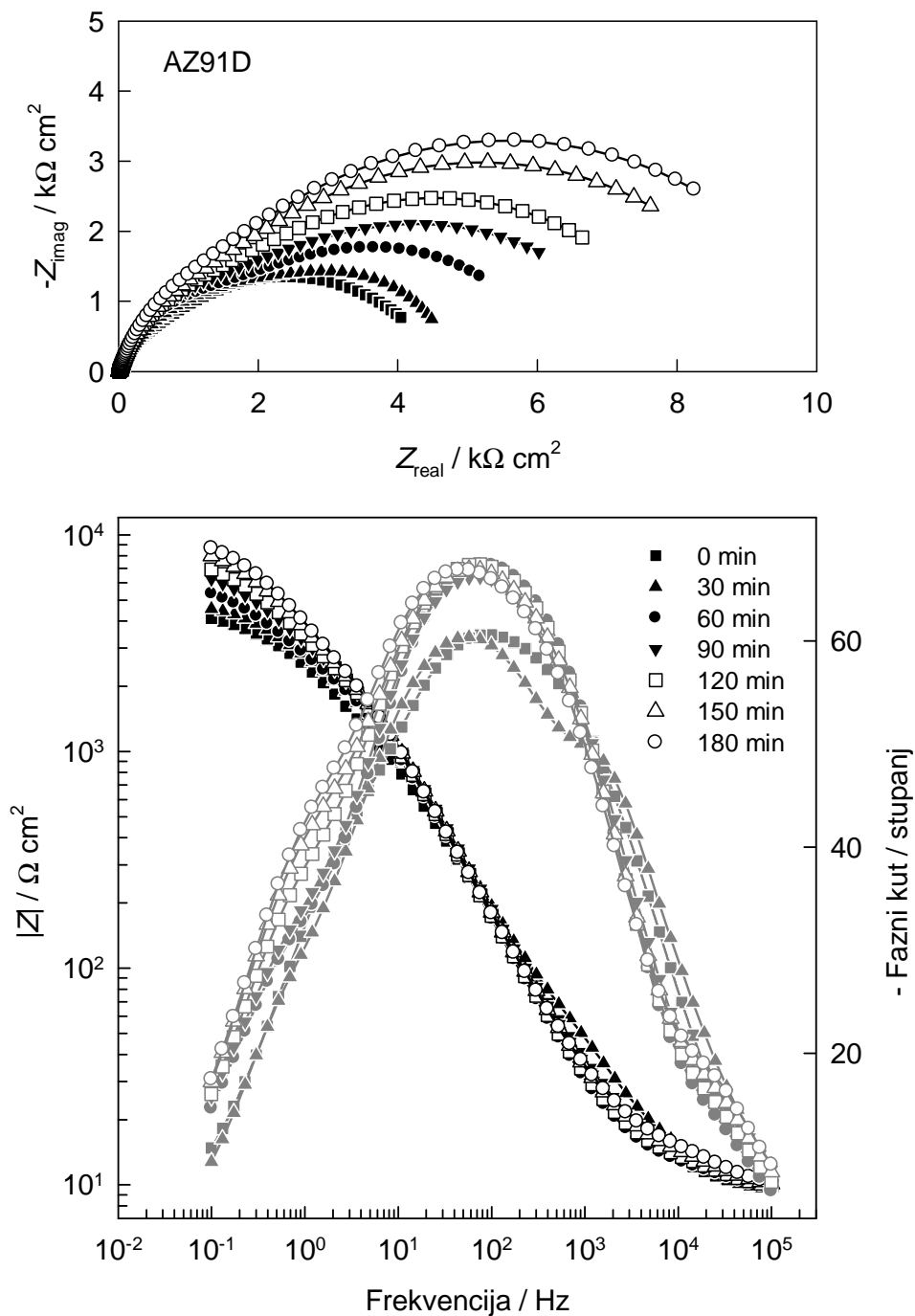
#### 4.4.1. Elektrokemijska depozicija hidroksiapatita

##### 4.4.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini

S ciljem poboljšanja biokompatibilnosti i korozijske otpornosti magnezijeve AZ91D legure u Hanksovoj otopini temperature 37 °C modificirana je površina legure biokeramičkim filmom hidroksiapatita. Elektrodepozicijom na površini AZ91D legure dolazi do formiranja filma kalcijevog hidrogenfosfata dihidrata,  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  koji je manje otporan na koroziju i koji se kiselo-baznom reakcijom (boravak elektrode 1 sat u 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaOH na 80 °C) prevodi u hidroksiapatit. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitana je ovisnost korozijske otpornosti filma hidroksiapatita o vremenu depozicije. Korozijska otpornost modificiranih elektroda ispitana je u Hanksovoj otopini pH 6,67 na temperaturi 37 °C. Na slici 4.29 prikazan je Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita. Spektar je snimljen u Hanksovoj otopini, pH 6,67 na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije. Za usporedbu je prikazan i impedancijski spektar čiste AZ91D legure snimljen pri istim uvjetima (simbol ■).

U Nyquistovom prikazu uočljivo je preklapanje dvaju spljoštenih kapacitivnih polukrugova. Iz Nyquistovog prikaza uočljivo je da elektrode modificirane hidroksiapatitom imaju veći polarizacijski otpor u odnosu na elektrodu bez hidroksiapatita. Uočljivo je da porastom vremena depozicije hidroksiapatita raste polarizacijski otpor filma i snižava se njegov kapacitet. U Bodeovom prikazu elektroda modificiranih hidroksiapatitom uočljivo je postojanje triju vremenskih konstanti. Eksperimentalni rezultati usklađivani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga prikazanog u tablici 5.16, a numeričke vrijednosti dobivene usklađivanjem nalaze se u tablici 5.16.



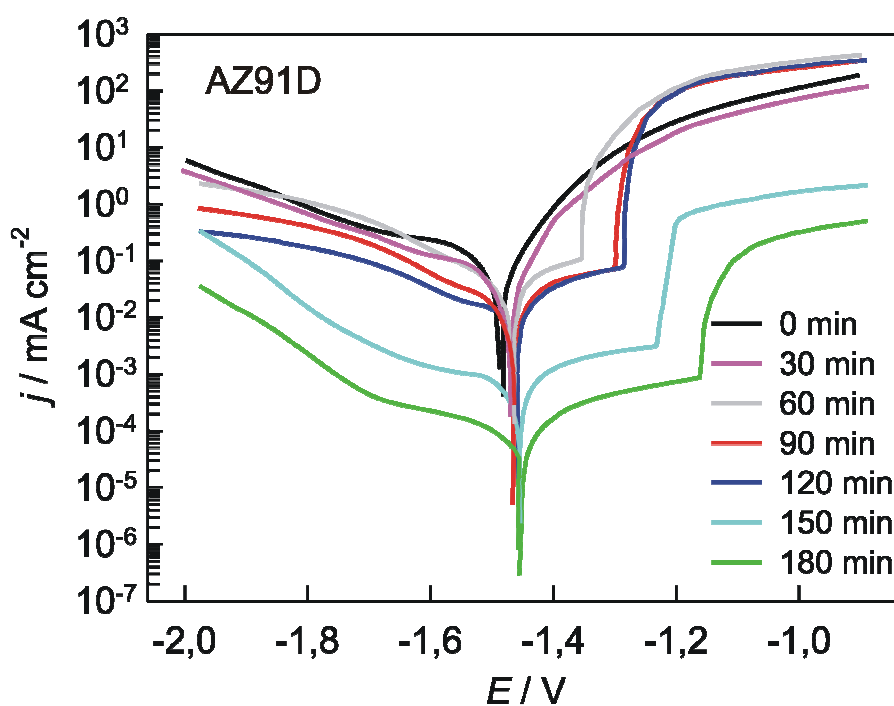


**Slika 4.29.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemođificirane i hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Vrijeme elektrodepozicije prikazano na slici.

#### 4. Rezultati

##### 4.4.1.2. Potenciodinamička polarizacija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini

Zaštitno djelovanje filma hidroksiapatita formiranog na površini AZ91D legure na koroziju u Hanksovoj otopini ispitano je polarizacijskim mjerenjima. Na slici 4.30 je Tafelov prikaz linearnih polarizacijskih krivulja nemodificirane i hidroksiapatitom modificirane elektrode od AZ91D legure. Modifikacija hidroksiapatitom provedena je elektrodepozicijom. Polarizacijska mjerenja provedena su u Hanksovoj otopini, nakon 30 minuta mirovanja na potencijalu otvorenog kruga. Mjerenja su provedena polazeći od  $E_{ocp}$  u katodnom i od  $E_{ocp}$  u anodnom smjeru, brzinom promjene potencijala  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 4.30.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nemodificirane (0 min) i hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini. Vrijeme elektrodepozicije prikazano na slici. Brzina promjene potencijala,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

U Tafelovom prikazu u katodnom području uočljivo je linearno područje s nagibima od  $-154$  do  $-235$  mV dekada<sup>-1</sup>, što ukazuje na to da se reakcija redukcije vodika odvija na elektrodama prekrivenim površinskim filmom. Prisustvo hidroksiapatita na površini AZ91D legure snižava vrijednosti i katodne i anodne gustoće struje. Što je vrijeme elektrodepozicije duže niže su vrijednosti i katodne i anodne gustoće struje. Anodne gustoće struje AZ91D legure modificirane hidroksiapatitom karakterizira postepeno povećanje gustoće struje do potencijala proboja filma što ukazuje na to da površinski sloj do određene mjere potiskuje anodnu reakciju oksidacije. Potencijal proboja površinskog filma s produljenjem vremena depozicije pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima. Vrijednosti korozivskih kinetičkih parametara određene sa slike 4.30 za AZ91D leguru nakon 30 minuta mirovanja u Hanksovoj otopini nalaze se u tablici 5.17.

#### 4.4.2. Depozicija hidroksiapatita metodom izmjeničnog uranjanja (MIU)

Na površinu AZ91D legure biokeramički film hidroksiapatita formiran je i metodom izmjeničnog uranjanja (MIU). Za istraživanje korozivske stabilnosti AZ91D legure s filmom hidroksiapatita deponiranim MIU metodom u Hanksovoj otopini korištene su metoda impedancijske spektroskopije i potenciodinamičke polarizacije.

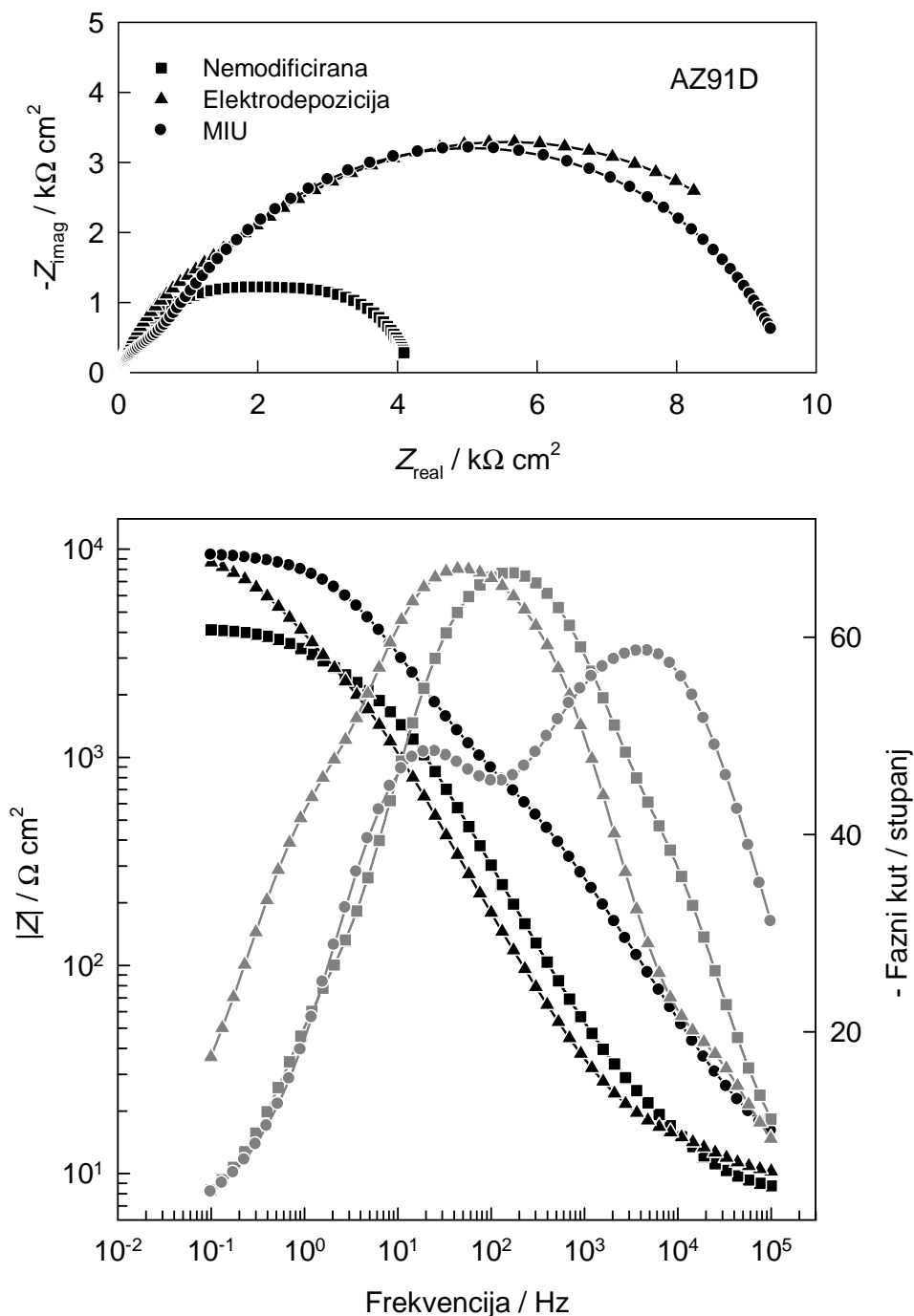
##### 4.4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini

Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara elektrode od AZ91D legure s filmom hidroksiapatita deponiranim elektrokemijski odnosno MIU metodom prikazan je na slici 4.31. Spektri su snimljeni na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije na istom potencijalu. Za usporedbu je prikazan i spektar nemodificirane AZ91D legure snimljen pod istim uvjetima.

U Nyquistovom dijagramu elektrode od AZ91D legure s filmom hidroksiapatita deponiranim MIU metodom dva dobro definirana kapacitivna polukruga postaju uočljivija, manji u području visokih frekvencija i veći u području srednjih i niskih frekvencija.

#### 4. Rezultati

Impedancijski spektri matematički su usklađeni korištenjem električnog ekvivalentnog kruga prikazanog u tablici 5.18.

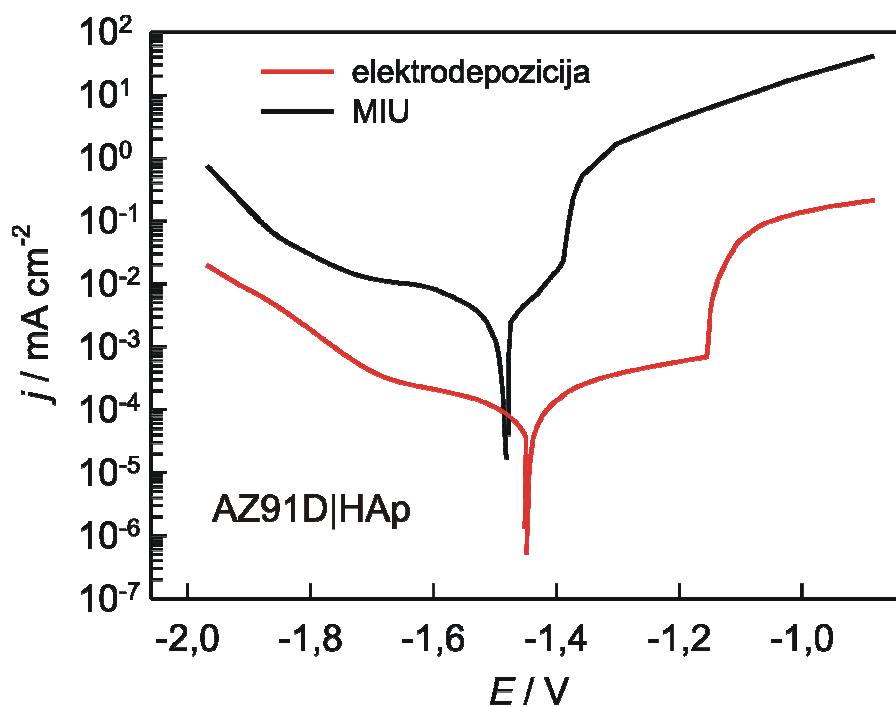


**Slika 4.31.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane i hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. (Naznačene su dvije različite metode modificiranja površine.)

##### *4.4.2.2. Potenciodinamička polarizacija AZ91D legure modificirane filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini*

Kako bi se usporedilo zaštitno djelovanje filma hidroksiapatita formiranog elektrodepozicijom na koroziju AZ91D legure u Hanksovoj otopini sa filmom hidroksiapatita formiranim MIU metodom provedena su polarizacijska mjerenja na AZ91D leguri na kojoj je film hidroksiapatita formiran MIU metodom. Polarizacijska mjerenja provedena su u Hanksovoj otopini, nakon 30 minuta mirovanja na potencijalu otvorenog kruga. Mjerenja su provedena polazeći od  $E_{ocp}$  u katodnom smjeru i od  $E_{ocp}$  u anodnom smjeru, brzinom promjene potencijala  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Izmjerene polarizacijske krivulje prikazane su na slici 4.32.

Elektroda od AZ91D legure modificirana hidroksiapatitom formiranim MIU metodom ima više i katodne i anodne gustoće struje kao i negativniji korozijski potencijal. U anodnom području potencijal proboja filma za elektrodu modificiranu hidroksiapatitom deponiranim MIU metodom je  $-1,4 \text{ V}$  dok je za elektrodu modificiranu elektrodeponiranim hidroksiapatitom  $-1,2 \text{ V}$ . Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara određeni sa slike 4.32 za AZ91D leguru nakon 30 minuta mirovanja u Hanksovoj otopini,  $\text{pH} = 6,67$  nalaze se u tablici 5.19.



**Slika 4.32.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini. Brzina promjene potencijala,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (Naznačene su dvije različite metode modificiranja površine.)

#### 4.4.3. Površinska karakterizacija hidroksiapatitne prevlake

Za karakterizaciju dobivene prevlake korištene su površinsko-karakterizacijska tehnika Fourier pretvorna infracrvena spektroskopija (FTIR) i visoko rezolucijska pretražna elektronska mikroskopija (SEM).

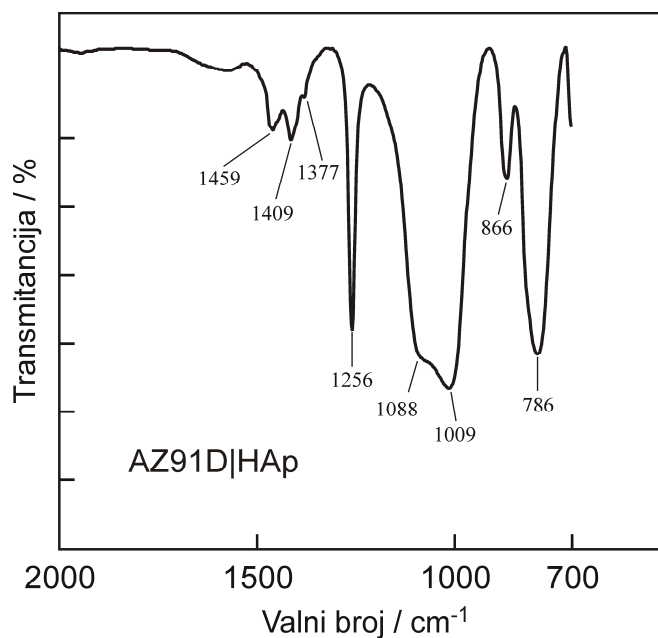
##### 4.4.3.1. FTIR analiza filma hidroksiapatita na AZ91D leguri

Kako bi se utvrdila prisutnost hidroksiapatita (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) na površini AZ91D legure snimljen je FTIR spektar površine AZ91D legure na koju je elektrodeponiran HAp. Na slici 4.33 prikazan je FTIR spektar površine AZ91D legure na koju je elektrodeponiran HAp.

#### 4. Rezultati

---

Vidljivo je da se na spektru površine AZ91D legure na koju je elektrodeponiran HAp javljaju vrhovi koji se mogu pripisati frekvenciji istezanja P–O veze (od 1500 do 800  $\text{cm}^{-1}$ ) što upućuje na prisutnost hidroksiapatita na površini AZ91D legure.



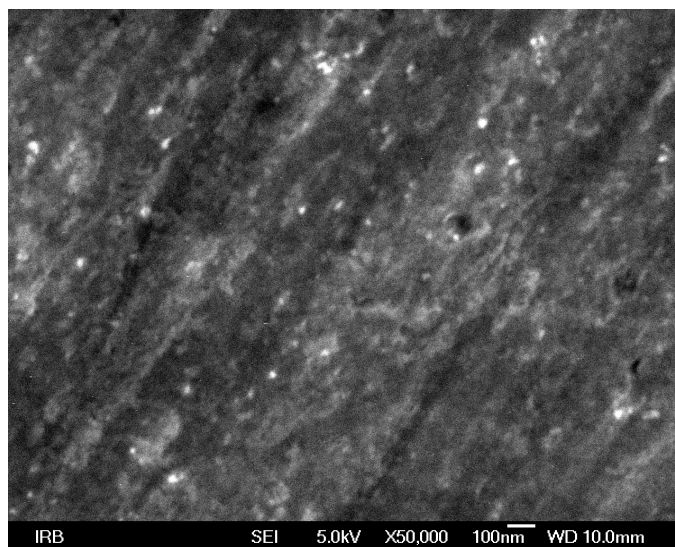
**Slika 4.33.** FTIR spektar AZ91D legure na koju je elektrodeponiran hidroksiapatit (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).

## 4. Rezultati

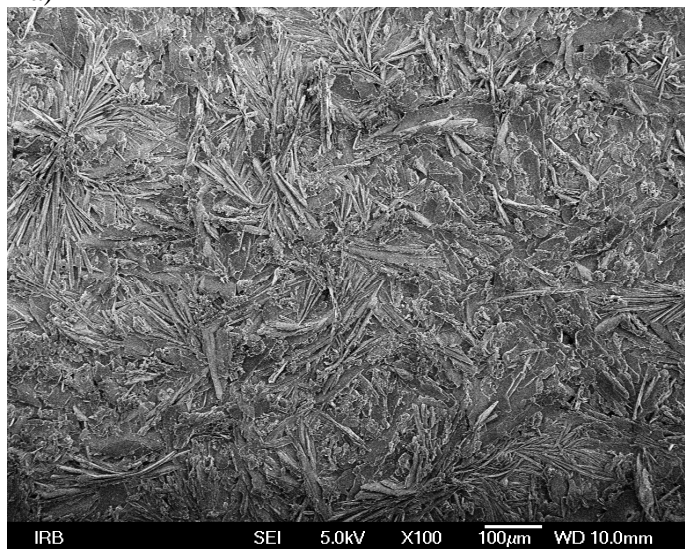
---

### 4.4.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) filma hidroksiapatita na AZ91D leguri

Karakterizacija nemodificiranog i slojem hidroksiapatita modificiranog uzorka AZ91D legure provedena je SEM analizom. SEM snimke površine nemodificiranog i slojem hidroksiapatita modificiranog uzorka AZ91D legure prikazane su na slici 4.34.



a)



b)

**Slika 4.34.** Snimak pretražnim elektronskim mikroskopom: a) nemodificirane površine AZ91D legure, b) površine AZ91D legure s elektrokemijski formiranim slojem hidroksiapatita.



#### 4. Rezultati

---

Snimci dobiveni pretražnom elektronskom spektroskopijom (SEM) jasno ukazuju da je elektrokemijskom depozicijom na površinu AZ91D legure uspješno nanesen film hidroksiapatita. Slika 4.34b prikazuje da površina AZ91D legure s elektrokemijski formiranim filmom hidroksiapatita nije glatka kao površina nemodificirane AZ91D legure (slika 4.34a) i ima jedinstvenu morfologiju poput pahuljica.

## **5. RASPRAVA**



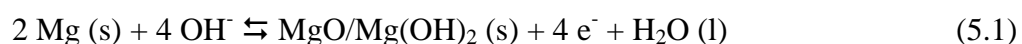
## § 5. RASPRAVA

### 5.1. Oksidni filmovi na Mg i AZ91D leguri

#### 5.1.1. Ciklička voltometrija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u boratnom elektrolitu

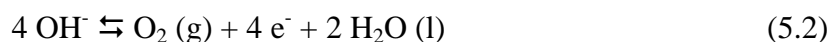
Na slici 4.1 prikazani su karakteristični voltamogrami magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog elektrolita, pH 12 snimljeni u području potencijala od -1,7 V do +1,6 V vs. Ag/AgCl/3M KCl brzinom promjene potencijala od 10 mV s<sup>-1</sup>. Mjerenja su provedena pri konstantnoj temperaturi od 25 °C nakon stabilizacije elektrode u trajanju od 10 minuta na potencijalu otvorenog strujnog kruga.

Na slici je u anodnom djelu voltagrama vidljiv široki strujni plato koji odgovara rastu filma magnezijevog oksid/hidroksida prema jednadžbi:



Budući da je pH vrijednost elektrolita 12 i veća od ravnotežne pH vrijednosti stvaranja magnezijevog hidroksida (pH 11) [91,92] može se očekivati veća stabilnost površinskih filmova formiranih na magneziju i na magnezijevoj leguri iz ovog elektrolita.

Pri potencijalima većim od 1,3 V kod magnezija dolazi do porasta anodne struje zbog razvijanja kisika prema jednadžbi:



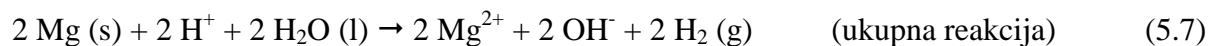
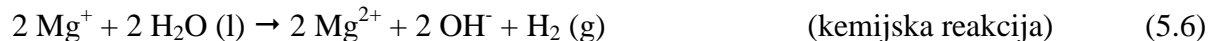
Porast anodne struje kod magnezija ukazuje na to da je u odnosu na AZ91D leguru reakcija prijenosa elektrona manje inhibirana, odnosno da je elektronska vodljivost površinskog sloja formiranog na površini elektrode od magnezija puno veća [91]. U povratnom ciklusu voltamogramе karakterizira nepostojanje katodnog strujnog maksimuma. Struje razvijanja vodika (jednadžba 5.3) veće su za magnezij u odnosu na AZ91D leguru.



### 5.1.2. Ciklička voltometrija elektroda s prirodnim oksidnim filmom u Hanksovoj otopini

Ciklički voltamogrami magnezija i AZ91D legure prikazani na slici 4.2 daju uvid u elektrokemijsko ponašanje elektroda u Hanksovoj otopini, pH 6,67 i temperature 37 °C. Ciklički voltamogrami snimljeni u širokom području potencijala jasno ilustriraju pojavu lokalizirane korozije [23,93] na obje elektrode. Za elektrodu od AZ91D legure prijelaz iz katodnog u anodno područje struje zbiva se na potencijalu -1,5 V, a za elektrodu od magnezija na potencijalu -1.6 V. Kod obiju elektroda nakon korozijskog potencijala slijedi nagli porast anodne gustoće struje koji ukazuje na nisku korozijsku otpornost elektroda u Hanksovoj otopini. Slika 4.2 pokazuje da legiranje magnezija aluminijem značajno smanjuje brzinu korozije, ali su potencijali proboja površinskog filma elektroda gotovo isti i iznose za magnezij -1,4 V i -1,3 V za AZ91D leguru.

Korozija magnezija u vodenom elektrolitu može se opisati reakcijama:



Elektrokemijska reakcija razvijanja vodika tj. katodna reakcija prikazana je jednadžbom (5.4). Reakcija otapanja magnezija, tj. anodna reakcija prikazana je jednadžbom (5.5). Jednadžba (5.7) predstavlja nastanak vodika u reakciji magnezija i vode. Iz jednadžbe (5.7) vidljivo je da ukupna reakcija daje jedan mol vodika za oksidaciju jednog mola magnezija. Nadalje, u ukupnoj reakciji troše se  $\text{H}^+$  ioni i nastaju  $\text{OH}^-$  ioni, tj. pH raste što rezultira nastankom filma magnezijeva hidroksida reakcijom taloženja, jednadžba (5.8) [23,93].

Korozija u vodenom mediju često izaziva mikrogalvansko povezivanje katodnih i anodnih područja. Krajnja reakcija može biti prikazana kao suma parcijalnih reakcija, jednadžbe (5.4) i (5.5) i reakcije stvaranja produkta, jednadžba (5.8). Anodna parcijalna reakcija (5.5) uključuje intermedijarne korake u kojima nastaje monovalentni, kratkoživi magnezijev ion  $\text{Mg}^+$ . Proces redukcije vodikovih iona i vodikov prenapon na katodi igra

važnu ulogu u koroziji magnezija. Niski prenapon na katodi olakšava razvijanje vodika, uzrokujući znatno ubrzavanje korozije [23].

Pri 25 °C standardni elektrodni potencijal  $Mg^{2+}/Mg$  je  $E^0 = -2,37$  V. Stvarni korozijski potencijal magnezija u vodenom mediju je obično oko -1,7 V vs. Ag/AgCl/3 M KCl. To znači da čisti Mg metal nije u kontaktu sa otopinom  $Mg^{2+}$  iona. Magnezij formira film magnezijeva hidroksida koji može osigurati izvjesnu zaštitu u širokom području pH vrijednosti. Pod pretpostavkom da je zaštitni film na magneziju magnezijev hidroksid, termodinamika koja regulira stvaranje ovog filma opisana je Pourbaixovim dijagramom (slika 2.14), koji pokazuje da je kod pH 12 termodinamički stabilna vrsta magnezijev hidroksid,  $Mg(OH)_2$  [23].

### 5.1.3. Nukleacija oksidnog filma na magneziju u boratnom elektrolitu – potenciostatski tranzijenti

Početni stupnjevi elektrokemijskih faznih transformacija obično su povezani sa dvo ili trodimenzionalnim nukleacijskim procesima, čija je brzina, a jednako tako i broj formiranih nukleusa, direktno ovisan o prenaponu. Zbog toga je važno uspostaviti točne relacije između prenapona i kinetike nukleacije, bilo direktnim mikroskopskim opažanjima, bilo indirektnim postupcima kojima se povezuju struja i elektroaktivna površina, a tako i ukupan broj nukleusa.

U mnogim slučajevima elektrodepozicijskih reakcija nađeno je da je prijenos naboja brz stupanj i da se brzina rasta zrelih nukleusa može dobro opisati izrazom za kontrolirani prijenos mase sa elektrodeponirajućih iona na centre rasta [94].

Formiranje stabilne jezgre odvija se prema kinetici prvog reda, a gustoća nukleusa  $N(t)$  dana je jednadžbom:

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (5.9)$$

gdje je  $N_0$  ukupan broj mjesta na kojima nukleusi mogu nastati, a  $A$  je konstanta brzine procesa nukleacije. Ta jednadžba ima dva granična oblika. Kada je  $At \gg 1$ :

$$N(t) = N_0 \quad (5.10)$$

svi nukleusi nastaju odmah i stvoreni su uvjeti za nukleaciju, tj. dolazi do trenutne nukleacije. S druge strane, kada je  $At \ll 1$ :

$$N(t) = N_0At \quad (5.11)$$

nukleusi se stvaraju postepeno, tj. dolazi do progresivne (postepene) nukleacije. Razlika koja je rezultat te dvije situacije raspodjela je veličina nukleusa nakon određenog vremena dopuštenog za rast. Nakon trenutne nukleacije, očekuje se da će svi centri biti iste veličine, dok progresivna nukleacija rezultira širokim spektrom veličina. Ta dva granična oblika jednadžbe (5.9) primjenjuju se kao kriteriji ranih stupnjeva depozicije metala.

Jednom kada su stabilni nukleusi stvoreni, nesmetano će rasti sve dok se uvjeti depozicije (npr. potencijal) ne promjene. Rast može biti ili (a) dvodimenzijski, kada se samo jedan sloj može deponirati bez dodatne nukleacije ili (b) trodimenzijski, u obliku stožaca ili hemisfera, kada se u teoriji slojevi mogu podebljavati nastavkom rasta. Računanjem bezdimenzijskih parametara  $j^2/j_m^2$  i  $t/t_m$ , gdje je  $j$  gustoća struje tranzijenta u vremenu  $t$ , a  $j_m$  i  $t_m$  su vrijednosti struje i vremena koje odgovaraju maksimumu tranzijenta, moguće je prikazati tranzijent u bezdimenzijskom grafu iz kojeg nukleacijsko ponašanje može biti razvijeno usporedbom s teorijskom krivuljom za dva granična nukleacijska slučaja, tj. za trenutnu i progresivnu nukleaciju. Tako obrađen rezultat prikazan je na slici 5.1.

Teorijski izrazi za 3D nukleaciju i rast pod difuzijskom kontrolom dani su sljedećim jednadžbama [95]

Trenutna nukleacija:

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,9542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (5.12)$$

Progresivna nukleacija:

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,2254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (5.13)$$

gdje je  $j_m$  maksimum gustoće struje u vremenu ( $t_m$ ).

Na početku svakog tranzijenta neizbježno postoji struja nabijanja elektrokemijskog dvosloja koja za vrijeme procesa nukleacije i rasta opada. Sljedeći dio tranzijenta odražava rast struje uzrokovan porastom elektroaktivne površine, bilo rastom neovisnog nukleusa i/ili porastom broja nukleusa. Tijekom rasta depozita, svaki nukleus oko sebe razvija difuzijske zone, te preklapanjem difuzijskih zona hemisferni prijenos mase prelazi u linearni prijenos mase na efektivno planarnoj površini. Struja tada pada i tranzijent se približava onom koji odgovara linearnoj difuziji preko ukupne površine elektrode [94,95]. Potenciostatski tranzijenti za elektrokemijsku nukleaciju MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> na sveže pripremljenim elektrodama od magnezija i AZ91D legure u otopini boratnog pufera, pH 12 prikazani su na slici 4.3. Opći oblik tranzijenta karakterističan je za proces nukleacije i rasta. Vrijeme nabijanja dvosloja veoma je kratko i praćeno je porastom struje uzrokovane formiranjem i rastom nukleusa. Struja dostiže maksimum i nakon toga počinje opadati.

Na slici 5.1 prikazan je strujni tranzijent za formiranje anodnog filma na elektrodi od magnezija snimljen na potencijalu od 1,0 V prema potencijalu referentne elektrode u otopini boratnog pufera pH 12. Struja tranzijenta sa vrijednosti nula u kratkom vremenu  $t_m$  dostiže struju maksimuma  $j_m$ , a nakon toga pada prema stacionarnoj vrijednosti. Na detalju slike simbolima su prikazane normalizirane vrijednosti tranzijenta  $(j/j_m)^2$  vs.  $t/t_m$ . Ovaj prikaz uobičajen je u studiranju mehanizma 3D nukleacije. Linijama su prikazane teorijske krivulje 3D-trenutne (crvena krivulja) i 3D-progresivne (plava krivulja) nukleacije pod difuzijskom kontrolom. Sa slike 5.1 vidljivo je da dobiveni eksperimentalni rezultat blisko slijedi teorijsku krivulju 3-D progresivne nukleacije. Iz vrijednosti produkta  $j_m^2 t_m$  određen je difuzijski koeficijent,  $D$  korištenjem jednadžbe koja vrijedi za 3-D progresivnu nukleaciju:

$$j_m^2 t_m = 0,26(zFc)^2 D \quad (5.14)$$

i iznosi  $3,85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Utvrdivši da nukleacija MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> na magneziju odgovara mehanizmu 3-D progresivne nukleacije, gustoća broja nukleusa može biti izračunata iz strujnog maksimuma prema jednadžbama:

$$t_m = \left( \frac{4,67}{AN_\infty \pi k' D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.15)$$

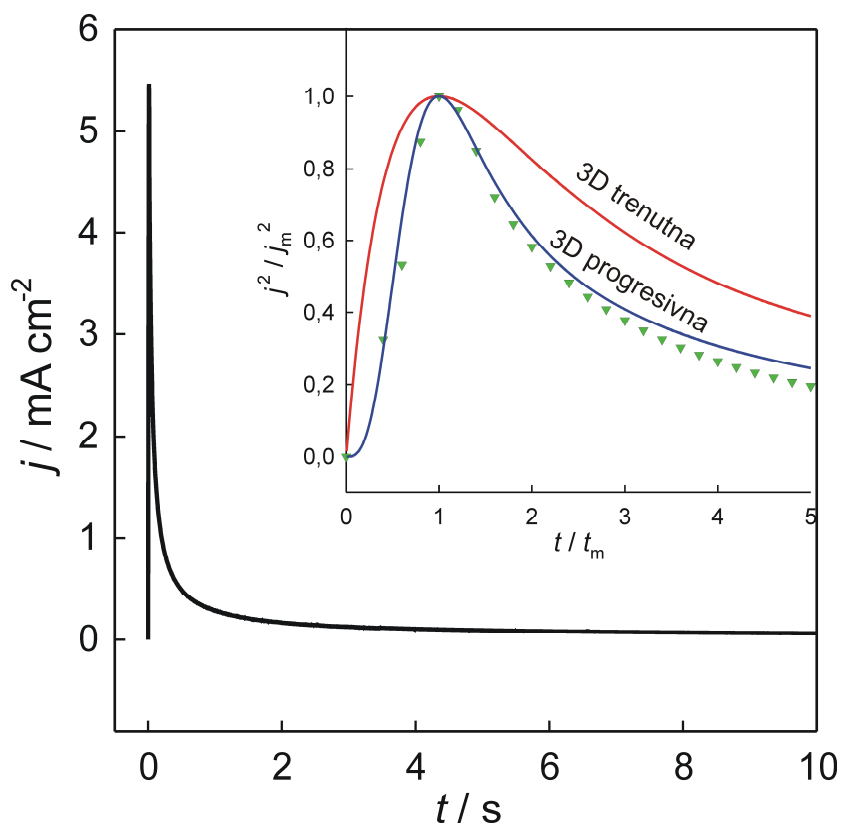


$$j_m = 0,46zFD^{\frac{3}{4}}ck^{\frac{1}{4}}(AN_{\infty})^{\frac{1}{4}} \quad (5.16)$$

u kojima je  $A$  konstanta stacionarne brzine nukleacije po centru,  $N_{\infty}$  je brzina nukleacije, a  $k'$  je numerička konstanta određena uvjetima eksperimenta. Za slučaj 3-D progresivne nukleacije  $k'$  je određena izrazom:

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

Ovako dobiveni rezultati za nukleaciju  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  na magneziju nalaze se u tablici 5.1.



**Slika 5.1.** Struja – vrijeme tranzijent magnezija u boratnom elektrolitu, pH 12 pri 1,0 V vs. Ag/AgCl. Detalj: Normalizirani eksperimentalni tranzijent ( $\nabla$ ) uspoređen s teorijskom krivuljom 3D trenutne (crvena krivulja) i 3D progresivne nukleacije oksidnog filma.

## 5. Rasprava

---

Tablica 5.1. Analiza strujnog tranzijenta sa slike 5.1.

$k'$	$j_m /$ $\text{mA cm}^{-2}$	$t_m /$ $\text{s}$	$10^6 \times D /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$10^{-11} \times AN_\infty /$ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$10^{-9} \times N_s /$ $\text{cm}^{-2}$
0,071	5,463	0,012	0,385	3,536	7,900

Difuzijske zone uspostavljene oko rastućih nukleusa inhibiraju proces nukleacije. Napredovanjem nukleacijskog procesa novi nukleusi razvit će se jedino na dijelovima elektrode koja nije prekrivena difuzijskim zonama.

Izrazom:

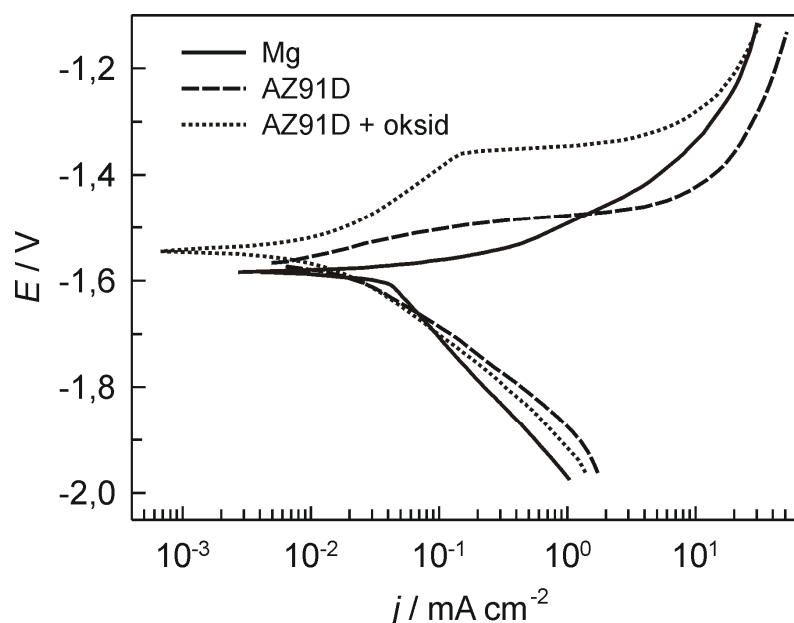
$$N_s = \left( \frac{AN_\infty}{2k'D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.18)$$

određena je gustoća nukleusa nakon što je na cjelokupnoj površini uspostavljena nukleacijska zona isključena. Tijekom vremena dostizanja strujnog maksimuma efektivna brzina promjene gustoće nukleusa je samo 10 % od njegove vrijednosti pri  $t = 0$ . U trenutku kada gustoća nukleusa dostigne vrijednost od 95 % od vrijednosti zasićenja proces nukleacije prividno se zaustavlja zbog uspostavljanja nukleacijskih zona isključenja oko svakog rastućeg nuklusa.

Iz rezultata prikazanih u tablici 5.1 može se zaključiti da se 3-D nukleacija MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> na Mg elektrodi u boratnom elektrolitu odvija velikom brzinom na velikom broju nukleacijskih mjesta.

## 5.1.4. Struja-potencijal karakteristike elektroda u Hanksovoj otopini

Kako bi se odredila korozijska otpornost provedena su polarizacijska mjerenja na spontano pasiviranoj i na anodiziranoj AZ91D leguri te na spontano pasiviranom magneziju. Polarizacijska mjerenja provedena su u Hanksovoj otopini, nakon stabilizacije elektrode u trajanju od 30 minuta na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Posebno su snimljene katodna i anodna grana polarizacijske krivulje polazeći od potencijala otvorenog strujnog kruga brzinom  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Izmjerene polarizacijske krivulje prikazane su na slici 5.2.



**Slika 5.2.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja snimljenih u Hanksovoj otopini na nemodificiranom magneziju, nemodificiranoj AZ91D leguri i anodiziranoj AZ91D leguri. Brzina promjene potencijala,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Krivulje su prikazane u polulogaritamskom  $E$  vs.  $\log j$  prikazu (Tafelov prikaz). U katodnom dijelu uočena je linearna ovisnost  $E$  vs.  $\log j$ . Pri potencijalima negativnijim od korozijskog potencijala zbiva se reakcija razvijanja vodika. Vrijednosti nagiba katodnih Tafelovih pravaca od  $-135$  do  $-180 \text{ mV dekada}^{-1}$  upućuju na to da se reakcija razvijanja vodika odvija na elektrodama prekrivenim površinskim filmom. Dobivene vrijednosti u skladu su sa onim dobivenim za Mg i Mg leguru u neutralnoj vodenoj otopini koja sadrži kloridne ione [33,77,96]. Anodne gustoće struje za anodiziranu leguru povećanjem

polarizacije do potencijala proboja filma rastu polako, što ukazuje na to da sloj formiran anodizacijom potiskuje anodno otapanje. Nagli porast gustoće struje nakon potencijala proboja filma, nakon čega slijedi razvijanje vodika, uzrokovan je lokaliziranom korozijom [23].

Izmjerene polarizacijske krivulje pokazuju da anodizacija utječe na inicijaciju lokalizirane korozije, jer se potencijal proboja pasivnog filma pomiče prema pozitivnijim vrijednostima. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara za spontano pasivirane uzorke i za anodiziranu AZ91D leguru nakon 30 minutne stabilizacije u Hanksovoj otopini, pH = 6,67 nalaze se u tablici 5.2.

Tablica 5.2. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za polarizacijske krivulje snimljene u Hanksovoj otopini, pH 6,67 za spontano pasivirani magnezij, AZ91D leguru i za anodiziranu AZ91D leguru.

	$-b_c /$ mV dekada <sup>-1</sup>	$b_a /$ mV dekada <sup>-1</sup>	$-E_{kor.} /$ V	$j_{kor.} /$ μA cm <sup>-2</sup>
Mg	135	106	1,61	50,9
AZ91D	180	50	1,59	19,2
AZ91D oksid	180	122	1,55	13,2

Vrijednosti korozijskih gustoća struje procijenjene ekstrapolacijom katodnih Tafelovih pravaca na korozijski potencijal iznose: 51 μA cm<sup>-2</sup> za spontano pasiviran Mg, 19 μA cm<sup>-2</sup> za spontano pasiviranu AZ91D leguru i 13 μA cm<sup>-2</sup> za anodiziranu AZ91D leguru. Nekoliko istraživačkih grupa određivalo je vrijednosti korozijske gustoće struje za AZ91D leguru. Tako su Tamar i Mandler za AZ91D leguru iz polarizacijskih krivulja snimljenih nakon stabilizacije od 30 min u otopini sastava: NaCl (0,156 mol dm<sup>3</sup>), CaCl<sub>2</sub> (0,009 mol dm<sup>3</sup>) i NaHCO<sub>3</sub> (0,030 mol dm<sup>3</sup>) za vrijednost korozijske gustoće struje dobili vrijednost od 66.9 μA cm<sup>-2</sup> [97]. Song je metodom razvijanja vodika za AZ91 leguru tijekom 24 satne imerzije u Hanksovoj otopini iz volumena razvijenog vodika odredio vrijednost korozijske gustoće struje od 11 μA cm<sup>-2</sup> [15]. Iz polarizacijskih krivulja za AZ91D leguru snimljenih nakon dvosatne stabilizacije u 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl dobivena je vrijednost korozijske gustoće struje od 80 μA

$\text{cm}^{-2}$  [96]. Razlike u dobivenim vrijednostima korozijske gustoće struje za magnezijeve legure raspravljane su u literaturi [98]. Uočene razlike uzrokovane su mnogim čimbenicima među kojima su najvažniji sastav legure i metalurški tretmani, vrsta površinske obrade, korišteni elektrolit i vrijeme imerzije. Xin [99] je sa suradnicima pokazao da je brzina korozije AZ91 legure u simuliranim tjelesnim tekućinama najveća odmah po uranjanju u elektrolit, zatim da se tijekom prvih 20 do 40 sati od uranjanja značajno smanjuje, a nakon toga ostaje gotovo nepromijenjena. Uzimajući u obzir složenost istraživanog sustava, brojčane vrijednosti korozijskih gustoća struje dobivene u ovom istraživanju u skladu su s literaturnim podatcima.

### *5.1.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s prirodnim oksidnim filmom i potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini*

Elektrokemijsko ponašanje nemodificirane magnezijeve AZ91D legure nakon različitih vremena izloženosti Hanksovoj otopini istraživano je EIS mjerenjima. Nyquistovi i Bodeovi prikazi impedancijskih spektara snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga prikazani su na slici 4.4. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente,  $Z_{\text{imag}}$  prema realnoj komponenti impedancije,  $Z_{\text{real}}$ , a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije,  $\log |Z|$  te faznog kuta,  $\theta$  o logaritmu frekvencije  $ac$  pobude,  $\log f$ . U Nyquistovom prikazu uočava se kapacitivni polukrug čiji je promjer jednak polarizacijskom otporu. Polarizacijski otpor raste povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini. U Bodeovom prikazu povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini kao posljedica rasta korozijskog filma uočljivija postaje druga vremenska konstanta. Vrijednost polarizacijskog otpora raste dok je kapacitivno ponašanja elektrode izraženo u znatno širem srednjem frekvencijskom području. Porast vrijednosti polarizacijskog otpora koji je inverzno proporcionalan brzini korozije i stoga je pokazatelj korozijske otpornosti, upućuje na bolja barijerna svojstva zaštitnog filma.

### 5.1.6. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda s potenciostatski stvorenim filmom u Hanksovoj otopini - utjecaj potencijala anodizacije i pH

Impedancijskom spektroskopijom istraživana je korozivna otpornost u Hanksovoj otopini oksidnih filmova formiranih potenciostatskom polarizacijom na odabranom potencijalu u boratnom elektrolitu pH 12. Raspon potencijala bio je od 0,8 V do 1,6 V. Impedancijski odzivi prikazani su na slici 4.5. Analiza spektara provedena je kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (CNLS algoritam [100]). Impedancijski spektri analizirani su ekvivalentnim električnim krugom (EEK) prikazanim zajedno sa pripadajućim vrijednostima elemenata EEK dobivenim matematičkim usklađivanjem u tablici 5.3. U ovom ekvivalentnom krugu konstantno fazni element,  $CPE_1$  je paralelno vezan s otpornikom,  $R_1$  koji je u seriji sa paralelno vezanim konstantno faznim elementom,  $CPE_2$  i otpornikom,  $R_2$ . Konstantno fazni element,  $CPE_1$  pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a  $R_1$  otporu prijelazu naboja.  $CPE_2$  i  $R_2$  predstavljaju kapacitet filma i otpor putovanju iona kroz film.

Za predstavljanje impedancijskog odgovora realnih dielektričnih filmova može biti korišten konstantni fazni element,  $CPE$ . Impedancija konstantno faznog elementa opisana je izrazom [101]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (5.19)$$

gdje koeficijent  $Q$  predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnih specija. Eksponent  $n$  može poprimiti vrijednosti između 1 i  $-1$ . Za neke specifične vrijednosti  $n$ , jednadžba (5.19) opisuje otpor ( $n = 0$ ), kapacitet ( $n = 1$ ), induktivitet ( $n = -1$ ), Warburgovu impedanciju ( $n = 0,5$ ). Vrijednost faznog kuta  $\theta$  može varirati između  $-90^\circ$  za idealni kondenzator i vrijednosti  $0^\circ$  za idealni otpornik. Ukupna impedancija,  $Z$  istraživanog elektrokemijskog sustava sa slike opisuje se transfer funkcijom:

$$Z(j\omega) = R_{el} + \{Q_1(j\omega)^{n_1} + \{R_1 + [Q_2(j\omega)^{n_2} + R_2^{-1}]^{-1}\}^{-1}\}^{-1} \quad (5.20)$$

Prva vremenska konstanta u području  $f > 1$  Hz rezultat je oksidacije magnezija na interfaznoj granici elektroda/elektrolit, a druga vremenska konstanta u području  $f < 1$  Hz opisuje otpor putovanju iona kroz površinski film. Iz vrijednosti elemenata EEK (tablica 5.3) vidljivo je kako se vrijednost kapaciteta dvosloja,  $CPE_1$  nije značajnije mijenjala, za razliku od vrijednosti otpora prijelazu naboja,  $R_1$ , koje rastu smanjenjem potencijala formiranja filma do potencijala 1,0 V. Vrijednosti eksponenta  $n$  konstantno faznog elementa  $CPE_1$  kreću se od 0,76 do 0,80 i značajno su niže od vrijednosti  $n = 1$  za čisto kapacitivno ponašanje. Uzrok tomu je najvjerojatnije nehomogenost anodno formiranog oksidnog filma. Kapacitet filma

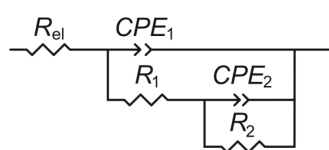
## 5. Rasprava

izražen preko elementa  $CPE_2$  se smanjuje, a otpor filma  $R_2$  povećava smanjenjem potencijala formiranja filma do potencijala 1,0 V što ukazuje na povećanje barijernih svojstava zaštitnog MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> filma. Najveći otpor oksidnog filma, ( $R_2 = 1037 \Omega \text{ cm}^2$ ) dobiven je za magnezijevu elektrodu modificiranu potenciostatski formiranim filmom na potencijalu 1,0 V, dok na ne modificiranoj (spontano pasiviranoj) Mg elektrodi, uz iste eksperimentalne uvjete, otpor filma iznosi,  $R_2 = 960 \Omega \text{ cm}^2$ .

Tablica 5.3. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.5) za potenciostatski stvoren film magnezijevog oksid/hidroksida na magneziju u Hanksovoj otopini, pH 6,67. Film formiran na odabranom potencijalu u trajanju od pet minuta u otopini boratnog elektrolita, pH 12.

$E /$ V	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0,8	5,3	0,79	49	10,0	0,87	0,8
1,0	7,8	0,76	97	7,7	0,90	1,0
1,2	12,8	0,78	72	8,9	0,89	0,7
1,4	4,2	0,78	38	11,0	0,90	0,5
1,6	4,4	0,80	22	14,1	0,88	0,3

$R_{el} = 9 \Omega \text{ cm}^2$



Impedancijskom spektroskopijom istraživana je utjecaj pH elektrolita iz kojeg je potenciostatski formiran oksidni film na AZ91D leguri na korozivnu otpornost formiranog filma u Hanksovoj otopini nakon 30 minutne stabilizacije.

Na svim Nyquistovim prikazima (slika 4.6) uočljiva su dva kapacitivna polukruga, jedan u visoko frekvencijskom području i drugi u nisko frekvencijskom području. Kapacitivni polukrug u području visokih frekvencija obično se pripisuje procesu prijenosa naboja na međufaznoj granici metal/elektrolit, dok se kapacitivni polukrug u području niskih frekvencija obično pripisuje prijenosu naboja ili masa putem prisutnih korozivnih produkata [102]. U visokom frekvencijskom području, promjer kapacitivnog polukruga se smanjenjem pH

vrijednosti jako smanjuje, što ukazuje na znatno niži otpor prijenosu naboja i znatno lošija zaštitna svojstva filma formiranog pri nižim pH vrijednostima. Najveći polarizacijski otpor, odnosno najbolju otpornost prema koroziji u Hanksovoj otopini pokazuje film formiran iz otopine boratnog elektrolita pH 12.

### 5.2. SAMovi karboksilnih kiselina na Mg i AZ91D leguri

S ciljem povećanja korozijske otpornosti u fiziološkim uvjetima koja je ključni čimbenik biokompatibilnosti implantata, elektrode od magnezija i AZ91D legure modificirane su samoorganizirajućim monoslojevima karboksilnih kiselina stearinske kiseline (SA) i palmitinske kiseline (PA).

#### *5.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na prirodnim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini*

Na slici 4.7 prikazani su EIS spektri AZ91D legure modificirane karboksilatnim SAMovima formiranim na prirodnom oksidnom filmu (spontano pasiviran). Spektri su snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Za usporedbu je pri istim uvjetima snimljen i prikazan impedancijski spektar AZ91D legure s prirodnim oksidnim filmom.

Ovisnost logaritma apsolutne vrijednost impedancije ( $\log |Z|$ ) o logaritmu frekvencije ( $\log f$ ) karakteriziraju tri različita dijela. U visoko frekvencijskom području ovisnost  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  kao i vrijednosti faznog kuta  $\theta$  teže nuli. Ovakvo ponašanje rezultat je otpornog ponašanja granice faza i odgovara otporu elektrolita. U području srednjih frekvencija uočava se linearna ovisnost  $\log |Z|$  o  $\log f$  što upućuje na kapacitivno ponašanje elektrode. Međutim nagib pravca  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  je oko  $-0,8$  što ukazuje na odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja. U nisko frekvencijskom području otporno ponašanje elektrode raste i za nemodificiranu elektrodu ovisnost  $\log |Z|$  o  $\log f$  gotovo postaje neovisna o frekvenciji. Ovisnost faznog kuta  $\theta$  o  $\log f$  SAMom karboksilne kiseline modificirane elektrode karakteriziraju dva maksimuma koja upućuju na postojanje dviju vremenskih konstanti koje kontroliraju korozijski proces. Zbog toga su EIS podaci modelirani električnim ekvivalentnim



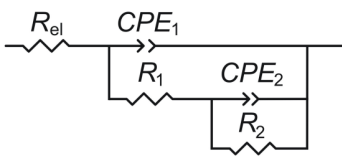
## 5. Rasprava

krugom prikazanim u tablici 5.4 koja sadrži i vrijednosti elemenata EEK dobivene usklađivanjem. Za usporedbu u tablicu su unesene i vrijednosti impedancijskih parametara dobivene za nemodificiranu elektrodu od AZ91D legure. Značenje EEK elemenata je sljedeće:  $R_{el}$  je otpor elektrolita. Prva  $R_1-CPE_1$  kombinacija predstavlja vanjski dio površinskog filma, odnosno, međufaznu granicu film/elektrolit. Druga  $R_2-CPE_2$  kombinacija predstavlja unutarnji dio površinskog filma, tj. njegov otpor i kapacitet. Vrijednosti kapaciteta vezane uz prvu  $R_1-CPE_1$  kombinaciju izračunate su koristeći Bruggov izraz (jednadžba 5.21).

$$C = Q^n \times (R_{el}^{-1} + R_p^{-1})^{\frac{(n-1)}{n}} \quad (5.21)$$

Dobivene vrijednosti su znatno niže od uobičajenih vrijednosti za kapacitet dvosloja (oko  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , [103]) odnosno manje su od  $\leq 10 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Stoga se može zaključiti da je kapacitet prve  $R_1-CPE_1$  kombinacije rezultat utjecaja i prijenosa naboja i filma korozivskih produkata. Vrijednosti  $CPE_2$  posebno one za SAMom karboksilne kiseline modificiranu elektrodu, upućuju na difuzijski proces magnezijevih iona kroz površinski sloj. Predloženo fizičko značenje  $R-CPE$  elemenata je u skladu sa rezultatima XPS mjerenja i sa onim u literaturi [30,104].

Tablica 5.4. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.7) prirodnog oksidnog filma na AZ91D leguri, prirodnog oksidnog filma modificiranog SAMom palmitinske kiseline (PA) i stearinske kiseline (SA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AZ91D	10,2	0,98	10	15,0	0,78	4,0
AZ91D + PA	4,7	0,79	102	29,0	0,65	14,4
AZ91D + SA	3,9	0,77	133	21,6	0,62	18,9

$R_{el} = 8 \Omega \text{ cm}^2$

Iz slike 4.7 kao i iz tablice 5.4 može se vidjeti da modifikacija površine AZ91D elektrode SAMom karboksilne kiseline povećava otpornost legure na koroziju u Hanksovoj otopini. Vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ), koja predstavlja korozijski otpor, jednaka je sumi otpora  $R_1$  i  $R_2$  i za nemodificiranu elektrodu od AZ91D legure iznosi  $4,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Vrijednost polarizacijskog otpora za AZ91D leguru modificiranu SAMom palmitinske kiseline je  $14,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , a za AZ91D leguru modificiranu SAMom stearinske kiseline je  $19,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Elektroda modificirana SAMom stearinske kiseline pokazuje višu korozijsku otpornost u odnosu na elektrodu modificiranu SAMom palmitinske kiseline najvjerojatnije zbog veće duljine ugljikovodičnog lanca stearinske kiseline (C18) [77,89]. Naime što su lanci kraći, to su pakiranje i uređenost karboksilatnog filma lošiji, postojanje defekata vjerojatnije, a djelotvornost inhibiranja korozijskog procesa manja. Osim povećanja otpora, s porastom duljine alkilnog lanca smanjuje se i kapacitet filma.

Vrijednosti polarizacijskog otpora,  $R_p$  korištene su za izračunavanje djelotvornosti zaštite,  $\eta$  SAMom karboksilnih kiselina modificiranih površina koristeći relaciju:

$$\eta(\%) = \left[ \frac{(R_p^{modi} - R_p^{spont})}{R_p^{modi}} \right] \times 100 \quad (5.22)$$

gdje je  $R_p^{modi}$  vrijednost polarizacijskog otpora SAMom karboksilne kiseline modificirane elektrode a  $R_p^{spont}$  je vrijednost polarizacijskog otpora nemodificirane elektrode odnosno spontano pasivirane elektrode. Djelotvornost zaštite SAMa palmitinske kiseline je 72 %, a SAMa stearinske kiseline je 79 % što upućuje na dobru korozijsku otpornost AZ91D legure modificirane SAMom karboksilne kiseline u Hanksovoj otopini.

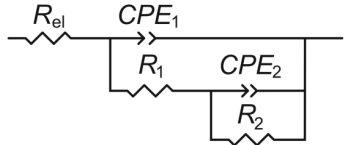
### *5.2.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina na potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima u Hanksovoj otopini*

Barijerna svojstva samoorganizirajućih filmova palmitinske i stearinske kiseline kojima je modificiran potenciostatski formiran oksidni film istraživana su impedancijskom spektroskopijom. Impedancijski spektri elektroda od magnezija i AZ91D legure s potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima na kojima su formirani SAMovi stearinske i palmitinske kiseline prikazani su na slikama 4.8, 4.9 i 4.10. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri elektroda s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski formiranim

filmom. Impedancijski spektri matematički su modelirani EEK sa dvije vremenske konstante (prikazan u tablicama 5.5 i 5.6), koje su jasno vidljive u prikazu ovisnosti faznog kuta  $\theta$  o  $\log f$ . Opisi odgovarajućih elemenata kruga su iste kao za AZ91D leguru čiji je spontano formirani oksid/hidroksidni film modificiran karboksilatnim SAMom. Dobivene vrijednosti EEK parametara nalaze se u tablicama 5.5 i 5.6.

Eksperimentalni rezultati pokazuju da nemodificirana AZ91D legura (spontano pasivirana) ima znatno veću korozijsku otpornost u odnosu na nemodificiran magnezij ( $R_p \approx 1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ). AZ91D legura ima dvofaznu mikrostrukturu koja se sastoji od matrice  $\alpha$ -faze i od  $\beta$ -faze (intermetalni spoj  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) duž granice zrna  $\alpha$ -faze [33].  $\beta$ -faza je katoda u odnosu na matricu i područje pH u kojem je pasivna je šire od pasivnog pH područja pojedinih komponenti, odnosno od pH područja u kojem su pasivni aluminij i magnezij. Nađeno je da je intermetalni spoj  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  inertan u kloridnim otopinama i, da ako se prostire preko  $\alpha$ -faze, potiskuje anodno otapanje magnezija [23,36]. Međutim, oksidni film na površini legure je sklon jamičastoj koroziji, koju uzrokuju uglavnom halogenidni ioni [105]. U njihovoj prisutnosti već na korozijskom potencijalu dolazi do lokalizirane korozije legure, a na nešto pozitivnijim vrijednostima potencijala od  $E_{\text{kor}}$  dolazi do izrazito brzog otapanja legure [106].

Tablica 5.5. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.8) prirodnog oksidnog filma na magneziju, potenciostatski stvorenog filma na magneziju, potenciostatski stvorenog filma na magneziju modificiranog SAMom palmitinske kiseline (PA) i stearinske kiseline (SA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
Mg	10,9	0,79	67	9,7	0,88	1,0
Mg + oksid	4,1	0,77	56	8,9	0,86	1,2
Mg + oksid + PA	3,0	0,74	72	9,3	0,83	1,8
Mg + oksid + SA	4,2	0,73	117	8,1	0,84	3,4

$R_{\text{el}} = 16 \Omega \text{ cm}^2$

Iz vrijednosti impedancijskih parametara, sadržanih na prikazanim slikama i tablicama može se vidjeti da anodizacija povećava polarizacijski otpor magnezija (slika 4.8) sa 1,0 na 1,2 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> i polarizacijski otpor AZ91D legure (slike 4.9 i 4.10) sa 4,0 na 12,5 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Povećanje polarizacijskog otpora, uzrokovano anodizacijom, može biti rezultat povećanja debljine filma i promjena u sastavu filma. Smanjenje konstante  $Q_2$  parametra  $CPE_2$ , koji predstavlja kapacitativno ponašanje površinskog filma, ukazuje na to da se kapacitet filma tijekom potenciostatske anodizacije smanjio. Vrijednost kapaciteta filma,  $C$  je obrnuto proporcionalna debljini oksidnog filma,  $d$  prema formuli za kondenzator paralelnih ploča:

$$d = \varepsilon_0 \varepsilon_r S / C \quad (5.23)$$

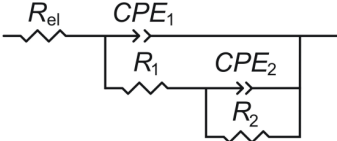
gdje je  $\varepsilon_r$  relativna dielektrična konstanta oksidnog filma,  $\varepsilon_0$  je dielektrična konstanta vakuuma, a  $S$  je površina elektrode. Pod pretpostavkom da se sastav površinskog filma tijekom anodizacije značajno ne mijenja, te da se vrijednost dielektrične konstante,  $\varepsilon_r$  značajno ne mijenja može se smatrati da je smanjenje kapaciteta filma uzrokovano povećanjem debljine filma.

U Nyquistovim prikazima može se uočiti da SAMovi masnih kiselina povećavaju promjer kapacitivnog polukruga odnosno polarizacijski otpor anodizirane elektrode od magnezija (slika 4.8) i od AZ91D legure (slike 4.9 i 4.10). U Bodeovim prikazima može se uočiti da SAMovi masnih kiselina povećavaju vrijednost  $\log |Z|$  pri niskim frekvencijama. Elektrode od magnezija i od AZ91D legure modificirane SAMom stearinske kiseline formiranim na potenciostatski izgrađenim oksidnim filmovima karakteriziraju veće vrijednosti otpora i niže vrijednosti kapaciteta, iz čega se može zaključiti da je SAM stearinske kiseline kompaktniji i urednije strukture uslijed jačih van der Waalsovih interakcija između alkilnih lanaca [89]. Djelotvornost inhibiranja korozije magnezija barijernim filmovima palmitinske i stearinske kiseline određena je prema relaciji 5.22 i za vrijeme samoorganiziranja od 1 sata za magnezij|SAM PA iznosi 44 %, magnezij|SAM SA iznosi 71 % a za AZ91D legura|SAM PA iznosi 83 % i za AZ91D legura|SAM SA iznosi 86 %. Značajno povećanje vrijednosti (40–50%) polarizacijskog otpora uočava se za dulji period samoorganiziranja karboksilatnih SAMova (slika 4.10, tablica 5.6, vrijeme samoorganiziranja 24 h) što ukazuje na to da je za potpuno formiranje zaštitnog karboksilatnog SAMa potrebno dulje vrijeme samoorganiziranja [107,108]. Naime, poznato je da se proces samoorganiziranja sastoji od dva stupnja: (i) brza adsorpcija adhezijske skupine na metalnu površinu i (ii) spora reorganizacija/reorijentacija alkilnih lanaca kako bi se stigao formirati homogeni, gusti, dobro uređeni SAM sa niskom gustoćom defekata [107,108]. SAMovi formirani metodom urona u

## 5. Rasprava

trajanju od 24 sata pružaju AZ91D leguri u Hanksovoj otopini izvrsnu zaštitu. Stoga je i izračunata djelotvornost zaštite (jednadžba 5.22) u odnosu na 1 satno formiranje karboksilatnog SAMa veća i iznosi za palmitinsku kiselinu (PA) 91 %, a za stearinsku kiselinu (SA) 93 %.

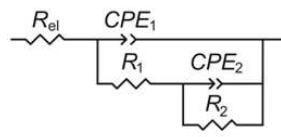
Tablica 5.6. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.9 i slika 4.10) AZ91D legure s prirodnim oksidnim filmom, AZ91D legure s potenciostatski stvorenim oksidnim filmom, AZ91D legure čiji je potenciostatski stvoren oksidni film modificiran SAMom palmitinske kiseline (PA) i stearinske kiseline (SA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AZ91D	10,2	0,98	0,01	15,0	0,78	4,0
AZ91D + oksid	9,0	0,80	0,17	9,1	0,80	12,3
AZ91D + oksid + PA (1 h)	3,3	0,85	0,66	13,6	0,74	22,9
AZ91D + oksid + SA (1 h)	3,9	0,83	1,34	12,6	0,69	28,3
AZ91D + oksid + PA (24 h)	3,2	0,86	0,52	20,5	0,60	40,3
AZ91D + oksid + SA (24 h)	3,7	0,81	1,91	20,0	0,65	54,3
$R_{el} = 8 \Omega \text{ cm}^2$						

Utjecaj vremena izloženosti na korozivsku otpornost anodizirane i SAMom stearinske kiseline modificirane AZ91D legure prikazan je na slici 4.11. Porast korozivskog otpora tijekom izloženosti elektrode Hanksovoj otopini može biti rezultat i boljih zaštitnih svojstava SAMa i rasta pasivnog sloja korozivskih produkata [109]. Povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini uočljivija postaje druga vremenska konstanta, vrijednost polarizacijskog otpora raste, a kapacitivno ponašanje elektroda je izraženo u znatno širem srednje frekvencijskom području. Analiza impedancijskih spektara provedena je prema EEK

prikazanom u tablici 5.7 čiji opis odgovara onom za AZ91D leguru prekrivenu spontano formiranim oksid/hidroksidnim filmom a vrijednosti elemenata EEK nalaze se u tablici 5.7.

Tablica 5.7. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.11) AZ91D legure čiji je potenciostatski stvoreni oksidni film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.



$t /$ min	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\eta /$ %
10	3,9	0,83	1,3	12,6	0,69	28,3	86
90	4,2	0,80	1,4	12,0	0,60	46,9	92
180	4,0	0,79	1,5	8,1	0,64	62,3	94

$R_{el} = 6 \Omega \text{ cm}^2$

### 5.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima karboksilnih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini

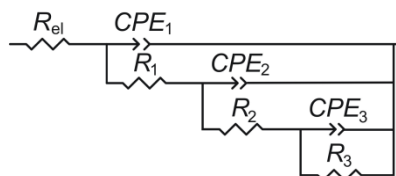
Impedancijskom spektroskopijom ispitivana su barijerna svojstva karboksilatnih SAMova formiranih T-BAG metodom u svrhu određivanja optimalnih uvjeta odnosno optimalne metode pripreme karboksilatnih filmova. Impedancijski spektri snimljeni u Hanksovoj otopini nakon stabilizacije u trajanju od 4 sata na  $E_{ocp}$  prikazani su na slikama 4.12 i 4.13. Za usporedbu su na slikama prikazani i impedancijski spektri elektroda od magnezija (slika 4.12) i od AZ91D legure (slika 4.13) koje su boravile 2 sata u alkoholu i jednako termički tretirane. SAMom karboksilne kiseline modificirani uzorci magnezija i AZ91D legure u nisko frekvencijskom području postižu više ukupne impedancije nego nemođificirani uzorci. Ovisnost faznog kuta  $\theta_o \log f$  ukazuje na kapacitivno ponašanje koje je za karboksilatnim SAMom modificirane elektrode izraženo u znatno širem srednje frekvencijskom području. Impedancijski spektri karboksilatnim SAMom modificiranih elektroda od magnezija i AZ91D legure usklađeni su s ekvivalentnim krugom koji ima tri vremenske konstante. Ukupna impedancija,  $Z$  istraživanog elektrokemijskog sustava opisuje se transfer funkcijom:

$$Z(j\omega) = R_{el} + \{Q_1(j\omega)^{n_1} + \{R_1 + \{Q_2(j\omega)^{n_2} + \{R_2 + [Q_3(j\omega)^{n_3} + R_3^{-1}]^{-1}\}^{-1}\}^{-1}\}^{-1} \quad (5.24)$$

Prva paralelna  $R_1$ - $CPE_1$  kombinacija opisuje proces otapanja magnezija na međufaznoj granici magnezij/elektrolit.  $R_1$  je otpor prijelazu naboja,  $CPE_1$  je kapacitet dvosloja. Druga paralelna  $R_2$ - $CPE_2$  kombinacija povezana je sa površinskim filmom, gdje je  $R_2$  otpor površinskog filma, a  $CPE_2$  njegov kapacitet. Treća paralelna  $R_3$ - $CPE_3$  kombinacija predstavlja SAM karboksilne kiseline [109]. U tablicama 5.8 i 5.9 sadržane su vrijednosti otpora i kapaciteta tih filmova dobivene analizom impedancijskih spektara, te djelotvornosti inhibiranja korozije magnezija u Hanksovoj otopini. Iz vrijednosti impedancijskih parametara, sadržanih u tablicama 5.8 i 5.9 slijedi da se s povećanjem duljine alkilnog lanca povećavaju barijerna svojstva karboksilatnog filma i djelotvornost zaštite magnezija i AZ91D legure u Hanksovoj otopini. AZ91D legura modificirana SAMom stearinske kiseline pokazuje gotovo 4 puta veću vrijednost polarizacijskog otpora od legure modificirane SAMom palmitinske kiseline. Osim povećanja otpora, s porastom duljine alkilnog lanca smanjuje se i kapacitet filma. Niske vrijednosti kapaciteta te povećanje otpora karboksilatnog SAMa produljenjem alkilnog lanca rezultat su gušće pakiranosti i veće urednosti SAMa uslijed reorganizacije alkilnih lanaca van de Waalsovih silama [89].

## 5. Rasprava

Tablica 5.8. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.18) nemodificirane magnezija i magnezija modificiranog SAMom palmitinske kiseline (PA) i stearinske kiseline (SA) T-BAG metodom u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

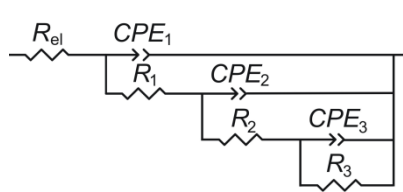


Elektroda	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times Q_3 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_3$	$R_3 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\eta /$ %
Mg	9,5	0,63	90	36,4	0,80	1,2	-	-	-	-
Mg + PA	0,9	0,76	92	23,1	0,71	0,5	0,8	0,69	3,9	72
Mg + SA	0,7	0,89	164	9,0	0,62	0,6	0,2	0,91	5,7	81

$$R_{el} = 9 \Omega \text{ cm}^2$$



Tablica 5.9. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.19) nemodificirane AZ91D legure i AZ91D legure modificirane SAMom palmitinske kiseline (PA) i stearinske kiseline (SA) T-BAG metodom u Hanksovoj otopini, pH 6,67.



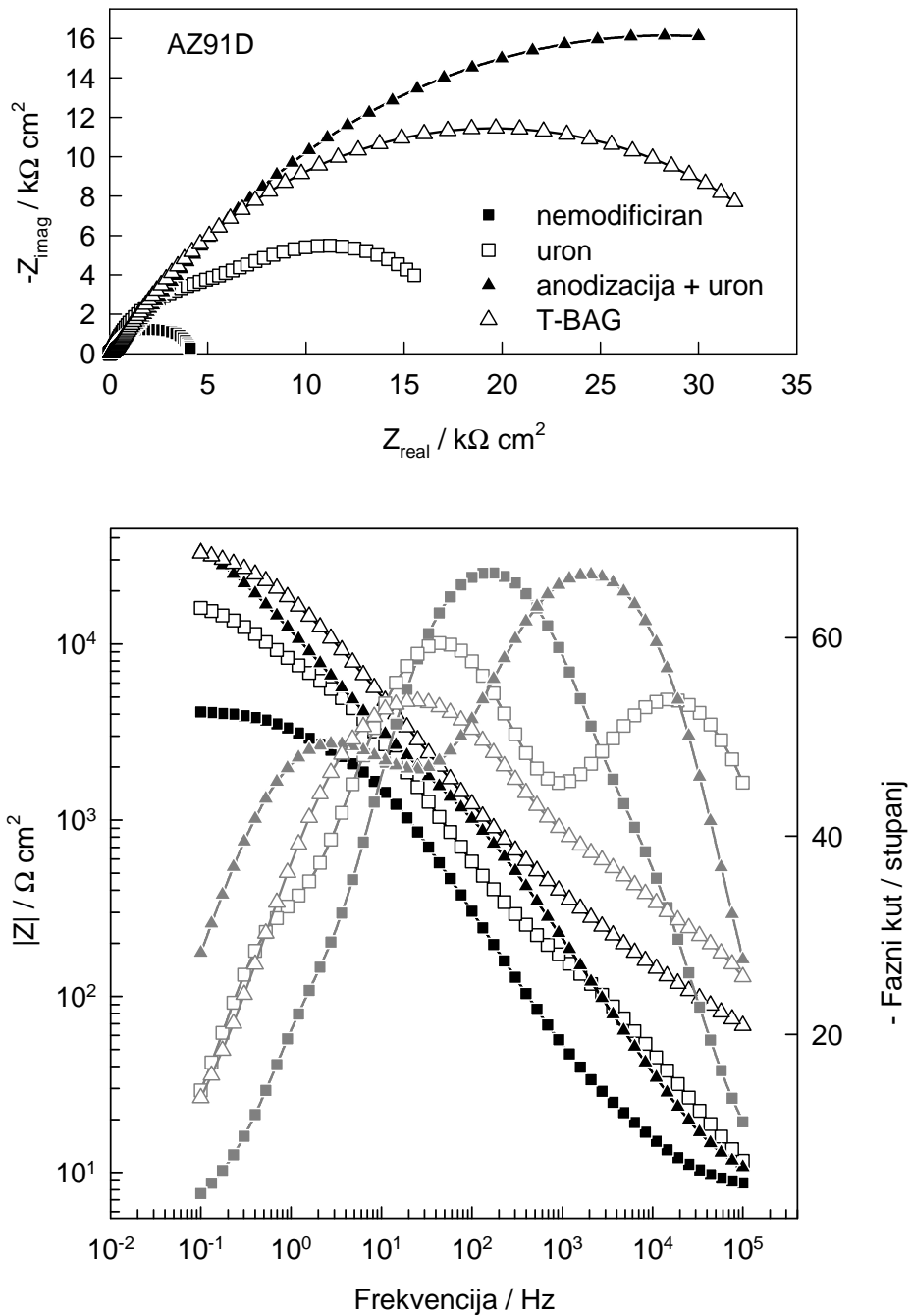
Elektroda	$10^5 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times Q_3 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_3$	$R_3 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\eta /$ %
AZ91D	2,1	0,75	131	1,5	0,96	5,8	-	-	-	-
AZ91D + PA	0,3	0,82	100	6,9	0,85	0,1	2,6	0,56	10,9	47
AZ91D + SA	0,2	0,69	141	3,7	0,69	0,6	0,6	0,67	38,1	85

$$R_{el} = 26 \Omega \text{ cm}^2$$

## 5. Rasprava

---

Kao što je vidljivo iz slika 4.12 i 4.13, i T-BAG metoda kao i metoda urona rezultira formiranjem stabilnih karboksilatnih SAMova na površini magnezija odnosno AZ91D legure koji su djelotvorna barijera između AZ91D legure i elektrolita. Iz eksperimentalnih rezultata temeljenih na impedancijskoj spektroskopiji (slika 5.3) se može vidjeti da su najviše vrijednosti polarizacijskog otpora sustava Mg(AZ91D)|oksid|SA SAM dobivene za SAM stearinske kiseline formiran na anodiziranoj AZ91D leguri metodom urona samoorganiziranjem u trajanju od 24 h.



**Slika 5.3.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara nemodificirane i SAMom SA modificirane AZ91D legure snimljenih u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. (Naznačene su tri različite metode modificiranja površine.)

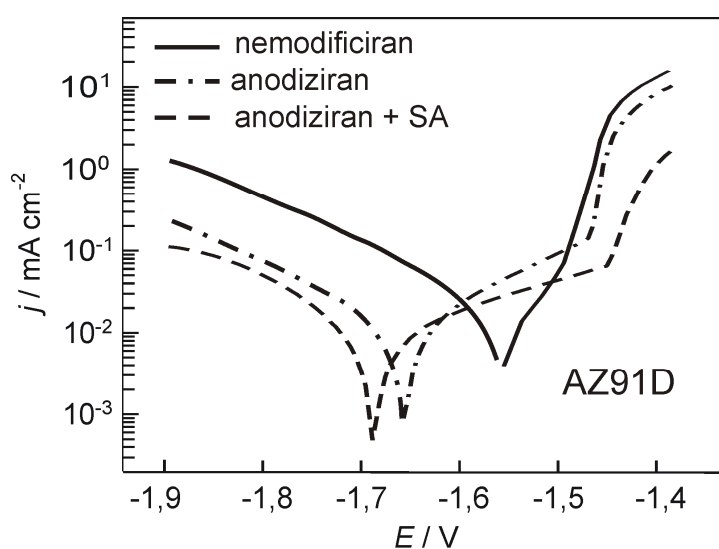
### 5.2.4. Struja-potencijal karakteristike nemodificirane i modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Kako bi se odredio utjecaj SAMa stearinske kiseline formiranog na AZ91D leguri provedena su polarizacijska mjerenja. Polarizacijska mjerenja na anodiziranoj AZ91D leguri modificiranoj SAMom stearinske kiseline provedena su u Hanksovoj otopini, nakon 30 minuta mirovanja na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Mjerenja su provedena od  $E_{ocp}$  u katodnom smjeru, pa natrag na  $E_{ocp}$ , te u anodnom smjeru i natrag na  $E_{ocp}$  ( $E_{ocp}/-500 \text{ mV}/E_{ocp}/+500 \text{ mV}/E_{ocp}$ ), brzinom promjene potencijala  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Slika 5.4 prikazuje potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene na uzorcima AZ91D legure (netretiran, anodiziran, anodiziran i modificiran SAMom stearinske kiseline, SA) u Hanksovoj otopini. SAM stearinske kiseline formiran je stajanjem AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom 1 sat u  $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  alkoholnoj otopini kiseline. Iz prikazanih rezultata može se vidjeti da je korozijski potencijal,  $E_{kor.}$ , nemodificirane AZ91D legure pozitivniji u odnosu na  $E_{kor.}$  anodiziranih i SAMom karboksilne kiseline modificiranih uzoraka AZ91D legure. Isti rezultat objavljen je u literaturi [110,111] za nemodificirane i anodizirane uzorke legure. Na anodnoj grani polarizacijskih krivulja jasno se razlikuju dva područja. Polarizacijsku krivulju nemodificirane AZ91D legure karakterizira nagli porast anodne gustoće struje koji slijedi odmah nakon korozijskog potencijala i koji ukazuje na nisku korozijsku otpornost nemodificirane legure u Hanksovoj otopini. Strujni plato koji slijedi nakon  $E_{kor.}$ , dobiven za anodizirane i SAMom modificirane uzorke, ukazuje na postojanje djelomično zaštitnog površinskog filma [112]. Gustoće struje platoa dobivenog za SAMom modificiran uzorak značajno su manje ( $10\text{-}90 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) od onih zabilježenih za anodiziran uzorak AZ91D legure ( $20 \text{ do } 200 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). Potencijal proboja, uočen na nešto višim vrijednostima potencijala za anodizirane i SAMom modificirane uzorke, i oštar porast struje tijekom daljnje anodne polarizacije ukazuje na proboj površinskog zaštitnog filma, što je karakteristično za lokaliziranu koroziju. Izmjerene polarizacijske krivulje također pokazuju da anodizacija kao i prisutnost SAMa stearinske kiseline na površini utječu na korozijsku otpornost AZ91D legure jer se potencijal proboja filma pomiče prema pozitivnijim vrijednostima [106].

Katodne grane svih polarizacijskih krivulja karakterizira linearno Tafelovo područje. Iz vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca ( $-135 \text{ do } -180 \text{ mV dekada}^{-1}$ ) može se zaključiti da se razvijanje vodika odvija na elektrodama djelomično prekrivenima površinskim filmom [106].

## 5. Rasprava

Dobivene vrijednosti dobro se slažu s onima dobivenim za Mg i Mg legure u gotovo neutralnoj vodenoj otopini koja sadrži kloridne ione [33,76,96,113]. Određivanjem korozivskih gustoća struje ekstrapolacijom linearnog dijela katodnih krivulja do korozivskog potencijala dobivene su sljedeće vrijednosti za korozivsku gustoću struje,  $30,7 \mu\text{A cm}^{-2}$  za nemodificiranu AZ91D leguru,  $16,7 \mu\text{A cm}^{-2}$  za anodiziranu AZ91D leguru i  $4,2 \mu\text{A cm}^{-2}$  za anodiziranu AZ91D leguru modificiranu SAMom stearinske kiseline, SA.



**Slika 5.4.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja snimljenih u Hanksovoj otopini na nemodificiranoj, anodiziranoj i anodiziranoj i SAMom SA modificiranoj AZ91D leguri. Brzina promjene potencijala,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 5.2.5. XPS analiza filmova formiranih na AZ91D leguri

XPS spektri snimljeni su na uzorcima AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom i sa potenciostatski stvorenim filmom kao i na uzorcima AZ91D legure kojima je prirodni oksidni film, odnosno potenciostatski stvoreni film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA). SAM stearinske kiseline formiran je stajanjem AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom odnosno sa potenciostatski stvorenim filmom 1 sat u  $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$  alkoholnoj otopini kiseline. Slika 5.5 prikazuje fotoemisijске spektre osnovnog stanja Mg 2p i Al 2p elektrona dobivene za prirodni oksidni film (a) i za potenciostatski stvoreni film (b) na površini AZ91D legure.

Za AZ91D leguru sa prirodnim oksidnim filmom, emisijski pik Mg 2p elektrona (na slici 5.5 prikazano simbolima) dekonvoluiran je u tri Voightove krivulje (puna linija) energija vezanja (BE) od 49,6, 50,4 i 51,3 eV koje se mogu pripisati Mg, MgO i Mg(OH)<sub>2</sub>. Glavne komponente magnezija u površinskom sloju su elementarni magnezij i magnezijev oksid. Sadržaj magnezijevog hidroksida je puno manji i najvjerojatnije raspodijeljen unutar vanjskog dijela površinskog sloja. Emisijski pik Al 2p elektrona AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom dekonvoluiran je u tri Voightove krivulje (puna linija) energija vezanja (BE) od 73,2, 74,2 i 75,1 eV, koje se mogu pripisati Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aluminij je u površinskom sloju uglavnom prisutan kao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dok je sadržaj elementarnog aluminija mnogo manji. Sve ove vrste, sličnog ili različitog sadržaja, zabilježene su u literaturi kao sastojci oksidnog sloja AZ91D legure [104,114]. Analizom Auger elektronskom spektroskopijom, nađeno je da oksidni sloj AZ91D legure ima dvoslojnu strukturu; vanjski sloj koji se sastoji uglavnom od magnezijevog hidroksida ili oksida i male količine aluminijevog oksida i unutarnji sloj koji se sastoji od magnezijevog i aluminijevog oksida, male količine metalnog magnezija i aluminija [104].

Za AZ91D leguru sa potenciostatski stvorenim filmom, emisijski pik Mg 2p elektrona (na slici 5.5b prikazano simbolima) sadrži sve pikove (pune linije) kao i emisijski pik Mg 2p elektrona AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom na istim energijama vezanja (BE) od 49,6, 50,4 i 51,3 eV. Međutim, frakcije magnezijevog oksida i hidroksida su se anodizacijom u boratnom elektrolitu povećale u odnosu na nmodificirani površinski film. Emisijski pik Al 2p elektrona AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom dekonvoluiran je u četiri Voightove krivulje (puna linija) energija vezanja (BE) od 73,2, 74,2, 75,1 i 75,8 eV, koje se mogu pripisati Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Al(OH)<sub>3</sub>. XPS spektar Al 2p elektrona AZ91D legure sa potenciostatski

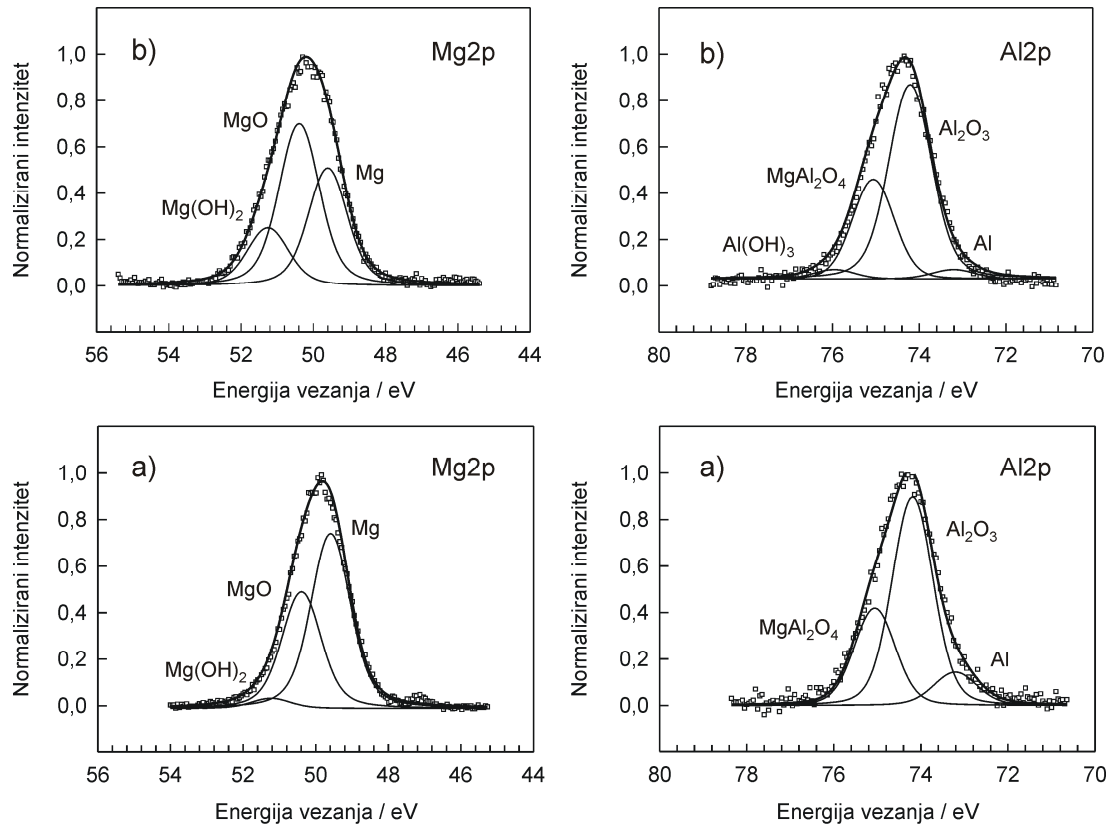
## 5. Rasprava

---

stvorenim filmom je jako sličan XPS spektru legure sa prirodnim oksidnim filmom, razlika je samo u relativnom intenzitetu pikova koje možemo pripisati  $\text{Al}_2\text{O}_3$  odnosno  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  i u dodatnom piku na 75,8 eV koji možemo pripisati  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Na slici se također može uočiti da je u XPS spektru AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom pik koji pripisujemo metalnom aluminiju potisnut.

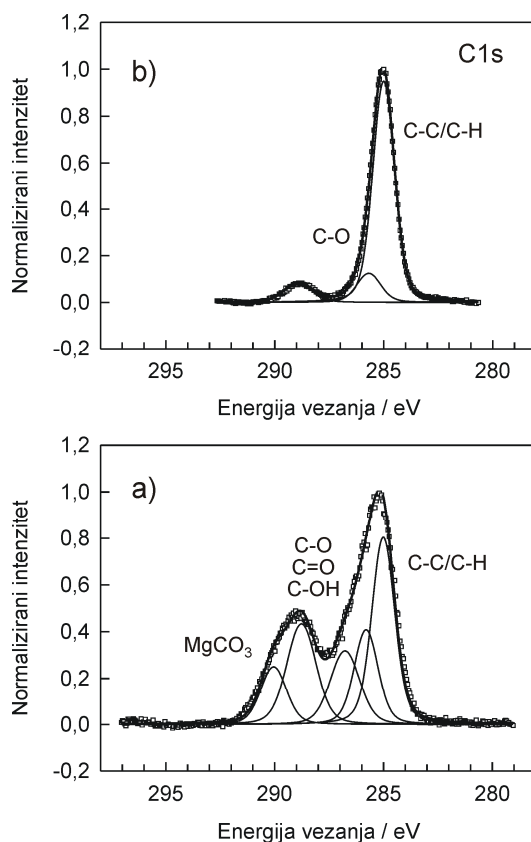
Slika 5.6 prikazuje fotoemisijске spektre osnovnog stanja C 1s elektrona (simboli) dobivene za potenciostatski stvoren film na površini AZ91D legure (a) i za SAMom stearinske kiseline (SA) modificiran potenciostatski stvoren film na površini AZ91D legure (b). Slika 5.6 ne sadrži C 1s spektar legure kojoj je prirodni oksidni film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA) zbog toga što taj spektar pokazuje iste značajke kao i C1s spektar AZ91D legure sa potenciostatski stvorenim filmom modificiranim SAMom stearinske kiseline (SA). XPS spektar anodiziranog uzorka AZ91D legure ima složenu strukturu što ukazuje na doprinose nekoliko tipova kompleksa koji sadrže ugljik. Dekonvoluiran je u pet Voightovih krivulja (puna linija) energija vezanja (BE) od 285,0, 285,75, 286,8, 288,8 i 289,1 eV, koje se sve mogu pripisati nečistoćama koje se nalaze na uzorku uključujući  $\text{MgCO}_3$  (BE od 288,8 eV, koji se može stvoriti difuzijom atmosferskog  $\text{CO}_2$  i kemijskom reakcijom sa filmom stvorenim na zraku) i oksidirane ugljikove specije koje potječu od atmosferskog onečišćenja [9,79]. XPS spektar C 1s elektrona AZ91D legure kojoj je potenciostatski stvoren film modificiran SAMom stearinske kiseline (SA) ima puno jednostavniju strukturu u kojoj dominiraju tri pika na BE od 285,0, 285,75 i 288,8 eV koja se mogu pripisati stearinskoj kiselini vezanoj na AZ91D leguru [79]. XPS rezultati potvrđuju da se na površini AZ91D legure nalazi SAM stearinske kiseline.

## 5. Rasprava



**Slika 5.5.** Dekonvolucijski XPS spektri Mg 2p i Al 2p elektrona uzoraka AZ91D legure: (a) nemodificirana i (b) anodizirana.





**Slika 5.6.** Dekonvolucijski XPS spektri C 1s elektrona uzoraka AZ91D legure: (a) anodizirana i (b) anodizirana i modificirana SAMom SA.

#### 5.2.6. FTIR analiza filmova formiranih na AZ91D leguri

Mjerenja FTIR spektroskopijom provedena su kako bi se potvrdilo postojanje i odredio način vezanja SAMa SA na površini AZ91D legure. Za usporedbu snimljen je i FTIR spektar praha SA. Dobiveni spektri prikazani su na slici 4.16, dok su valni brojevi pikova i njihova asignacija prikazani u tablici 5.10.

U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM SA pikovi na oko  $2845\text{ cm}^{-1}$  i  $2911\text{ cm}^{-1}$  pripisani frekvenciji simetričnog ( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) odnosno asimetričnog ( $2911\text{ cm}^{-1}$ ) istežanja C–H veze upućuju na to da je SA uspješno adsorbirana. Štoviše u FTIR spektrima, spektar AZ91D legure na kojoj je formiran SAM SA i FTIR spektar praha SA, nema značajne

## 5. Rasprava

---

razlike u frekvenciji istezanja C–H veze što znači da proces samoorganiziranja ne utječe na kemijsko stanje  $-\text{CH}_2$  ili  $-\text{CH}_3$  grupe [79]. Asimetrično istezanje C–H veze,  $\nu(\text{C–H})_{\text{asymm.}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$  i simetrično istezanje C–H veze  $\nu(\text{C–H})_{\text{symm.}} \leq 2850 \text{ cm}^{-1}$  upućuje na postojanje dobro organiziranog monosloja kojeg karakteriziraju alkilni lanci trans konfiguracije koji su nagnuti za isti kut u odnosu na površinu [115].

U FTIR spektru praha SA, vidljivi su pikovi na  $1699 \text{ cm}^{-1}$  i  $1464 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovaraju  $\nu(\text{C=O})$  i  $\nu(\text{C–O})$  frekvencijama istezanja. U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM stearinske kiseline vidljivi su pikovi koje možemo pripisati frekvenciji asimetričnog  $\text{COO}^-$  istezanja ( $1558 \text{ cm}^{-1}$ ) i frekvenciji simetričnog  $\text{COO}^-$  istezanja ( $1454 \text{ cm}^{-1}$ ). Prisutnost ovih pikova i odsutnost pikova koji odgovaraju frekvencijama istezanja C=O i C–O–H veze [78] upućuje na to da je karboksilna skupina disocirala do karboksilatne skupine [116] i da su monomeri za površinu vezani bidentatno. Veći razmak između simetrične i asimetrične vibracije karboksilata također upućuje na to da je vezanje bidentatno premošćujuće [77,117].

Široka vrpca u FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM SA uočena u području valnih brojeva od  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  pripisana je frekvenciji istezanja O–H veze magnezijevog hidroksida.

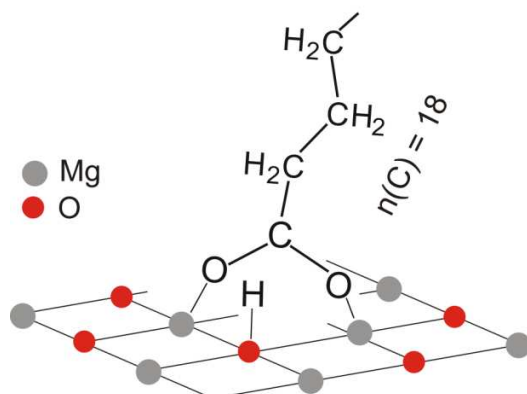
Spojevi koji sadrže karboksilnu skupinu djeluju kao vrlo efikasni inhibitori proboja pasivnog filma pod utjecajem klorida na površini različitih metala i legura, uslijed njihove kompetitivne adsorpcije na film oksida, budući da su karboksilni ioni jače baze od klorida.

Teorijsko istraživanje kemisorpcije mravlje kiseline na magnezijevom oksidu pokazalo je da je u odnosu na adsorpciju disociranog oblika kiseline molekulska adsorpcija energetski povoljnija i da je najstabilnija konfiguracija simetrična konfiguracija u kojoj su dva kisikova atoma karboksilatnog iona vezana za dva odvojena iona magnezija odnosno premošćujuća bidentatna konfiguracija [77,118]. Duljine veza i kutovi u ovoj konfiguraciji adsorpcije su vrlo bliski onima karboksilat iona. Shematski prikaz strukture SAMa stearat iona vezanog za površinu AZ91D legure prikazan je na slici 5.7.

## 5. Rasprava

Tablica 5.10. Položaj apsorpcijskih vrhova ( $\text{cm}^{-1}$ ) AZ91D legure modificirane SAMom stearinske kiseline (SA) i praha stearinske kiseline.

Asignacija vrha	AZ91D SA	SA
$\nu_s(\text{CH}_2)$ [ $\text{CH}_2$ simetrično istežanje]	2845	2845
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ [ $\text{CH}_2$ asimetrično istežanje]	2911	2916
$\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{C}=\text{O}$ istežanje]	-	1699
$\nu(\text{C}-\text{O})$ [ $\text{C}-\text{O}$ istežanje]	-	1464
$\nu_s(\text{COO}^-)$ [ $\text{COO}^-$ simetrično istežanje]	1454	-
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ [ $\text{COO}^-$ asimetrično istežanje]	1558	-
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	104	-
$\nu(\text{COH})$ [ $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ istežanje]	-	1431, 1411
$\nu(\text{O}-\text{H})$ [ $\text{OH}$ istežanje $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]	3600-3200	-



**Slika 5.7.** Shematski prikaz vezanja karboksilne kiseline na površinu AZ91D legure.

Budući da je na oksid/hidroksidni film stearinska kiselina nanosena iz nevodenog medija, ona nije mogla disociirati. Nakatsuji i suradnici [118] koristili su *ab initio* izračun zasnovan na teoriji elektronske gustoće funkcionalne skupine i metodi pseudopotencijala za istraživanje adsorpcije mravlje kiseline na površinu magnezijevog oksida,  $\text{MgO}(100)$ . Našli su da kada je mravlja kiselina,  $\text{HCOOH}$  adsorbirana molekularno dolazi do interakcije između vodikovog atoma karboksilne skupine mravlje kiseline i površinskog kisikovog atoma magnezijevog oksida. Ova

## 5. Rasprava

---

interakcija unapređuje cijepanje hidroksilne veze karboksilne skupine mravlje kiseline i daje monodentatni metanoat anion. Budući je monodentatna koordinacija metanoat aniona nestabilna, koordinacija prelazi u bidentatni oblik ostavljajući proton na površinskom kisikovom atomu magnezijevog oksida [118].

### 5.3. SAMovi fosfonskih kiselina na Mg i AZ91D leguri

#### 5.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim metodom urona na prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini

Na slici 4.17 prikazan je Nyquistov i Bodeov prikaz EIS spektara snimljenih na nemodificiranom uzorku AZ91D legure i na uzorcima AZ91D legure modificiranim SAMom dodecilsfosfonske kiseline u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga. SAM dodecilsfosfonske kiseline formiran je iz alkoholne otopine dodecilsfosfonske kiseline, DDPa metodom urona. Koncentracije dodecilsfosfonske kiseline bile su od  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  do  $10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ .

Na spektrima u Nyquistovom prikazu uočljiva su dva kapacitivna polukruga. Za  $\omega \rightarrow 0$  krivulje impedancije u Nyquistovom prikazu sijeku realnu os, odnosno u Bodeovom prikazu platoi sijeku logaritama apsolutne vrijednosti impedancije u točki koja odgovara polarizacijskom otporu ( $R_p$ ). U Bodeovom prikazu u području srednjih frekvencija, linearna ovisnost  $\log |Z|$  o logaritmu frekvencije  $\log f$ , te maksimum faznog kuta na prikazu ovisnosti faznog kuta,  $\theta$ , o  $\log f$ , ukazuje na kapacitivno ponašanje elektrode. Najveću vrijednost polarizacijskog otpora odnosno najbolja zaštitna svojstva pokazuje AZ91D legura modificirana SAMom dodecilsfosfonske kiseline formiranim iz alkoholne otopine koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Razlog zbog kojeg SAMovi formirani iz alkoholnih otopina koje sadrže  $c(\text{DDPA}) > 0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  uzorcima AZ91D legure pružaju lošiju zaštitu može biti velika brzina adsorpcije DDPa molekula, što rezultira formiranjem SAMa manje urednosti i visoke gustoće defekata [119]. Stoga je koncentracija DDPa,  $c(\text{DDPA}) = 0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  izabrana za daljnje optimiranje vremena samoorganiziranja SAMa.

Na slici 4.18 prikazan je utjecaj vremena boravka magnezijeve AZ91D legure u alkoholnoj otopini dodecilsfosfonske kiseline koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  na izgled Nyquistovog i Bodeovog prikaza impedancijskih spektara. Impedancijski odziv u Nyquistovom prikazu također karakterizira postojanje dva preklapljena kapacitivna polukruga. Najveći polarizacijski otpor pokazala je elektroda od AZ91D legure modificirana SAMom DDPa formiranim metodom urona iz alkoholne otopine DDPa koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  samoorganiziranjem u trajanju od 1 sata. Stoga je sva daljnja elektrokemijska i površinska karakterizacija provedena na

## 5. Rasprava

---

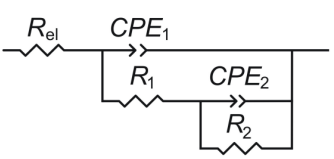
elektrodama modificiranim fosfonatnim SAMom formiranim metodom urona iz alkoholne otopine dodecilsfosfonske kiseline koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  samoorganiziranjem u trajanju od 1 sata. Produljenje vremena boravka AZ91D legure u otopini dodecilsfosfonske kiseline koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  smanjuje polarizacijski otpor elektrode što ukazuje na lošija zaštitna svojstva nastalog fosfonatnog SAMa (slika 4.18). Ovakvo ponašanje može se objasniti procesom ubrzanog otapanja spontano formiranog oksidnog filma i stvaranje defekata u strukturi filma koji omogućavaju izravan kontakt magnezija sa ionima iz otopine elektrolita.

Nyquistovi i Bodeovi prikazi EIS spektara snimljeni na nemoificiranom uzorku AZ91D legure i na uzorcima AZ91D legure modificiranim SAMom dodecilsfosfonske, DDPa i oktadecilsfosfonske kiseline, ODPA formirani metodom urona prikazani su na slici 4.19. Na Nyquistovom prikazu EIS spektara mogu se uočiti dva kapacitivna polukruga, mali pri visokim frekvencijama i veliki u području srednjih i niskih frekvencija čiji se promjeri uslijed modifikacije SAMom fosfonata povećavaju. Na Bodeovom prikazu EIS spektara linearna ovisnost  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  ukazuje na kapacitivno ponašanje elektroda. U Bodeovom prikazu ovisnost faznog kuta,  $\theta$ , o  $\log f$  također ukazuje na postojanje dvije vremenske konstante. Električni ekvivalentni krug korišten za matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka prikazan je u tablici 5.11. EEK sa dvije vremenske konstante često se koristi za opisivanje impedancijskih podataka dobivenih za površine magnezijevih legura prekrivene filmom [106,120,121]. Značenje EEK elemenata je sljedeće:  $R_{el}$  je otpor elektrolita,  $R_1-CPE_1$  kombinacija predstavlja vanjski dio površinskog filma, odnosno međufaznu granicu film/otopina:  $R_1$  je otpor prijelazu naboja unutar pora međufazne granice oksid/elektrolit i  $CPE_1$  je konstantno fazni element koji predstavlja površinski kapacitet pora filma.  $R_2-CPE_2$  kombinacija predstavlja unutarnji dio površinskog filma, odnosno, njegov otpor i kapacitet. Za svaki eksperimentalni spektar određene su vrijednosti parametara  $R_{el}$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  i  $C_2$  nelinearnom metodom najmanjih kvadrata (tablica 5.11). Vrijednosti kapaciteta vezane uz prvu ( $C_1$ ) i drugu ( $C_2$ )  $R-CPE$  kombinaciju izračunate su koristeći Bruggov izraz (jednadžba 5.21). Za sustav AZ91D|SAM značajno veće vrijednosti otpora površinskog filma ( $R_2$ ) u odnosu na  $R_1$  vrijednosti spontano formiranog oksidnog filma, upućuju na barijerne osobine SAMa. To je naročito izraženo u slučaju SAMa ODPA. Podaci iz tablice 5.11 pokazuju da je kao parametar za ocjenu zaštitnih svojstava filma, kapacitet filma daleko manje osjetljiv u odnosu na otpor, što je i primijećeno za druge vrste uključujući samoorganizirajuće monoslojeve alkantiola [122,123]. Djelotvornost

## 5. Rasprava

zaštite SAMova izračunata je pomoću vrijednosti polarizacijskog otpora,  $R_p$  koja je jednaka zbroju  $R_1$  i  $R_2$  [106,124].  $R_p$  vrijednosti uzorka AZ91D legure su: nemodificirana AZ91D legura  $4,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , AZ91D|DDPA  $10,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  i AZ91D|ODPA  $28,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Djelotvornost zaštite izračunate korištenjem jednadžbe 5.22 su za SAM DDPA 80 % i za SAM ODPA 92%. Dobivene vrijednosti dobro se slažu sa onima dobivenim iz voltametrijskih mjerenja.

Tablica 5.11. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.19) AZ91D legure sa prirodnim oksidnim filmom, AZ91D legure kojoj je prirodni oksidni film modificiran SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) i oktadecilsfosfonske kiseline (ODPA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$C_1 /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_2 /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$\eta / \%$
AZ91D	8,7	10	6,9	4,0	-
AZ91D DDPA	2,3	308	1,5	10,2	80
AZ91D ODPA	1,4	387	2,2	27,6	92
$R_{el} = 7 \Omega \text{ cm}^2$					

### 5.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim metodom urona na potenciostatski stvorenom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini

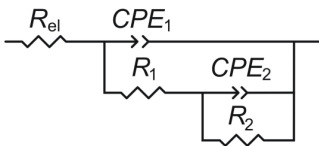
Impedancijski spektri magnezija sa SAMom dodecilsfosfonske kiseline odnosno oktadecilsfosfonske kiseline formiranim metodom urona na potenciostatski stvoren oksidni film prikazani su na slici 4.20. Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri magnezijeve elektrode s prirodnim oksidnim filmom i s potenciostatski stvorenim oksidnim filmom.

Dobivene impedancijske spektre u Nyquistovom dijagramu karakteriziraju dva dobro definirana kapacitivna polukruga, manji u području visokih frekvencija i veći u području srednjih i niskih frekvencija. U Bodeovom prikazu na niskim frekvencijama fazni kut poprima vrijednost nula, a modul impedancije postaje neovisan o frekvenciji što upućuje na otporno ponašanje međufazne granice fosfonatni film/elektrolit. Također se može uočiti da fosfonatni SAMovi pri niskim frekvencijama povećavaju vrijednost  $\log |Z|$  u Bodeovom prikazu, odnosno u Nyquistovom prikazu promjer kapacitivnog polukruga magnezija sa prirodnim oksidnim i potenciostatski formiranim oksidnim filmom. Jasno je uočljivo da je polarizacijski otpor magnezija modificiranog SAMom oktadecilfosfonske kiseline veći od polarizacijskog otpora elektrode modificirane SAMom dodecilfosfonske kiseline. Najvjerojatnije je to posljedica jačih van der Waalsovih interakcija dužih alkilnih lanaca SAMa oktadecilfosfonske kiseline, rezultat čega je kompaktniji film urednije strukture [89]. Ovisnost faznog kuta o  $\log f$  SAMom fosfonske kiseline modificiranog magnezija karakteriziraju dva maksimuma koja upućuju na postojanje dviju vremenskih konstanti. Zbog toga su eksperimentalni rezultati usklađivani korištenjem ekvivalentnog električnog kruga iz tablice 5.12 u kojoj se i nalaze numeričke vrijednosti elemenata EEK dobivene usklađivanjem. Za usporedbu, u tablicu su unesene i vrijednosti elemenata EEK dobivene za magnezij sa prirodnim oksidnim i potenciostatski formiranim filmom. U korištenom EEK,  $R_{el}$  je otpor elektrolita,  $R_1$  je otpor prijelazu naboja, a  $CPE_1$  je kapacitet dvosloja,  $R_2$  je otpor vezan uz površinski film i  $CPE_2$  je kapaciteta filma [76]. Vrijednost polarizacijskog otpora za magnezij modificiran SAMom dodecilfosfonske kiseline je  $3,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , a za magnezij modificiran SAMom oktadecilfosfonske kiseline je  $4,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , dok djelotvornosti zaštite izračunate korištenjem jednadžbe 5.22 iznose za SAM DDPA 70 % i za SAM ODPA 76%. Očigledno je iz eksperimentalnih rezultata da otpor filma više ovisi o strukturnim karakteristikama fosfonatnog filma nego njegov kapacitet, a time ima i veći utjecaj na inhibiranje korozivskih procesa koji se odvijaju na interfaznoj granici fosfonatni film/elektrolit [89].



## 5. Rasprava

Tablica 5.12. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.20) magnezija sa prirodnim oksidnim filmom, magnezija sa potenciostatski stvorenim filmom, magnezija kojem je potenciostatski stvoreni film modificiran SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) i oktadecilsfosfonske kiseline (ODPA) u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$	$n_1$	$R_1 /$	$10^6 \times Q_2 /$	$n_2$	$R_2 /$	$\eta / \%$
	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$		$\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$		$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	
Mg	10,9	0,79	67	8,9	0,88	1,0	-
Mg oksid	4,1	0,77	56	9,7	0,86	1,2	-
Mg oksid DDPA	10,6	0,75	204	4,4	0,85	3,2	70
Mg oksid ODPA	5,7	0,73	317	14,5	0,81	3,9	76

$R_{el} = 9 \Omega \text{ cm}^2$

### 5.3.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina formiranim T-BAG metodom u Hanksovoj otopini

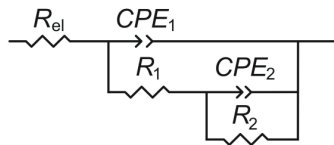
Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara magnezija i AZ91D legure modificiranih SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) i oktadecilsfosfonske kiseline (ODPA) formiranih T-BAG metodom prikazani su na slici 4.21 za magnezij i na slici 4.22 za AZ91D leguru. Za usporedbu su prikazani i spektri elektroda bez SAMa priređenih na isti način.

Impedancijski spektri prikazani na slikama 4.20 i 4.21 ukazuju na veće vrijednosti polarizacijskog otpora elektroda modificiranih SAMovima fosfonskih kiselina formiranih T-BAG metodom od onih čija je anodizirana površina modificirana SAMovima formiranim jednostavnim metodom urona. Rezultati impedancijskih mjerenja (rast polarizacijskog otpora) kao i veće djelotvornosti inhibiranja korozije magnezija (tablica 5.13) ukazuju na povećanje barijernih svojstava fosfonatnih filmova formiranih T-BAG metodom. T-BAG metodom se

## 5. Rasprava

postiže bolja strukturna reorganizacija fosfonatnih filmova koja uzrokuje uređeniju i homogeniju strukturu s manjim brojem defekata [86]. Primjerice, djelotvornost inhibiranja magnezija modificiranog SAMom oktadecilfosfonske kiseline formiranim T-BAG metodom je 87%, dok je djelotvornost inhibiranja magnezija modificiranog SAMom oktadecilfosfonske kiseline formiranim metodom urona 76% (vidi tablicu 5.13).

Tablica 5.13. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.21) magnezija i magnezija modificiranog SAMom dodecilfosfonske kiseline (DDPA) i oktadecilfosfonske kiseline (ODPA) T-BAG metodom u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$	$n_1$	$R_1 /$	$10^6 \times Q_2 /$	$n_2$	$R_2 /$	$\eta /$
	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$		$\Omega \text{ cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$		$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	%
Mg	10,9	0,79	67	8,9	0,88	1,0	-
Mg DDPA	3,0	0,68	197	21,2	0,81	3,3	71
Mg ODPA	5,6	0,64	246	20,9	0,79	7,4	87

$R_{el} = 9 \Omega \text{ cm}^2$

Na slici 4.22 u području srednjih frekvencija Bodeovog prikaza uočava se maksimum i linearna ovisnost  $\log |Z|$  o  $\log f$  s nagibom blizu vrijednosti  $-1$  što je rezultat kapacitivnog ponašanja elektrode. Kao posljedica adsorpcije fosfonske kiseline kapacitivni polukrug (Nyquistov prikaz) se povećava dok, se područje kapacitivnog ponašanja i maksimuma faznog kuta (Bodeov prikaz) pomiče prema nižim frekvencijama i javlja u širem rasponu frekvencija ukazujući na povećanje polarizacijskog otpora. U visoko frekvencijskom području ovisnost  $\log |Z|$  o  $\log f$  ne postiže neovisnost o frekvenciji, to jest zaravnjenje, a fazni kut sadrži dodatni maksimum. Modificiranjem AZ91D legure SAMom fosfonske kiseline formiranim T-BAG metodom uočljivije postaje postojanje treće vremenske konstante. Impedancijski spektri prikazani na slici 4.22 usklađivani su korištenjem ekvivalentnog električnog kruga koji ima tri vremenske konstante. Prva paralelna  $R_1$ - $CPE_1$  kombinacija opisuje proces otapanja magnezija na

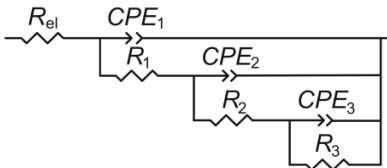
## 5. Rasprava

---

međufaznoj granici magnezij/elektrolit.  $R_1$  je otpor prijelazu naboja, a  $CPE_1$  je kapacitet dvosloja. Druga paralelna  $R_2$ - $CPE_2$  kombinacija povezana je sa poroznim površinskim filmom, gdje je  $R_2$  otpor filma, a  $CPE_2$  njegov kapacitet. Treća paralelna  $R_3$ - $CPE_3$  kombinacija mogla bi predstavljati korozijske produkte npr.  $Mg_3(PO_4)_2$  [125] ili oksid/hidroksidni film na površini legure gdje je:  $R_3$  otpor filma, a  $CPE_3$  je njegov kapacitet. Vrijednosti impedancijskih parametara prikazane su u tablici 5.14.

## 5. Rasprava

Tablica 5.14. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.22) nemodificirane AZ91D legure i AZ91D legure modificirane SAMom dodecilsfosfonske kiseline (DDPA) i oktadecilsfosfonske kiseline (ODPA) T-BAG metodom u Hanksovoj otopini, pH 6,67.

	$10^6 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times Q_3 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_3$	$R_3 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$
AZ91D	20,7	0,75	100	1,5	0,96	5,8	-	-	-
AZ91D DDPA	6,4	0,73	300	5,4	0,80	11,9	9,2	1,00	5,0
AZ91D ODPA	5,4	0,72	600	3,4	0,87	65,6	4,2	1,00	17,1

$R_{el} = 10 \Omega \text{ cm}^2$

Na slici 4.23 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi prikazi impedancijskih spektara AZ91D legure modificirane SAMom oktadecilfosfonske kiseline snimljeni na  $E_{ocp}$  nakon različitih vremena izloženosti Hanksovoj otopini. Polarizacijski otpor elektrode raste povećanjem vremena izloženosti elektrode Hanksovoj otopini do 120 minuta boravka elektrode u Hanksovoj otopini. Pri duljim vremenima polarizacijski otpor se smanjuje ukazujući na opadanje zaštitnog djelovanja SAMa ODPa. U srednjem frekvencijskom području izraženo kapacitivno ponašanje elektrode predstavljeno je linearnom ovisnošću  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  s nagibom manjim od  $-1$  i faznim kutom oko  $70^\circ$ . Odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja na koje upućuje nagib pravca manji od  $-1$  naročito je izraženo za dulja vremena (iznad 120 minuta) izloženosti elektrode Hanksovoj otopini, a najvjerojatnije je posljedica narušavanja fosfonatnog SAMa uslijed nakupljanja korozivskih produkata na površini elektrode koji uzrokuju pojavu treće vremenske konstante. Zbog toga su impedancijski spektri do vremena izloženosti 120 minuta analizirani EEK sa dvije vremenske konstante, a impedancijski spektri dobiveni za dulja vremena izloženosti EEK koji sadrži tri vremenske konstante.

### *5.3.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija elektroda sa SAMovima fosfonskih kiselina na termički tretiranom prirodnom oksidnom filmu u Hanksovoj otopini*

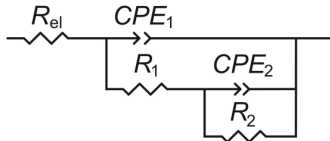
Kako bi se ispitao učinak termičke obrade na barijerna svojstva fosfonatnih SAMova, AZ91D legura modificirana fosfonatnim SAMom zagrijavana je 5,5 sati odnosno 24 sata na  $120^\circ\text{C}$ . Na tako pripremljenoj elektrodi snimljeni su impedancijski spektri. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara fosfonatnim SAMom modificirane AZ91D legure termički obrađene 5,5 sati na  $120^\circ\text{C}$  prikazan je na slici 4.24, a na slici 4.25 prikazan je impedancijski spektar fosfonatnim SAMom modificirane AZ91D legure termički obrađene 24 sata na  $120^\circ\text{C}$ . Za usporedbu su prikazani i impedancijski spektri AZ91D legure s termički stvorenim oksidnim filmom bez prisustva SAMa fosfonske kiseline.

Kako su impedancijski spektri prikazani na slikama 4.24 i 4.25 jako slični i istog oblika kao i oni prikazani na slici 4.19 usklađivani su jednakim EEK. Vrijednosti parametara EEK dobivene matematičkim usklađivanjem nalaze se u tablici 5.15. Iz vrijednosti impedancijskih parametara proizlazi da termička obrada elektroda na  $120^\circ\text{C}$  povećava otpor filma  $R_2$  te

polarizacijski otpor sustava AZ91D|SAM. Uočeni porast polarizacijskog otpora,  $R_p$  je prilično spor tako se tijekom prvih 5, sati termičke obrade  $R_p$  vrijednost SAMom modificiranih uzoraka povećava za ~ 10 %, dok se tijekom naredna 24 sata  $R_p$  vrijednost SAMom modificiranih uzoraka povećava za ~ 55 % (vidi tablice 5.11 i 5.15). Glavni razlog porasta  $R_p$  vrijednosti fosfonatnim SAMom modificiranih uzoraka mogla bi biti promjena tipa interakcije površine SAMa od fizikalne veze (vodikove veze) u kemijsku vezu [126,127]. Također se ne smije zanemariti doprinos povećanju polarizacijskog otpora od strane sloja oksida zbog povećane kompaktnosti oksidnog sloja i zbog smanjenja pora u vanjskom dijelu oksidnog filma izazvanih termičkom obradom. Uzorci AZ91D legure modificirani SAMom ODPA pokazuju veću otpornost na koroziju od onih modificiranih SAMom DDPa, vjerojatno zbog duljeg alkilnog lanca ODPA kiseline. Utjecaj duljine alkilnih lanca na barijera svojstva formiranih SAMova uočen je i ranije na alkiltiolima [122,123] i alkilkarboksilatima [106].

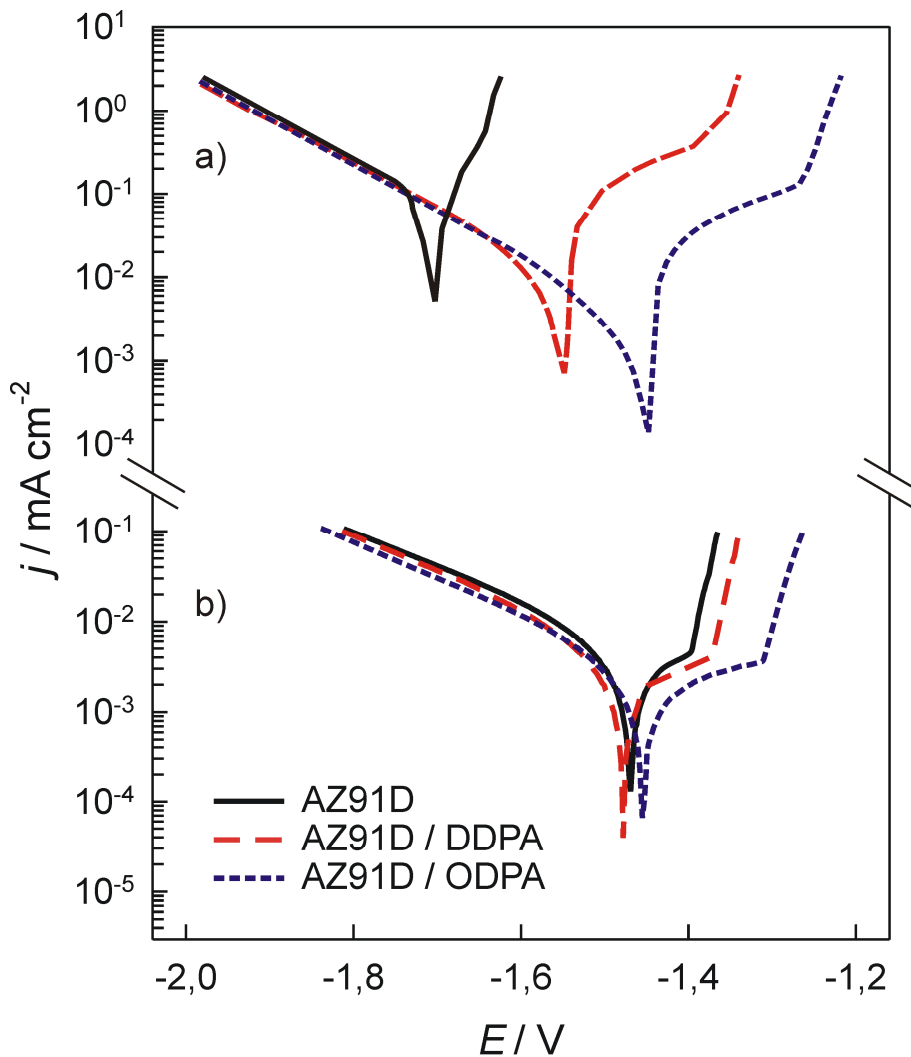
Korištenjem jednadžbe 5.22 iz  $R_p$  vrijednosti određen je utjecaj termičke obrade na efikasnost zaštite uzoraka AZ91D legure. Izračunate efikasnosti zaštite su za termički tretiran (24 sata) SAM DDPa 83 % i za termički tretiran (24 sata) SAM ODPA 94 %. Iz eksperimentalnih rezultata se također može vidjeti da se i polarizacijski otpor nemodificirane AZ91D legure povećao uslijed termičke obrade. Glavni porast polarizacijskog otpora nemodificirane AZ91D legure javlja se tijekom prvih 5,5 sati zagrijavanja dok daljnje vrijeme zagrijavanja značajno ne utječe na  $R_p$  vrijednost (vidi tablice 5.11 i 5.15) što se može objasniti povećanjem kompaktnosti oksidnog filma i smanjenjem broja pora u vanjskom dijelu filma [90].

Tablica 5.15. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri AZ91D legure modificirane termički tretiranim prirodnim oksidnim filmom zagrijavanjem elektrode na 120 °C 5,5 h (24 h), SAMom dodecilsfosfonske kiseline, DDPA i SAMom oktadecilsfosfonske kiseline, ODPa u Hanksovoj otopini. Legura modificirana SAMom zagrijavana je na 120 °C u trajanju od 5,5 h (24 h).

	$10^5 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega$	$10^6 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega$
AZ91D (5,5 h)	1,2	0,84	69	5,1	0,87	7,0
AZ91D DDPA (5,5 h)	0,7	0,76	180	0,8	1,00	14,5
AZ91D ODPA (5,5 h)	0,3	0,77	414	0,6	1,00	29,1
AZ91D (24 h)	1,0	0,89	164	2,0	0,91	8,2
AZ91D DDPA (24 h)	0,3	0,79	238	1,8	0,93	23,8
AZ91D ODPA (24 h)	0,2	0,84	586	0,8	0,90	61,8
$R_{el} = 11 \Omega \text{ cm}^2$						

### 5.3.5. Struja – potencijal karakteristike nemodificirane i modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Linearne polarizacijske krivulje snimljene na nemodificiranoj elektrodi od AZ91D legure i na elektrodama modificiranim SAMom DDPa i ODPa kiseline prikazane su na slici 5.8. Modifikacija AZ91D legure SAMom fosfonske kiseline pomiče korozijski potencijal,  $E_{kor.}$ , prema pozitivnijim vrijednostima potencijala (ODPA više nego DDPa) i u odnosu na nemodificiranu leguru (legura sa spontano formiranim oksidnim filmom na površini) smanjuje katodne i anodne gustoće struja (ODPA više od DDPa).



Slika 5.8. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja snimljenih u Hanksovoj otopini na nemodificiranoj i fosfonatnim SAMom modificiranoj AZ91D leguri a) termički neobrađeni uzorci i b) termički obrađeni uzorci (24h, 120 °C). Brzina promjene potencijala,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

U katodnom dijelu svih polarizacijskih krivulja jasno je uočljivo linearno Tafelovo područje. Vrijednosti katodnih Tafelovih nagiba su gotovo iste za sve uzorke i iznose  $-200 \pm 10 \text{ mV dekada}^{-1}$ , što ukazuje na isti mehanizam reakcije razvijanja vodika, koji se odvija na elektrodama prekrivenim površinskim filmom [128]. Dobivene vrijednosti slažu se dobro sa vrijednostima dobivenim za nemodificirane i SAMom masnih kiselina modificirane magnezijeve legure uronjene u gotovo neutralne vodene otopine kloridnih iona [76,96,106].

Anodne grane polarizacijskih krivulja sadrže dva područja. Oštar porast struje na vrijednostima potencijala  $E > E_{\text{kor}}$ , dobiven za uzorak nemodificirane AZ91D legure, ukazuje na



nisku korozivsku otpornost AZ91D legure u Hanksovoj otopini. Strujni plato nakon  $E_{kor.}$ , dobiven za uzorke AZ91D legure modificirane SAMom alkilfosfonske kiseline, ukazuje na postojanje djelomično zaštitnog površinskog filma [106,112]. Gustoće struje platoa su uvijek niže za AZ91D leguru modificiranu SAMom ODPa u odnosu na SAM DDPa. Uzorke AZ91D legure modificirane fosfonatnim SAMom karakterizira potencijal proboja filma nakon kojeg slijedi oštar porast anodnih gustoća struje uslijed loma površinskog zaštitnog sloja, što je karakteristično za lokaliziranu koroziju.

Linearne polarizacijske krivulje snimljene na uzorcima AZ91D legure modificirane DDPa i ODPa SAMom termički obrađenim na 120 °C u trajanju od 24 sata su gotovo istog oblika kao i one snimljene na uzorcima modificirane AZ91D legure sa termički neobrađenim SAMom, ali su gustoće struje dobivene za termički obrađen fosfonatni SAM dosta niže (Slika 5.8b). Njihovo glavno obilježje su gotovo jednake vrijednosti korozivskog potencijala ( $E_{kor.} = -1,45 \pm 0,01 \text{ V}$ ) i jednake vrijednosti katodne gustoće struje. Vrijednosti nagiba katodnog Tafelovog pravca su neznatno veće ( $b_c = -220 \pm 10 \text{ mV dekada}^{-1}$ ) od onih dobivenih za termički neobrađene uzorke AZ91D legure. Za razliku od uzorka termički neobrađene AZ91D legure kod termički obrađenih uzoraka platoi anodne gustoće struje niži su od odgovarajućih katodnih gustoća struje za iste  $\Delta E$  vrijednosti.

Katodni i anodni dijelovi polarizacijskih krivulja u blizini  $E_{kor.}$  ukazuju na to da katodni proces određuje brzinu korozije svih termički neobrađenih uzoraka, dok kod termički obrađenih uzoraka brzinu korozije određuje anodni proces. Paszternák i suradnici [129] uočili su da kod zaštite željeza alkilfosfonskom kiselinom anodni proces određuje brzinu korozije. Ekstrapolacija linearnog dijela odgovarajućih struja do korozivskog potencijala korištena je za procjenu korozivskih gustoća struje ( $j_{kor.}$ ). Brojčane vrijednosti  $j_{kor.}$  termički neobrađenih uzoraka AZ91D legure su: 72,0  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za nemođificiranu AZ91D leguru, 12,1  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|DDPa i 4,4  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|ODPa dok su vrijednosti  $j_{kor.}$  za uzorke AZ91D legure modificirane fosfonatnim SAMom termički obrađenim 1,8  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|DDPa i 1,3  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|ODPa.

Djelotvornost zaštite ( $\eta$ ) fosfonatnog SAMa izračunata je korištenjem korozivskih gustoća struje prema izrazu:

$$\eta = (1 - (j_{kor.SAM} / j_{kor.})) \times 100 \quad (5.25)$$

gdje je  $j_{kor.SAM}$  vrijednost korozijske gustoće struje modificiranog uzorka AZ91D legure, a  $j_{kor.}$  je vrijednost korozijske gustoće struje nemodificiranog uzorka AZ91D legure (legura sa spontano formiranim oksidnim filmom na površini).

Vrijednosti  $\eta$  za termički neobrađene SAMove su 83 % za DDPA i 94 % za ODPa, dok su za termički obrađene SAMove vrijednosti  $\eta$  97 % za DDPa i 98 % za ODPa.

### 5.3.6. XPS analiza SAMa dodecylfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri

Na slici 5.9 prikaz je XPS spektar snimljen na uzorku AZ91D legure modificirane SAMom DDPa. Fotoemisijski spektri osnovnog stanja ugljika, kisika i fosfora dekonvoluirani su korištenjem emisijskih pikova u svrhu određivanja mogućeg načina vezivanja DDPa molekula za oksidni sloj na površini legure.

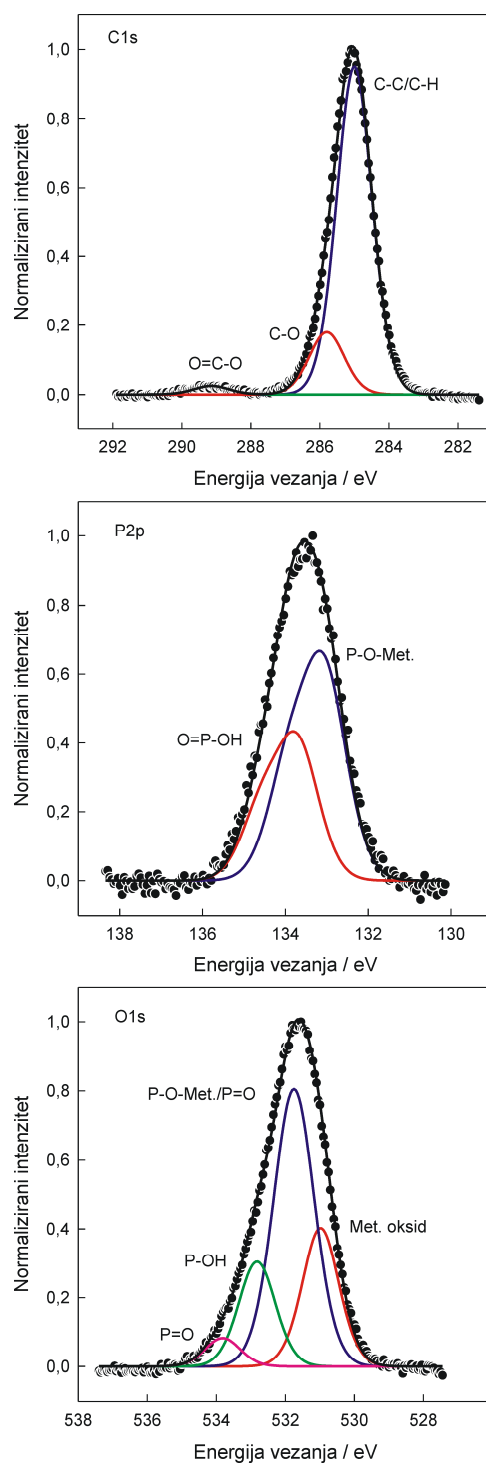
Emisijski pik C 1s elektrona dekonvoluiran je u tri Voightove krivulje od 285,0 eV, 285,8 eV i 289,0 eV, koje se mogu pripisati alkilnom lancu (C–C, C–H), ugljiku vezanom za fosfor i površinskim nečistoćama [127,130]. Pik pripisan alkilnom lancu (C–C, C–H) kao i pik pripisan ugljiku vezanom za fosfor ukazuju na to da bi prekrivenost površine od strane DDPa molekulama mogla biti velika [127].

Matematičko usklađivanje P 2p pika provedeno je sa dva dubleta,  $2p_{1/2}$  i  $2p_{3/2}$  komponentama razlike energije 0,88 eV i omjerom površine od 0,5. Prvi dublet od 131,1 eV pripisan je metalu vezanom za kisik fosfonata (P–O–M) [131], a drugi, na 133,7 eV O=P–OH skupini vezanoj za površinu metala [131,132].

Emisijski pik O 1s elektrona dekonvoluiran je u četiri Voightove krivulje energija vezanja (BE) od 530,9 eV, 531,8 eV, 532,9 eV i 533,9 eV, koje se mogu pripisati oksidnom anionu ( $O^{2-}$ ) uglavnom MgO [127,133,134], kisiku fosfonata vezanom za metal (P–O–M) [120,132–136], P–OH skupini [133–135,137] i P=O skupini [134,135]. Dominantni pik pripisan kisiku fosfonata vezanom za metal (P–O–M) [120,132–136] Ishizaki i suradnici pripisuju hidroksidu metala, dok nekolicina drugih autora taj pik pripisuju P=O vezi [120,132,134,136] kao i vezi kisika fosfonata

s metalom. Prisutnost P–OH skupine može pridonijeti cross-link stabilizaciji SAMova dopuštajući interakcije vodikovim vezama između adhezijskih skupina.

Spektar O 1s elektrona kao i spektar P 2p elektrona pokazuje da su molekule dodecylfosfonske kiseline (DDPA) za oksidiranu površinu magnezijeve AZ91D legure vezane kovalentno. Prisutnost pikova pripisanih P–O–M, P=O i P–OH vezama ukazuje na to da u formiranim fosfonatnim SAMovima alkilfosfonska kiselina može za površinu metala biti mono-, bi- i tridentatno vezana. Dobiveni podaci dobro se slažu s onima koje su za SAM n - oktilfosfonske kiseline vezan za magnezijevu AZ31 leguru objavili Ishizaki i suradnici [120].



**Slika 5.9.** Dekonvolucijski XPS spektri C 1s, P 2p i O 1s elektrona uzorka AZ91D legure sa termički (24 h na 120°C) tretiranim oksidnim filmom modificiranim SAMom dodecilske kiseline.

### 5.3.7. FTIR SAMa dodecylfosfonske kiseline formiranog na AZ91D leguri

FTIR spektroskopija korištena je za potvrdu načina vezanja SAMa alkilfosfonske kiseline za površinu AZ91D legure i uređenosti alkilnih lanaca. Način vezanja može se odrediti analizom prisutnosti P–OH, P=O i P–O frekvencija istezanja veza i položaja pikova, dok se uređenost alkilnih lanca može odrediti analiziranjem položaja pikova koji odgovaraju CH<sub>2</sub> istezanju.

FTIR spektar AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPA i FTIR spektar praha DDPA snimljeni su i prikazani na slici 4.27. Oba spektra sadrže pikove, na 2916,5 cm<sup>-1</sup> i na 2845,6 cm<sup>-1</sup>, koji se mogu pripisati frekvenciji asimetričnog (2916,5 cm<sup>-1</sup>) i simetričnog (2845,6 cm<sup>-1</sup>) istezanja C–H veze metilne skupine (–CH<sub>2</sub>). Kako je FTIR spektar koji sadrži  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{asymm.}} \leq 2918 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{symm.}} \leq 2848 \text{ cm}^{-1}$  karakteristika dobro organiziranog monosloja [122,132,138,139] može se zaključiti da je na površini AZ91D legure formirani SAM DDPA dobro uređen.

Interakcija glave skupine alkilfosfonske kiseline sa površinom AZ91D legure može se razmatrati na osnovu P–OH, P=O i P–O frekvencija istezanja [138–141]. PO područje FTIR spektra praha DDPA sadrži široki pik na 1208,7 cm<sup>-1</sup> koji se može pripisati frekvenciji istezanja P=O veze, pikove na 1072,2 cm<sup>-1</sup> i 993,8 cm<sup>-1</sup> koji se mogu pripisati frekvenciji istezanja P–O veze i pikove na 948,3 cm<sup>-1</sup> i 928,1 cm<sup>-1</sup> koji se mogu pripisati frekvenciji istezanja P–OH veze. PO područje FTIR spektra AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPA pomaknuto je prema višim frekvencijama istezanja i sadrži pikove na 1105,1 cm<sup>-1</sup> i 1019,1 cm<sup>-1</sup> koji se mogu pripisati frekvenciji istezanja P–O veze i koji upućuju na to da je fosfonska kiselina za oksidiranu površinu AZ91D legure vezana preko glavne skupine. Međutim, FTIR spektar AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPA sadrži pikove vrlo slabog intenziteta na 954 cm<sup>-1</sup> i 937 cm<sup>-1</sup> (odgovara frekvenciji istezanja P–OH veze), kao i pikove vrlo slabog intenziteta oko 1224 cm<sup>-1</sup> (odgovara frekvenciji istezanja P=O veze), koji ukazuju na prisutnost nekoliko različitih načina vezanja monoslojeva DDPA. Dvije široke vrpce u FTIR spektru praha DDPA od slabog do srednje jakog intenziteta u području valnih brojeva od 2700–2500 cm<sup>-1</sup> i od 2300–2100 cm<sup>-1</sup> pripisanih O–H istezanju karakteristične su za spojeve koji sadrže P–OH skupinu [140,141]. Pik niskog intenziteta u spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPA na valnom broju oko 2300 cm<sup>-1</sup> potvrđuje postojanje slobodnih P–OH skupina u SAMu DDPA.

U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPa, pik na  $1467\text{ cm}^{-1}$  pripisujemo  $\nu(\text{CH}_2)$ , zatim pikove redom  $1274$ ,  $1249$ ,  $1224\text{ cm}^{-1}$  pripisujemo progresijskim vrpčama  $\text{CH}_2$  skupine, dok pik na  $721\text{ cm}^{-1}$  upućuje da lanac alkilfosfonske kiseline sadrži više od četiri  $\text{CH}_2$  skupine. U odgovarajućim pikovima u FTIR spektru praša DDPa u odnosu na spektar AZ91D legure modificirane SAMom DDPa nema značajne razlike.

U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM DDPa, pikovi u području valnih brojeva od  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se  $\text{OH}^-$  [142].

### 5.3.8. Karakterizacija SAMa fosfonskih kiselina formiranih na AZ91D leguri goniometrijom

Svojstva vlaženja AZ91D legure modificirane SAMom alkilfosfonske kiseline ispitana su mjerenjem kontaktnih kutova primjenom triju testnih tekućina (redestilirana voda, formamid i diiodometan). Za usporedbu su kontaktni kutovi mjereni i za uzorak AZ91D legure s termički tretiranim oksidnim filmom bez prisustva SAMa fosfonske kiseline. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.1, a na slici 4.28 prikazani su kontaktni kutovi koje kapljica vode zatvara s nemodificiranom površinom AZ91D legure i s površinom AZ91D legure modificiranom fosfonatnim SAMom. Mjerenja kontaktnog kuta koje kapljica vode zatvara s površinom AZ91D legure modificiranom fosfonatnim SAMom ukazuju na visoku hidrofobnost formiranih SAMova, koja je posljedica nekoliko čimbenika, uključujući dobro uređene i gusto pakirane monoslojeve, hidrofobnu završnu metilnu skupinu orijentiranu prema van i van der Waalove interakcije između alkilnih lanaca. Kontaktni kut vode za DDPa ( $106^\circ$ ) je gotovo identičan onom za DDPa ( $105^\circ$ ) na magnezijevoj AZ31 leguri, dok je kontaktni kut vode za ODPA ( $119^\circ$ ) veći u odnosu na kontaktni kut vode za ODPA ( $112^\circ$ ) na AZ31 leguri [131]. Međutim, kontaktni kut vode za ODPA dobiven u ovom istraživanju je manji od onog za ODPA na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $123^\circ$ ) [143], što ukazuje na to da je gustoća adsorbiranih molekula na površini AZ91D legure u odnosu na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niža.

Na temelju vrijednosti kontaktnih kutova svih triju ispitnih tekućina za sve uzorke izračunate su slobodne energije površina ( $\gamma_s$ ) kao i njihove disperzne ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente korištenjem Owens Wendtovog geometrijskog modela [144] (jednadžba 2.16) i

Wuovog harmonijskog modela [145] (jednadžba 2.17). Oba modela prikladna su za određivanje slobodne energije nepolarnih površina kao što su organske tekućine i organske krutine [146].

Komponente slobodne energije površine krutina ( $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$ ) istraživaniog sustava izračunate su korištenjem eksperimentalno dobivenih vrijednosti za kontaktne kutove vode, dijodometana i formamida (tablica 4.1) i poznatih vrijednosti za komponente slobodne energije površine tekućine ( $\gamma_l^d$ ,  $\gamma_l^p$ ,  $\gamma_{lv}$ ) [147] pomoću SCA 20 ® softvera [148] kojeg osigurava Dana Physics Instruments. Brojčane vrijednosti slobodne energije površine,  $\gamma$  kao i njegove disperzne i polarne komponente ( $\gamma_s^d$  i  $\gamma_s^p$ ) navedene su u tablici 4.2. Unatoč maloj razlici između numeričkih vrijednosti izračunatih parametara, rezultati dobiveni korištenjem oba modela pokazuju da prisutnost fosfonatnog SAMa smanjuje slobodnu energiju površine magnezijeve AZ91D legure.

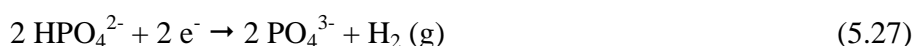
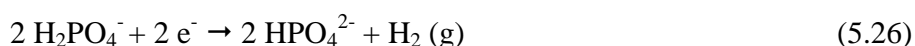
Općenito su visoke vrijednosti za slobodnu energiju površine karakteristične za polarne površine, dok su niske vrijednosti za slobodnu energiju površine karakteristika nepolarnih površina. Za sve istraživane uzorke, polarna komponenta slobodne energije površine,  $\gamma_s^p$  je ili vrlo mala ili ne postoji, tako da je glavni doprinos slobodnoj energiji površine od strane disperzijske komponente,  $\gamma_s^d$ . AZ91D legura čija je površina modificirana SAMom alkilfosfonata ne sadrži polarnu komponentu slobodne energije površine. To znači da su filmovi alkilfosfonata nepolarne prirode i da je glavna vrsta interakcije van der Waalsova interakcija između alkilnih lanaca. AZ91D legura modificirana SAMom ODPA pokazuje nižu ukupnu vrijednost slobodne energije površine kao i niže vrijednosti njezinih komponenti uslijed snažnijih van der Waalsovih interakcija. Dobiveni rezultati dokaz su da su SAMovi DDPA i ODPA dobro uređeni i da se posljedično ponašaju kao dobra barijera između AZ91D legure i agresivnog/korozivnog okoliša, što je i potvrđeno EIS mjerenjima.

## 5.4. Film hidroksiapatita na površini AZ91D legure

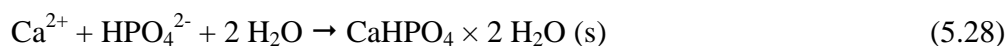
### 5.4.1. Elektrokemijska depozicija hidroksiapatita

Modifikacija elektrode hidroksiapatitom provedena je u otopini sastava  $50 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  i  $50 \text{ cm}^3$   $0,06 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH 5 (namješten sa  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ ) na potencijalu od  $-2,0 \text{ V}$  pri sobnoj temperaturi. Vrijeme elektrodepozicije bilo je od 30 do 180 min [149]. Reakcije koje se odvijaju na površini AZ91D legure prilikom elektrodepozicije su:

Stupanj I: redukcija vodika iz  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ :



Stupanj II:  $\text{Ca}^{2+}$  reagira sa  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  prilikom čega se formiraju  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (bruskit, kalcijev hidrogenfosfat dihidrat,) i  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (kalcijev fosfat,  $\beta$ -TCP):



Bruskit i  $\beta$ -TCP su prekursori hidroksiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp. Na površini AZ91D legure elektrodepozicijom formirani film bruskit i film  $\beta$ -TCP kiselo-baznom reakcijom prevode se u hidroksiapatit, HAp. Naime u sredinama s pH vrijednostima većim od 6–7, bruskit postaje nestabilan i transformira se u stabilniju hidroksiapatitnu, HAp fazu. HAp je najstabilniji keramički sloj kalcijeva fosfata u alkalnim otopinama. Međutim također je u literaturi nađeno da povećana topljivost bruskit na metalnim implantatima povećava količinu kalcija i fosfata u neposrednoj blizini implantata što promiče osteointegraciju metalnog implantata [150,151]. Kiselo-bazna reakcija podrazumijeva boravak elektrode 1 sat u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH na  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  [50,152].



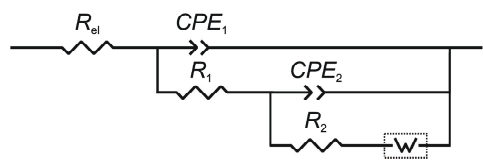
### 5.4.1.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Korozijska otpornost nemodificirane i filmom hidroksiapatita (HAp) modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini ispitivana je metodom EIS. Na slici 4.29 prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu impedancijski spektri nemodificirane i filmom HAp modificirane AZ91D legure snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije.

Za elektrodu od nemodificirane magnezijeve AZ91D legure u Nyquistovom prikazu uočljiv je spljošteni kapacitivni polukrug s centrom ispod realne osi. U Nyquistovom prikazu uočljivo je da elektrode modificirane hidroksiapatitom u odnosu na nemodificiranu elektrodu od AZ91D legure imaju veći kapacitivni polukrug i veću ukupnu impedanciju sustava. Također je uočljivo da porastom vremena elektrodepozicije hidroksiapatita raste kapacitivni polukrug elektrode. U Bodeovom prikazu se može uočiti da hidroksiapatit povećava vrijednost  $\log |Z|$  pri niskim frekvencijama pri kojima dominira polarizacijski otpor. Za matematičko usklađivanje impedancijskih podataka nemodificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini korišten je ekvivalentni električni krug s dvije vremenske konstante prikazan u tablici 5.16. Konstantno fazni element  $CPE_1$  pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a  $R_1$  otporu prijelazu naboja.  $CPE_2$  i  $R_2$  predstavljaju kapacitet filma i otpor putovanju iona kroz film. U slučaju elektrode modificirane hidroksiapatitom u impedancijskom spektru pri niskim frekvencijama uočava se još jedna vremenska konstanta koja se pripisuje difuzijskim procesima i opisuje se Warburgovim elementom  $W_s$ . Stoga je za matematičko usklađivanje rezultata hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini korišten ekvivalentni električni krug prikazan u tablici 5.16 u kojoj se i nalaze vrijednosti elemenata EEK. Ukupna impedancija,  $Z$  istraživanog elektrokemijskog sustava opisuje se transfer funkcijom:

$$Z(j\omega) = R_{el} + \left\{ Q_1(j\omega)^{n_1} + \left\{ R_1 + \left[ Q_2(j\omega)^{n_2} + (R_2 + Z_w)^{-1} \right]^{-1} \right\}^{-1} \right\}^{-1} \quad (5.30)$$

Tablica 5.16. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.29) nemodificirane i hidroksiapatitom modificirane elektrode od AZ91D legure u Hanksovoj otopini, pH = 6,67.



$t /$ min	$10^5 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$W_{S-R} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times W_{S-T} /$ s	$W_{S-P}$
-	8,0	0,94	0,2	7,9	0,69	4,4	-	-	-
30	4,1	0,77	2,5	20,8	0,91	2,3	18,9	40,2	0,5
60	3,7	0,86	1,5	12,9	0,75	4,9	2,2	1,5	0,5
90	3,7	0,89	1,3	10,3	0,71	6,4	2,4	1,2	0,5
120	4,3	0,88	1,2	8,7	0,75	7,1	2,7	1,5	0,5
150	4,6	0,92	0,8	7,0	0,74	8,9	3,1	1,5	0,5
180	5,1	0,96	0,7	6,2	0,74	9,9	3,7	1,7	0,5

$R_{el} = 9 \Omega \text{ cm}^2$

Iz eksperimentalnih rezultata je vidljivo da vrijeme elektrodepozicije hidroksiapatita znatno utječe na korozijsko ponašanje modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini. Tako sa slike 4.29 i iz tablice 5.16 slijedi da vrijeme elektrodepozicije utječe na otpor prijelazu naboja,  $R_1$  elektrode od AZ91D legure. Najveći otpor prijelazu naboja je pri vremenu elektrodepozicije od 30 min i nakon toga postepeno opada s porastom vremena elektrodepozicije. Vrijednost otpora  $R_2$  koja odgovara otporu putovanju iona kroz film raste s porastom vremena elektrodepozicije. Povećanjem vremena elektrodepozicije smanjuje se vrijednost kapaciteta elektrokemijskog dvosloja koji je opisan konstantno faznim elementom  $Q_1$ . Vrijeme elektrodepozicije HApa ne utječe na vrijednosti parametra  $Q_1$ , one su približno konstantne. Vrijednost konstantno faznog elementa  $Q_2$  koji se pripisuje površinskom sloju za elektrode modificirane hidroksiapatitom opada s porastom vremena elektrodepozicije. Smanjenje vrijednosti  $Q_2$  ukazuje na povećanje debljine sloja hidroksiapatita kao i na strukturne promjene unutar filma i na formiranje kompaktnijeg HAp filma. Mikrostruktura unutarnjeg gustog sloja je jedan od najbitnijih faktora zaštite hidroksiapatitom. Kompaktna struktura predstavlja barijeru koja štiti od prodora elektrolita do podloge [153]. Polarizacijski otpor koji je jednak zbroju otpora prijelazu naboja  $R_1$ , otpora putovanju iona kroz film  $R_2$  i Warburgovog otpora  $W_{S-R}$  raste porastom vremena elektrodepozicije. Povećanje polarizacijskog otpora ukazuje na bolju korozijsku zaštitu u Hanksovoj otopini filma HApa elektrodeponiranog u dužem vremenskom periodu.

U visokofrekvencijskom području impedancijski odziv hidroksiapatitom modificirane elektrode prikazan u kompleksnim koordinatama predstavlja pravac koji sa realnom osi impedancije zatvara kut od  $45^\circ$  poslije kojeg u niskofrekvencijskom području slijedi polukrug. Ovakav odziv karakterističan je za porozne elektrode i može se analizirati korištenjem modela pora konačne duljine [154-156]. Stoga je za matematičko usklađivanje rezultata hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini korišten EEK (tablica 5.16) koji sadrži i takozvani "O" element ("porozno vezan Warburg"). Elementom "O" opisuje se difuzija kroz sloj konačne debljine ili dubina penetracije  $ac$  signala kroz pore konačne duljine (penetrabilnost). Impedancija elementa "O" opisuje se izrazom:

$$Z_O(\omega) = \frac{1 \tanh[B\sqrt{j\omega}]}{Y_O \sqrt{j\omega}} \quad (5.31)$$

"O" element karakteriziraju dva parametra, parametar admitancije,  $Y_o$ , i parametar vremenske konstante  $B$  (jedinica:  $s^{1/2}$ ) iz kojih se mogu odrediti geometrijski parametri pora:

$$Y_o^{-1} = \frac{\sqrt{2}\alpha_0 l_p}{\pi N \kappa r^2}, \quad Y_o = \frac{\sqrt{W_S - T}}{W_S - R}, \quad B = \sqrt{W_S - T}, \quad B^{-1} = \alpha_0 \sqrt{2}, \quad \frac{B}{Y_o} = R_d \quad (5.32)$$

gdje je  $R_d$  difuzijski otpor (jednak  $Z_o(\omega)$ , kada  $\omega \rightarrow 0$ ),  $\kappa$  je vodljivost elektrolita,  $r$  je polumjer pore,  $l_p$  je duljina pore,  $N$  je broj pora, i  $\alpha_0$  je koeficijent penetrabilnosti. Penetrabilnost ( $\alpha$ ) je jednaka omjeru dubine penetracije  $ac$  signala,  $\lambda$  i duljine pore  $l_p$  i može se izraziti sljedećim izrazom:

$$\alpha = \frac{\lambda}{l_p} \text{ i } \lambda = \left( \frac{1}{2l_p} \sqrt{\frac{\kappa r}{C_{dl}}} \right) \omega^{-0.5} = \lambda_0 \omega^{-0.5} \quad (5.33)$$

gdje je  $C_{dl}$  električni kapacitet dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit a  $\omega$  je kutna frekvencija. Brojčana vrijednost koeficijenta penetrabilnosti  $\alpha_0$  direktno je proporcionalna  $\frac{\sqrt{r}}{l_p}$ .

Budući da su izračunate vrijednosti koeficijenta penetrabilnosti znatno veće od 1 (tablica 5.17) slijedi da je  $\lambda > l_p$  iz čega se može zaključiti da  $ac$  signal prodire do dna pore i da se elektroda ponaša kao ravna ploha [157].

Tablica 5.17. Vrijednosti admitancije,  $Y_o$ , vremenske konstante,  $B$ , difuzijskog otpora,  $R_d$  i koeficijenta penetrabilnosti  $\alpha_0$  izračunate za hidroksiapatitom modificiranu AZ91D leguru u Hanksovoj otopini, pH = 6,67 (slika 4.29).

$t /$ min	$10^3 \times B /$ $s^{0.5}$	$10^3 \times Y_o /$ $\Omega^{-1} s^{0.5}$	$R_d /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\alpha_0$
30	20,0	1,0	19,0	35,3
60	3,9	1,7	2,3	183,2
90	3,4	1,4	2,5	208,6
120	3,9	1,4	2,7	181,3
150	3,9	1,3	3,1	180,4
180	4,1	1,1	3,7	172,5

#### 5.4.1.2. Potenciodinamička polarizacija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Uvid u elektrokemijsko ponašanje u Hanksovoj otopini nemodificirane i hidroksiapatitom modificiranih elektroda od AZ91D legure pruža metoda linearne polarizacije. Slika 4.30 prikazuje polarizacijske karakteristike nemodificirane AZ91D legure i AZ91D legure modificirane hidroksiapatitom u Hanksovoj otopini u polulogaritamskim koordinatama  $\log j$  vs.  $E$  pogodnim za Tafelovu analizu. Modificiranje površine hidroksiapatitom provedeno je elektrodepozicijom na potencijalu  $-2,0$  V u otopini sastava  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$  i  $0,06 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH = 5 pri sobnoj temperaturi. Vrijeme elektrodepozicije bilo je od 30 minuta do 180 minuta. Brzina promjene potencijala u Hanksovoj otopini bila je  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Sa slike 4.30 je uočljivo da u Hanksovoj otopini prisustvo hidroksiapatita na površini AZ91D legure snižava vrijednosti i katodne i anodne gustoće struje. Za katodne grane svih polarizacijskih krivulja struja razvijanja vodika se postupno smanjuje. Polazeći od korozijskog potencijala ( $-1,5$  V) u anodnom smjeru kod nemodificirane legure slijedi nagli porast gustoće struje koji ukazuje na nisku korozijsku otpornost nemodificirane legure u Hanksovoj otopini.

Nakon korozijskog potencijala kod zaštićenih elektroda slijedi plato niskih gustoća struja koji ukazuje na postojanje djelomično zaštitnog površinskog filma [158], a do naglog porasta struje dolazi pri znatno pozitivnijim potencijalima. Potencijal kod kojeg dolazi do naglog porasta struje i koji ukazuje na proboj površinskog zaštitnog sloja (karakteristika lokalizirane korozije) ovisan je o vremenu elektrodepozicije hidroksiapatita: što je vrijeme elektrodepozicije veće, potencijal je pozitivniji. Također što je vrijeme elektrodepozicije duže niže su vrijednosti i katodne i anodne gustoće struje. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara: korozijskog potencijala  $E_{kor}$ , gustoće korozijske struje  $j_{kor}$ , nagiba katodnog i anodnog Tafelovog pravca  $b_k$  i  $b_a$ . Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 5.18. Prekrivenost površine,  $\theta$  AZ91D legure filmom hidroksiapatita izračunata je prema sljedećem izrazu:

$$\theta = (j_{AZ91D} - j_{AZ91D|HAp}) / j_{AZ91D} \quad (5.34)$$

gdje  $j_{AZ91D}$  i  $j_{AZ91D|HAp}$  predstavljaju gustoće korozijske struje AZ91D legure prekrivene spontano formiranim oksidnim filmom, odnosno filmom HApa. Izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 5.18.

## 5. Rasprava

---

Tablica 5.18. Vrijednosti korozivskih kinetičkih parametara nemodificirane (0 min) i hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini, pH = 6,67. Brzina promjene potencijala,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

$t / \text{min}$	$-b_c /$ $\text{mV dekada}^{-1}$	$b_a /$ $\text{mV dekada}^{-1}$	$j_{\text{kor.}} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{\text{kor.}} /$ $\text{V}$	$\theta /$ $\%$
-	228	139	41,2	1,49	-
30	227	115	25,5	1,48	38
60	177	67	20,8	1,47	50
90	207	41	16,9	1,47	59
120	235	35	16,0	1,46	61
150	184	29	1,1	1,46	97
180	154	21	0,1	1,46	99

Nagibi katodnih Tafelovih pravaca imaju vrijednosti od  $-154$  do  $-235 \text{ mV dekada}^{-1}$ , što ukazuje da se reakcija razvijanja vodika odvija preko sloja magnezijevog oksid/hidroksida [47] u slučaju elektrode s prirodnim oksidnim filmom, odnosno preko filma HAp-a u slučaju modificiranih elektroda. Anomalni nagibi katodnih Tafelovih pravaca dobiveni su i za AZ91D leguru modificiranu karboksilatnim [106] odnosno fosfonatnim [90] SAM-om uronjenu u Hanksovu otopinu.

### 5.4.2. Depozicija hidroksiapatita metodom izmjeničnog uranjanja (MIU)

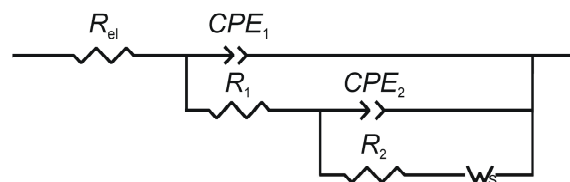
#### 5.4.2.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini

Kako bi se usporedilo zaštitno djelovanje filma hidroksiapatita formiranog elektrodepozicijom sa onim formiranim MIU metodom (metoda izmjeničnog uranjanja) provedena su EIS mjerenja na AZ91D leguri na kojoj je film hidroksiapatita formiran MIU metodom (20 ciklusa) [159]. MIU metoda je prethodno opisana u poglavlju 3.4.3.2. Na slici 4.31 prikazani su impedancijski spektri nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure (elektrodepozicija i metoda izmjeničnog uranjanja) snimljeni u Hanksovoj otopini na potencijalu otvorenog strujnog kruga nakon 30 minutne stabilizacije. U Nyquistovom prikazu elektrode od AZ91D legure s filmom hidroksiapatita deponiranim MIU metodom dva dobro definirana kapacitivna polukruga postaju uočljivija, manji u području visokih frekvencija i veći u području srednjih i niskih frekvencija. Za matematičko usklađivanje impedancijskih spektara korišten je ekvivalentni električki krug iz tablice 5.19 a rezultati dobiveni matematičkim usklađivanjem prikazani su u tablici 5.19. Opisi odgovarajućih elemenata kruga su isti kao za AZ91D leguru modificiranu filmom hidroksiapatita formiranim elektrodepozicijom.



## 5. Rasprava

Tablica 5.19. Optimalne vrijednosti parametara ekvivalentnog kruga kojim su usklađeni impedancijski spektri (slika 4.31) AZ91D legure modificirane biokeramičkim filmom hidroksiapatita u Hanksovoj otopini, pH = 6,67. (Naznačene su dvije različite metode modificiranja površine.)



a)

Metoda	$10^5 \times Q_1 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_1$	$R_1 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times Q_2 /$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	$n_2$	$R_2 /$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$W_{1-R} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$10^5 \times W_{1-T} /$ s	$W_{1-P}$	$10^3 \times B /$ $\text{s}^{0.5}$	$10^3 \times Y_o /$ $\Omega^{-1} \text{ s}^{0.5}$	$R_d /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\alpha_0$
ED	5,1	0,96	0,7	6,2	0,74	9,9	3,7	1,7	0,5	4,1	1,1	3,7	172,5
MIU	0,6	0,77	0,6	6,4	0,70	9,1	3,6	1,5	0,5	3,9	1,1	3,5	181,8

$R_{el} = 10 \Omega \text{ cm}^2$ ; ED - elektrodepozicija; MIU - metoda izmjeničnog uranjanja

Iz tablice 5.19 i sa slike 4.31 je vidljivo da u Hanksovoj otopini na temperaturi 37 °C elektroda na koju je nanesen film hidroksiapatita metodom elektrodepozicije ima veću korozijsku otpornost (veći polarizacijski otpor) od elektrode na koju je film hidroksiapatita nanesen metodom izmjeničnog uranjanja. Također bi se iz vrijednosti elementa  $Q_2$  moglo zaključiti da je sloj hidroksiapatita nastao metodom elektrodepozicije deblji i manje porozan od sloja formiranog metodom izmjeničnog urona.

### *5.4.2.2. Potenciodinamička polarizacija nemodificirane i filmom hidroksiapatita modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini*

Na AZ91D leguri provedena su polarizacijska mjerenja s ciljem usporedbe zaštitnog djelovanja filma hidroksiapatita formiranog elektrodepozicijom sa filmom formiranim MIU metodom. Polarizacijska mjerenja provedena su u Hanksovoj otopini, nakon 30 minuta mirovanja na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Izmjerene polarizacijske krivulje hidroksiapatitom modificirane elektrode od AZ91D legure prikazane su na slici 4.32. Iz slike je vidljivo da elektroda od AZ91D legure modificirana hidroksiapatitom formiranim MIU metodom ima više i katodne i anodne gustoće struje, negativniji korozijski potencijal kao i potencijal proboja površinskog filma. Tako je na anodnoj grani polarizacijske krivulje potencijal proboja filma za elektrodu modificiranu hidroksiapatitom formiranim MIU metodom -1,40 V dok je za elektrodu modificiranu elektrodeponiranim hidroksiapatitom -1,15 V. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određeni su nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca, te vrijednosti korozijske struje i korozijskog potencijala. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 5.20 zajedno sa vrijednostima za prekrivenost površine AZ91D legure filmom HApa izračunate koristeći jednadžbu 5.34. Vrijednosti korozijskih gustoća struje  $j_{kor}$  uzoraka AZ91D legure su: 41,2  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za nemodificiranu AZ91D leguru, 0,09  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|HAp (stvoren elektrokemijski) i 3,75  $\mu\text{A cm}^{-2}$  za AZ91D|HAp (stvoren MIU metodom).

Tablica 5.20. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara nemodificirane i hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure u Hanksovoj otopini, pH = 6.67. Brzina promjene potencijala,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . (Naznačene su dvije različite metode modificiranja površine.)

modifikacija	$-b_c /$ $\text{mV dec}^{-1}$	$b_a /$ $\text{mV dec}^{-1}$	$j_{\text{kor.}} /$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$-E_{\text{kor.}} /$ V	$\theta /$ %
-	228	139	41,2	1,49	-
elektrokemijski	154	21	0,1	1,46	99
metoda izmjeničnog urona	225	19	3,7	1,49	91

#### 5.4.3. Karakterizacija hidroksiapatitne prevlake FTIR analizom

FTIR spektar površine hidroksiapatitom modificirane AZ91D legure snimljen je kako bi se dobila potvrda uspješnog formiranja filma hidroksiapatita, HAp na površini AZ91D legure. Dobiveni spektar prikazan je na slici 4.33. Modificiranje površine hidroksiapatitom provedeno je elektrodepozicijom.

Pikovi u području valnih brojeva od  $1100 \text{ cm}^{-1}$  –  $1000 \text{ cm}^{-1}$  pripisuju se frekvenciji asimetričnog istezanja P–O veze fosfatnog iona [93,160-167]. U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je elektrodeponiran HAp pikove u području valnih brojeva od  $1540 \text{ cm}^{-1}$  -  $1350 \text{ cm}^{-1}$  na valnim brojevima  $1459 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1409 \text{ cm}^{-1}$  i  $1377 \text{ cm}^{-1}$  možemo pripisati vibraciji organskih ostataka ili vibraciji karbonatne skupine [162-165]. Pik na oko  $866 \text{ cm}^{-1}$  pripisujemo frekvenciji istezanja P–OH veze hidrogenfosfatnog iona ili karbonatnom ionu ugrađenom u strukturu apatita [162-165]. Karbonatna skupina potječe od  $\text{CO}_2$  iz atmosfere. Karbonatni ioni tijekom procesa elektrodepozicije zamjenjuju  $\text{PO}_4^{3-}$  ione u hidroksiapatitnom filmu, što potvrđuju FTIR rezultati. Uvođenje tih iona ide u prilog biokompatibilnosti zbog sličnosti u sastavu sa prirodnim koštanim tkivom koje također sadrži  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  ione [168]. Taj bi pik također mogao ukazivati na to da se kiselo-baznom reakcijom nije sav elektrodeponirani kalcijev hidrogenfosfat dihidrat,  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , DCPD transformirao u hidroksiapatit. FTIR rezultati potvrđuju prisutnost filma HAp na površini AZ91D legure [169].

### 5.4.4. Karakterizacija hidroksiapatitne prevlake pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM)

Na slici 4.34b prikazana je SEM snimka površine AZ91D legure modificirane slojem hidroksiapatita formiranim elektrokemijski. Za usporedbu je na slici 4.34a prikazan i SEM snimak nemodificirane površine AZ91D legure. Slika 4.34b jasno pokazuje da je na površini AZ91D legure elektrodepozicijom nastao gusti uniformni sloj hidroksiapatita igličaste strukture [161] koji pokazuje jedinstvenu morfologiju poput pahuljica [50]. Iz literature je poznato da srednje-porozne površine metala utječu na depoziciju hidroksiapatita [170] i da nukleacija i rast hidroksiapatita rezultiraju nastajanjem sloja "pahuljastih" osobina. Također je nađeno da kristali kalcijevog fosfata u prisutnosti magnezijevog kationa ili karbonatnog iona imaju igličasti oblik [171]. U odnosu na strukturu pločastog oblika, igličasta struktura pruža veću površinu potrebnu za kemijsku reakciju s kalcijem i s fosforom koji potječu iz simulirane tjelesne tekućine te na taj način nakon implantacije ubrzavaju taloženje apatita [168].



## **6. ZAKLJUČCI**



### § 6. ZAKLJUČAK

Mg i njegove legure zbog sličnosti s mehaničkim osobinama kosti potencijalni su materijali za izradu ortopedskih implantata. Primjena im je ograničena velikom brzinom korozije u tjelesnim tekućinama.

Korozijski kinetički parametri određeni iz polarizacijskih i EIS mjerenja u Hanksovoj otopini pokazuju bolju korozijsku otpornost AZ91D legure s prirodnim oksidnim filmom u odnosu na magnezij.

Sam početak formiranja oksid/hidroksidnog filma u boratnom elektrolitu studiran je potenciostatskom pulsnom tehnikom. Nukleacija filma zbiva se mehanizmom 3D progresivne nukleacije pod difuzijskom kontrolom. Korištenjem teorijskih jednadžbi za nukleacijski model određeni su slijedeći karakteristični kinetički parametri: difuzijski koeficijent  $D = 3.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; brzina nukleacije  $AN_{\infty} = 3.536 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  i gustoća nukleusa  $N_s = 7.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ .

Viša korozijska otpornost anodiziranih uzoraka magnezija i AZ91D legure u odnosu na spontano pasivirane uzorke upućuje na formiranje zaštitnog filma magnezijevog oksid/hidroksida boljih barijernih svojstava.

#### *Mg i AZ91D/oksidni film/SAM*

Mg i AZ91D uzorci modificirani su SAMovima karboksilne i fosfonske kiseline različite duljine alkilnog lanca. SAMovi su formirani metodom urona i T-BAG metodom. Povećana korozijska otpornost Mg uzoraka ukazuje da obje metode rezultiraju formiranjem stabilnog, homogenog, gustog i dobro uređenog SAMa, koji je djelotvorna barijera između supstrata i agresivnog elektrolita.

Dulji alkilni lanci razlog su kompaktnije i uređenije strukture SAMa stearinske kiseline i SAMa oktadecilfosfonske kiseline uslijed jačih Van der Waalsovih interakcija. Za karboksilatni SAM je najveća korozijska otpornost u Hanksovoj otopini dobivena za SAM stearinske kiseline formiran na anodiziranoj AZ91D leguri metodom urona iz alkoholne otopine SA koncentracije  $1.0 \text{ mmol dm}^{-3}$  samoorganiziranjem u trajanju od 24 h.

Termička obrada značajno poboljšava barijerna svojstva fosfonatnih SAMova. Najveća djelotvornost korozijske zaštite u Hanksovoj otopini dobivena je za termički tretiran



## 6. Zaključak

---

(24 sata) SAM oktadecilfosfonske kiseline formiran na površini AZ91D legure metodom urona iz alkoholne otopine ODPA koncentracije  $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$  samoorganiziranjem u trajanju od 1 sata. Termičkom obradom postiže se bolja strukturna reorganizacija fosfonatnih filmova koja uzrokuje uređeniju i homogeniju strukturu s manjim brojem defekata.

U FTIR spektru AZ91D legure na kojoj je formiran SAM stearinske kiseline prisutnost pikova koje možemo pripisati frekvenciji simetričnog i asimetričnog istežanja karboksilatnog iona kao i odsutnost pikova koji odgovaraju frekvencijama istežanja C=O i C–O–H veza upućuje na to da su karboksilatni anioni za oksidom prekrivenu površinu AZ91D legure vezani bidentatno premošćujuće.

XPS spektar O 1s elektrona kao i spektar P 2p elektrona pokazuje da su molekule dodecilfosfonske kiseline (DDPA) za oksidiranu površinu magnezijeve AZ91D legure vezane kovalentno. Prisutnost pikova pripisanih P–O–M, P=O i P–OH vezama ukazuje na to da u formiranim fosfonatnim SAMovima alkilfosfonska kiselina može za površinu metala biti mono-, bi- i tridentatno vezana.

Goniometrijska mjerenja ukazala su na visoku hidrofobnost formiranih fosfonatnih SAMova, koja je posljedica dobro uređenog i gusto pakiranog monosloja, hidrofobne završne metilne skupine orijentirane prema van i Van der Waalsovih interakcija između alkilnih lanaca. Fosfonatni SAM smanjuje slobodnu energiju površine magnezijeve AZ91D legure.

### *AZ91D/HAp*

Površina AZ91D legure modificirana je filmom hidroksiapatita u svrhu povećanja bioaktivnosti i biokompatibilnosti legure elektrodepozicijom i metodom izmjeničnog uranjanja.

Na površini AZ91D legure elektrodepozicijom formirani film bruskitita i film  $\beta$ -TCPa kiselo-baznom reakcijom prevodi se u hidroksiapatit, HAp. AZ91D legura modificirana hidroksiapatitom u odnosu na nemodificiranu AZ91D leguru ima veću korozivsku otpornost u Hanksovoj otopini. Djelotvornost korozivske zaštite HAp-a raste povećanjem vremena elektrodepozicije čime nastaje deblja i kompaktnija prevlaka HAp-a.

Metoda elektrodepozicije u odnosu na metodu izmjeničnog uranjanja rezultirala je filmom veće korozivske otpornosti.

Karakteristične kemijske skupine HAp prevlake na AZ91D leguri uočene FTIR spektroskopijom potvrđuju na površini AZ91D legure prisutnost gustog uniformnog sloja

## 6. Zaključak

---

hidroksiapatita igličaste strukture jedinstvene morfologije poput pahuljica (SEM). Hidroksiapatitom modificirana AZ91D legura ima dobar potencijal za primjenu u medicini, jer film HAp-a posjeduje dobru bioresorpciju.



## **7. LISTA SIMBOLA**



## § 7. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

### *Popis kratica:*

- ASTM Američko društvo za testiranje i materijale (American Society for Testing and Materials)
- CA kronoamperometrija (Chronoamperometry)
- CAM goniometrija – mjerenje kontaktnog kuta (Goniometry – Contact Angle Measurements)
- CNLS nelinearna metoda najmanjih kvadrata (Complex Nonparametric Least Squares)
- CV ciklička voltometrija (Cyclic voltammetry)
- DCPD kalcijev hidrogenfosfat dihidrat,  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$
- DDPA dodecilsfosfonska kiselina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}(\text{OH})_2$
- DNK deoksiribonukleinska kiselina
- EEK električni ekvivalentni krug
- EIS elektrokemijska impedancijska spektroskopija (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- FRA Frequency Response Analyzer
- FTIR infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- HAp hidroksiapatit
- HATR Horizontal Attenuated Total Reflectance
- IR infracrvena spektroskopija (Infrared Spectroscopy)
- MIU metoda izmjeničnog uranjanja
- NDE Negativni diferencijalni efekt
- ODPA oktadecilsfosfonska kiselina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$
- PA palmitinska kiselina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
- PAR Princeton Applied Research
- PGA poliglikolna kiselina (polyglycolic acid)
- PLA polilaktična kiselina (polylactic acid)
- SA stearinska kiselina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
- SAM samoorganizirajući monosloj (Self-Assembled Monolayer)
-

## 7. Popis oznaka, kratica i simbola

---

SBF	simulirana tjelesna tekućina (Simulated Body Fluid)
SEM	pretražna elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy)
SVE	standardna vodikova elektroda
T-BAG	vezivanje agregacijom i rastom (Tethering by Aggregation and Growth)
TCP	trikalcijev fosfat
UHF	ultra visoki vakuum ( $\sim 10^{-10}$ tora)
XPS	fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

## 7. Popis oznaka, kratica i simbola

---

### *Popis simbola:*

$A$	geometrijska površina elektrode	( $\text{cm}^2$ )
$A$	konstanta stacionarne brzine nukleacije po centru	( $\text{s}^{-1}$ )
$a$	parametar ćelije heksagonskog kristalografskog sustava	(nm)
$AN_\infty$	brzina nukleacije	( $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
$B$	vremenska konstanta	( $\text{s}^{1/2}$ )
$b_a$	nagib katodnog Tafelovog pravca	( $\text{mV dekada}^{-1}$ )
$b_c$	nagib katodnog Tafelovog pravca	( $\text{mV dekada}^{-1}$ )
BE	energija vezanja	(eV)
$C$	kapacitet	( $\text{F cm}^{-2}$ )
$c$	množinska koncentracija	( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$c$	parametar ćelije heksagonskog kristalografskog sustava	(nm)
$c_0$	koncentracija odredbenih iona u unutrašnjosti otopine	( $\text{mol dm}^{-3}$ )
$C_{dl}$	kapacitet dvosloja	( $\text{F cm}^{-2}$ )
$d$	debljina oksidnog filma	(nm)
$D$	difuzijski koeficijent	( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$E$	potencijal	(V)
$E_p^A$	potencijal anodnog strujnog vrha	(V)
$E_p^K$	potencijal katodnog strujnog vrha	(V)
$E^0$	standardni elektrodni potencijal	(V)
$E_r^0$	standardni ravnotežni potencijal	(V)
$E_b$	energija vezanja	(eV)
$E_k$	kinetička energija emitiranog elektrona	(eV)
$E_{kor.}$	korozijski potencijal	(V)
$E_{ocp}$	potencijal otvorenog strujnog kruga	(V)
$E_p$	energija korištenih fotona X-zraka	(eV)
$E_p$	potencijal strujnog vrha	(V)
$E_{p/2}$	potencijal pri polovici gustoće struje strujnog vrha	(V)
$E_r$	ravnotežni potencijal	(V)
$E_t$	potencijal tranzijenta	(V)
$F$	Faradayeva konstanta ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ )	

---



## 7. Popis oznaka, kratica i simbola

---

$f$	frekvencija (Hz)
$I$	amplituda izmjenične struje (A)
$I$	intenzitet (a.u.)
$i$	izmjenična struja (A)
$j$	gustoća struje ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j_p^A$	gustoća struje anodnog strujnog vrha ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j_p^K$	gustoća struje katodnog strujnog vrha ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j$	imaginarna jedinica, $\sqrt{-1}$
$j_{\text{gr}}$	granična gustoća struje ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j_{\text{kor.}}$	korozijska gustoća struje ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j_m$	maksimum gustoće struje ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$j_p$	gustoće struje strujnog vrha ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$k'$	konstanta nukleacije (bezdimenzijska veličina)
$l_p$	duljina pore (nm)
$M$	molarna masa ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$N$	broj pora
$n$	eksponent konstantno faznog elementa
$N$	gustoća nukleusa ( $\text{cm}^{-2}$ )
$N_0$	gustoća broja aktivnih mjesta ( $\text{cm}^{-2}$ )
$N_S$	gustoća nukleusa pri zasićenju ( $\text{cm}^{-2}$ )
$P$	geometrijska površina elektrode ( $\text{cm}^2$ )
$Q$	koeficijent konstantno faznog elementa ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ )
$R$	opća plinska konstanta ( $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$R$	otpor ( $\Omega$ )
$r$	polumjer pore (nm)
$R_{\text{ct}}$	otpor prijelazu naboja ( $\Omega \text{cm}^2$ )
$R_{\text{el}}$	otpor elektrolita ( $\Omega \text{cm}^2$ )
$R_p$	polarizacijski otpor ( $\Omega \text{cm}^2$ )
$R_{\Omega}$	omski otpor (otpor elektrolita) ( $\Omega \text{cm}^2$ )
$t$	temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T$	termodinamička temperatura (K)
$t$	vrijeme (s)

---

## 7. Popis oznaka, kratica i simbola

---

$t_m$	vrijeme koje odgovaraju maksimumu gustoće struje (s)
$w$	maseni udio (%)
$W_{S-P}$	eksponent Warburgovog elementa
$W_{S-R}$	otpor Warburgovog elementa ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
$W_{S-T}$	vremenska konstanta Warburgova elementa (s)
$Y_o$	admitancija ( $\Omega^{-1} \text{ s}^{0.5}$ )
$Y_O$	koeficijent konstantno faznog elementa ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$ )
$z$	broj izmijenjenih elektrona (bezdimenzijska veličina)
$Z$	impedancija ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
$Z_{im}$	imaginarna komponenta impedancije ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
$Z_{real}$	realna komponenta impedancije ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
$Z_W$	Warburgova impedancija ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
$\Delta E_p$	razlika potencijala strujnih vrhova (V)
$\Delta W_{SLV}$	čvrsto - tekuće energija po jedinici površine kada je u mediju V ( $\text{J m}^{-2}$ )
$ Z $	apsolutna vrijednost impedancije ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

### Grčki simboli:

$\alpha$	eksponent konstantno faznog elementa
$\alpha_0$	koeficijent penetrabilnosti
$\gamma$	parametar ćelije heksagonskog kristalografskog sustava ( $^{\circ}$ )
$\gamma_l^d$	disperzijska komponenta slobodne energije površine tekućine ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_l^p$	polarna komponenta slobodne energije površine tekućine ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_s^d$	disperzijska komponenta slobodne energije površine krutine ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_s^p$	polarna komponenta slobodne energije površine krutine ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_v$	slobodna energija međupovršine tekuće-plinovito ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_s$	slobodna energija površine ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_{sg}$	slobodna energija međupovršine kruto-plinovito ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\gamma_{sl}$	slobodna energija međupovršine kruto-tekuće ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\delta$	debljina Nernstovog difuzijskog graničnog sloja (nm)
$\epsilon_0$	dielektrična konstanta vakuuma ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )
$\epsilon_r$	relativna dielektrična konstanta oksidnog filma ( $\text{F m}^{-1}$ )
$\Phi$	promjer snopa elektrona (nm)
$\Phi$	radna funkcija spektrofotometra
$\eta$	djelotvornost zaštite (%)
$\theta$	prekrivenost površine (%)
$\theta$	fazni kut ( $^{\circ}$ )
$\theta$	kontaktni kut ( $^{\circ}$ )
$\kappa$	vodljivost elektrolita ( $\text{S cm}^{-1}$ )
$\lambda$	dubina penetracije <i>ac</i> signala (nm)
$\nu$	kinematička viskoznost ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$\nu$	brzina promjene potencijala ( $\text{mV s}^{-1}$ )
$\nu$	valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\rho$	gustoća ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\sigma$	Warburgova konstanta ( $\Omega \text{ s}^{-1/2}$ )
$\omega$	kutna frekvencija ( $\text{s}^{-1}$ )

---

## **8. LITERATURA**



## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. R.J. Schultz, „The Language of Fractures“, 2nd edition, Williams and Wilkins, 1990, pp. 27–36.
2. D.F. Williams, „Titanium for medical applications“, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (editors), *Titanium in Medicine*, Springer, 2001, pp. 15–19.
3. J. Nagels, M. Stokdijk, P.M. Rozing, *J. Shoulder Elbow Surg.* **12** (2003) 35–39.
4. R. McRae, „Practical fracture treatment“, 3rd edition, Churchill Livingstone, 1994, p. 91.
5. R.W. Lindsey, Z.G. Gugala, R. Torga-Spak, „Long-term retention versus removal of orthopedic trauma fixation implants“, in: M.R. Baumgaertner, and P. Tornetta (editors), *Orthopedic knowledge update: Trauma 3*, 3rd edition, American Academy of Orthopedic Surgeons, 2005, pp. 141–148.
6. M. van der Elst, C.P.A. T. Klein, P. Patka, H.J.T.M. Haarman „Biodegradable fracture fixation devices“, in D.L. Wise (editor), *Biomaterials and Bioengineering Handbook*, Marcel Dekker, 2000, pp. 509–524.
7. E. Waris, N. Ashammakhi, O. Kaarela, T. Raatikainen, J. Vasenius, *J. Hand Surg.* **29**(6) (2004) 590–598.
8. W.S. Pietrzak, *Tissue Eng.* **6** (2000) 425–433.
9. S. Hiromoto, A. Yamamoto, N. Maruyama, H. Somekawa, T. Mukai, *Corros. Sci.* **50** (2008) 3561–3568.
10. M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomaterials* **27** (2006) 1728–1734.
11. N.E.L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J.A. Khawaja, A. Lewenstam, *Clin. Chim. Acta* **294** (2000) 1–26.
12. H. Zreiqat, C.R. Howlett, A. Zannettino, P. Evans, G. Schulze-Tanzil, C. Knabe, M. Shakibaei, *J. Biomed. Mater. Res.* **62** (2002) 175–184.
13. F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen, *Biomaterials* **26** (2005) 3557–3563.
14. M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7486–7495.
15. G. Baril, N. Pebere, *Corros. Sci.* **43** (2001) 471–484.
16. J. L. Robinson, F. King, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 36–41.

## 8. Literaturni izvori

---

17. G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Narin, *Corros. Sci.* **39** (1997) 1981–2004.
18. G. Baril, N. Pebere, *Corros. Sci.* **43** (2001) 471–484.
19. Ž. Petrović, J. Katić, M. Metikoš - Huković, H. Dadafarin, S. Omanovic, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) F159–F165.
20. G. Song, *Corros. Sci.* **49** (2007) 1696–701.
21. R.C. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, C. Blawert, *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) B3–B14.
22. B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, A. Haverich, *Heart* **89** (2003) 651–656.
23. G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.* **12** (2003) 837–858.
24. M.C. Merino, A. Pardo, R. Arrabal, S. Merino, P. Casajus, M. Mohedano, *Corros. Sci.* **52** (2010) 1696–1704.
25. Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, P.K. Chu, *Acta Biomater.* **4** (2008) 2008–2015.
26. GL. Song, *Adv. Eng. Mater.* **1** (1999) 11–33.
27. R.K.S. Raman, *Metall. Mater. Trans. A* **35** (2004) 2527–2533.
28. E. Zhang, D. Yin, L. Xu, L. Yang, K. Yang, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 987–993.
29. F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12** (2008) 63–72.
30. G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1769–1791.
31. S. Jin, S. Amira, E. Ghali, *Adv. Eng. Mater.* **9** (2007) 75–83.
32. S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz, *Corros. Sci.* **44** (2002) 2737–2756.
33. G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, *Corros. Sci.* **41** (1999) 249–273.
34. O. Lunder, J.E. Lein, T.Kr. Aune and K. Nisancioglu, *Corrosion* **45** (1989) 741–748.
35. N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 555–561.
36. S.K. Das, L.A. Davis, *Mater. Sci. Eng.* **98** (1988) 1–12.
37. Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu, *Acta Biomater.* **7** (2011) 1452–1459.
38. H. Kuwahara, Y. Al-Abdullat, M. Ohta, S. Tsutsumi, K. Ikeuchi, N. Mazaki, T. Aizauta, *Mater. Sci. Forum* **350–351** (2000) 349–358.
39. LP. Xu, GN. Yu, E. Zhang, F. Pan, K. Yang, *J. Biomed. Mater. Res. A* **83A** (2007) 703–711.
40. F. Witte, J. Fischer, J. Nellesen, H-A. Crostack, V. Kaese, A. Pisch, *Biomaterials* **27** (2006) 1013–8.

41. F. Witte, H. Ulrich, M. Rudert, E. Willbold, *J. Biomed. Mater. Res. A* **81** (2007) 748–756.
42. GD. Zhang, JJ. Huang, K. Yang, BC. Zhang, HJ. Ai, *Acta Metall. Sin.* **43** (2007) 1186–1190.
43. F. Witte, H. Ulrich, C. Palm, E. Willbold, *J. Biomed. Mater. Res. A* **81** (2007) 757–765.
44. YB. Ren, JJ. Huang, K. Yang, BC. Zhang, Z. Yao, H. Wang, *Acta Metall. Sin.* **41** (2005) 1228–1232.
45. WD. Müller, M. Zeddies, M. Córscico, *J. Mater. Res.* **10** (2007) 5–10.
46. H. Kuwahara, Y. Al-Abdullat, N. Mazaki, S. Tsutsumi, T. Aizawa, *Mater. Trans.* **42** (2001) 1317–1321.
47. MB. Kannan, RKS. Raman, *Biomaterials* **29** (2008) 2306–2314.
48. R. Rettig, S. Virtanen, *J. Biomed. Mater. Res. A* **85A** (2008) 167–175.
49. GL. Song, SZ. Song, *Adv. Eng. Mater.* **9** (2007) 298–302.
50. Y.W Song, D.Y. Shan, E.H. Han, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3276–3279.
51. QD. Wang, WD. Chen, XQ. Zeng, YZ. Lu, WJ. Ding, YP. Zhu, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 3035–3040.
52. F. Witte, F. Feyerabend, P. Maier, J. Fischer, M. Stormer, C. Blawert, *Biomaterials* **28** (2007) 2163–2174.
53. LP. Xu, EL. Zhang, DS. Yin, SY. Zeng, K. Yang, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19** (2008) 1017–1025.
54. CL. Liu, YC. Xin, XB. Tian, PK. Chu, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 1806–1814.
55. W. Li-ping, Z. Jing-jing, X. Yong-ping, Y. Zhong-dong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20** (2010) 630–637.
56. FW. Bach, M. Schaper, C. Jaschik, *Mater. Sci. Forum* **419–422** (2003) 1037–1042.
57. X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi, *Biomaterials* **30** (2009) 484–498.
58. Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, *Biomaterials* **29** (2008) 1329–1344.
59. Y. Fan, G. Wu, C. Zhai, *Mater. Sci. Eng. A* **433** (2006) 208–15.
60. H.M. Wong, K.W.K. Yeung, K. On Lam, V. Tam, P.K. Chu, K.D.K. Luk, K.M.C. Cheung, *Biomaterials* **31** (2010) 2084–2096.
61. Z. Shaoxiang, Z. Xiaonong, Z. Changli, L. Jianan, S. Yang, X. Chaoying, T. Hairong, Z. Yan, H. Yaohua, J. Yao, B. Yujun, *Acta Biomater.* **6** (2010) 626–640.



62. S. Zhang, L. Jianan, S. Yang, Z. Changli, Z. Xiaonong, X. Chaoying, Z. Yan, T. Hairong, H. Yaohua, J. Yao, B. Yujun, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 1907–1912.
  63. CL. Liu, YC. Xin, XB. Tian, PK. Chu, *J. Mater. Res.* **7** (2007) 1806–1814.
  64. A. Yamamoto, S. Hiromoto, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 1559–1568.
  65. D. Scharnweber, Degradation: in vitro - in vivo corrosion, in: J.A. Helsen, H.J. Breme (editors), *Metals as Biomaterials*, Wiley, 1998, p.103.
  66. F. Witte, *Acta Biomater.* **6** (2010) 1680–1692.
  67. J.E. Grey, B. Luan, *J. Alloys Compd.* **336** (2002) 88–113.
  68. B.L. Mordike, T. Ebert, *Mater. Sci. Eng., A* **302** (2001) 37–45.
  69. C.S. Wu, Z. Zhang, F.H. Cao, L.J. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Appl. Surf. Sci.* **53** (2007) 3893–3898.
  70. Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, C. Cao, *Surf. Coat. Technol.* **161** (2002) 36–43.
  71. X. Zhou, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, K. Shimizu, H. Habazaki, *Corr. Sci.* **41** (1999) 1599–1613.
  72. F.A. Bonilla, A. Berkani, P. Skeldon, G.E. Thompon, H. Habazaki, C. John, K. Stevens, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1941–1948.
  73. H-Y. Hsiao, W-T. Tsai, *Surf. Coat. Technol.* **190** (2005) 299–308.
  74. O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1757–1761.
  75. S-J. Kim, M. Okido, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **24** (2003) 975–980.
  76. L. Zeng, S. Yang, W. Zhang, Y. Guo, C. Yan, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3376–3383
  77. A. Raman, E. Gawalt, *Langmuir* **23** (2007) 2284–2288.
  78. M.S. Lim, K. Feng, X. Chen, N. Wu, A. Raman, J. Nightingale, E.S. Gawalt, D. Korakakis, L.A. Hornak, A.T. Timperman, *Langmuir* **23** (2007) 2444–2452.
  79. Y. Liu, Z. Yu, S. Zhou, L. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 3818–3827.
  80. G.J. Alsten Van, *Langmuir* **15** (1999) 7605–7614.
  81. W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 1823–1830.
  82. D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1** (1985) 45–52.
  83. D.L. Allara, R.G. Nuzzo, *Langmuir* **1** (1985) 52–66.
  84. K. Aramaki, T. Shimura, *Corros. Sci.* **45** (2003) 2639–2655.
  85. Y.T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4350–4358.
  86. E.L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M.F. Danisman, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 16074–16080.
-

## 8. Literaturni izvori

---

87. L. Li, J. Gao, Y. Wang, *Surf. Coat. Technol.* **185** (2004) 92–98.
  88. C.K. Seal, K. Vince, M.A. Hodgson, *Mater. Sci. Eng.* **4** (2009) 012011.
  89. Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *Prog. Org. Coat.* **61** (2008) 1–6.
  90. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, M. Petravić, R. Peter, *Mater. Sci. Eng. C* **33** (2013) 2152–2158.
  91. A. Gebert, U. Wolff, A. John, J. Eckert, L. Schultz, *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001) 125–135.
  92. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press Oxford, UK, 1966.
  93. C.M. Turhan, S. Virtanen, Surface modification of Mg and Mg alloys, in: Exploring new aspects, Lambert, Academic Press, Saarbrücken, 2012, pp. 33.
  94. Z. Grubač, M. Metikoš – Huković, *Kem. Ind.* **50** (2001) 551–560.
  95. B. Scharifker, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879–889.
  96. F. El-Taib Heakal, A.M. Fekry, M.Z. Fatayerji, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 1545–1557.
  97. Y. Tamar, D. Mandler, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5118–5127.
  98. W.D. Mueller, M.L. Nascimento, M.F. Lorenzo de Mele, *Acta Biomater.* **6** (2010) 1749–1755.
  99. Y. Xin, C. Liu, X. Zhang, G. Tang, X. Tian, and P.K. Chu, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 2004–2011.
  100. B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* **20** (1986) 31–44.
  101. J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, New York, 1987.
  102. E. Ghali, W. Dietzel, K.L. Kainer, *J. Mater. Eng. Perform.* **13** (2004) 517–529.
  103. M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B129–B136.
  104. Y. Fan, G. Wu, H. Gao, C. Zhai, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B283 – B288.
  105. G. R. Hoey, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 776–782.
  106. Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš – Huković, R. Babić, M. Petravić, R. Peter, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) C1–C6.
  107. Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *J. Electroanal. Chem.* **623** (2008) 54–60.
  108. A. Badia, R.B. Lennox, L. Reven, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 475–481.
-

## 8. Literaturni izvori

---

109. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, *ECS Trans.* **41** (2012) 81–91.
110. C.F. Li, M.J. Wang, W. H Ho, H.N. Li, S.K. Yen, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) C11–C16.
111. C.E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, J. Steinmetz, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 417–425.
112. G. Wu, Y. Fan, A. Atrens, C. Zhai, W. Ding, *J. Appl. Electrochem.* **38** (2008) 251–257.
113. T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola, *Corrosion* **49** (1993) 738–745.
114. S. Feliu, C. Maffiotte, A. Samaniego, J.C. Galvàn, V. Barranco, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 4554–4565.
115. M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3559–3568.
116. G. Shustak, A.J. Domb, D. Mandler, *Langmuir* **20** (2004) 7499–7506.
117. M.A. Szymański, M.J. Gillan, *Surf. Sci.* **367** (1996) 135–148.
118. H. Nakatsuji, M. Yoshimoto, M. Hada, K. Domen, C. Hirose, *Surf. Sci.* **336** (1995) 232–244.
119. L. Jianrui, G. Yina, H. Weidong, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 1536–1541.
120. T. Ishizaki, M. Okido, Y. Masuda, N. Saito, M. Sakamoto, *Langmuir* **27** (2011) 6009–6017.
121. S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, *Acta Biomater.* **6** (2010) 626–640.
122. M. Metikoš-Huković, R. Babić, Ž. Petrović, D. Posavec, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) C138–C143.
123. G.K. Jennings, J.C. Munro, T.H. Yong, P.E. Laibinis, *Langmuir* **14** (1998) 6130–6139.
124. J.R. Scully, *Corrosion* **56** (2000) 199–218.
125. Y. Jang, B. Collins, J. Sankar, Y. Yun, *Acta Biomater.* **9** (2013) 8761–8770.
126. E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, *Langmuir* **17** (2001) 5736–5738.
127. I. Milošev, M. Metikoš-Huković, Ž. Petrović, *Mater. Sci. Eng. C* **32** (2012) 2604–2616.
128. Z. Grubač, R. Babić, M. Metikoš-Huković, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 431–438.

## 8. Literaturni izvori

---

129. A. Paszternák, I. Felhösi, Z. Pászti, E. Kuzmann, A. Vértes, E. Kálmán, L. Nykos, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 804–812.
  130. I.L. Liakos, E. McAlpine, X. Chen, R. Newman, M.R. Alexander, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 3276–3282.
  131. T. Ishizaki, K. Teshima, Y. Masuda, M. Sakamoto, *J. Colloid Interface Sci.* **360** (2011) 280–288.
  132. G. Zorn, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, R. Adadi, G. Salitra, C.N. Sukenik, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4218–4226.
  133. B. Adolphi, E. Jähne, G. Busch, X. Cai, *Anal. Bioanal. Chem.* **379** (2004) 646–652.
  134. R. Bhure, T.M. Abdel-Fattah, C. Bonner, F. Hall, A. Mahapatro, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 5605–5612.
  135. I. Gouzman, M. Dubey, M.D. Carolus, J. Schwartz, S.L. Bernasek, *Surf. Sci.* **600** (2006) 773–781.
  136. R. Hofer, M. Textor, N.D. Spencer, *Langmuir* **17** (2001) 4014–4020.
  137. G. Mani, D.M. Johnson, D. Marton, V.L. Dougherty, M.D. Feldman, D. Patel, A.A. Ayon, C.M. Agrawal, *Langmuir* **24** (2008) 6774–6784.
  138. Y. Wan, Y. Wang, Q. Zhang, Z. Wang, Z. Xu, C. Liu, J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **259** (2012) 147–152.
  139. R. Quiñones, A. Raman, E.S. Gawalt, *Thin Solid Films* **516** (2008) 8774–8781.
  140. I. Maège, E. Jaehne, A. Henke, H.J.P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Prog. Org. Coat.* **34** (1998) 1–12.
  141. G. Fonder, I. Minet, C. Volcke, S. Devillers, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 6300–6307.
  142. X. Cui, G. Jin, Q. Li, Y. Yang, Y. Li, F. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **121** (2010) 308–313.
  143. E. Hoque, J.A. DeRose, G. Kulik, P. Hoffmann, H.J. Mathieu, B. Bhushan, *Phys. Chem. B* **110** (2006) 10855–10861.
  144. D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13** (1969) 1741–1749.
  145. S. Wu, *J. Adhes.* **5** (1973) 39–55.
  146. E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Möller, *Thin Solid Films* **355–356** (1999) 367–373.
  147. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.
  148. <http://dataphysics.de> (10.10.2013.)
-

## 8. Literaturni izvori

---

149. M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, M. Petravić, P. Robert, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) H674–H680.
150. M. Kumar, H. Dasarathy, C. Riley, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **45** (1999) 302–310.
151. S. Shadanbaz, G.J. Dias, *Acta Biomater.* **8** (2012) 20–30.
152. M.B. Kannan, L. Orr, *Biomed. Mater.* **6** (2011) 045003 (11pp).
153. M. Tomozawa, S. Hiromoto, Y. Harada, *Surf. Coat. Tech.* **204** (2010) 3243–3247.
154. L. Birry, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 735–749.
155. B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 507–516.
156. L. Valek, M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, *J. New. Mat. Electrochem. Syst.* **9** (2006) 145–153.
157. A. Lasia, „Application of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals”, *Modern Aspects of Electrochemistry*, B.E. Conway, and R.E. White, Edts, Kluwer/Plenum, New York, 35 (2002) 13–22.
158. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *Electrochim. Acta* **109** (2013) 694–700.
159. A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, *Acta Biomater.* **5** (2009) 2322–2330.
160. Y.-H. Li, S. Gregory, *Geochim. Cosmochim. Acta* **88** (1974) 703–714.
161. B. Chen, C. Liang, *Ceram. Int.* **33** (2007) 701–703.
162. S.V. Dorozhkin, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **44** (2002) 45–61.
163. M. Ashok, N.M. Sunderam, S.N. Kalkura, *Mater. Lett.* **57** (2003) 2066–2070.
164. R.M. Trommer, L.A. Santos, C.P. Bergman, *Mater. Sci. Eng. C* **29** (2009) 1770–1775.
165. L. Müller, F.A. Müller, *Acta Biomater.* **2** (2006) 181–189.
166. A. Stoch, W. Jastrzębski, A. Brożek, J. Stock, J. Szarinec, B. Trybalska, G. Kmita, *J. Mol. Struct.* **555** (2000) 375–382.
167. J. Katić, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Marciuš, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 1394–1408.
168. C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, Z. Hu, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 6433–6438.
169. T. Hayakawa, M. Kawashita, G.H. Takaoaka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116** (2008) 68–73.
170. S. Ono, A. Kiyotake, H. Asoh, *ECS Trans.* **11** (2008) 1–8.

## 8. Literaturni izvori

---

171. M.A. Lopez-Heredia, P. Weiss, P. Layrolle, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **18** (2007) 381–390.



## § 9. ŽIVOTOPIS

Ivana Škugor Rončević, dipl. prof. rođena je u Šibeniku 17. prosinca 1981. godine gdje je završila osnovnu i srednju Medicinsku i kemijsku školu. Studirala je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu i stekla zvanje profesora kemije.

Od 01. rujna 2006. zaposlena je na Kemijsko tehnološkom fakultetu u Splitu, na radnom mjestu asistenta na Zavodu za opću i anorgansku kemiju.

Godine 2007. upisuje poslijediplomski doktorski studij kemije, smjer Anorganska i strukturna kemija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu.

Kao suradnica aktivno sudjeluje na znanstveno-istraživačkom projektu 125-0982904-2923 „Novi materijali i katalizatori za održive tehnologije“ glavnog istraživača Prof. emeritus dr. sc. Mirjane Metikoš-Huković sa Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U nastavi radi kao voditelj vježbi iz kolegija Opća kemija, Anorganska kemija, Anorganska kemija I, Anorganska kemija II i Kemija površina.

Koautor je sedam znanstvenih radova od kojih je šest objavljeno u časopisima registriranim u *Current Contentsu*, te je rezultate svog rada prezentirala na četiri međunarodna i na dva domaća znanstvena skupa.

### Znanstveni radovi u časopisima

1. Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, M. Petravić, R. Peter, Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 2152–2158.
  2. Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, R. Babić, R. Peter, M. Petravić, Surface modification of biodegradable magnesium alloys, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) C253–C258.
  3. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Corrosion Behavior of the Filmed Copper Surface in Saline Water under Static and Jet Impingement Conditions, *Corrosion* 68 (2012) 025002–1–025002–8.
-



4. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor, Z. Grubač, Copper-nickel alloys modified with thin surface films: corrosion behavior in the presence of chloride ions, *Corros. Sci.* 53 (2011) 347–352.
5. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Corrosion resistance of copper-nickel alloy under fluid jet impingement, *Desalination* 276 (2011) 228–232.
6. M. Metikoš-Huković, I. Škugor, Z. Grubač, R. Babić, Complexities of Corrosion Behaviour of Copper-Nickel Alloys under Liquid Impingement Conditions in Saline Water, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3123–3129.

Ostali znanstveni radovi:

1. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Surface Modifications of the Mg Alloy by Self-Assembled Monolayers of Fatty Acids, *ECS Trans.* 41 (2012) 81–91.

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Škugor Rončević, Z. Grubač, Surface Modification of the Mg alloy by Self-assembled Monolayers of Fatty Acids, Meeting Program, 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit, Boston, Massachusetts, October 9-14 2011, 1624.
  2. Z. Grubač, I. Škugor, M. Metikoš-Huković, R. Babić, Resistance enhancement to the biodegradation of biocompatible magnesium alloys, Second regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Belgrade, June 6-10, 2010, Book of Abstracts, 26.
  3. I. Škugor, M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Corrosion of bare and protected copper-nickel alloys under stagnant and flow conditions in seawater, Second regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Belgrade, June 6-10, 2010, Book of Abstracts, 44.
  4. I. Škugor Rončević, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, Izbor materijala u pomorskom inženjerstvu: utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, VIII. Susret mladih kemijskih inženjera
-

- 
2010. Knjiga sažetaka, N. Bolf i J. Šoljić Jerbić (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2010. 136-136.
5. I. Škugor, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, Korozija bakra u morskoj vodi pri kontroliranim hidrodinamičkih uvjetima: utjecaj legiranja i aditiva, XXI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera K. Pičuljan i S. Smolec (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2009. 287-287.
6. I. Škugor, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, Spectroelectrochemical Investigation Of Copper-Alloys For Application In The Marine Environment, 1st Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Book o Abstracts, V. Horvat-Radošević, Z. Mandić, M. Gojo, (ur.), Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers, 2008. 379-379.
-