Korózne charakteristiky spekaných heterogénnych materiálov pozostávajúcich zo železa a jeho oxidov

Corrosion characteristics of sintered heterogeneous materials composed of iron and iron oxides

Kupková M.¹, Kupka M.², Oriňaková R.³, Gorejová R.³

¹ Ústav materiálového výskumu, Slovenská akadémia vied, Košice, Slovensko

² Ústav experimentálnej fyziky, Slovenská akadémia vied, Košice, Slovensko

³ Katedra fyzikálnej chémie, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice, Slovensko

E-mail: mkupkova@saske.sk

Pri koronárnej angioplastike či v ortopedickej chirurgii sa často používajú kovové implantáty poskytujúce mechanickú oporu liečeným tkanivám. V niektorých situáciách je táto opora potrebná len dočasne. Po skončení liečby už implantát neprináša žiadny úžitok a jeho prítomnosť môže časom spustiť nežiaduce reakcie. Optimálnym riešením by mohli byť krátkodobé implantáty ktoré sa po čase v tele rozložia a produkty rozkladu telo ľahko vylúči. Železo, jeho zliatiny a zlúčeniny sú potenciálne materiály pre biodegradovateľné zariadenia. Pre úspešnú aplikáciu konkrétneho materiálu je však potrebné vedieť a môcť regulovať rýchlosť jeho korózie. V tomto príspevku sa študuje korózia kompozitov zložených zo železa a oxidov železa. Aby sa takýto materiál získal, granule z oxidov železa sa čiastočne redukovali, zlisovali a spekali. Výsledkom boli materiály pozostávajúce zo železa a oxidov železa. Pripravili sa vzorky zo spekaných materiálov a z materiálov po spekaní ešte raz redukovaných. Testovanie metódou potenciodynamickej polarizácie v Hanksovom roztoku naznačuje, že korózia vzoriek je galvanická, pričom uvoľňovanie dvojmocných iónov železa z povrchu železa predstavuje anódovú reakciu a redukcia rozpusteného kyslíka prebiehajúca na povrchu železa a oxidov železa predstavuje katódovú reakciu. Zmeny v obsahu oxidov železa vo vzorke predpokladaným spôsobom posúvali korózný potenciál a zdánlivú koróznu prúdovú hustotu.

ÚVOD

Popri sústavnom hľadaní stále lepších biostabilných, korózii nepodliehajúcich kovových materiálov pre trvalé implantáty postupne narastá záujem o biodegradovateľné, korózii podliehajúce kovové materiály pre potenciálne dočasné implantáty [1].

Biodegradovateľné implantáty musia spĺňať viacero technických a medicínskych požiadaviek. Jednou z nich je možnosť prispôbiť rýchlosť degradácie implantátu potrebám konkrétnej aplikácie. V tejto súvislosti je dôležitá schopnosť regulovať koróznou rýchlosť použitých kovových biomateriálov.

In a coronary angioplasty or orthopaedic surgery, metallic implants are often used to provide mechanical support to the healing tissues. In some situations, this support is really needed only temporarily. After tissue recovery, the implant no longer provides any benefits and can trigger adverse reactions. An optimal solution might be the short-term implants which are able to decompose in situ and can be readily excreted from the body. Iron-based materials are promising candidates for application in biodegradable devices. For the successful application, the ability to control the material's corrosion rate is important. In this contribution, the corrosion of iron-iron oxide composites is investigated. In order to obtain such materials, iron-oxide granules were incompletely reduced, compacted and sintered. Materials consisting of a pure iron and iron oxides were obtained. Specimens from as-sintered materials and materials reduced once again after sintering were prepared. Potentiodynamic polarization testing in Hanks' solution indicated that specimens underwent a galvanic corrosion, where the release of ferrous ions from iron surfaces represents the anodic reaction and the oxygen reduction on surfaces of both iron and iron oxides represents the cathodic reaction. Changes in the content of oxides resulted in anticipated shifts in corrosion potential and apparent corrosion current density.

Železo, jeho zliatiny a zlúčeniny predstavujú potenciálne biodegradovateľné materiály. Navrhlo sa mnoho metód ako modifikovať ich koróznou rýchlosť. Medzi nimi možno nájsť rôzne spôsoby povrchovej úpravy, inovatívne výrobné postupy, prípravu špeciálnych zliatin, tvorbu kompozitov, apod. (napr. [1-4] a tam uvedené citácie).

Jednou z ciest je pripraviť kompozity so železnou maticou a plnivom z polovodivých oxidov kovov vybraným tak, aby matrica a plnivo vytvorili galvanický článok. Na reguláciu korózneho rýchlosti potom možno využiť závislosť koróznych parametrov od geometrických, elektrochemických a fyzikálnych charakteristík kompozitu a jeho zložiek.

Cheng s kolektívom [5] študovali kompozity pripravené spekaním práškoveho železa a hematitu (Fe_2O_3). Korózna rýchlosť kompozitu sa menila s obsahom oxidov železa. Kompozit tvorený železnou maticou a časticami ZnO pripravili Kupková s kolektívom [6] z práškoveho železa a ZnO metódou „spark plasma sintering“. Korózna rýchlosť sa menila s obsahom ZnO, no situáciu komplikoval nezanedbateľný elektrický odpor oblastí tvorených oxidom zinočnatým, ktorý viedol k vzniku potenciálových rozdielov medzi rôznymi časťami povrchu vzorky.

Tento článok prezentuje počiatočné výsledky štúdia materiálov pozostávajúcich zo železa a oxidov železa, pripravených z práškov tvorených čiastočne redukovanými časticami oxidov železa. Niektoré vzorky boli po spekaní ešte raz redukované s úmyslom znížiť obsah oxidov železa v porovnaní so vzorkami len spekanými.

MATERIÁLY A METÓDY

Granulovaný oxid železitý, predstavujúci vedľajší produkt regenerácie opotrebovaných moriacich kúpeľov v oceliarniach, slúžil ako východiskový materiál [7]. Vybrali sa častice (granule) s veľkosťou od 630 do 710 μm .

Tieto oxidické prekursor sa čiastočne redukovali vo vodíkovej atmosfére pri 820 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 hodín. Výsledkom boli takmer guľaté vysoko pórovité štruktúrované častice pozostávajúce z čistého železa a zvyškových oxidov. Zo štruktúrovaných kovovo-oxidových častíc sa tlakom 100 MPa vylišovali kompakty v tvare skúšobných tyčí, ktoré sa potom spekali vo vodíkovej atmosfére pri teplote 1150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny.

Spekané vzorky sa rozdelili do dvoch skupín. Vzorky z prvej skupiny sa ponechali v stave v akom boli po spekaní, vzorky z druhej skupiny sa po spekaní ešte raz redukovali. Dodatočná redukcia spekaných vzoriek prebiehala vo vodíkovej atmosfére pri 850 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 hodín.

Vzorky pre metalografické pozorovania boli zaliaté do metylmetakrylátovej živice (Dentacryl), vytvrdené, vybrúsené a vyleštené 0,1 mm diamantovou pastou.

Mikroštruktúra vzoriek a morfológia povrchov sa skúmali svetelným mikroskopom (Olympus GX71, Japan) a rastrovacím elektrónovým mikroskopom s energiodisperzným rtg. analyzátorom (JEOL JSM-7000F, Japan s EDX INCA).

V experimentoch sa ako korózne prostredie použil Hanksov roztok. Pre každé meranie sa pripravil čerstvý roztok použitím chemikálií laboratórnej kvality (čistoty) a dvakrát destilovanej vody. Zloženie Hanksovho roztoku je v Tabuľke 1. Roztok mal hodnotu pH 7,4.

Na určenie korózných charakteristík vzorky korodujúcej v Hanksovom roztoku sa použila metóda potenciodynamickej polarizácie [8].

Tab. 1. Zložky Hanksovho roztoku a ich koncentrácia / Hanks' solution constituents and their concentrations

Zložka	Koncentrácia [g l^{-1}]
NaCl	8,00
Glukóza	1,00
KH_2PO_4	0,60
KCl	0,40
NaHCO_3	0,35
CaCl_2	0,14
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,10
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,06
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,06

Elektrické napätia a prúdy sa merali potenciostatom Autolab PGSTAT 302N spojeným s počítačom (so softvérom NOVA 1.8.). Použila sa trojelektódová korózna cela s Ag/AgCl/3M KCl referenčnou elektródou, platinovou pomocnou elektródou a pracovnou elektródou. Ako pracovná elektróda slúžil hranol $6 \times 4 \times 25 \text{ mm}$ zo študovaného materiálu, ktorý bol mechanicky uchytený k vonkajšiemu vodiču. Povrch hranola, okrem oblasti s plochou 0,8 cm^2 na jednej z jeho stien, sa natrel izolačným lakom. Nenalakovaná oblasť ostala dostupná elektrolytu. Všetky elektródy boli ponorené v Hanksovom roztoku vystavenom voľnému prístupu vzduchu, nepremiešavanom. Počas všetkých experimentov sa pomocou termostatovej nádoby udržiavala teplota elektrolytu na hodnote $37 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Všetky potenciodynamické merania začínali po jedn hodinovej stabilizácii napätia naprázdno medzi pracovnou a referenčnou elektródou – korózneho potenciálu pracovnej elektródy. Počas merania sa potenciál pracovnej elektródy zvyšoval rýchlosťou 0,1 mV s^{-1} z hodnoty 250 mV pod koróznym potenciálom na hodnotu 250 mV nad koróznym potenciálom a zaznamenával sa prúd pretekajúci medzi pracovnou a pomocnou elektródou. Vypočítala sa príslušná prúdová hustota a zostrojila polarizačná krivka. Pri všetkých výpočtoch prúdovej hustoty z nameranej hodnoty celkového prúdu sa brala do úvahy geometrická plocha exponovaného povrchu vzorky, nie skutočná plocha tohto povrchu. Ide teda o zdanlivé prúdové hustoty, no v ďalšom sa i pre tieto veličiny používa termín prúdové hustoty.

Korózna prúdová hustota i_{kor} sa z polarizačných kriviek určovala Tafelovou extrapolačnou technikou.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obrázky 1 až 4 ukazujú častice práškov a materiály vyrobené z týchto práškov v rôznych fázach prípravy vzoriek. Obrázky boli zhotovené svetelným mikroskopom (SM) a rastrovacím elektrónovým mikroskopom (REM).

Obr. 1. Častice východiskového prášku z oxidov železa: a) celkový vzhľad častíc (REM), b) priečne rezy týmito časticami (SM)
 Fig. 1. Starting iron-oxide powder particles: a) SEM image of the whole particles, b) LM micrograph of the cross-sections of these particles

Obr. 2. Častice prášku po čiastočnej redukcii: a) REM snímka celých častíc, b) SM snímka priereзов týchto častíc (svetlé body a plochy na prierezoх častíc reprezentujú miesta výskytu kovovej fázy - čistého železa)
 Fig. 2. Powder particles after partial reduction: a) SEM image of the whole particles, b) LM micrograph of the cross-sections of these particles (the bright spots and areas on particle cross sections represent the sites occupied by a pure iron)

Na Obrázku 1 je vidieť cibulovitú štruktúru východiskových granulovaných častíc z oxidov železa, za ktorú vďaka svojmu pôvodu.

Skúmaním prvkového zloženia v mnohých bodoch na povrchu rôznych častíc východiskového prášku sa zistila prítomnosť len Fe a O, s atómovým pomerom Fe/O okolo 2/3. To naznačuje, že východiskové častice by mali pozostávať prevažne z Fe_2O_3 .

Pohľad na prierezy častíc prášku po prvej štvorhodinovej redukcii vo vodíkovej atmosfére odhaľuje, že redukcia skutočne nebola úplná, častice obsahovali ako čisté železo tak i oxidy železa (Obr. 2).

Oxidy vo vzorkách sa úplne nezredukovali na čisté železo ani počas spekania vylišovaných kompakto vo vodíkovej atmosfére, o čom svedčí prítomnosť kyslíka na povrchu a na priereze vzorky zistená prvkovou EDX

analýzou (Obr. 3a a Obr. 4a). Až keď sa už spekané vzorky ešte raz redukovali, ich povrch a vnútro sa takmer úplne zbavil kyslíka (Obr. 3b, Obr. 4b).

Pre polarizačné experimenty sa z každého študovaného materiálu pripravila sada troch vzoriek. Priemerné hodnoty korózných charakteristík sú uvedené v Tabuľke 2. Typické Tafelove grafy ukazuje Obrázok 5.

Pre spekaný materiál pozostávajúci zo železa a oxidov železa bol korózný potenciál oveľa kladnejší ako korózný potenciál čistého železa a korózná prúdová hustota bola oveľa vyššia ako pre čisté železo (Tab. 2). Po dodatočnom redukovaní už spekaného materiálu sa korózný potenciál a korózná prúdová hustota výrazne posunuli smerom k hodnotám charakteristickým pre čisté železo. Keďže dodatočné redukovanie v prvom rade znížilo obsah oxidov železa vo vzorke, výsledky

naznačujú, že prítomnosť oxidov železa v materiáloch na báze železa ovplyvňuje korózne správanie týchto materiálov. Pravdepodobnou príčinou je elektrochemická rozdielnosť železa a ušľachtilejších oxidov železa spojených do jedného tuhého telesa [10-12].

Aby sa získala predbežná predstava o tom, ako oxidy prítomné vo vzorke ovplyvňujú jej korózne správanie, analyzoval sa jednoduchý matematický model korózie dvojzložkovej kovovo-oxidovej vzorky. Matematický model vychádzal z nasledujúcich predpokladov [13-17]:

Obr. 3. REM snímka povrchu materiálu spekaného zo štruktúrovaných kovovo-oxidových častíc (a) a materiálu spekaného a ešte raz redukovaného (b), spolu s výsledkami EDX prvkovej analýzy získanými z oblastí povrchov vyznačených na snímkach Fig. 3. A material sintered from structured iron-iron oxide powder particles. The figure shows SEM images of the surface of as-sintered specimen (a), and of the surface of specimen additionally reduced after sintering (b). The elemental composition of the areas identified in the pictures is also presented

Obr. 4. REM snímka rezu materiálom spekaným zo štruktúrovaných kovovo-oxidových častíc (a) a materiálom spekaným a ešte raz redukovaným (b), spolu s mapami rozloženia kyslíka po ploche rezov a výsledkami EDX prvkovej analýzy získanými z oblastí rezov vyznačených na snímkach

Fig. 4. A cross section of a material sintered from structured iron-iron oxide powder particles. The figure shows SEM images of the cross section of as-sintered specimen (a) and of the cross-section of a specimen additionally reduced after sintering (b); oxygen spatial distribution maps and the elemental composition of the areas marked in the pictures are also presented

- Za ustáleného stavu je jedinou oxidačnou reakciou oxidácia železa a jedinou redukčnou reakciou redukcia kyslíka rozpusteného v elektrolyte.
- Železo sa oxiduje len na povrchu kovu, kým kyslík sa redukuje na celom povrchu vzorky. Vo všeobecnosti je rýchlosť redukcie kyslíka na povrchu kovu iná ako na povrchu oxidu.
- Difúzia elektroaktívnych látok v elektrolyte je dostatočne rýchla, takže elektródové deje sú kontrolované len kinetikou samotných chemických reakcií.
- Materiály vzorky a elektrolyt majú dostatočne veľkú elektrickú vodivosť, takže gradienty potenciálov vo vzorke a v elektrolyte sú prakticky zanedbateľné. Jediná významná zmena elektrického potenciálu je na styku vzorky s elektrolytom.

Obr. 1. Závislosť absolútnej hodnoty prúdovej hustoty od potenciálu pracovnej elektródy (na obrázku sú krivky pre pracovné elektródy zhotovené zo spekaného materiálu a zo spekaného a ešte raz redukovaného materiálu pozostávajúceho zo železa a oxidov železa)

Fig. 1. The dependence of the absolute value of current density on the potential of working electrode (the figure shows curves for iron-iron oxide electrodes prepared from as-sintered material and from material reduced once again after sintering)

Keď dvojzložková vzorka samovoľne koroduje v elektrolyte, elektricky sa nabíja až kým sa na jej povrchu neustáli určité rozloženie lokálnych hodnôt elektrického potenciálu. Pri platnosti vyššie uvedených predpokladov sú tieto lokálne hodnoty prakticky rovnaké a elektrický potenciál vzorky sa ustáli na určitej hodnote jednotnej pre celú vzorku - na hodnote korózneho potenciálu E_{kor} . Po ustálení korózneho potenciálu sa celkový prúd tečúci zo vzorky do elektrolytu (celkový korózný prúd) rovná celkovému prúdu tečúcemu z elektrolytu do vzorky. Využitím rovnosti zo vzorky vytekajúceho a do vzorky vtekajúceho prúdu a výberom vhodných vzťahov medzi prúdovou hustotou a potenciálom elektródy možno za vyššie uvedených predpokladov nájsť pre korózný potenciál E_{kor} a koróznou prúdovou hustotu i_{kor} nasledujúce výrazy

$$E_{kor} = E_{kor}^0 + \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \ln \left(1 + \frac{i_{c, oxid}^0}{i_{c, kov}^0} \cdot \frac{A_{oxid}}{A_{kov}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{i_{kor}}{i_{kor}^0} = \frac{A_{kov}}{A_{kov} + A_{oxid}} \cdot \left(1 + \frac{i_{c, oxid}^0}{i_{c, kov}^0} \cdot \frac{A_{oxid}}{A_{kov}} \right)^{\frac{b_c}{b_a + b_c}} \quad (2)$$

tu A_{kov} je plocha časti povrchu vzorky tvorenej kovom a A_{oxid} je plocha časti povrchu tvorenej oxidmi. Celková plocha povrchu vzorky je $A_{kov} + A_{oxid}$. $b_a \ln 10$ a $b_c \ln 10$ sú Tafelove sklony pre anódovú reakciu (oxidáciu železa) a katódovú reakciu (redukciu kyslíka). $i_{c, kov}^0$ je výmenná prúdová hustota pre redukciu/vývoj kyslíka na povrchu kovu, $i_{c, oxid}^0$ je výmenná prúdová hustota pre redukciu/vývoj kyslíka na povrchu oxidu. E_{kor}^0 a i_{kor}^0 je korózný potenciál a koróznou prúdová hustota pre vzorku z čistého železa ($A_{oxid} = 0$).

Výrazy (1) a (2) ukazujú, že korózne charakteristiky vzorky závisia od koncentrácie oxidov železa ovplyvňujúcej hodnotu A_{oxid} .

Tab. 2. Korózne charakteristiky spekaných kompozitov železo-oxidy železa korodujúcich v Hanksovom roztoku. V tabuľke sú uvedené priemerné hodnoty korózneho potenciálu, korózneho prúdovej hustoty a Tafelových sklonov ako pre spekaný materiál, tak i pre materiál po spekaní ešte raz redukovaný. Pre informáciu sa uvádzajú aj údaje publikované pre odlievané železo [9] / Corrosion characteristics of sintered iron-iron oxide materials in Hanks' solution. The tabulated data are average values of corrosion potential, corrosion current density and Tafel slopes for an as-sintered material and a material reduced once again after sintering. For information purposes, data for a pure cast iron from [9] are included

Vzorka	Korózný potenciál [mV vs. Ag/AgCl/3M KCl]	Koróznou prúdová hustota [μA/cm²]	Sklon Tafelovej oblasti [mV/dec]	
			anodickej vetvy	katodickej vetvy
spekaný materiál zo železa a oxidov železa	-286 ± 17	137 ± 28	94,0 ± 6,5	159 ± 52
spekaný a redukovaný materiál zo železa a oxidov železa	-615 ± 18	52,1 ± 5,8	76 ± 10	172 ± 39
odlievané železo	-716	8,96	—	—

Ak pomer plochy oblasti povrchu tvorenej oxidmi k ploche oblasti povrchu tvorenej kovom A_{oxid}/A_{kov} narastá, korózny potenciál vzorky narastá tiež. Ak $b_c i_{c,oxid}^0 < (b_a + b_c) i_{c,kov}^0$, korózná prúdová hustota klesá s rastúcim pomerom A_{oxid}/A_{kov} . V opačnom prípade korózná prúdová hustota najprv narastá, dosiahne maximálnu hodnotu, potom klesá a blíži sa k nule keď sa pomer A_{oxid}/A_{kov} blíži k nekonečnu.

Pre dostatočne veľký pomer A_{oxid}/A_{kov} však treba brať rovnice (1) a (2) s veľkou rezervou. Keď sa pomer A_{oxid}/A_{kov} zvýši natoľko, že sa hodnota korózneho potenciálu priblíži k hodnote rovnovážneho potenciálu reakcie redukcie/vývoja kyslíka na menej než zhruba 100 mV, do úvahy treba vziať ďalšiu oxidačnú reakciu, a to spätnú reakciu k redukcii kyslíka. V takejto situácii už jednoduchý model nepostačuje, potrebný je presnejší model.

Na základe takýchto úvah sa očakávalo, že pri korózii materiálov pripravených spekaním častíc tvorených železom a oxidmi železa hlavnú úlohu bude hrať galvanická interakcia medzi železom a oxidmi železa, pričom železo bude fungovať ako anóda a oxidy železa ako katóda. Tieto materiály by preto mali v Hanksovom roztoku korodovať rýchlejšie ako čisté železo. Zrýchlenie korózie sa skutočne pozorovalo.

Keď sa už dokončené vzorky ešte raz redukovali, obsah oxidov železa sa znížil, a preto sa tiež zmenšil pomer A_{oxid}/A_{kov} . Zníženie tohto pomeru by malo viesť k zníženiu korózneho potenciálu a korózneho prúdovej hustoty. Takýto pokles sa skutočne pozoroval.

Všetky výsledky teda naznačujú, že korózne správanie študovaných materiálov skutočne riadi galvanická interakcia medzi oblasťami povrchu obsadenými železom (anóda) a oxidmi železa (katóda).

Pri predbežnej kvalitatívnej analýze korózneho správania kovovo-oxidových kompozitov sa využil pomerne jednoduchý model. Aby sa získala podrobnejšia a presnejšia predstava o tom, ktoré ďalšie faktory, akým spôsobom a do akej miery ovplyvňujú koróznú rýchlosť, je pri tvorbe modelu potrebné vziať do úvahy ďalšie skutočnosti, ako konečnú rýchlosť difúzie elektroaktívnych látok v elektrolyte (hlavne kyslíka) [18,19], konečnú elektrickú vodivosť použitých materiálov a elektrolytu, prítomnosť pórov, význam ktorých s poklesom rýchlosti difúzie a nárastom odporu elektrolytu narastá, či prípadné redukčné rozpúšťanie samotných oxidov [11,20].

ZÁVER

Testovalo sa korózne správanie kompozitných vzoriek pozostávajúcich z čistého železa a oxidov železa pripravených rozdielnymi spôsobmi, konkrétne vzoriek len spekaných a vzoriek po spekaní dodatočne redukovaných kvôli zníženiu obsahu oxidov železa. Prvé

výsledky naznačujú, že korózia materiálov pripravených postupmi práškovej metalurgie z častíc obsahujúcich železo i oxidy železa je galvanická. To by umožňovalo využiť závislosť korózneho potenciálu a korózneho rýchlosti od pomeru plochy katódy k ploche anódy na riadenie korózných charakteristík zmenou objemových podielov železa a oxidov železa v materiáli.

Ďalším krokom by malo byť získanie presnejších a podrobnejších informácií o vplyve prítomných oxidov na korózne charakteristiky materiálov, no i o vplyve ďalších faktorov, ako je napríklad pórovitosť. Vyžiada si to sériu experimentov na vzorkách s rôzne nastavenými parametrami i analýzu presnejších matematických modelov zohľadňujúcich konečnú rýchlosť difúzie elektroaktívnych látok v elektrolyte, konečnú elektrickú vodivosť materiálov i elektrolytu, prítomnosť pórov a podobne.

Rozsiahlejšie a detailnejšie štúdium kompozitov zo železa a oxidov železa ako nádejných biologicky odbúrateľných materiálov predstavuje ďalšiu úlohu prebiehajúceho výskumu.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou Slovenskej agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-16-029) a Grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (projekt VEGA 1/0074/17).

LITERATÚRA

1. Hermawan, H. *Biodegradable Metals: From Concept to Applications*; Springer: Heilderberg, 2012.
2. Zheng, Y. F.; Gu, X. N.; Witte, F. Biodegradable metals. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2014**, *77*, 1–34.
3. Hermawan, H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications. *Prog. Biomater.* **2018**, *7*, 93–110.
4. Oriňaková, R.; Oriňak, A.; Kupková, M.; Hrubovčáková, M.; Škantárová, L.; Morovská Turoňová, A.; Markušová Bučková, L.; Muhmann, C.; Arlinghaus, H.F.; C.; Arlinghaus, H. F. Study of electrochemical deposition and degradation of hydroxyapatite coated iron biomaterials. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 659–670.
5. Cheng, J.; Huang, T.; Zheng, Y. F. Microstructure, mechanical property, biodegradation behavior, and biocompatibility of biodegradable Fe–Fe₂O₃ composites. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2014**, *102* (7), 2277–2287.
6. Kupková, M.; Kupka, M.; Hrubovčáková, M.; Oriňaková, R. Study on Corrosion of Iron-Zinc Oxide Particulate Composites Produced by a Spark Plasma Sintering in Hanks' Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13*, 11839–11852.
7. Oriňaková, R.; Kupková, M.; Dudrová, E.; Kabátová, M.; Šupicová, M. The role of coating in the cellular material preparation. *Chem. Pap.* **2004**, *58*, 236–241.

8. Baboian, R. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, 2nd ed.; ASTM international: West Conshohocken, PA, 2005.
9. Cheng, J.; Liu, B.; Wu, Y. H.; Zheng, Y. F. Comparative in vitro Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as Biodegradable Metals. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29 (7), 619–627.
10. Wilhelm, S. M. Galvanic corrosion caused by corrosion products. In *STP 978 Galvanic Corrosion*; Hack, H. P., Ed.; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1988; pp 23–34.
11. Benjamin, M. M.; Sontheimer, H.; Leroy, P. Corrosion of iron and steel. In *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, 2nd ed.; American Water Works Association: Denver, 1996; pp 29–70.
12. Ahlström, J.; Tidblad, L.; Tang, B.; Sederholm, S.; Leijonmarck, S. Electrochemical Properties of Oxide Scale on Steel Exposed in Saturated Calcium Hydroxide Solutions with or without Chlorides. *Int. J. Corros.* **2018**, Article ID 5623504.
13. Heusler, K. E.; Lorenz, W. J. Iron. In *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985; pp 391–412.
14. Hoare, J. A. Oxygen. In *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985; pp 49–66.
15. Lemire, R. J.; Berner, U.; Musikas, C.; Palmer, D.A.; Taylor, P.; Tochiyama, O.; Perrone, J. *Chemical Thermodynamics of Iron-Part 1-Chemical Thermodynamics. Volume 13a (No. NEA-6355), Data Bank*; OECD Publications: Paris, 2013.
16. Talbot, D. E.; Talbot, J. D. *Corrosion Science and Technology*, 3rd ed.; CRC press: Boca Raton, 2018.
17. Revie, R. W.; Uhlig, H. H. *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken New Jersey, 2008.
18. Kaesche, H. *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2003.
19. Craig, B. D. *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*; Plenum Press: New York, 1991.
20. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; John Wiley & Sons -WCH: Weinheim, 2003.