



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VÍCEPRVKOVÉ SYSTÉMY BIOMATERIÁLŮ NA BÁZI
HOŘČÍKU A ZINKU**

MULTI-ELEMENT SYSTEMS OF BIOMATERIALS BASED ON MAGNESIUM AND ZINC

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michaela Krystýnová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2019/20
Studentka: **Ing. Michaela Krystýnová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi hořčíku a zinku

Zadání dizertační práce:

- Výroba experimentálního materiálu z prášků Zn lisováním za tepla, hodnocení vlivu velikosti a tvaru prášku na parametry přípravy, mikrostrukturu a výsledné mechanické vlastnosti.
- Vliv složení binárních směsí Mg–Zn a Zn–Mg na výslednou mikrostrukturu, prvkové a fázové složení a mechanických vlastností.
- Hodnocení vlivu procesních parametrů na strukturu a vlastnosti materiálů na bázi Mg–Zn a Zn–Mg.
- Příprava materiálů z binárních směsí Mg–Ca a Zn–Ca, hodnocení z hlediska mikrostruktury, prvkového a fázového složení a mechanických vlastností.
- Posouzení vlivu procesních parametrů na strukturu a vlastnosti materiálů na bázi Mg–Ca a Zn–Ca.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.7.2020:

Ing. Michaela Krystýnová
student(ka)

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá základním výzkumem v oblasti materiálů z čistých Zn prášků a binárních směsí na bázi Mg, Zn a Ca připravených práškovou metalurgií. V teoretické části jsou shrnuty obecné principy a metody práškové metalurgie, stručný popis struktury a vlastností Mg, Zn a Ca a nejnovější výzkum v oblasti jejich zpracování se zaměřením na práškovou metalurgii. Experimentální část se zaměřuje na přípravu materiálů z jemnějších a hrubších částic Zn lisováním za tepla při teplotě 300 a 400 °C za tlaku 100, 200, 300, 400 a 500 MPa. Binární směsi na bázi Mg s přídavkem Zn nebo Ca byly připraveny lisováním za tepla v pevné fázi (300 °C) a lisováním za tepla částečně v tavenině (400 °C, 450 °C v případě Mg- Ca systém) při tlaku 500 MPa. Binární směsi na bázi Zn s přídavkem Mg nebo Ca byly připraveny lisováním za tepla částečně v tavenině (400 °C) za tlaku 500 MPa. Připravené materiály byly hodnoceny z hlediska mikrostruktury, prvkového a fázového složení, mikrotvrdosti, pevnosti v ohybu a fraktografie. Výsledky ukázaly, že v případě materiálů z čistých prášků Zn bylo dosaženo lepší kombinace pevnosti v ohybu a průhybu v případě jemnějšího Zn prášku, a to u materiálu připraveného při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa. V případě směsí bylo nejlepšího spojení mezi částicemi prášku dosaženo v případě materiálu na bázi jemnějšího Zn prášku s 0,5 hm. % Mg, což mělo významný vliv na dosažené hodnoty pevnosti v ohybu a průhyb. Obsah přísadového prášku měl zásadní vliv na strukturu a fázové složení připravených materiálů, zatímco podmínky přípravy ovlivňovali dosažené pevnostní charakteristiky a charakter lomu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, zinek, prášková metalurgie, lisování za tepla, tříbodový ohyb, mikrotvrdost, fraktografie

ABSTRACT

Dissertation thesis deals with basic research in the field of materials from pure Zn powders and Mg, Zn, and Ca binary mixtures prepared by powder metallurgy. General powder metallurgy principles and methods, a brief description of Mg, Zn, and Ca structure and properties, and the latest research in the field of bulk materials preparation from these elements via powder metallurgy are summarized in the theoretical part of the thesis. The experimental part focuses on the preparation of materials from finer and coarser Zn powder particles by hot pressing at 300 and 400 °C using the pressure of 100, 200, 300, 400, and 500 MPa. Binary mixtures based on Mg with the addition of Zn or Ca were prepared by hot pressing in the solid-state (300 °C) and hot pressing in the semi-solid state (400 °C, 450 °C in the case of Mg-Ca system) using the pressure of 500 MPa. Binary mixtures based on Zn with the addition of Mg or Ca were prepared by hot pressing in the semi-solid state (400 °C) using the pressure of 500 MPa. The prepared materials were evaluated in terms of microstructure, elemental and phase composition, microhardness, flexural strength, and fractography. The results showed that in the case of processed from pure Zn powders, a better combination of the flexural strength and displacement was achieved in the case of the finer Zn powder, namely in the material prepared at a temperature of 400 °C and a pressure of 500 MPa. In the case of mixtures, the best connection between the powder particles was achieved in the case of a material based on finer Zn powder with 0.5 wt.% of Mg, which had a significant effect on the achieved values of flexural strength and displacement. The amount of minor powder in the mixture had a significant effect on the prepared material structure and phase composition, while the processing conditions influenced the reached strength characteristics and fracture mechanism.

KEYWORDS

Magnesium, zinc, powder metallurgy, hot compaction, three-point bending, microhardness, fractography

CITACE

KRYSTÝNOVÁ, Michaela. *Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi hořčíku a zinku*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129362>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Doležal.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych tímto poděkovala všem, kteří mi pomohli vypracovat tuto práci, zejména vedoucímu Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. a školiteli prof. Ing. Branislavu Hadzimovi, Ph.D. za jejich odborné vedení, vřelý přístup, trpělivost, cenné rady a připomínky, dále Ing. Matěji Březinovi za čas věnovaný při konzultacích a také pracovníkům fakulty strojní, VUT v Brně, jmenovitě Ing. Josefovi Zapletalovi, Ph.D, Ing. Tomášovi Maradovi, Ph.D a Ing. Pavle Roupcové, Ph.D. Dále bych chtěla poděkovat doc. Stanislavě Fintové, Ph.D. a Ing. Jaromírovi Wasserbauerovi, Ph.D. za revize finálního textu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodině za podporu při studiu.

OBSAH:

1	ÚVOD	6
2	PRÁŠKOVÁ METALURGIE	9
2.1	Lisování za studena	10
2.2	Slinování	12
2.3	Lisování za tepla	13
2.4	Slinování jiskrovým výbojem	13
3	BIOMATERIÁLY NA BÁZI HOŘČÍKU A ZINKU	15
3.1	Vlastnosti a struktura hořčíku	18
3.1.1	<i>Interakce čistého hořčíku s fyziologickým prostředím</i>	<i>20</i>
3.2	Vlastnosti a struktura zinku	24
3.2.1	<i>Interakce čistého zinku s fyziologickým prostředím</i>	<i>25</i>
3.1	Vlastnosti a struktura vápníku	29
3.2	Binární systém Mg-Zn	31
3.3	Binární systém Mg-Ca	34
3.4	Binární systém Zn-Ca	36
3.5	Vliv zpracování na mechanické vlastnosti hořčíku a zinku	37
3.5.1	<i>Zpracování hořčíku metodami práškové metalurgie</i>	<i>37</i>
3.5.2	<i>Zpracování zinku metodami práškové metalurgie</i>	<i>41</i>
3.6	Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi hořčíku	45
3.6.1	<i>Materiály na bázi Mg-Zn</i>	<i>48</i>
3.6.2	<i>Materiály na bázi Mg-Ca</i>	<i>52</i>
3.7	Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi zinku	55
3.7.1	<i>Materiály na bázi Zn-Mg</i>	<i>56</i>
4	CÍLE PRÁCE	60
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	61
5.1	Metodika a experimentální zařízení	61
5.2	Základní materiál	62
5.2.1	<i>Charakterizace Mg prášku</i>	<i>62</i>
5.2.2	<i>Charakterizace Zn prášků</i>	<i>62</i>
5.2.3	<i>Charakterizace Ca prášku</i>	<i>63</i>
5.3	Příprava experimentálního materiálu	64
5.3.1	<i>Příprava materiálů z čistého Zn</i>	<i>64</i>
5.3.2	<i>Příprava práškových směsí</i>	<i>65</i>
6	VÝSLEDKY	67
6.1	Materiály z čistého Zn	67

6.1.1	<i>Mikrostruktura</i>	67
6.1.2	<i>Mechanické vlastnosti</i>	69
6.1.3	<i>Fraktografické hodnocení</i>	71
6.2	Směsi Mg-Zn.....	73
6.2.1	<i>Mikrostruktura</i>	73
6.2.2	<i>Analýza prvkového a fázového složení</i>	76
6.2.3	<i>Mechanické vlastnosti</i>	78
6.2.1	<i>Fraktografické hodnocení</i>	80
6.3	Směsi Zn-Mg.....	83
6.3.1	<i>Mikrostruktura</i>	83
6.3.2	<i>Analýza prvkového a fázového složení</i>	84
6.3.3	<i>Mechanické vlastnosti</i>	87
6.3.1	<i>Fraktografické hodnocení lomové plochy</i>	88
6.4	Směsi Mg-Ca.....	89
6.4.1	<i>Mikrostruktura</i>	89
6.4.2	<i>Analýza prvkového a fázového složení</i>	90
6.4.1	<i>Mechanické vlastnosti</i>	91
6.4.2	<i>Fraktografické hodnocení</i>	93
6.5	Směsi Zn-Ca	94
6.5.1	<i>Mikrostruktura</i>	94
6.5.2	<i>Analýza prvkového a fázového složení</i>	95
6.5.3	<i>Mechanické vlastnosti</i>	97
6.5.4	<i>Fraktografické hodnocení lomové plochy</i>	98
7	DISKUZE	99
7.1	Materiály z čistého Zn	99
7.2	Směsi Mg-Zn.....	106
7.1	Směsi Zn-Mg.....	111
7.2	Směsi Mg-Ca.....	114
7.3	Směsi Zn-Ca	116
8	ZÁVĚRY	119
9	SYMBOLY A ZKRATKY	123
10	LITERATURA	124
11	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	137

1 ÚVOD

Vysoká pevnost a houževnatost kovů v porovnání s polymerními a keramickými materiály vedly k rozšíření jejich aplikace v oblasti ortopedických implantátů, kardiovaskulárních intervenčních zařízení a scaffoldů pro tkáňové inženýrství [1,2]. Mezi běžné kovové biomateriály, které se využívají jako permanentní implantáty v lidském těle, se dnes řadí zejména slitiny titanu, korozivzdorné oceli, slitiny kobaltu a chromu, popřípadě tantal [1–3]. Nicméně trvalá přítomnost implantátu může vést k chronickým škodlivým účinkům. Dlouhodobá přítomnost implantátu často způsobuje zánětlivé reakce okolní tkáně a koroze implantátu může způsobit její porušení. V takovýchto případech je nutná druhá operace kvůli extrakci implantátu, což je pro pacienta bolestivé a rovněž se zvyšují náklady na léčbu [1,4–7]. Pro většinu aplikací je funkce implantátu pouze dočasná a po úplném zotavení ošetřeného místa již není potřebný [7]. V současnosti se tedy výzkum v této oblasti zaměřuje na biomateriály, které kombinují více vlastností, jako je například bioaktivita nebo biodegradabilita. Požadavek biologické rozložitelnosti je navíc úzce spojen s nutností biokompatibility produktů koroze materiálu.

Přesto, že se kovy jeví jako vhodné biomateriály, současná medicínská a farmaceutická praxe jako degradabilní materiály využívá častěji polymery [8]. Dnešní polymerní materiály, které mají využití v oblasti osteosyntézy, nachází uplatnění v případě implantátů vystavených malé nebo mírné zátěži. Nevýhodou polymerních materiálů je však rychlost degradace, která se obtížně kontroluje a také relativně nízká pevnost. Tyto materiály častěji praskají již při aplikaci, často také vykazují špatnou biologickou kompatibilitu a negativně ovlivňují osteointegraci, tedy srůstání implantátu s kostí [9].

Biodegradabilní kovové materiály se nabízejí jako slibná alternativa k biologicky rozložitelným polymerům pro náhrady tvrdých tkání, které jsou více namáhány [10,11]. Biodegradabilní kovy mají postupně degradovat v těle, aniž by došlo k nežádoucí reakci organismu vyvolané produkty koroze a zároveň udržovat mechanickou integritu v průběhu hojení tkáně. Po zhojení tkáně by se měl zcela rozpustit. Z tohoto důvodu by hlavní složku biodegradabilního implantátu měl představovat prvek, který lze zcela metabolizovat v lidském těle a který prokazuje odpovídající míru a způsob degradace [3,7,12]. Proto je výzkum v této oblasti, co se týká kovových materiálů, zaměřen na železo, zinek a hořčík v čistém nebo legovaném stavu. V současnosti je konkurenceschopnost biodegradabilních kovů relativně nízká, nicméně lze předpokládat, že využití těchto materiálů se bude zvyšovat [11].

Železo má velmi dobré mechanické vlastnosti, je korozně odolné a korozní produkty nejsou pro tělo závadné. Nicméně korozní rychlost železa je pro většinu aplikací příliš pomalá a nedochází k dostatečně rychlému odbourávání materiálu. Železo bylo vůbec první kovový

materiál studovaný jako degradabilní implantát. Elementární železo má nízkou toxicitu, protože rychlost koroze je poměrně pomalá a uvolňování železitých a železnatých iontů tedy také. Počáteční laboratorní studie pro výrobu kardiovaskulárních stentů byly prováděny s čistým železem s méně než 1 % nečistot ve formě hliníku, kobaltu, chromu, manganu, niklu, selenu, uhlíku a síry. Při daném obsahu nečistot nelze očekávat systémové toxické vedlejší účinky v důsledku uvolňování těchto iontů během degradace implantátu [13]. Nicméně, přítomnost iontů železa může mít za následek snížení metabolické aktivity lidských endoteliálních buněk, fibroblastů a buněk hladkého svalstva. Z výsledků *in vivo* testů buněčné proliferace a toxických prahů však vyplývá, že aby k tomuto jevu došlo, musí se koncentrace iontů železa v těle zvýšit stonásobně oproti běžnému obsahu, přičemž tělo dospělého člověka obsahuje v průměru 1-3 g [14]. Z hlediska biokompatibility lze železo považovat za bezpečné, avšak železné stenty vykazují pomalou degradační kinetiku. Úplná degradace materiálu se očekává v řádu let [13,15,16] a pomalá rychlost degradace může být pro řadu klinických aplikací nevhodná. Z tohoto důvodu byla vyvinuta řada slitin na bázi železa [17–22], kompozity [23–26] a různé metody přípravy [27–29], které rychlost degradace zvyšují. Degradace těchto materiálů je však vzhledem k aplikaci stále příliš pomalá [30].

Hořík a jeho slitiny mají vysokou specifickou pevnost, a proto se využívají nejen jako lehké materiály pro letecký a automobilový průmysl, ale také pro biomedicínské aplikace. Vzhledem k biokompatibilitě korozních produktů a nízké hustotě blízké hustotě kosti se tyto materiály nabízejí jako vhodné biodegradabilní implantáty. Dobré mechanické vlastnosti hoříku a jeho slitin lze dále výrazně zlepšit zjemněním zrna. Toho lze dosáhnout vhodným legováním nebo způsobem zpracování. V současnosti využívané techniky pro zjemnění struktury jsou metody intenzivní plastické deformace, prášková metalurgie, případně jejich kombinace. Nevýhodou hoříku je jeho nízká korozní odolnost, kterou však lze zlepšit vhodným legováním [31].

Jako kompromis mezi korozními vlastnostmi železa a hoříku se nabízí zinek. Je považován za kov vhodný pro výrobu medicínských implantátů zejména díky lepší korozní odolnosti ve srovnání s hoříkem a díky tomu, že při korozi zinku nedochází k uvolňování vodíku. Korozní produkty zinku jsou biokompatibilní a jedná se o biologicky odbouratelný materiál [32].

Současný výzkum kovových biodegradabilních materiálů se zaměřuje na jejich výrobu konvenčními metodami, jako je lití a následné tváření. Prášková metalurgie (PM) se v tomto případě zkoumá pouze okrajově, přestože nabízí řadu možností v případě designu složení, struktury a mechanických vlastností přímo na míru dané aplikaci. Jedná se o metodu zpracování kovů a slitin ve formě prášků, jejímž výsledkem mohou být jak polotovary vhodné k dalšímu zpracování, tak i finální výrobky. Výhodou práškové metalurgie je vysoká hustota dislokací,

jemnozrnná struktura připravených materiálů a také menší pravděpodobnost segregace. Tím je možné dosáhnout lepších mechanických vlastností než při využití konvenčních metod výroby [33].

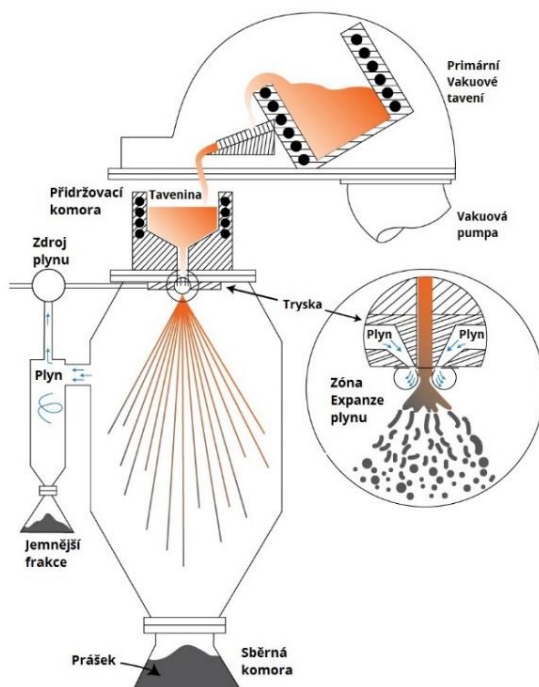
V případě kovů s HCP mřížkou jako je právě Mg a Zn je zpracovatelnost obtížná z důvodu nízkého počtu aktivních skluzových rovin, zejména při pokojové teplotě. Prášková metalurgie řeší problém s tvářitelností, možností připravit výrobek přesných konečných rozměrů. Díky možnosti využití a zpracování směsí čistých prášků se specifickým chemickým složením lze tedy připravit nové slitiny s novými vlastnostmi [34,35].

Tato práce se zabývá přípravou práškových směsí na bázi Mg a Zn a jejich zpracováním metodou lisování za tepla a charakterizací připravených materiálů z hlediska mikrostruktury, chemického složení, mikrotvrdosti a pevnosti v ohybu. Získané výsledky by měly posloužit jako základní výzkum zpracovatelnosti práškových materiálů na bázi hořčíku a zinku metodami práškové metalurgie.

2 PRÁŠKOVÁ METALURGIE

Mezi procesy práškové metalurgie se kromě běžných metod zpracování, jako je lisování, slinování nebo extruze, řadí také příprava a míchání práškových směsí s dalšími aditivy a lubrikanty. Následné zhutnění a slinování za zvýšené teploty pak obvykle probíhá v peci s kontrolovanou atmosférou [36]. Mezi výhody práškové metalurgie patří například možnost připravit fáze, které by jinak za daných podmínek nebyly stabilní, například metastabilní krystalické fáze, přesycené tuhé roztoky apod. [34,37]. Navíc nejsou procesy práškové metalurgie energeticky ani pracně náročné a šetří materiál, jedná se tedy o poměrně ekologickou variantu zpracování a výsledné produkty jsou vysoké kvality s homogenními a reprodukovatelnými vlastnostmi [38].

Většina komerčně vyráběného práškového hořčíku se připravuje mechanickým mletím. Tato metoda je levná a vzhledem k primárnímu využití práškového Mg jako reaktantu, je metoda mletí výhodná, protože tak vzniká velký členitý povrch. Po zhutnění dochází k mechanickému uzamykání částic a připravené materiály mají dobrou manipulační pevnost. Nevýhodou je povrchová vrstva, která je tvořena oxidy. Také přítomnost hydroxidů, uhličitánů a hydrátů je možná v důsledku vystavení atmosférickým podmínkám v průběhu procesu mletí. Díky této vrstvě se zhoršují možnosti difuze, a tedy i slinovatelnosti při tepelném zpracování zhutněných prášků. Tento problém je možné vyřešit přípravou Mg metodou odstředivé plynové atomizace (obr. 2.1), přičemž takto připravený prášek má na povrchu jen velmi malou vrstvu oxidu [35,37].



obr. 2.1 Schéma plynového atomizátoru [39]

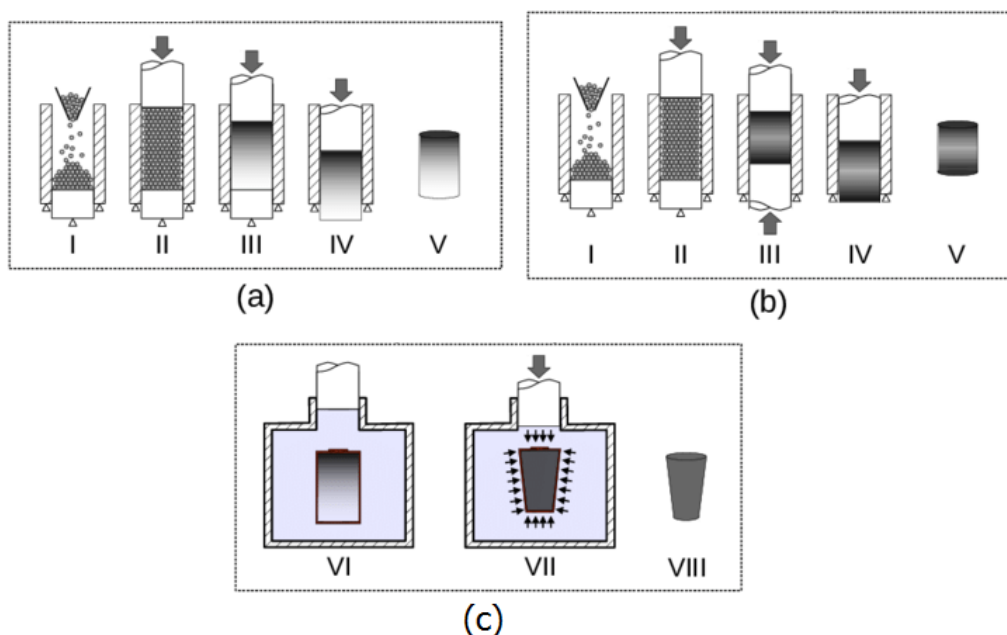
Tato metoda se využívá zejména při přípravě prášků hořčíkových slitin. Nevýhodou je však sférický tvar takto připravených částic, protože sférické částice se obtížně zpracovávají a zhutněné prášky mají nízkou manipulační pevnost [35,37].

Jako další řešení tohoto problému se nabízí přidání reaktivnějšího prvku do práškové směsi. Ten reaguje s přítomným oxidem, který redukuje a sám se oxiduje. Souvislá vrstva oxidu na povrchu se tak poruší a umožní se průběh difuze při slinování. Této metody se úspěšně využívá při přípravě hliníkových slitin, kde se k tomuto účelu přidává právě Mg. Pro hořčíkové slitiny se jako vhodný prvek nabízí Ca a Y [35].

Mezi velmi často využívané metody práškové metalurgie patří lisování za studena, lisování za studena s následným slinováním a lisování za tepla. V současnosti se ve výzkumu velmi často využívá metod intenzivní plastické deformace (SPD), jako je torze za vysokého tlaku (HPT) a úhlové protlačování (ECAP), případně další metody zpracování jako je slinování jiskrovým výbojem (SPS) nebo 3D tisk.

2.1 Lisování za studena

Jedná se o nejběžnější metodu zhutňování kovových prášků, které se využívá zejména pro výrobu surového vylisku. Lisování rozdělujeme na jednostranné, oboustranné a izostatické v závislosti na směru aplikovaného tlaku (obr. 2.2).



obr. 2.2 Schématické znázornění jednostranného lisování (a), obousměrné lisování (b), izostatické lisování (c) [40]

Aplikací tlaku na práškový materiál dochází ke snižování porozity a zvyšování pevnosti. Při lisování prášků dochází ke tření mezi práškem a stěnou lisovnice a mezi jednotlivými částicemi prášku, čímž je bráněno přenosu tlaku. Vlivem tření mezi práškem a formou dochází k nejednotnému rozložení tlaku a v závislosti na lisovací technice dochází k nehomogennímu rozložení hustoty. Při jednostranném lisování dochází k vytvoření oblasti s vyšší hustotou pod lisovacím pístem. Tlačíme-li na prášek simultánně ve dvou směrech, dochází k zvýšení hustoty na okrajích a uprostřed se tvoří slabší „neutrální zóna“. Pokud je rozložení tlaku nehomogenní ve vertikálním i horizontálním směru, dochází ke vzniku parabolických ploch, které obsahují pouze normálové složky napětí. Částice na těchto plochách nepodléhají smykovému pohybu a nedochází k jejich svařování za studena. To se projevuje vytvořením horizontálních vrstev, které se mohou při vylisovávání rozpadat z formy [33,36].

Pro dosažení izostatického rozložení tlaku se využívá flexibilní formy, na kterou je tlak přenášen kapalinou, nejčastěji vodou nebo olejem. S využitím flexibilních forem lze dosáhnout složitých tvarů výrobků s uniformním rozložení hustoty. Takto připravené materiály dosahují vyšší hustoty a pevnosti než v případě lisování v běžných formách a rovněž vnitřní pnutí takto připravených dílů je menší. Nevýhodou izostatického lisování z hlediska výrobku je větší drsnost povrchu a obtížné řízení přesných rozměrů. Celý proces je rovněž časově náročnější a formy mají kratší dobu životnosti, jejich cena je však mnohem nižší než v případě konvenčních způsobů lisování [34]. Aby tedy bylo dosaženo uniformního slisování je zapotřebí vybrat vhodnou techniku, typ nástrojů a případně lubrikant vhodný pro daný materiál [33,36].

Pokud zanedbáme tření, ke kterému dochází mezi stěnami lisovnice a částicemi prášku a za předpokladu, že rozložení tlaku při lisování je izostatické, je výsledná míra zhutnění závislá zejména na plastické deformaci částic prášku. Při lisování se nejprve vzájemně propojené velké póry zmenšují a zůstávají pouze malé izolované póry. K dalšímu zhutňování částic prášku dochází v důsledku plastické deformace kovových částic. S rostoucím stupněm zhutnění se vlivem plastické deformace částice deformačně zpevňují. Jejich mez kluzu tedy roste. Zároveň dochází ke zvětšování kontaktních ploch mezi jednotlivými částicemi prášku, a tedy snižování smykového napětí uvnitř částic. Při konstantním vnějším tlaku se tedy v okamžiku, kdy rostoucí mez kluzu dosáhne hodnoty snižujícího se smykového napětí uvnitř částic, proces zhutňování se zastaví. V praxi nelze dosáhnout úplného vymizení pórů, protože vnější tlak působící na částice prášku by musel být nekonečně velký. Obecně však při konstantním vnějším tlaku platí, že čím menší je maximální smykové napětí kdekoli na výlisku, tím jsou menší také zbytkové póry [41]. Lisování za studena se v praxi využívá pro přípravu výlisků s dostatečnou manipulační pevností, které se následně dále zpracovávají, často slinováním [34].

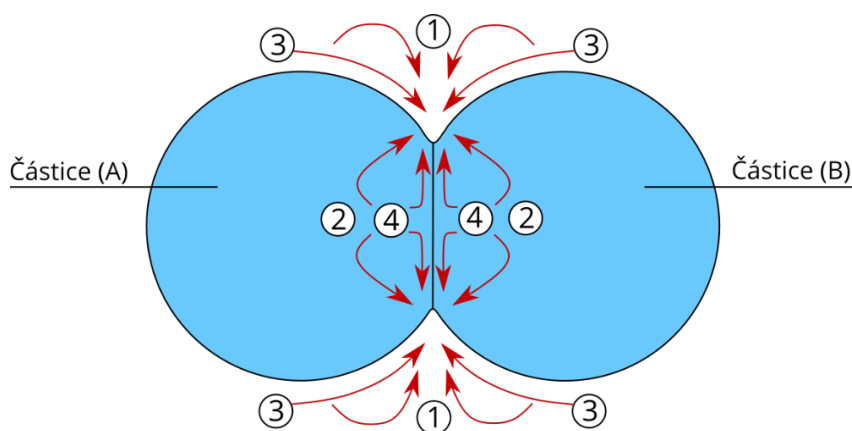
2.2 Slinování

V práškové metalurgii se často využívá kombinace lisování za studena s následným slinováním. V obou případech se jedná o jednoduché postupy bez nutnosti složitého technického vybavení. Při lisování za studena dochází pouze k mechanickému uzamknutí částic prášku a dosažení manipulační pevnosti. Následným slinováním dochází ke vzniku chemických vazeb a výrobek získává souvislou strukturu. Slinování obvykle probíhá pod teplotou tání majoritní složky zhutněné práškové směsi [34].

Proces slinování se kvůli zjednodušení rozděluje do několika etap. Nejprve dochází k počáteční tvorbě vazeb v místech kontaktu částic. Následně dochází k rozšiřování kontaktních míst a růstu krčku. Rozšiřováním krčku se uzavírá otevřená porozita a póry se zaoblují. Dochází ke zmenšování a hrubnutí pórů a zvyšování hustoty materiálu [34].

Hnací silou celého procesu je snížení povrchové energie, ke kterému dochází díky zmenšení povrchu. Existuje několik teoretických modelů, které slinování popisují. Slinování krystalických látek popisuje Navarrův a Herringův model, ve kterém je transport hmoty zprostředkován difuzí vakancí. Hnací silou je tedy vyrovnávání koncentrace vakancí, která je v porovnání s rovným povrchem menší na vypuklém a větší na vydutém povrchu. K difuzi dochází na povrchu i v objemu částic. Tyto modely však nepostihují fakt, že při slinování dochází ke smršťování, proto se k popisu využívají modely překrývajících se kulových částic [42].

Při slinování materiálů s vysokou koncentrací dislokací přispívá v počátečním stadiu k objemové difuzi také difuze vakancí z dislokací. Dalším možným mechanismem je transport hmoty plynou fází, kdy je hnací silou rozdíl rovnovážných tlaků páry pevné látky nad vypuklým povrchem kulové částice a vydutým povrchem krčku [42]. Obecné schéma přenosu materiálu během slinování je uvedeno na obr. 2.3 [43].



obr. 2.3 Schéma přenosu materiálu během slinování, (1) vypařování a tuhnutí, (2) objemová difuze, (3) povrchová difuze, (4) difuze na hranici zrn [43]

Důležitým parametrem při slinování reaktivních materiálů, jako jsou slitiny hořčíku, je atmosféra, ve které proces probíhá. Obvyklým prostředím při zpracování hořčíkových slitin je argon. Ten nabízí inertní atmosféru a nedochází k oxidaci povrchu ani při vysokých teplotách. Slinováním v atmosféře dusíku může docházet ke vzniku nitridů, které mohou mít pozitivní efekt na mechanické vlastnosti připravených materiálů [35].

2.3 Lisování za tepla

Zefektivnění celého procesu zhutňování lze dosáhnout za použití zvýšené teploty během lisování. Tato technika kombinuje lisování a slinování prášku, čímž nabízí řadu výhod oproti běžnému lisování a je možné dosáhnout téměř teoretické hustoty. Lisování za tepla (HP) umožňuje zhutňování materiálů, které jsou obtížně slinovatelné, což je výhodou zejména u reaktivních kovů, které se rychle pokrývají vrstvou oxidů [33,44]. Díky tomu, že odolnost vůči plastické deformaci částic kovů se při zvyšující teplotě rapidně zmenšuje, je možné využít mnohem menších tlaků. Další výhodou je snížení vlivu vlastností práškového materiálu, jako je jeho tvar, velikost a distribuce velikostí, které při lisování za studena a slinování významně ovlivňují výsledné vlastnosti [33].

Při lisování prášků dochází k několika vzájemně působícím mikromechanickým procesům. Při nízkém tlaku se částice přeuspořádávají, následně dochází k elastické a plastické deformaci částic v místě kontaktu a uzavírání pórovitosti. Při vyšších tlacích se průtokový odpor materiálů rychle zvyšuje v důsledku mechanického zpevnění materiálu [44].

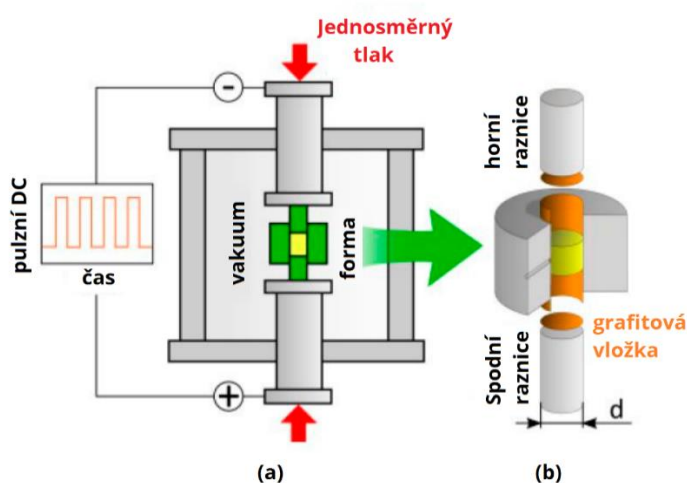
Proces lisování za tepla lze rozdělit na tři části. Celý proces začíná při pokojové teplotě. Na prášek v lisovací formě je aplikován tlak pohybem pístů a zároveň je zvyšována teplota až na maximální hodnotu. V této fázi lisování je možné dosáhnout 50 – 70 % teoretické hustoty. V další fázi je již teplota konstantní a dochází už pouze ke zvyšování aplikovaného tlaku. V posledním kroku je za stálého působení tlaku postupně snižována teplota. Na konci celého procesu může být dosaženo téměř 100 % hustoty kompletně zhutněného materiálu [44].

2.4 Slinování jiskrovým výbojem

Jedná se o metodu zhutňování práškových materiálů, která k ohřevu materiálu využívá stejnosměrného proudu v pulzním nebo kontinuálním režimu. Při této metodě slinování současně působí vnější tlak a elektrické pole, je zde tedy částečná podobnost s HP. Výhodou této metody je způsob zahřívání vzorku. Na rozdíl od HP, kde se využívá vnějšího zdroje tepla,

SPS využívá stejnosměrného proudu (DC), který prochází grafitovou formou a v případě vodivého prášku také přímo vzorkem. Vzorek je tedy zahříván efektivněji. Oproti lisování za tepla je tedy požadovaného zahřátí materiálu dosaženo za podstatně kratší dobu, a proto nedochází k nežádoucímu hrubnutí zrna [45].

Zjednodušené schéma přístroje pro SPS je uvedeno na obr. 2.4 [46]. Kromě základního systému pro slinování SPS s vertikálními písty pro jednosměrné lisování se zařízení pro SPS skládá ze sintrovacího DC pulzního generátoru, vodou chlazené vakuové komory, jednotky pro vakuování komory a přístroji pro ovládání celého procesu. Práškový materiál je dávkován do vodivé formy, která je následně umístěna do komory mezi dva razníky [43].



obr. 2.4 Zjednodušené schéma SPS (a), detailní znázornění formy pro SPS (b) [46]

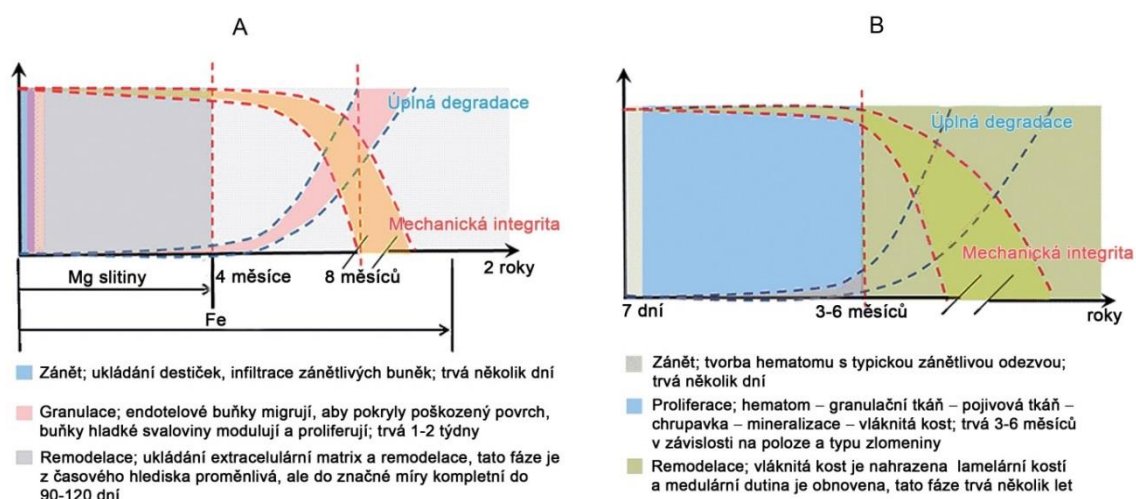
Pro mechanismus procesu SPS v současnosti existuje několik vysvětlení. V současnosti se předpokládá, že na slinování se při SPS podílí generované plazma, elektroplastický efekt, Joulův ohřev, pulzní proud a aplikovaný tlak. Již původní teorie předpokládala, že v místech kontaktu částic dochází vlivem pulzního napětí ke vzniku jisker a výbojů plazmatu [43,47,48]. Přestože přítomnost plazmatu doposud prokázána nebyla, v současnosti se předpokládá, že na mikroskopické úrovni dochází k příležitostným výbojům [43,49]. Procházející pulzní proud má navíc za následek intenzivní ohřev povrchové vrstvy částic. Teplota v těchto místech může dosahovat i bodu varu daného materiálu. Tento efekt, který se nazývá Joulův ohřev, tedy vede k lokalizovanému odpařování a tedy odstranění oxidové vrstvy, která je významnou bariérou pro difuzi a slinování [43,50,51]. U kovových materiálů také dochází vlivem elektrického pole ke snížení meze kluzu a jejich celkové tvarovatelnosti, tomuto jevu se říká elektroplastický efekt. Ten podle experimentálních výsledků souvisí s interakcemi elektron-dislokace [43,52–54].

3 BIOMATERIÁLY NA BÁZI HOŘČÍKU A ZINKU

Protože jednotlivé tkáně vyžadují různou dobu hojení, volba vhodného materiálu závisí na jeho aplikaci v těle. Reakce poškozené cévy na hojení lze popsat třemi navzájem se překrývajícími fázemi: fází zánětu, granulace a remodelace [55]. V případě kardiovaskulárních stentů se očekává, že úplná degradace nastane po fázi remodelace cévy, tedy zhruba po 90 až 120 dnech (obr. 3.1a). Vzhledem k nutnosti podpory cévy by si tedy implantát měl zachovat mechanickou integritu nejméně po dobu 4 měsíců [11].

V případě kostních implantátů v průběhu hojení rány probíhají tři fáze. První fáze je zánět, poté následuje fáze proliferace a remodelace (obr. 3.1b). Doba, která je potřebná k vytvoření tvrdé kosti se liší v závislosti na konfiguraci a umístění zlomeniny, stavu okolních měkkých tkání a stavu pacienta. Podle Perkinovy klasifikace léčení fraktury kosti dochází k opravě spirální zlomeniny horní končetiny v průběhu tří týdnů a zhruba za šest týdnů dojde k jejímu zpevnění. V případě příčné zlomeniny se doba léčby zdvojnásobuje a znovu se zdvojnásobí při léčbě fraktury dolní končetiny. Mechanická podpora by proto měla vydržet po dobu 12 až 24 týdnů v závislosti na klinickém stavu pacienta [11].

Ve srovnání s tradičními bioinertními kovovými materiály lze biodegradabilní materiály, mezi které se řadí také materiály na bázi hořčíku a zinku, klasifikovat jako bioaktivní materiály, které by měly směřovat k biomateriálům třetí generace. Přičemž za první generaci lze považovat inertní biomateriály, druhou generaci tvoří materiály, které jsou buď biologicky resorbovatelné, nebo bioaktivní. Třetí generace biomateriálů by měla kombinovat obě tyto vlastnosti [56].



obr. 3.1 Schéma degradace a změny mechanické integrity implantátu z biodegradabilního kovu v průběhu hojení cévy (a) a kosti (b) [11]

Materiály na bázi hořčíku jsou vhodné pro výrobu biomateriálů pro kostní implantáty, a to díky jejich vlastnostem podobným vlastnostem kostí, jako jsou nízká hustota, modul pružnosti a pevnost v tlaku. V porovnání s ostatními v současnosti používanými kovovými materiály se svými vlastnostmi nejvíce přibližuje vlastnostem kostí (tab. 3.1). Navíc lomová houževnatost hořčíku je větší než u keramických biomateriálů, jako je hydroxyapatit [57]. Kromě vhodných mechanických vlastností je hořčík také esenciální prvek, z jehož celkového výskytu v lidském těle je polovina zastoupena právě v kostní tkáni [30,58–62]. Konkrétně se jedná o čtvrtý nejčastější kation v lidském těle. Je důležitým prvkem pro správnou funkci nervového systému, svalů a pevnost kostí. Jako kofaktor se podílí na množství enzymatických reakcí a stabilizuje struktury RNA a DNA [62]. Doporučená denní dávka pro muže je 400-420 mg denně, pro ženu 310-320 mg za den, ve vyšším věku jsou tyto doporučené hodnoty vyšší [63]. Využití těchto materiálů pro kostní implantáty je výhodné zejména pro jejich bioaktivitu. Tyto materiály podporují tvorbu kostních buněk ve svém okolí a přítomnost hořčíkových iontů urychluje tvorbu vazivového svalu, který spojuje implantát s kostí [64–66].

tab. 3.1 Shrnutí fyzikálních a mechanických vlastností různých materiálů pro implantáty v porovnání s lidskou kostí [57,67–71]

	Hustota [g·cm ⁻³]	Modul pružnosti [GPa]	Mez kluzu v tlaku [MPa]	Lomová houževnatost [MPa·m ^{1/2}]
Lidská kost	1,8-2,1	3-20	130-180	3-6
Hořčík	1,74	41-45	21-115	15-40
Zinek	7,14	55-75	–	35-120
Ti slitiny	4,4-4,5	110-117	758-1117	55-115
Co-Cr slitiny	8,3-9,2	230	450-1000	–
Korozivzdorné oceli	7,9-8,1	189-205	170-310	50-200
Syntetický hydroxyapatit	3,1	73-117	600	0,7

Oproti hořčíku má zinek lepší mechanické vlastnosti, nicméně v porovnání s ostatními materiály využívanými pro implantáty relativně nízké. Mez kluzu v tahu čistého litého zinku je pouze 10 MPa, mez pevnosti v tahu je 18 MPa a tažnost pouze 0,32 % [72]. Zlepšení mechanických vlastností lze dosáhnout zjemněním zrna například tvářením nebo extruzí [7,73]. Při zpracování čistého zinku extruzí za tepla bylo dosaženo meze kluzu v tahu 30 MPa, meze pevnosti v tahu 60 MPa a tažnost se zvýšila na 3,5 %. Válcováním čistého zinku za tepla lze dosáhnout meze kluzu v tahu 30 až 110 MPa, meze pevnosti v tahu 50 až 140 MPa a tažnost materiálu 5,8 – 36 % [72,74].

Vzhledem k pozitivnímu vlivu na lidské tělo lze zinek považovat za vhodný základní materiál pro přípravu biodegradabilních implantátů. Zinek patří mezi esenciální prvky a z celkového obsahu zinku v těle lze 85 % najít v kostech a svaích. Je nedílnou součástí struktury proteinů, více než 300 enzymů a podílí se na velkém počtu enzymatických reakcí. Zinek je také nezbytný pro optimální metabolismus nukleových kyselin a bílkovin, pro růst buněk a jejich dělení [75,76]. Doporučená denní dávka zinku je pro dospělého muže 10-15 mg/den (horní limit je 40 mg/den) [77,78].

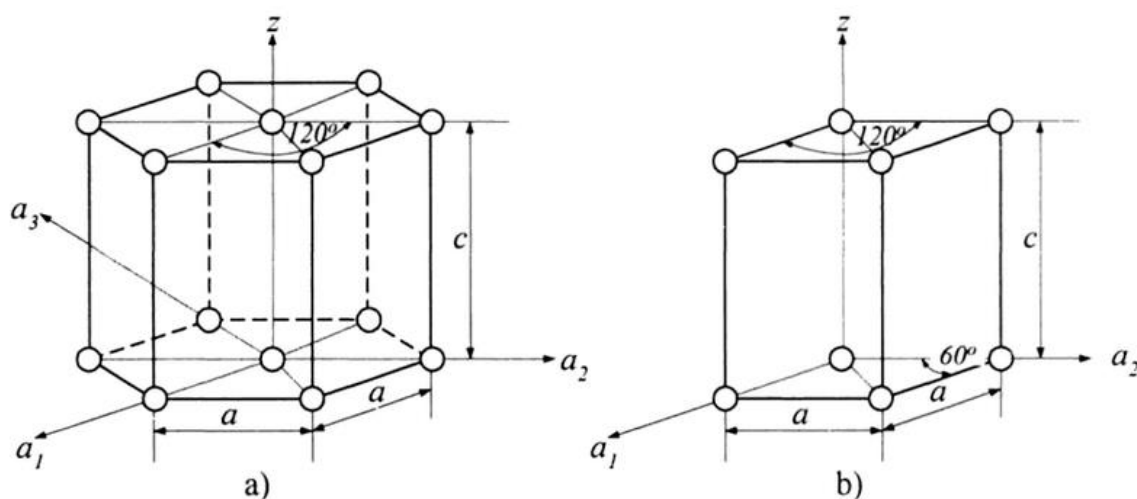
Nedostatek zinku v lidském organismu vede ke zhoršení vodivého spojení nervové tkáně, k neuropsychiatrickým, neurosenzorickým poruchám a mentální letargii. Dále se jeho deficit projevuje zhoršením imunitního systému, náchylností k patogenům, atrofií brzlíku, zhoršené hojivosti ran a akrodermatitidě. Může rovněž vést k neplodnosti, opožděnému vývoji pohlavních orgánů a hypogonadismu [7,76,79]. Potenciální celková toxicita kovového zinku by vzhledem k rychlému přenosu iontového zinku v živé tkáni neměla být relevantní. Za netoxickou je navíc považována spotřeba až 100 mg/den, nicméně vzhledem k aplikaci je třeba provést podrobnější testy cytotoxicity [32,80–82]. Zpracování zinku a jeho slitin je v porovnání s hořčíkem jednodušší díky jejich relativně nízké teplotě tání, nízké chemické reaktivitě a dobré obrobiteľnosti. Na rozdíl od hořčíkových slitin mohou být zinkové slitiny odlévány a zpracovávány na vzduchu [83,84].

3.1 Vlastnosti a struktura hořčíku

Hořčík je osmým nejčastějším prvkem zemské kůry a devátým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru. Díky kombinaci relativně vysoké specifické pevnosti, dobré slévateľnosti a svařitelnosti se nabízí jako vhodný materiál pro lehké konstrukce [31,85]. Hořčíkové slitiny se využívají například v automobilovém průmyslu, kde nahrazuje ostatní kovové komponenty jako je například kliková skříň, kryt hlavy válců, volant, části sedadel, brzdový či spojkový pedál atd. [86,87]. Díky mechanickým vlastnostem podobným lidské kosti a osteokonduktivním vlastnostem se hořčík nabízí také jako vhodný materiál pro ortopedické implantáty [57]. Nevýhodou hořčíku je jeho nízká korozní odolnost a omezená zpracovatelnost a nízká houževnatost za studena. Zlepšení těchto vlastností lze dosáhnout vhodným legováním a technologií zpracování [31].

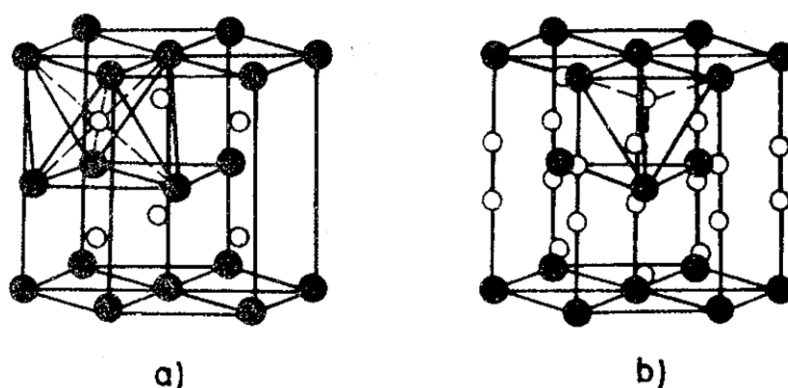
Hořčík krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané mřížce (HCP) s mřížkovými konstantami $a = 0,32092 \text{ nm}$ a $c = 0,52105 \text{ nm}$ a koordinačním číslem 12. Primitivní elementární buňku tvoří hranol s podstavou ve tvaru kosočtverce. V krystalografii se pro popis hexagonální mřížky využívá čtyřosé znázornění, protože je zde názornější hexagonální symetrie systému (obr. 3.2a), nicméně tříosé znázornění je rovněž platné (obr. 3.2b). Hexagonální mřížka má nejtěsnější uspořádání s koeficientem zaplnění 0,74 [88–91]. Mřížkové parametry jsou:

$$\begin{aligned} a_1 = a_2 = a_3 = a \neq c \\ \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 120^\circ; \gamma = 90^\circ \end{aligned} \quad (3.1)$$



obr. 3.2 HCP mřížka, čtyřosé hexagonální znázornění (a), tříosé rhombické znázornění (b) [90]

Osový poměr c/a je 1,623 tedy blízký ideálnímu poměru pro nejtěsnější uspořádání, který je 1,633. Ve směru osy c jsou tedy atomy mírně stlačeny. V hexagonální struktuře existují dva typy intersticiálních poloh – oktaedrické a tetraedrické (obr. 3.3). Jejich velikost je $0,41r$ v oktaedrických a $0,22r$ v tetraedrických polohách, kde r je poloměr základního atomu krystalové mřížky [6-8].



obr. 3.3 HCP mřížka, oktaedrické intersticiální (a), tetraedrické intersticiály (b) [89]

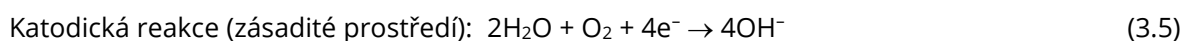
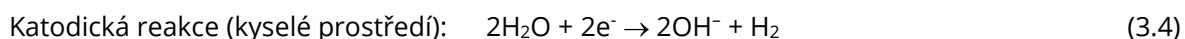
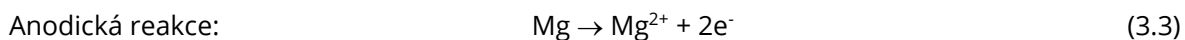
Hexagonální struktura se za laboratorní teploty deformuje pouze v bazální skluzové rovině se 3 aktivními skluzovými systémy. Oproti kovům s FCC mřížkou, které mají 12 aktivních skluzových systémů, jsou tedy tyto kovy hůře deformovatelné a při deformaci za laboratorní teploty u nich dochází převážně ke dvojčatění. Při zvýšené teplotě dochází k aktivaci dalších skluzových systémů a dvojčatění, díky tomu je hořčík za tepla dobře zpracovatelný. K aktivaci dochází v pyramidálních rovinách druhého druhu $\{11\bar{2}2\}$ a takzvanými $(c+a)$ dislokacemi typu $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [57,92]. Možné skluzové systémy Mg jsou uvedeny v tab. 3.2 a znázorněny na obr. 3.4.

tab. 3.2 Možné skluzové systémy v Mg [93]

Burgersův vektor	Skluzové roviny	Směr skluzu	Počet aktivních systémů
$\langle a \rangle$	Bazální (0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle a \rangle$	Prizmatické $\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle c \rangle$	Prizmatické $\{10\bar{1}0\}$	$\langle 0001 \rangle$	3
$\langle c \rangle$	Prizmatické $\{11\bar{2}0\}$	$\langle 0001 \rangle$	3
$\langle a \rangle$	Pyramidální $\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6
$\langle c + a \rangle$	Pyramidální $\{11\bar{2}2\}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	6

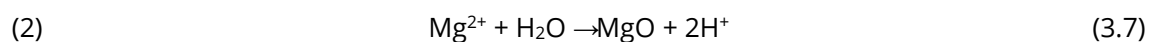
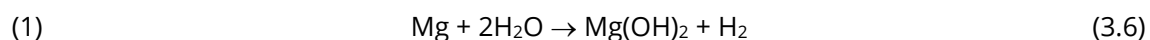


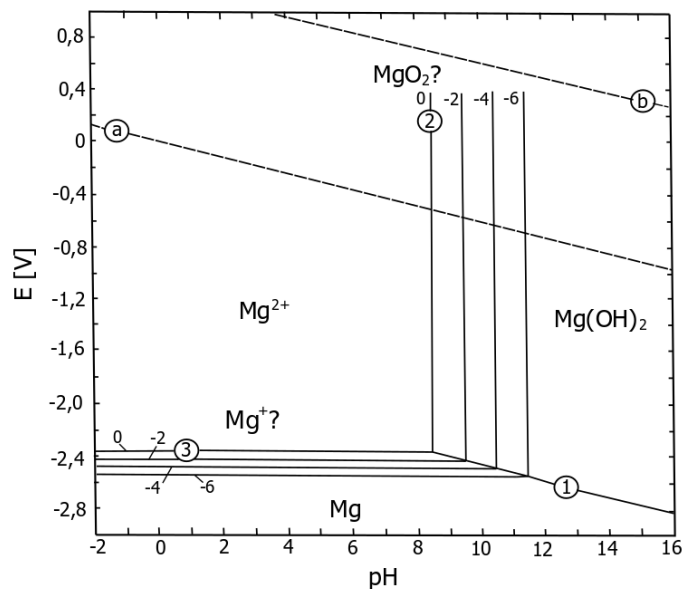
Jedná se o shrnutí dílčích dějů, které popisují rovnice:



V případě hořčíku dochází ihned po kontaktu s tělní tekutinou k anodickému rozpouštění podle rovnice 3.3. Tato reakce zahrnuje mezikrok, kdy vzniká metastabilní monovalentní kationt [97,99], tento jev se nazývá negativní diferenční efekt, souvisí se vznikem většího než stechiometrického množství vodíku a je pro korozi hořčíku typický. Katodické reakce popsané rovnicemi 3.4 a 3.5 závisí na pH prostředí.

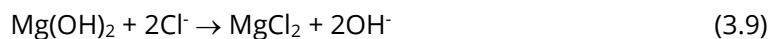
Hořčík má ze všech kovů využívaných pro průmyslové aplikace nejmenší standardní redoxní potenciál -2,37 V (25 °C, čistý Mg v roztoku obsahujícím hořečnaté kationty). Nicméně korozní potenciál Mg ve zředěném roztoku chloridů je obvykle -1,7 V [100]. Tento rozdíl lze vysvětlit tvorbou vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$, případně MgO na povrchu Mg [96,101–103]. Vzniklá vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na povrchu hořčíku může poskytovat ochranu v širokém rozmezí pH. Tvorba tohoto filmu je řízena termodynamicky, jak je popsáno v Pourbaixově diagramu na obr. 3.5 [100]. Oblast stability vody leží mezi přímkami *a* a *b*. Jednotlivé oblasti v diagramu jsou od sebe odděleny přímkami 1-3, které označují reakce popsané následujícími rovnicemi:



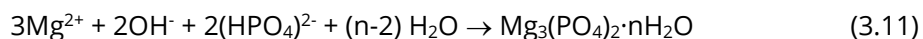
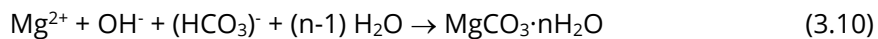


obr. 3.5 Pourbaixův diagram pro systém Mg-H₂O při 25 °C [96]

V případě koroze ve vodě vzniklý hydroxid hořečnatý nevytváří kompaktní vrstvu na podkladové matici kvůli současnému vývoji vodíku. V důsledku toho se tato reakce nedá spontánně zastavit. Pokud je hořčík vystaven prostředí, kde koncentrace chloridů vzroste nad 30 mmol/l, dochází ke konverzi vzniklé vrstvy hydroxidu hořečnatého a vzniká rozpustný chlorid hořečnatý (rovnice 3.9), částečně ochranná vrstva se poruší a matrice koroduje podstatně rychleji, než je tomu ve vodném prostředí.

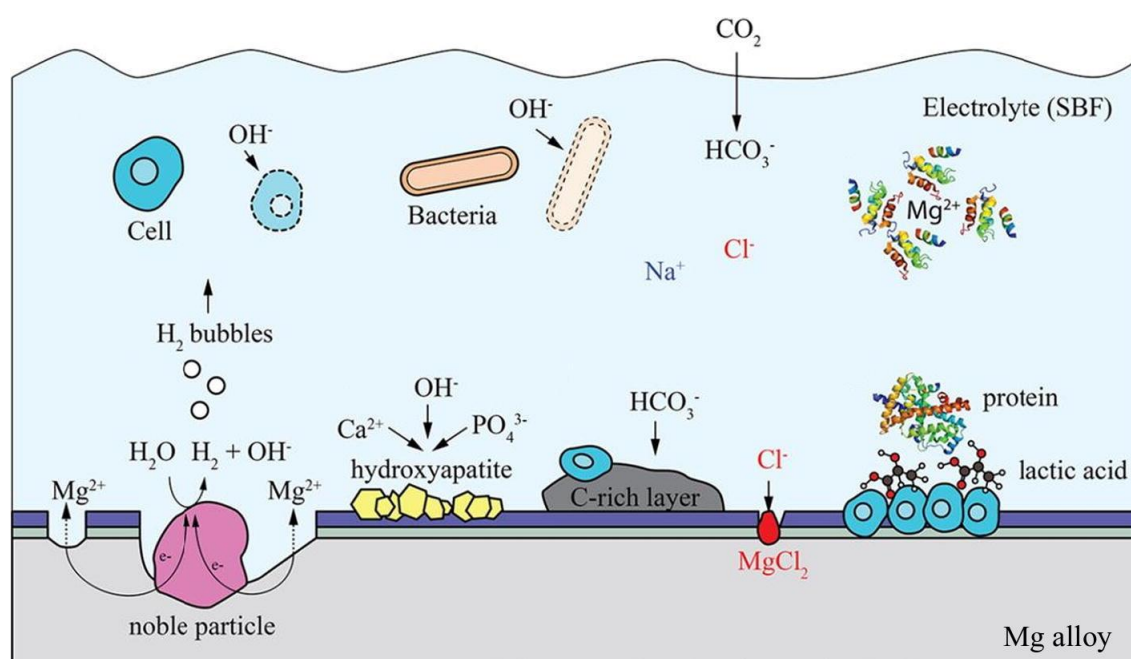


V případě koroze Mg v prostředí simulovaných tělesných tekutin je koncentrace chloridů podstatně vyšší (~ 140 mmol⁻¹) a kromě chloridů jsou zde obsaženy také anionty uhličitánové a fosforečnanové. Ty reagují s hořčíkem za tvorby uhličitanů a fosforečnanů:



Zatímco přítomnost chloridových iontů vede ke zrychlené korozi, přítomnost uhličitanů a fosforečnanů může působit jako částečná ochranná vrstva. Teplota 37 °C sice může vést k rychlejší korozi v porovnání s pokojovou teplotou, nicméně vede také ke srážení sloučenin Ca s P [104].

Obecné schématické znázornění procesu koroze hořčíku ve fyziologickém prostředí je zobrazeno na obr. 3.6. Koroze Mg vede k uvolnění Mg^{2+} , H_2 a k zvýšení pH vlivem přítomnosti OH^- aniontů, což je škodlivé pro okolní buňky, ale i bakterie. Některé buňky a proteiny však mohou přilnout k povrchu a dochází k produkci kyseliny mléčné. Proteiny přítomné v roztoku mohou s Mg^{2+} ionty tvořit komplexy. Zvýšené pH v důsledku koroze Mg vede také ke srážení vápenatých fosforečnanů. Do rostoucí vrstvy se zabudovávají uhličitany. Chloridy přítomné v okolním prostředí vedou ke vzniku rozpustného MgCl_2 a podporují korozi Mg [104].



obr. 3.6 Schématické znázornění některých možných interakcí mezi povrchem Mg slitiny a biologickým prostředím [104]

3.2 Vlastnosti a struktura zinku

Jedná se o stříbrně modrošedý kov s relativně nízkou teplotou tání (419,5 °C). V praxi se využívá zejména jako legující prvek mědi (mosazi) a pro povrchové úpravy železa a ocelí. V čistém stavu jsou pevnost a tvrdost zinku vyšší než cínu či olova, nedosahuje však hodnot hliníku nebo mědi, navíc má nízkou odolnost proti tečení. Obecně jsou mechanické vlastnosti zinku relativně nízké. Největší výhodou je jeho odolnost proti atmosférické korozi, proto také téměř polovina jeho využití je právě povrchová ochrana ocelových výrobků [105,106].

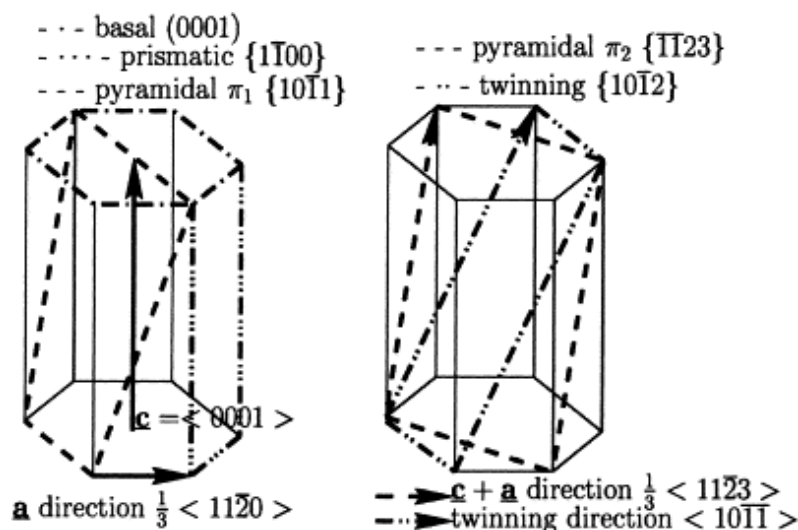
Zinek je vhodný legovací prvek pro hořčíkové slitiny v oblasti biomedicínských aplikací. Při obsahu do cca 3 hm. % má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti a korozní odolnost [84,107]. Vzhledem k biokompatibilitě a větší ušlechtilosti v porovnání s hořčíkem se nabízí jako vhodný materiál pro biodegradabilní implantáty [84,107,108].

Stejně jako Mg má Zn HCP mřížku, jeho osový poloměr c/a je ovšem 1,856, tedy vyšší, než je teoretická hodnota nejtěsnějšího uspořádání. To znamená, že podél osy c jsou mezery mezi atomy větší než v případě ideálního uspořádání. V případě Zn jsou možné skluzové roviny bazální, prizmatické a pyramidální. Může docházet také k dvojčatění pod úhlem 94° k původní rovině. Jakmile dojde ke vzniku dvojčat, dochází k dalším skluzům snadněji [109,110].

Při laboratorní teplotě dochází zpravidla pouze ke skluzu v bazální rovině. Nicméně při namáhání kolmo nebo paralelně vůči bazální rovině se může objevovat také skluz podél pyramidální roviny druhého řádu. Při vyšší teplotě ($> 0,65 T_m$) dochází k aktivaci nebazálních skluzových systémů a zpracovatelnost Zn se výrazně zvyšuje [109,110]. Možné skluzové systémy Zn jsou uvedeny v tab. 3.3 a graficky znázorněny na obr. 3.7.

tab. 3.3 Možné skluzové systémy Zn [110]

Burgersův vektor	Skluzové roviny	Směr skluzu	Počet aktivních systémů
$\langle a \rangle$	Bazální (0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle a \rangle$	Prizmatické $\{1\bar{1}00\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
$\langle c + a \rangle$	Pyramidální $\{11\bar{2}\bar{2}\}$	$\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	6
	Dvojčatění $\{10\bar{1}2\}$	$\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$	6

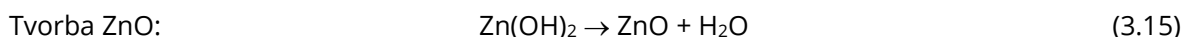
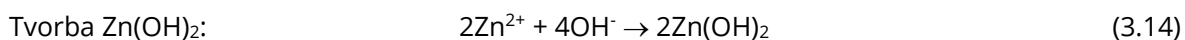
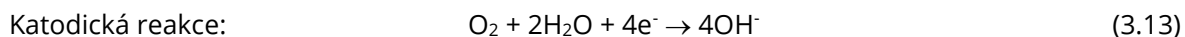
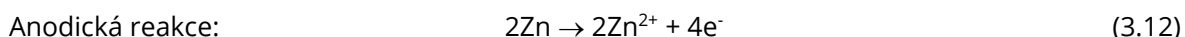


obr. 3.7 Možné skluzové systémy Zn [110]

3.2.1 Interakce čistého zinku s fyziologickým prostředím

Vzhledem k elektroodovému potenciálu zinku (-0,762 V) se jeho chemická aktivita pohybuje mezi hořčíkem (-2,372 V) a železem (-0,444 V) [30,83,111]. Zinek tedy degraduje rychleji než železo, jehož degradace je pro většinu aplikací příliš pomalá. Na druhou stranu degraduje pomaleji než hořčík, jehož koroze je podstatně rychlejší a při jeho degradaci je tedy obtížnější korozní produkty dostatečně rychle přirozenou cestou odstraňovat [112–115].

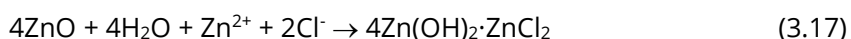
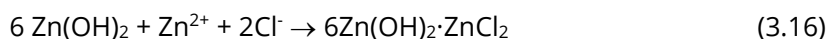
Díky pasivní vrstvě, která vzniká na povrchu čistého zinku, dochází ke zpomalení rychlosti degradace. V případě koroze zinku ve fyziologickém prostředí zahrnují reakce řadu meziproduktů:



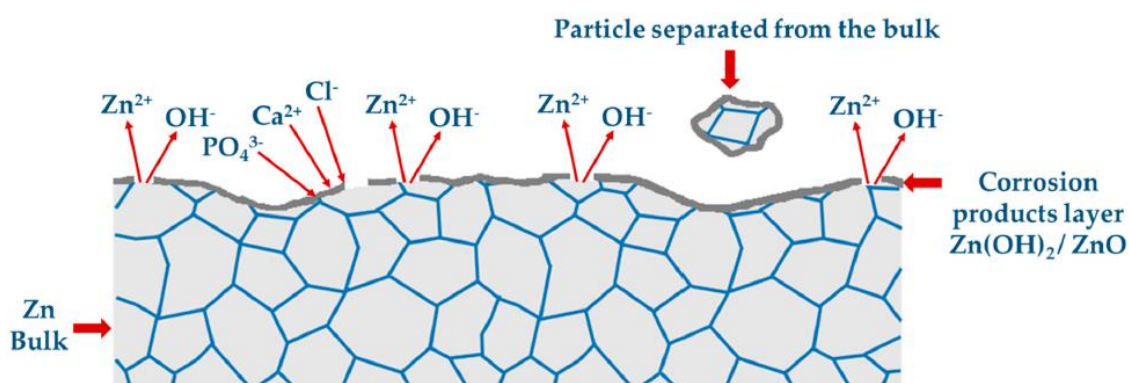
Při vystavení zinku fyziologickému prostředí, je zinek oxidován podle anodické reakce (3.12). Uvolněné elektrony se podílejí na katodické reakci (3.13), kde dochází k redukci rozpuštěného

kyslíku. Na povrchu kovu dochází ke vzniku Zn(OH)_2 a ZnO podle rovnice (3.14) a (3.15) na povrchu kovu, aniž by docházelo ke vzniku plynu jako v případě hořčíku [11,32,75,111].

Vzhledem k vysoké koncentraci chloridů lze fyziologické prostředí považovat za velmi agresivní. Chloridové ionty reagují s korozními produkty za vzniku rozpustných chloridů a tím ruší rovnováhu, která nastává při rozpouštění a tvorbě korozních produktů na povrchu kovu:



Rozpouštěním korozních produktů na povrchu se médium dostává opět k matrici kovu a dochází k další reakci kovového materiálu. Delší expozicí dochází k uvolňování větších částí kovu a korozních produktů do okolního média (obr. 3.8) [7,11,111].

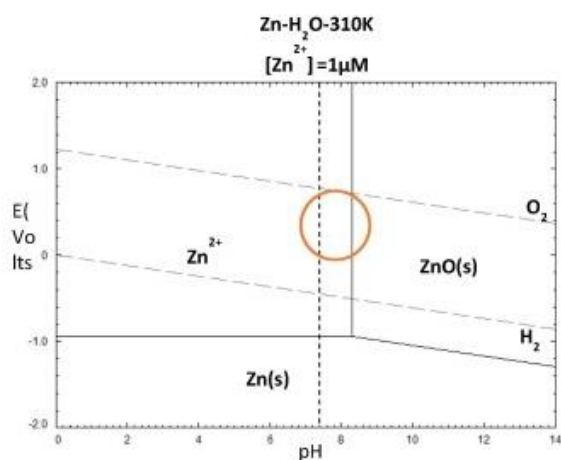


obr. 3.8 Model degradačního procesu zinku ve fyziologickém prostředí [7], particle separated from the bulk – částice oddělená od materiálu, corrosion products layer – vrstva korozních produktů

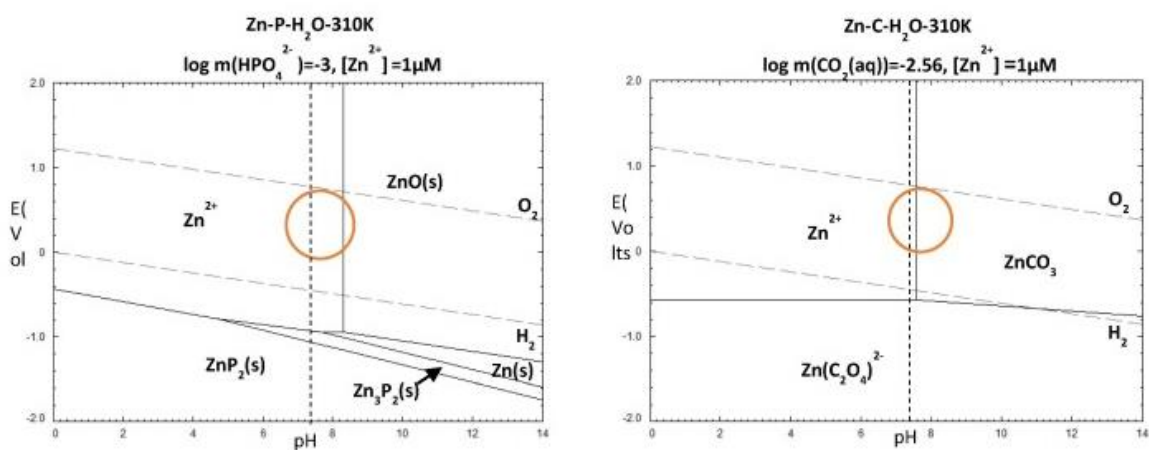
Kromě přítomnosti chloridů je koroze zinku významně ovlivněna také hodnotou pH v těle, které je standardně 7,4. Podle Pourbaixova diagramu (obr. 3.9) je v oblasti pH 7,4 a fyziologického potenciálu od cca 820 mV do cca - 670 mV zinek ve formě hydratovaného kationtu $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ [7,116]. Při nižším potenciálu ($E < -1,0 \text{ V}$) je zinek v oblasti imunity, a tedy stabilní v pevné formě. Ke vzniku ZnO dochází při pH vyšším než 8,3 [117].

Dalším faktorem ovlivňujícím korozi zinku a který se tedy projeví na Pourbaixově diagramu je přítomnost iontů $(\text{HPO}_4)^{2-}$ a $(\text{HCO}_3)^-$, tedy CO_2 rozpuštěného ve vodě. Na základě množství těchto látek přítomných v krevním plazma člověka byly sestaveny Pourbaixovy diagramy (obr. 3.10) [117]. Obsah těchto látek je 0,001 mol/l pro $(\text{HPO}_4)^{2-}$ a 0,027 mol/l pro $(\text{HCO}_3)^-$ [117,118].

Z Pourbaixova diagramu systému Zn-C-H₂O je vidět, že v oblasti fyziologických podmínek je stabilní Zn²⁺ a ZnCO₃, zatímco v systému Zn-P-H₂O je stabilní ZnO [117].



obr. 3.9 Pourbaixův diagram zinku ve vodě [117]

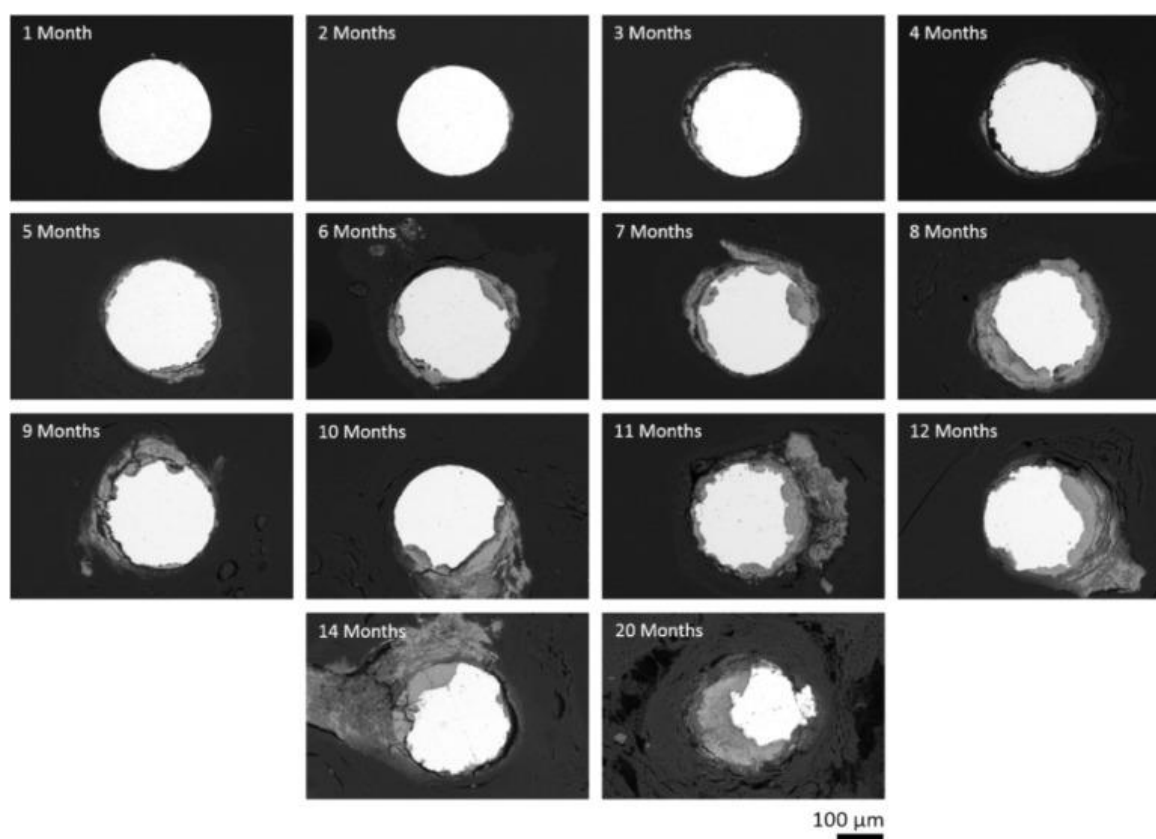


obr. 3.10 Pourbaixův diagram zinku v prostředí s přítomností P a C při 37 °C [117]

Autoři v článku [32] demonstrovali bio-korozi chování zinku řadou čtyř vzorků Zn drátků implantovaných do abdominální aorty Sprague-Dawleyho potkana na dobu 1,5; 3; 4,5 a 6 měsíců. Výsledky ukázaly, že koroze zinku byla v porovnání s hořčíkem a jeho slitinami pomalejší [119]. Zinkové implantáty byly po době přibližně 4 měsíců pouze mírně degradované na povrchu a teprve poté došlo k urychlení koroze. V prvních fázích degradace (1,5 – 3 měsíce) byly korozi produkty tvořeny vrstvou oxidu zinečnatého. Po 4,5 až 6 měsících byla vrstva na povrchu kovu tvořena oxidem zinečnatým, fosforečnanem vápenatým a uhličitánem zinečnatým. Fosforečnan vápenatý se objevil na vnějším povrchu a nejednalo se o přímý produkt koroze zinku. Kompaktní korozi vrstva byla tvořena vrstvami oxidu zinečnatého

oddělenými vrstvami uhličitanu zinečnatého, podobně jako je tomu v případě koroze hořčíku [7,32].

Studie na dlouhodobější chování čistého zinku *in vivo* byla provedena a publikována v článku [117]. Zn drátky s průměrem 0,25 mm byly implantovány do tepen myší a biokoroze Zn byla studována po dobu 20 měsíců. Podle studie je biokoroze Zn stabilní a rychlost koroze lineární. Bylo také prokázáno, že koroze postupuje navzdory tvorbě pasivní vrstvy korozních produktů (obr. 3.11).



obr. 3.11 Snímky z elektronového mikroskopu (BSE) průřezu implantovaného drátku po 1 až 20 měsících expozice [117]

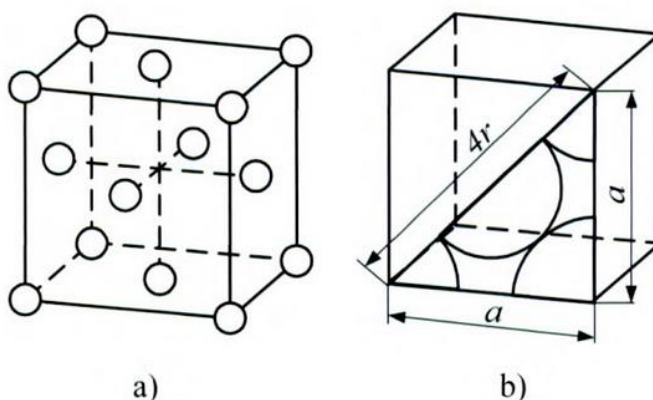
Podle studie práce Thomase a kol. [119] při korozi zinku v rozmezí pH 7 až 10 dochází ke zpomalení katodické reakce, což snižuje celkovou rychlost koroze zinku. Oxidy na povrchu kovu, které jsou v tomto rozmezí pH termodynamicky stabilní však netvoří efektivní korozní bariéru. Proto lze předpokládat, že se zinek ve fyziologickém prostředí s pH 7,4 v průběhu času bude pomalu rozpouštět, což je vhodné právě pro biodegradabilní materiály.

3.1 Vlastnosti a struktura vápníku

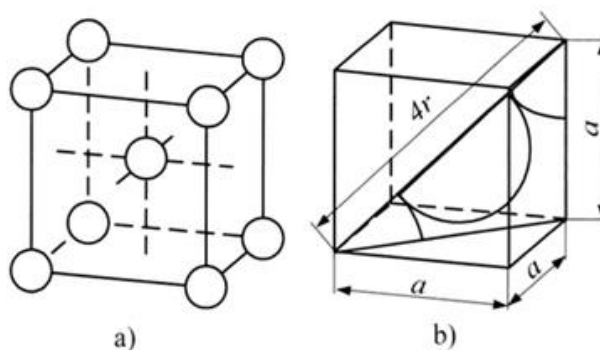
Vápník je stříbrně bílý kov charakteristický vysokou afinitou ke kyslíku a dusíku, na vzduchu se tedy pokrývá bílou vrstvou oxidů a nitridů [120]. Jedná se o pátý nejčastější prvek zemské kůry, v přírodě se však nevyskytuje v kovové formě, ale ve formě sloučenin, nejčastěji ve formě minerálů jako je vápenec (CaCO_3) nebo kazivec (CaF_2). S hustotou $1.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ se jedná o nejlehčí z kovů alkalických zemin [121]. Teplota tání vápníku je 842°C . V praxi se využívá zejména v ocelářském průmyslu k deoxidaci, jako náhrada hliníku a křemíku, které na rozdíl od vápníku zůstávají ve struktuře jako inkluze [120]. Modul pružnosti v tahu je 20 GPa, ve smyku 7,4 GPa a v tlaku 17 GPa [121].

Vápník má dvě alotropické modifikace α a γ . Do teploty 464°C se vyskytuje v modifikaci α s FCC mřížkou (obr. 3.12) a při teplotě vyšší v modifikaci γ s BCC mřížkou (obr. 3.13) [90]. Mřížkové parametry krychlového krystalového systému jsou:

$$\begin{aligned} a &= b = c \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned} \quad (2.1)$$

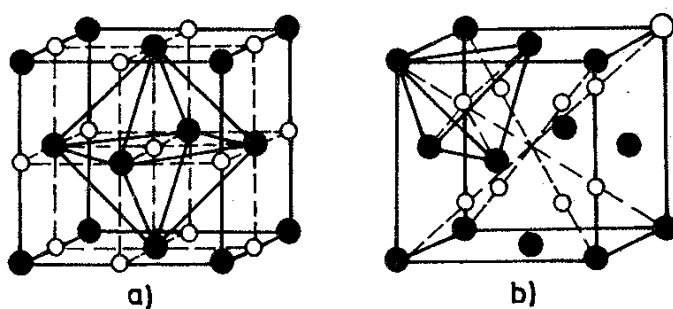


obr. 3.12 Plošně centrovaná krychlová soustava, bodový model (a), vztah mezi atomovým poloměrem a mřížkovým parametrem (b) [90]



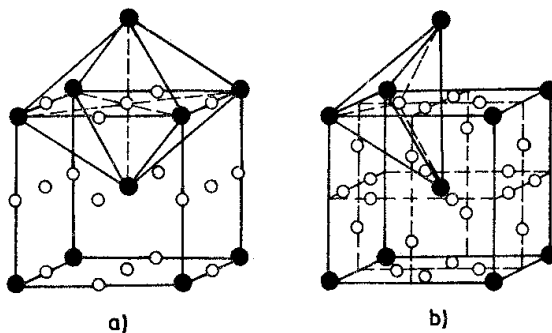
obr. 3.13 Tělesně centrovaná krychlová soustava, bodový model (a), vztah mezi atomovým poloměrem a mřížkovým parametrem (b) [90]

FCC mřížka je stejně jako mřížka hexagonální nejtěsněji uspořádaná (zaplnění 74 %) s koordinačním číslem 12. Mřížka BCC má koordinační číslo 8 a atomy tvoří 68 % prostoru mřížky. V případě krychlové soustavy jsou možné dva typy intersticiálních poloh – oktaedrické a tetraedrické. Nejvíce prostoru pro atomy příměsí u mřížky FCC je ve středu krychle a ve středu hran krychle. Tyto prostory obklopuje 6 atomů, které tvoří rohy pravidelného oktaedru a označují se tedy jako oktaedrické (obr. 3.14). Tetraedrické polohy jsou označeny podle 4 atomů mřížky, které obklopují mezeru vhodnou pro umístění atomu příměsí (obr. 2.4b). Maximální poloměr atomu, který lze vmezeřit do oktaedrických intersticiálních prostor je $0,41r$ a do tetraedrických mezer $0,225r$ [89,90].



obr. 3.14 FCC mřížka, oktaedrické intersticiály (a), tetraedrické intersticiály (b) [89]

U BCC mřížky je nejvíce prostoru pro příměs v tetraedrických polohách ve stěnách buňky, kam se vleze atom o poloměru $0,291r$ (obr. 3.15b). Menší prostory jsou v oktaedrických mezerách uprostřed hran a ploch buňky, kde lze vmezeřit atom o velikosti $0,154r$ (obr. 3.15a). Pokud do tetraedrických intersticiálních poloh vnikne atom o poloměru větším než $0,291r$ dochází k vychýlení všech čtyř okolních atomů. V případě oktaedrické polohy dochází k vychýlení pouze dvou okolních atomů a deformace se projevuje roztážením mřížky v tomto směru [89].

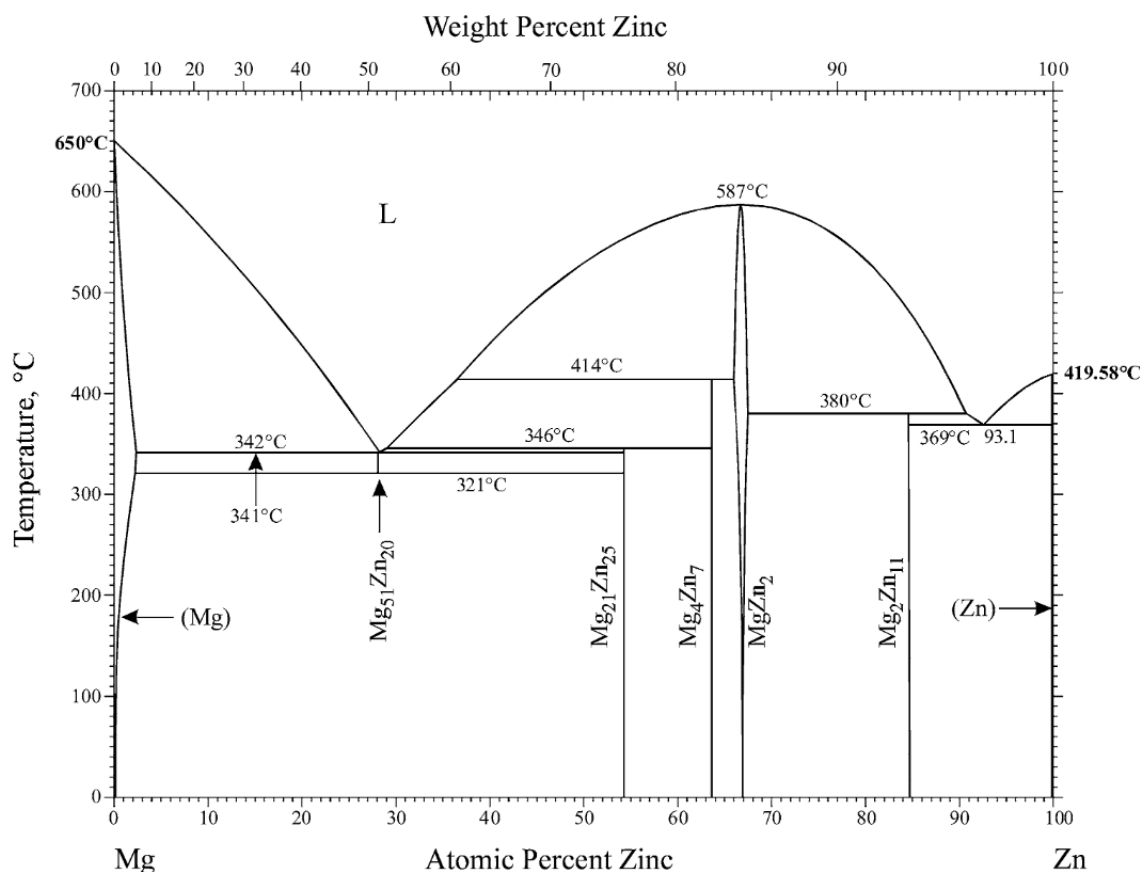


obr. 3.15 BCC mřížka, oktaedrické intersticiály (a), tetraedrické intersticiály (b) [89]

3.2 Binární systém Mg-Zn

Fázový diagram Mg-Zn (obr. 3.16) byl vytvořen na základě termodynamických výpočtů Ghoshem a kol. [122] v souladu s experimentálními daty Clarka [123]. Na straně Mg je oblast tuhého roztoku s maximální rozpustností Zn v Mg 6,5 hm. % [124,125]. Podstatně nižší je rozpustnost Mg v Zn 0,25 hm. % [122].

Vzhledem k velikosti atomů hořčíku (160 pm) a zinku (134 pm), nižší teplotou tání Zn, a tedy i nižší aktivační energií je difuze Zn do Mg rychlejší, než je tomu naopak. Vzhledem k HCP struktuře je nicméně rychlost difuze ovlivněna orientací krystalů. Při teplotě 280 °C je v případě Zn rychlost difuze 1,23× větší podél bazální roviny než v normálovém směru. Rozdíl v rychlosti difuze se s rostoucí teplotou snižuje a při teplotě 330 °C je difuzní koeficient podél bazální roviny 1,17× větší, než je tomu v normálovém směru [126,127].

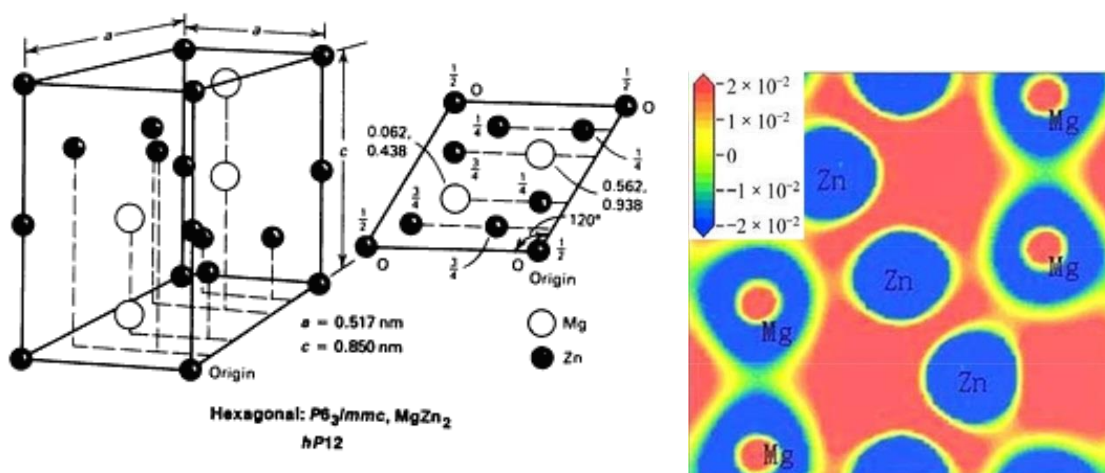


obr. 3.16 Binární diagram Mg-Zn [128]

Ve fázové diagramu Mg-Zn se vyskytuje 5 typů intermetalických fází, oblasti substitučních tuhých roztoků zinku v hořčíku a hořčíku v zinku. Intermetalická fáze $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ má primitivní kubickou mřížku a vzniká z taveniny peritektickou přeměnou při teplotě 381 °C. V některých

eutektických slitinách je vznik $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ potlačen a při tuhnutí dochází ke vzniku metastabilní eutektické struktury tvořené MgZn_2 a Zn [88,129].

Intermetalická fáze MgZn_2 se řadí mezi tzv. Lavesovy fáze s obecným vzorcem AB_2 . Tyto fáze obvykle mají kubickou nebo hexagonální mřížku a k jejich vzniku dochází v případě, že se poměr atomů složek pohybuje v rozmezí 1,09-1,34. Jedná se o křehké sloučeniny, které v materiálu mají za obvykle za následek zhoršení mechanických vlastností. Elementární buňka MgZn_2 má primitivní hexagonální strukturu a skládá se ze 4 molekul MgZn_2 . Z hlediska typu vazby mezi jednotlivými atomy je pro Lavesovy fáze s obecným vzorcem AB_2 typická kovová vazba mezi A atomy, kovalentní vazba mezi B atomy a iontová vazba mezi A a B atomy. Na základě výpočtu elektronové hustoty bylo zjištěno, že vazba mezi atomy Zn je kovalentní, iontová vazba je mezi atomy Mg a Zn a mezi atomy Mg je vazba kovová (obr. 3.17) [129,130].



obr. 3.17 Model hexagonální krystalické mřížky MgZn_2 (a) a rozdíl elektronové hustoty MgZn_2 (b) [129,130]

Další intermetalickou fází je Mg_2Zn_3 , přesná stechiometrie však není jasně daná. Má monoklinickou bazálně centrovanou krystalickou mřížku. Přesná stechiometrie je neznámá také u intermetalické fáze MgZn . Protože se jedná o fázi přesycenou Zn, také krystalická mřížka je stále neznámá [88,107]. Fáze $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ by v minulosti prezentovaná jako Mg_7Zn_3 , tedy v diagramu blíž Mg. Nicméně podle experimentálních dat je ovšem pravděpodobnější fáze $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ a eutektikum ležící napravo od ní [88]. Krystalografická data jednotlivých fází binárního diagramu Mg-Zn jsou uvedeny v tab. 3.4 [128,131].

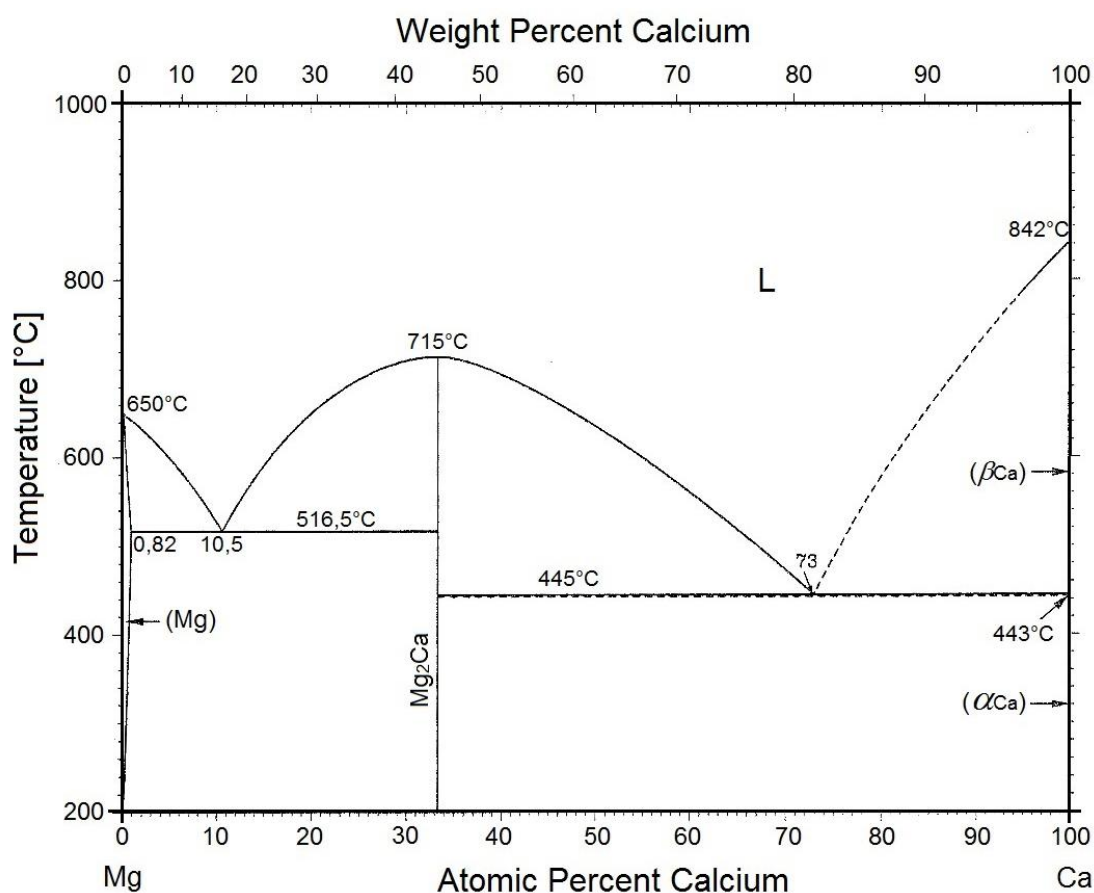
tab. 3.4 Množství Zn v jednotlivých fázích a jejich Pearsonův symbol binárního systému Mg-Zn. [128,131]

Fáze	Množství Zn [hm. %]	Pearsonův symbol
(Mg)	0-6,5	<i>hP2</i>
Mg ₅₁ Zn ₂₀	51	<i>oI158</i>
Mg ₂₁ Zn ₂₅	74,0	<i>hR276</i>
Mg ₄ Zn ₇	80,1	<i>mC110</i>
MgZn ₂	84-84,6	<i>hP12</i>
Mg ₂ Zn ₁₁	93,7	<i>cP39</i>
(Zn)	99,9-100	<i>hP2</i>

3.3 Binární systém Mg-Ca

Přídavek vápníku do hořčíku ovlivňuje tyto materiály zejména zvýšením korozní odolnosti a dále pak zjemněním zrna [132]. V kombinaci s hořčíkem se vápník nabízí jako vhodný legující prvek pro přípravu biodegradabilních implantátů. Výhodou těchto materiálů je nízká hustota, která se blíží hustotě kostí [133]. Vápník je rovněž hlavní složkou kosti a je nezbytný pro správnou signalizaci mezi buňkami [134]. Hořčík navíc podporuje vstřebávání vápníku do kostí [66]. Biodegradabilní materiály na bázi Mg a Ca tedy mohou současným uvolňováním napomáhat růstu nových kostních buněk, které tak implantát nahrazují [133].

V systému Mg-Ca se vyskytují dvě eutektika a intermetalická sloučenina Mg_2Ca kongruentně tající při 715 °C (obr. 3.18). K eutektické reakci na straně bohatší na Mg dochází při obsahu 10,5 at. % Ca při teplotě 516,5 °C a na straně bohatší na Ca při obsahu 73 at. % Ca při teplotě 445 °C. Při teplotě 443 °C dochází k alotropické modifikaci Ca z α -Ca na β -Ca. Rozpustnost Mg v Ca je zanedbatelná, v opačném případě je maximální rozpustnost 0,82 at. % (1,34 hm. %) Ca v Mg při teplotě 516,5 °C [88,135]. Krystalografická data jednotlivých fází binárního diagramu Mg-Ca jsou uvedeny v tab. 3.5.

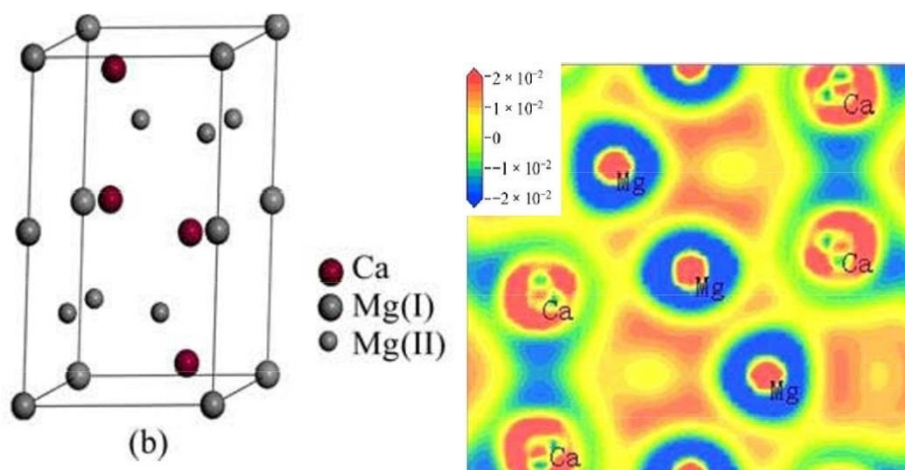


obr. 3.18 Binární diagram Mg-Ca [88].

tab. 3.5 Množství Ca v jednotlivých fázích a jejich Pearsonův symbol binárního diagramu Mg-Ca [123].

Fáze	Množství Ca [hm. %]	Pearsonův symbol
(Mg)	0	hP2
Mg ₂ Ca	84-84,6	hP12
(βCa)	93,7	cP39
(αCa)	99,9-100	hP2

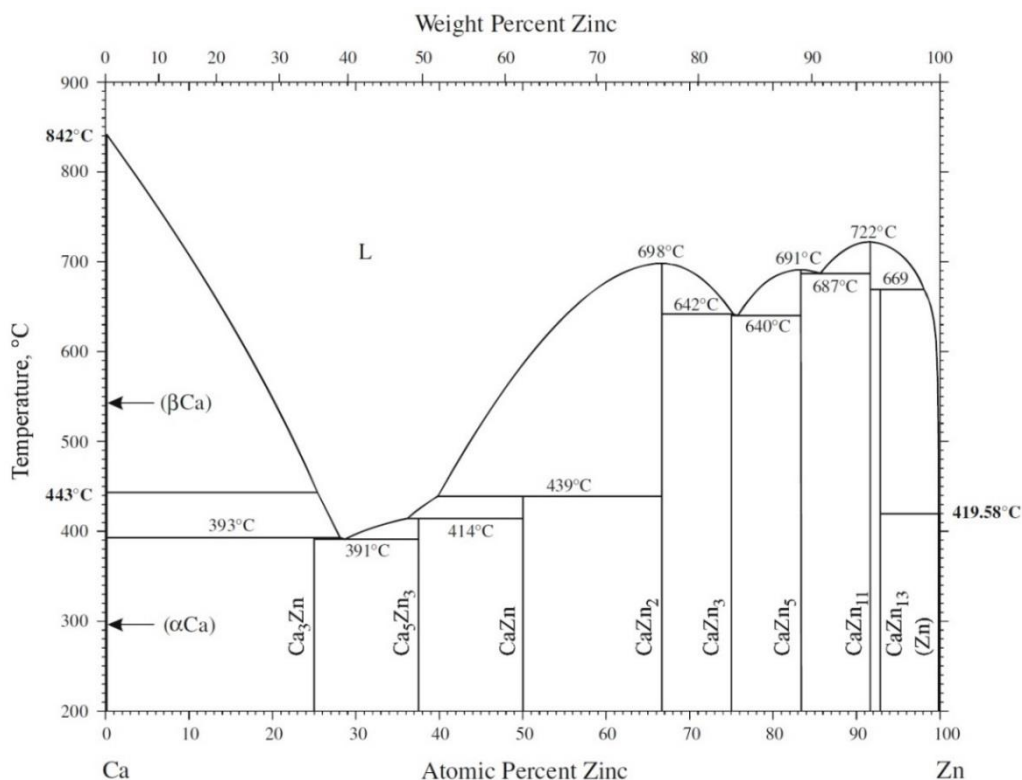
Sloučenina Mg₂Ca se řadí mezi Lavesovy fáze. Na základě vypočítaných hodnot kohezní energie bylo zjištěno, že v porovnání s MgZn₂ je struktura Mg₂Ca stabilnější. Jednotlivé vazby mezi atomy v elementární buňce jsou iontové mezi Mg a Ca, kovalentní mezi atomy Mg a kovová mezi atomy Ca (obr. 3.19) [130].



obr. 3.19 Krystalová struktura Mg₂Ca (a), rozdíl elektronové hustoty Mg₂Ca (b) [130]

3.4 Binární systém Zn-Ca

Fázový diagram Ca-Zn obsahuje 8 intermetalických sloučenin (obr. 3.20). Inkongruentně tající Ca_3Zn , Ca_5Zn_3 , CaZn , CaZn_3 a CaZn_{13} a kongruentně tající CaZn_2 , CaZn_5 a CaZn_{11} . Při teplotě 419,58 °C dochází k alotropické modifikaci vápníku z α (FCC) na β (BCC). Krystalografická data jednotlivých fází binárního diagramu Mg-Ca jsou uvedeny v tab. 3.6.



obr. 3.20 Binární diagram Zn-Ca [136].

tab. 3.6 Množství Zn v jednotlivých fázích a jejich Pearsonův symbol binárního diagramu Zn-Ca [123]

Fáze	Množství Zn [hm. %]	Pearsonův symbol
(β_{Ca})	0	<i>cI2</i>
(α_{Ca})	0	<i>cF4</i>
Ca_3Zn	35	<i>oC16</i>
Ca_5Zn_3	46,5	<i>tI32</i>
CaZn	62,0	<i>oC8</i>
CaZn_2	76,6	<i>iO12</i>
CaZn_3	82-83	<i>hP32</i>
CaZn_5	81,7-89,5	<i>hP6</i>
CaZn_{11}	94,7	<i>tI48</i>
CaZn_{13}	95,5	<i>cF112</i>
(Zn)	100	<i>hP2</i>

3.5 Vliv zpracování na mechanické vlastnosti hořčíku a zinku

Zlepšení mechanických vlastností kovových materiálů lze dosáhnout buď vhodným legováním, nebo zpracováním. Vybrané mechanické vlastnosti čistého hořčíku a zinku připravených různými metodami jsou uvedeny v tab. 3.7 a tab. 3.8.

tab. 3.7 Shrnutí vybraných mechanických vlastností hořčíku [71]

	Pevnost v tahu [MPa]	Smluvní mez kluzu v tahu [MPa]	Smluvní mez kluzu v tlaku [MPa]	Tažnost [%]	HRE
Lití	90	21	21	2-6	16
Extruze	165-205	69-105	34-55	5-8	26
Válcování	180-220	115-140	105-115	2-10	48-54
Žíhání po válcování	160-195	90-105	69-83	3-15	37-39

tab. 3.8 Shrnutí vybraných mechanických vlastností zinku [74,137]

	Pevnost v tahu [MPa]	Smluvní mez kluzu v tahu [MPa]	Tažnost [%]	HRE
Lití	18	10	0,32	38
Extruze	60	35	3,5	–
Válcování	50-140	30-110	5,8-36	39

Metoda zpracování má na mechanické vlastnosti výrazný vliv zejména v důsledku zjemnění struktury, případně vytvořením textury tvářením. Nevýhodou hořčíku a zinku je vzhledem k hexagonální mřížce jejich obtížná zpracovatelnost při pokojové teplotě [88]. Proto je zapotřebí hořčík, zinek a jejich slitiny tvářet za zvýšené teploty.

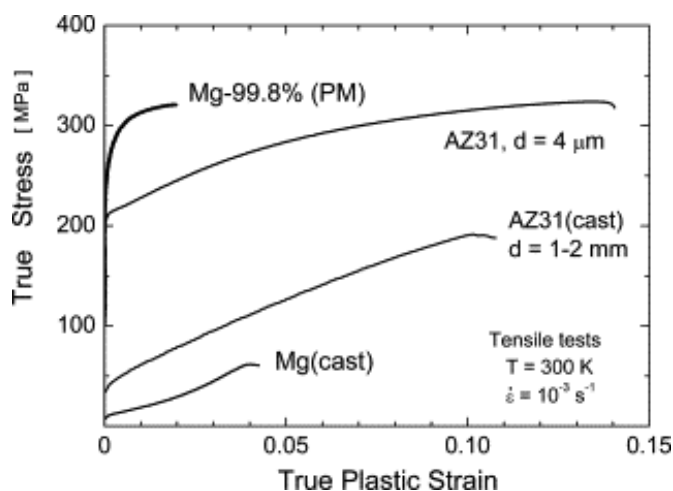
3.5.1 Zpracování hořčíku metodami práškové metalurgie

Vysoká reaktivita v kombinaci s obtížnou tvárností při pokojové teplotě výrazně komplikují zpracování hořčíku. Odlévání čistého hořčíku vede k tvorbě hrubozrnného materiálu s nízkou pevností. Následné tvářením sice vede ke zjemnění zrna a zvýšení pevnosti, nicméně tvářený materiál má výraznou texturu a sníženou tvárnost.

V případě plastické deformace hořčíku s náhodně rozloženou orientací zrn je primárním mechanismem deformace bazální skluz, který má nejnižší hodnotu kritického smykového napětí (CRSS – critical resolved shear stress) [138–140]. Pokud má struktura materiálu určitou texturu, například v případě, že je materiál tvářený, často se při plastické deformaci uplatňují

také nebazální skluzové systémy a dvojčatění [141–143]. Vliv textury na pevnost materiálu je však závislý na směru aplikovaného napětí. U těchto materiálů je vliv textury vzhledem k orientaci působení napětí výraznější než vliv velikosti zrn, pouze však do určité velikosti [144]. To je pravděpodobně způsobeno rostoucím podílem hranic zrn, jejich pohybem při deformaci a rotací zrn. V případě ultra-jemnozrnných materiálů se jako primární mechanismus plastické deformace uplatňuje pohyb hranic zrn [145–148].

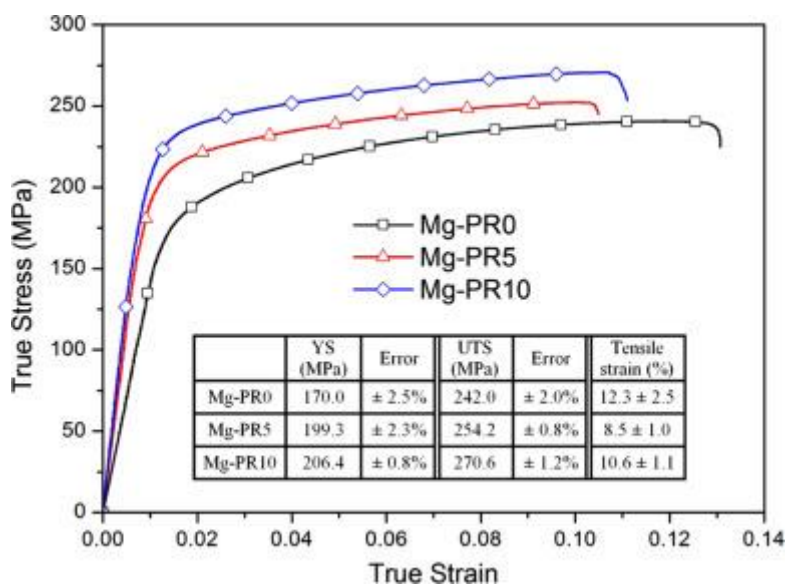
Na výslednou pevnost může mít kromě zpracování vliv také přítomnost legujících prvků, které vedou ke zjemnění zrna. Vlivem zpracování metodami práškové metalurgie na výslednou pevnost materiálu a následným srovnáním s litým hořčíkem a litou a tvářenou slitinou AZ31 se ve své práci zabýval Carboneras a kol. [149]. Hořčíkový prášek (velikost částic $\sim 44 \mu\text{m}$, čistota 99,8 %) byl zpracován lisováním za studena tlakem 310 MPa a následnou extruzí při teplotě 420°C s extruzním poměrem 16:1. Výsledný materiál měl jemnozrnnou strukturu s velikostí zrn do $5 \mu\text{m}$. Na hranicích zrn byly částice oxidu s průměrem menším než $1 \mu\text{m}$, které pocházely z povrchu práškového hořčíku. Velikostně byla tedy zrna extrudovaného hořčíku srovnatelná s tvářenou slitinou AZ31 s velikostí zrna $4 \mu\text{m}$. To se projevilo také na maximální pevnosti v tahu. Extrudovaný hořčík dosáhl pevnosti v tahu 320 MPa, což je hodnota srovnatelná právě s jemnozrnnou hořčíkovou slitinou AZ31 a výrazně vyšší oproti odlévanému hořčíku a slitině AZ31 (obr. 3.21). Nicméně takto zpracovaný Mg prášek má oproti litému stavu nižší tažnost.



obr. 3.21 Tahová křivka hořčíku připraveného metodou práškové metalurgie (PM), slitiny AZ31 s jemnozrnnou strukturou ($d = 4 \mu\text{m}$), lité slitiny AZ31 (AZ31 cast) a litého hořčíku (Mg cast) [149].

Prášková metalurgie se tedy jeví jako perspektivní metoda přípravy hořčíku, díky možnosti přípravy jemnozrnného materiálu prostou volbou velikosti vstupního kovového prášku. Takto připravené materiály mají oproti odlévaným a tvářeným materiálům jemnější strukturu

s minimální texturou. Vhodnou volbou metody a vstupního kovového prášku lze dosáhnout zlepšení pevnosti, ale také tažnosti. V práci [144] se Shen a kolektiv zabývali vlivem válcování práškového hořčíku před následným zpracováním na mechanické vlastnosti výsledného materiálu. Hořčíkový prášek o velikost $\sim 180 \mu\text{m}$ a čistotě 99,5 % byl válcován za pokojové teploty na granulát o tloušťce přibližně 0,4 mm. Vzniklý granulát byl následně opět rozdrcen v planetovém mlýnu. Následně byl granulát slinován metodou SPS při tlaku 30 MPa, při teplotě 560°C po dobu 10 min. Slinované materiály byly extrudovány při teplotě 400°C . Takto zpracované materiály dosáhly pevnosti v tahu téměř 271 MPa při současné deformaci $\sim 11\%$. V případě materiálu bez válcování vstupního materiálu byla pevnost v tahu ~ 242 MPa a deformace $\sim 12\%$ (obr. 3.22). Dosažené hodnoty pevnosti v tahu souvisí s mikrostrukturou jednotlivých materiálů. V důsledku válcování prášku byla dosažena jemnější struktura výsledného materiálu. Navíc vlivem rekrytalizace při extruzi za tepla byla výsledná struktura tvořena zrna bez přítomnosti dvojčat.



obr. 3.22 Tahová křivka hořčíku zpracovaného metodou SPS a následnou extruzí. Mg-PR0 – vzorek bez válcování výchozího materiálu, Mg-PR5 – $5\times$ válcovaný Mg prášek, Mg-PR10 – $10\times$ válcovaný Mg prášek [144]

Procesními parametry, jako je teplota a tlak při zpracovávání práškového hořčíku lisováním se ve své práci zabývali Březina a kol. v [5]. Práškový hořčík (střední velikost částic $30 \mu\text{m}$ čistota 99,8 %) byl zpracován lisováním tlaky 100 až 500 MPa za laboratorní teploty a při teplotě 300 , 400 a 500°C . Zvýšení lisovacího tlaku vedlo k výraznější plastické deformaci práškových částic a poklesu výsledné porozity. Ještě větší vliv na plastickou deformaci mělo zvýšení teploty během lisování. Metodou difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) bylo zjištěno, že za studena

lisované materiály měly jemnozrnnou strukturu, nicméně částice prášků nebyly spojeny. V případě za tepla lisovaných materiálů vedla zvýšená teplota ke zhrubnutí zrna, ale částice prášku byly spojeny, což vedlo k výraznému zvýšení pevnosti. Zvýšení teploty na 400 °C během zhutňování vedlo ke snížení pórovitosti a zvýšení pevnosti v ohybu na přibližně 250 MPa u vzorku lisovaného tlakem 400 MPa. Vzorky připravené při 500 °C dosáhly srovnatelných hodnot ohybové pevnosti jako materiály zhutněné za studena (méně než 80 MPa).

Pro některé aplikace biomateriálů je výhodné zvýšit jejich pórovitost, zlepšit se tak přístup tělní tekutiny a umožnit proliferaci kostních buněk do implantátu, což usnadňuje hojení a tvorbu nové kostní tkáně [95,150]. Jeden z postupů práškové metalurgie pro přípravu materiálů s řízenou porozitou je zhutňování základního materiálu spolu se spacery, tedy částicemi, které vyplňují prostor během procesu zhutňování, poté jsou odstraněny a na jejich místě vznikají póry [151]. Nejčastěji studovanými materiály využívanými jako spacery jsou močovina nebo hydrogenuhličitan amonný, protože je lze jednoduše odstranit tepelným rozkladem nebo rozpouštěním [95,151,152]. V práci [151] odstraňovali částice močoviny z hořčíku luhováním v 0,001 M NaOH. Nicméně při této koncentraci nelze zajistit pasivitu hořčíku, která nastává při pH větší než 11,5 a s velkou pravděpodobností bude docházet k jeho oxidaci [71,153]. Jako vhodnější volba se tedy nabízí hydrogenuhličitan amonný, který se z materiálu odstraňuje termickým rozkladem. K tomu dochází v rozmezí teplot od 36 do 60 °C [154].

Vliv porozity na strukturní a mechanické vlastnosti hořčíkových materiálů byl studován Čapkem a Vojtěchem v [154]. Směsi obsahující 0 až 20 obj. % hydrogenuhličitanu amonného (analytická čistota, velikost částic 250-500 μm) a hořčíkový prášek (čistota 99,6 %, velikost částic 75-150 μm) byly zpracovány lisováním za studena tlakem 265 MPa. Pro rozklad hydrogenuhličitanu amonného byly zhutněné materiály zahřáty na teplotu 130 °C a při této teplotě udržovány po dobu 4 h, aby bylo dosaženo jeho úplného rozkladu. Následně byly tyto materiály slinovány při teplotě 500 °C po dobu 6 hodin v atmosféře Ar. Výsledná pevnost v ohybu se snižovala s rostoucí porozitou z 38 MPa (porozita 12 obj. %) na 4,4 MPa (porozita 38 obj. %). Až do porozity 28 obj. %, kdy byla pevnost v ohybu 12,9 MPa měly tyto materiály pevnost, která byla větší než pevnost v ohybu porézních materiálů pro implantáty, jako je porézní hydroxyapatit, který má pevnost v ohybu 2,1-7,2 MPa [152,155-157] nebo porézní kompozitní biosklo s pevností v ohybu ~0,42 MPa [152,158].

3.5.2 Zpracování zinku metodami práškové metalurgie

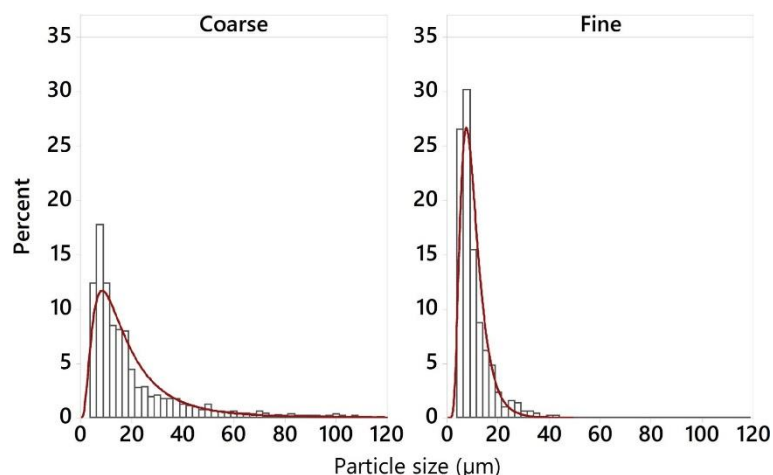
Také v případě zinku může vést využití metod práškové metalurgie k výraznému zlepšení pevnosti, nicméně prací, které se zabývají zpracováním čistého Zn metodami PM není mnoho.

V práci [159] byly zpracovány Zn prášky s různými velikostmi 7,5 (Zn7,5) a 150 μm (Zn150) lisováním za studena, lisováním za studena a následným slinováním a lisováním za tepla. Pro zhutnění materiálu byly použity tlaky 100, 200, 300, 400 a 500 MPa [159].

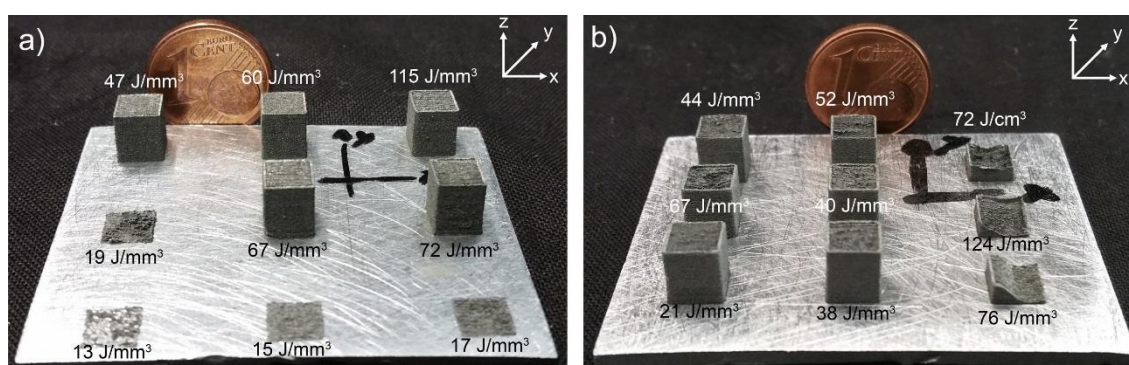
Slinování a lisování za tepla probíhalo při teplotě 400 °C po dobu 1 h. Z výsledků je patrné, že deformovatelnost práškového Zn podstatně závisí na velikosti a tvaru práškových částic. U menších sférických částic Zn7,5 prášku nebyla při lisování za studena pozorována výrazná plastická deformace. Zatímco velké nepravidelně tvarované částice Zn150 prášku vykazovaly dobrou deformovatelnost, což mělo za výsledek nízkou porozitu a dobré zhutnění materiálu [159]. Deformovatelnost Zn 7,5 prášku se zlepšila zvýšením teploty, zatímco výraznější vliv teploty na deformovatelnost Zn150 prášku nebyl pozorován. Zvýšení lisovacího tlaku vedlo ke zlepšení ohybových vlastností připravených materiálů. Pevnost v ohybu materiálů ze Zn150 prášku byla v případě lisování za studena podstatně větší, právě díky lepší deformovatelnosti větších částic prášku. Nízká deformovatelnost Zn7,5 prášku vedla k horšímu mechanickému uzamknutí částic a nízké ohybové pevnosti [159].

Další studovanou metodou pro zpracování Zn prášku byla v práci [160] metoda selektivního laserového slinování (SLM - selective laser melting). Tato práce se zabývá zpracování čistého Zn pro výrobu materiálů s možností použití jako biologicky rozložitelné implantáty. Nevýhodou Zn při zpracování touto metodou je nízká teplota vypařování čistého Zn, která vede k nadměrné tvorbě par a vytlačování materiálu z procesní zóny. Přítomné páry mají navíc za následek rozptýl laserového paprsku a znesnadňují tak proces slinování. Tento jev lze částečně eliminovat využitím průtokové komory a proudícího inertního plynu. Výsledná kvalita připravených dílů je však také výrazně závislá na celkové absorbované energii a distribuci velikosti částic použitých prášků. V případě prášku se širokou distribucí velikostí částic (obr. 3.23 vlevo) jsou nízké hodnoty absorbované energie ($< 40 \text{ J/mm}^3$) pro slinutí materiálu nedostatečné, a naopak vysoké hodnoty absorbované energie ($> 115 \text{ J/mm}^3$) vedou k vytvoření pouze několika vrstev a nanášení dalších vrstev vede k rozpadnutí dílu. Kompaktní materiály s vysokou hustotou byly připraveny při středních hodnotách absorbované energie 40 – 115 J/mm^3 [160].

V případě jemnějšího prášku (obr. 3.23 vpravo) byla výsledná kvalita připraveného dílu citlivější na kolísání absorbované energie a jeho zpracování bylo celkově obtížnější. Připravené materiály v závislosti na absorbované energii jsou uvedeny na obr. 3.24 [160].



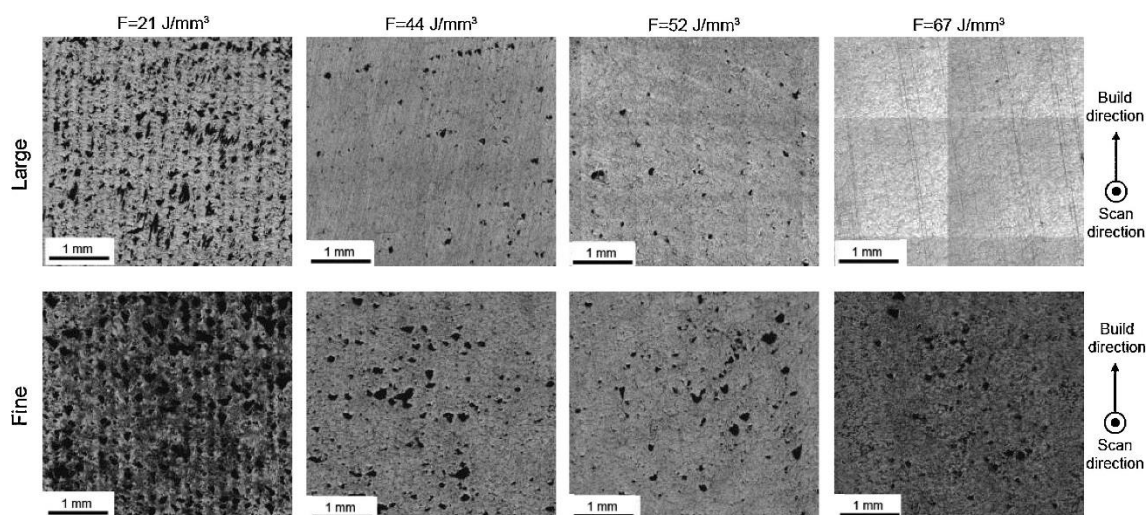
obr. 3.23 Porovnání distribuce velikosti částic použitých prášků [160]



obr. 3.24 Materiály připravené z čistého Zn metodou SLM v závislosti na absorbované energii. Materiály připraveného z hrubého prášku s širokou distribucí velikosti částic (a) a z jemného prášku s úzkou distribucí velikosti částic (b). [160]

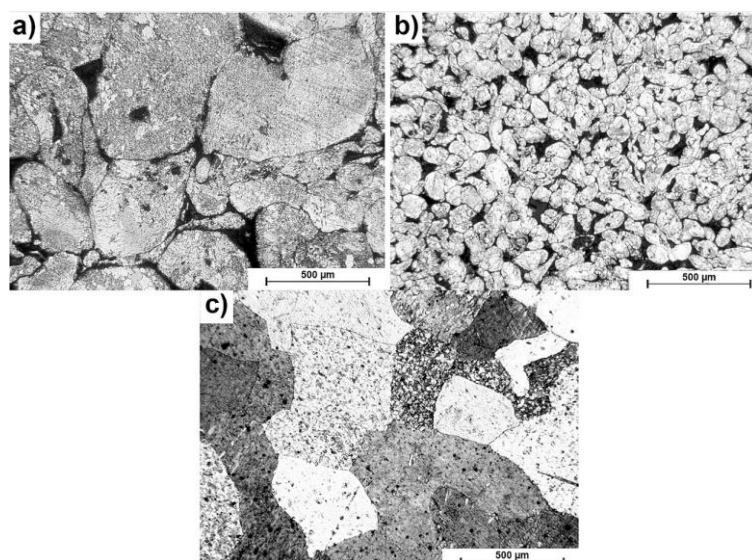
Připravené díly s vysokou hustotou ($> 98\%$) byly následně hodnoceny z hlediska struktury (obr. 3.25). Ze struktury materiálů je vidět, že zvýšení absorbované energie vede k nižší porositě až do dosažení takové hodnoty absorbované energie, kdy má materiál tendenci praskat. Dále je patrné, že při stejné hodnotě absorbované energie je pórovitost materiálů připravených z prášku s úzkou distribucí velikosti částic větší [160].

Tvrdość připravených materiálů byla měřena v závislosti na absorbované energii a hustotě připraveného materiálu. Tyto hodnoty byly následně porovnány s hodnotou tvrdości čistého Zn připraveného válcováním za studena. Výsledky ukázaly, že při zpracování metodou SLM dosáhly všechny materiály podobnou mikrotvrdość cca $42\text{ HV}_{0,3}$, zatímco tvrdość čistého Zn válcovaného za studena se pohybovala okolo hodnoty $34 \pm 2\text{ HV}_{0,3}$ [160].



obr. 3.25 Struktura materiálů připravených metodou SLM v závislosti na typu prášku a podmínkách procesu [160]

Přípravou porézních Zn materiálů metodou SPS se Čapek a kol. zabývali ve své práci [161]. Dva typy Zn prášků o velikosti částic 600-850 μm (CP) a 40-100 μm (FP) byly slinovány jiskrovým výbojem v grafitové formě při tlaku 5 MPa a teplotě 300 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 min (rychlost zahřívání 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Pro porovnání byl připraven extrudovaný Zn, který byl připraven z extruzí litého materiálu při teplotě 300 $^{\circ}\text{C}$ při extruzním poměru 10 a rychlosti 0,3 mm/s. Mikrostruktura takto připravených materiálů je na obr. 3.26.

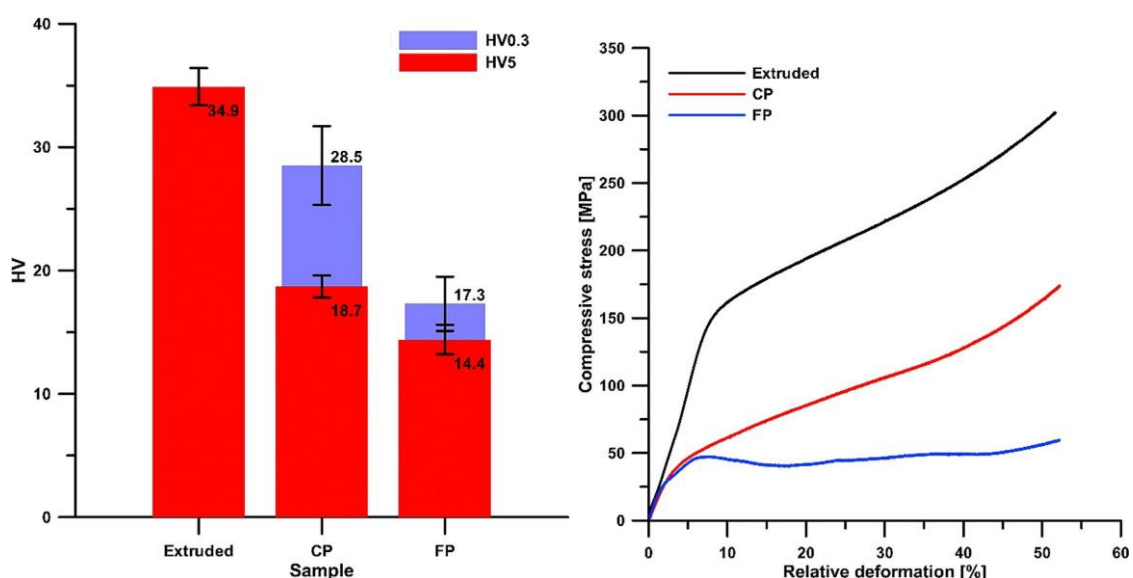


obr. 3.26 Mikrostruktura materiálů připravených metodou SPS z hrubšího Zn prášku (a), z jemnějšího Zn prášku (b), extrudovaný Zn (podélný řez) (c) [161]

Na struktuře materiálů připravených z práškového Zn je patrné, že částice prášku jsou po slinování stále dobře rozeznatelné. Jejich tvar byl však v důsledku deformace při zhutňování rozdílný v porovnání s původními částicemi prášku. Celková porozita materiálů připravených

metodou SPS byla $20,2 \pm 1,4$ % pro hrubší materiál a $21,2 \pm 1,9$ % pro jemnější materiál. Struktura extrudovaného Zn byla tvořena rovnoběžnými zrny o velikosti řádově ve stovkách mikrometrů. Během extruze tedy pravděpodobně došlo k dynamické rekrytalizaci [161].

Hodnoty tvrdosti a mikrotvrdosti jsou uvedeny v grafu na obr. 3.27. Nejvyšší hodnoty tvrdosti dosáhl extrudovaný materiál, SPS materiály dosáhli nižších hodnot z důvodu jejich porézní struktury. Přestože menší velikost zrna souvisí s větším počtem hranic zrn, které působí jako bariéra dislokačního pohybu a zvyšují mechanické vlastnosti, jako je tvrdost a mez kluzu, v případě materiálu připraveného z jemného prášku byly hodnoty tvrdosti nižší než v případě hrubšího prášku. To lze vysvětlit většinou množství pórů ve struktuře materiálu a počtu difuzních spojů mezi částicemi. U připravených materiálů bylo hodnoceno chování při namáhání v tlaku, záznamy tlakových křivek jsou uvedeny v grafu na obr. 3.27. Nejvyšších hodnot pevnosti při namáhání v tlaku a modulu pružnosti v tlaku bylo opět dosaženo v případě extrudovaného materiálu ($146,4 \pm 6,2$ MPa a $2,1 \pm 0,3$ GPa). Materiál připravený z jemnějšího Zn prášku dosáhl meze pevnosti při namáhání v tlaku $31,2 \pm 4,5$ MPa a modulu pružnosti v tlaku $1,2 \pm 0,3$ GPa. Mez pevnosti při namáhání v tlaku materiálu z hrubšího Zn prášku byla $43,1 \pm 3,2$ a modul pružnosti $1,3 \pm 0,4$ GPa. Podobně jako bylo popsáno u výsledků tvrdosti lze i chování při namáhání v tlaku materiálů připravených metodou SPS připsat většímu množství pórů v mikrostruktuře. Ty působí jako koncentrátoři napětí a krčky mezi částicemi jsou nejslabšími místy ve struktuře těchto materiálů, proto větší počet pórů vede ke snížení meze kluzu [161].



obr. 3.27 Hodnoty HV 5 a HV 0,3 (vlevo) a tlakové křivky (vpravo) připravených materiálů z jemného prášku (FP) a hrubého prášku (CP) [161]

3.6 Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi hořčíku

Pro zlepšení mechanických vlastností a korozní odolnosti hořčíku lze využít vhodného legování. Obsah všech legujících prvků má výrazný vliv na fyzikální vlastnosti systému. V převážné většině případů je tento vliv přímo úměrný množství legujícího prvku až do limitu rozpustnosti v pevné fázi při dané teplotě. Vliv na zpracovatelnost a vlastnosti materiálu je však ovlivněn individuálně jednotlivými legujícími prvky, ty by měly splnit několik základních předpokladů [71].

Legující prvek by měl být v Mg dostatečně rozpustný za vyšších teplot a při nižších teplotách by se měla jeho rozpustnost zmenšovat, aby mohlo docházet k vylučování precipitátů, a tedy precipitačnímu vytvrzování. Precipitáty by měly obsahovat vysoký podíl Mg, protože podíl precipitátů by měl být co největší při co nejmenším množství legujícího prvku. Mělo by být využito více legujících prvků, aby se zvýšilo množství precipitátů, navíc tvorbou složitějších precipitátů se zlepšují jejich vlastnosti. Difuze legujících prvků do Mg by měla být pomalá, aby se zabránilo přestárnutí při tepelném zpracování [70]. S ohledem na aplikaci je navíc zapotřebí zohlednit biokompatibilitu legujícího prvku. V tab. 3.9 jsou shrnuty legující prvky využívané při přípravě biomateriálů na bázi hořčíku pro a jejich vliv na výsledné mechanické vlastnosti, korozní odolnost a biokompatibilitu [150,153].

Slitiny s hliníkem dosahují v porovnání s čistým Mg vyšších pevností a tvrdostí. Hliník navíc rozšiřuje oblast tuhnutí slitiny a usnadňuje tak odlévání. Při obsahu nad 6 hm. % se slitiny stávají tepelně vytvrditelnými. U komerčně vyráběných slitin hořčíku a hliníku obsah hliníku většinou nepřesahuje hodnotu 10 hm. % [71,162]. Přestože toxicita hliníku nebyla nikdy dostatečně prokázána, jeho možná toxicita je stále diskutována v literatuře a předpokládá se, že jeho akumulace v těle může vést k neurologickým poruchám [163–165]. Ionty hliníku také snadno vytváří sloučeniny s fosfáty, což může vést k jejich nedostatku v lidském těle [166].

Vápník je esenciální prvek, který je jedním z hlavních komponentů kostí a většina vápníku v těle je soustředěna právě v kostech [167]. Je spojen s řadou nezbytných reakcí v těle a jeho uvolňování napomáhá hojení kostí [168,169]. Doporučená denní dávka vápníku pro dospělého člověka je 1000 mg na den [170]. Vápník se přidává těsně před odléváním, protože snižuje oxidaci taveniny tvorbou hustého filmu CaO na povrchu roztavené slitiny a zlepšuje také odolnost proti oxidaci při následném tepelném zpracování [171]. Slitiny hořčíku s vápníkem lze také precipitačně vytvrzovat [172,173]. Jako legující prvek hořčíku má vliv na zjemnění zrna, zlepšuje pevnost a také odolnost vůči tečení za zvýšených teplot díky tvorbě stabilní intermetalické fáze [174].

tab. 3.9 Legující prvky běžně využívané pro biomateriály na bázi hořčíku a jejich vliv na výsledné vlastnosti [150,153]

Legující prvek	Vliv na výsledné vlastnosti	Biokompatibilita
Al	Zlepšuje pevnost v tahu a tažnost. Má pozitivní vliv na korozní odolnost.	Neurotoxická [163]
Ca	Zlepšuje pevnost v tahu a má výrazně pozitivní vliv na odolnost proti tečení. Snižuje korozní odolnost.	Esenciální prvek
RE	Mají výrazně pozitivní vliv na odolnost proti tečení a korozní odolnost.	Těžké prvky vzácných zemin se usazují v mozku [175]
Mn	Zlepšuje pevnost v tahu, tažnost a odolnost proti tečení. V kombinaci s Al má pozitivní vliv na korozní odolnost.	Esenciální prvek, toxický ve vysoké koncentraci
Zn	Zlepšuje pevnost v tahu, při vyšším obsahu zhoršuje tažnost.	Esenciální prvek, toxický ve vysoké koncentraci
Zr	Zlepšuje pevnost v tahu, tažnost a odolnost proti tečení.	Souvislost s rakovinou jater a plic [176]
Sr	Zlepšuje pevnost v tahu, tažnost a odolnost proti tečení.	Stopový prvek s podobným efektem jako Ca
Li	Zhoršuje pevnost v tahu, zlepšuje tažnost.	Žádné významné riziko [177]
Ag	Zlepšuje pevnost v tahu a odolnost proti tečení.	Neznámé

Mezi prvky vzácných zemin (REE) se řadí 17 prvků, skandium (Sc), yttrium (Y) a 15 lanthanoidů. U komerčních slitin se jako zdroj RE prvků využívá Mischmetal, který obsahuje přibližně 50 % ceru, 25 % lanthanu a 15 % neodymu, popřípadě Didymium, které obsahuje 85 % neodymu a 15 % praseodymu [162,178]. V případě legování hořčíku mohou atomy RE nahrazovat atomy Mg ve struktuře mřížky, což může vést ke zpevňování v důsledku vzniku tuhého roztoku a zjemnění zrna, případně možností precipitačního vytvrzování [150]. RE prvky mají také pozitivní vliv na korozní odolnost hořčíkových slitin. Interagují s nečistotami jako je Fe, Ni nebo Co, vytváří intermetalické sloučeniny a oslabují tak negativní efekt těchto prvků na korozní odolnost hořčíku [179,180]. Navíc legováním RE prvky může docházet ke zvýšení stability hydroxidové vrstvy na povrchu a tedy ke zlepšení ochranného účinku této vrstvy [179,181,182].

Mangan mírně zvyšuje mez kluzu. Důležitějším efektem na hořčíkové slitiny je jeho pozitivní vliv na korozní odolnost v kombinaci s hliníkem ve slitinách Mg-Al a Mg-Al-Zn. Spolu s hliníkem působí na zvýšení korozní odolnosti v prostředí slané vody. K tomu dochází díky tvorbě intermetalických sloučenin s Fe a dalšími prvky, které mají negativní vliv na korozní odolnost [71]. Zirkonium má výrazný vliv na zjemnění zrna hořčíkových slitin. Vzhledem k mřížkovým parametrům α -Zr ($a = 0,323$ nm, $c = 0,514$ nm), které jsou velmi podobné mřížkovým parametrům Mg ($a = 0,320$ nm, $c = 0,520$ nm), se předpokládá, že při tuhnutí dochází ke vzniku

velkého množství zárodků bohatých na Zr, které během tuhnutí působí jako nukleační centra pro hořčík. Používá se pro přípravu hořčíkových slitin v kombinaci se Zn a RE, kde působí právě na zjemnění zrna. Nicméně se nevyužívá ve slitinách s Al nebo Mn, protože s těmito prvky tvoří stabilní sloučeniny, čímž snižuje jejich obsah v tuhém roztoku. Zirkonium také tvoří sloučeniny s Fe, Si, C, N, O a H přítomnými v tavenině [71].

Legováním hořčíkových slitin stronciem lze dosáhnout zlepšení pevnosti v důsledku zjemnění zrna a možnosti precipitačního vytvrzování. Sr také pozitivně ovlivňuje odolnost proti tečení. Vzhledem k nízké rozpustnosti v Mg (0,11 hm. %) je množství Sr, které je možné do Mg slitin přidat, omezeno. Větší množství Sr vede k jeho segregaci na hranici zrn, což vede ke zkřehnutí materiálu. Jedná se o esenciální stopový prvek, téměř 99 % z celkového obsahu Sr v těle je obsaženo v kostech [150].

Lithium je jediný legující prvek, který umožňuje změnu krystalové mřížky tvorbou β -fáze s prostorově centrovanou kubickou (BCC) mřížkou při obsahu Li nad 10,3 %. Tato změna má výrazně pozitivní vliv na houževnatost, nicméně se zároveň snižuje pevnost a korozní odolnost těchto materiálů [150]. Lithium se v medicíně využívá v řadě léčiv na psychiatrické poruchy [183], nicméně s Li jsou spojovány možné teratogenní účinky [184] a nefrologické a plicní dysfunkce [185].

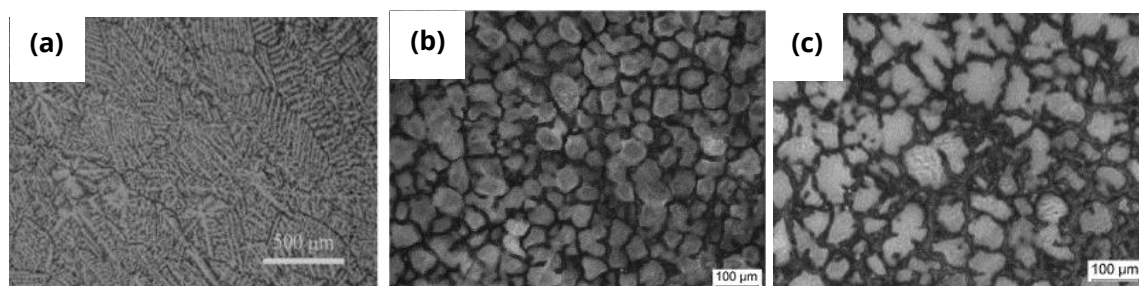
Dalším legujícím prvkem je stříbro. Rozpustnost stříbra v hořčíku je poměrně velká (15,14 hm. %) a v důsledku tvorby tuhého roztoku má pozitivní vliv na pevnost hořčíkových slitin [150]. V oblasti medicínských aplikací je stříbro využíváno pro své antibakteriální účinky. Používá se jako biocid pro zabránění infekce u pomalu se hojících zranění, jako jsou popáleniny, traumatická poranění nebo diabetické vředy [186]. Vysoce bioaktivní Ag^+ ionty penetrují bakteriálními membránami a v důsledku jejich interakce s enzymy a jinými proteiny přestávají být bakterie životaschopné. Stříbro je však považováno za rizikové pro člověka kvůli jeho souvislosti s argyrií, což je onemocnění projevující se trvalou pigmentací kůže a očí [187]. Nicméně toto onemocnění se projevuje pouze v případě dlouhodobého vystavení organismu účinkům stříbra a převážně u pacientů s dysfunkcí ledvin. Výsledky testů biokompatibility materiálů s obsahem stříbra nevykazují žádný negativní vliv na organismus [188,189].

Na výsledné mechanické vlastnosti Mg slitin má významný vliv velikost zrna a distribuce sekundární fáze [150]. Při pohybu dislokací u hořčíku, jsou hranice zrn překážkou jejich pohybu významnější než například u hliníku [190,191]. Proto jemnozrnná struktura hořčíkových slitin s hexagonální mřížkou podstatně zvyšuje pevnost materiálů při pokojové teplotě. Jemné precipitáty uvnitř zrna mohou také bránit pohybu dislokací, tím dochází k dalšímu zlepšení pevnosti materiálu [192].

3.6.1 Materiály na bázi Mg-Zn

Zinek je důležitým legujícím prvkem s relativně velkou rozpustností v hořčíku (6,2 hm. %) při eutektické teplotě 341 °C. Díky tvorbě tuhého roztoku dochází ke zlepšení mechanických vlastností slitiny [11]. V důsledku tvorby tuhého roztoku a možnosti precipitačního vytvrzování dochází při legování zinkem ke zpevnění materiálu a zvýšení jeho tvrdosti [193]. V případě komerčně vyráběných hořčíkových slitin je zinek jedním ze základních legujících prvků. Nejčastěji se používá v kombinaci s hliníkem (AZ91, AZ31, AZ61), manganem (AM50), zirkoniem (ZK60, WE43) nebo prvky vzácných zemin (WE43, ZE41) [150].

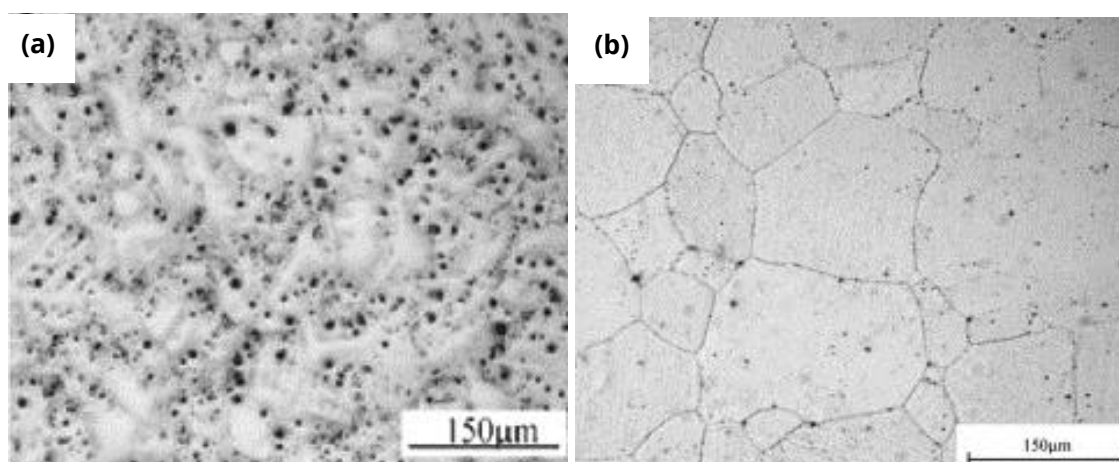
Běžné metody pro přípravu Mg-Zn slitin jsou gravitační a tlakové lití. Pro přípravu se využívají vysoce čistý Mg (> 99,5 %) a Zn (> 99,9 %), které se taví při teplotě od 700 do 800 °C v závislosti na obsahu Zn. V průběhu procesu je zapotřebí taveninu promíchávat a okolní atmosféra musí být tvořena vysoce čistým Ar, popřípadě se jako alternativa využívá směs CO₂ a SF₆. Pro zlepšení mechanických vlastností se Mg-Zn slitiny tepelně vytvrzují [150]. Struktura litých slitin hořčíku a zinku do obsahu 2 hm. % Zn je tvořena Mg maticí a sekundární dendritickou fází (obr. 3.28a). V závislosti na zvyšujícím se obsahu Zn (od 0,5 hm. % do 2 hm. % Zn) jsou dendritické struktury méně vyvinuté [194]. S rostoucím obsahem zinku se zmenšuje velikost zrn a roste podíl sekundární fáze na jejich hranicích, která je podle energiově disperzní spektroskopie (EDS) a difrakce z vybrané oblasti (SAED) tvořena fází MgZn₂ [194]. Při obsahu 5 hm. % Zn dochází k výraznému zjemnění zrna oproti nelegovanému Mg, sekundární fáze vyloučená na hranicích zrn je tvořena fází MgZn (v novější literatuře označovaná jako Mg₂₁Zn₂₅) a α-Mg (obr. 3.28b). Dalším zvyšováním obsahu Zn efekt zjemňování zrna slábne až do 7 hm. % Zn (obr. 3.28c) [195].



obr. 3.28 Mikrostruktura slitiny Mg se 2 hm. % Zn [194] (a), 5 hm. % Zn (b), 7 hm. % Zn [195] (c)

Distribuce sekundární fáze je výrazně závislá také na tepelném zpracování. Zvýšením teploty dochází k rozpuštění sekundární fáze a rychlým ochlazením je zabráněno precipitaci, čímž vzniká přesycený tuhý roztok a mikrostruktura se stává homogenní [107,196]. Pro dosažení

homogenní struktury je zapotřebí dostatečná teplota. Kubásek a kol. ve své práci [197] uvádí, že žíhání při teplotě 300 °C po dobu 150 h nevede k úplnému rozpuštění fáze MgZn a tato teplota je pro homogenizaci struktury nedostatečná. Wei a kol. ve své práci [196] dosáhli úplného rozpuštění 3 hm. % Zn v Mg žíháním při teplotě 330 °C po dobu 90 h a následným rychlým ochlazením do vody (obr. 3.29). Zhang a kol. [107] dosáhli homogenizace hořčíkové slitiny s obsahem 4 hm. % Zn již po 2 h žíháním při teplotě 350 °C a následným rychlým ochlazením. Homogenní struktura je výhodná pro další tepelné zpracování, jako např. precipitační vytvrzování a dosažení lepších mechanických vlastností [150].

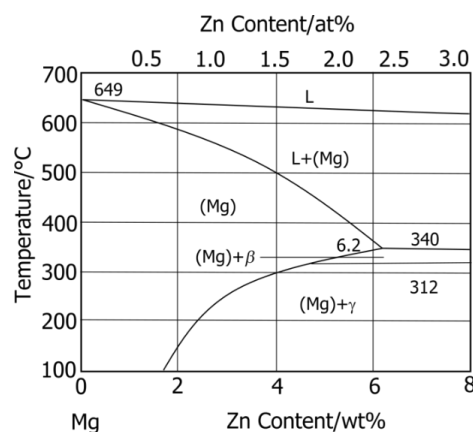


obr. 3.29 Mikrostruktura slitiny hořčíku se 4 hm. % Zn po odlití (a), žíhané při 330 °C po dobu 90 h a následně ochlazené do vody (b) [196]

Zpracování metodami práškové metalurgie

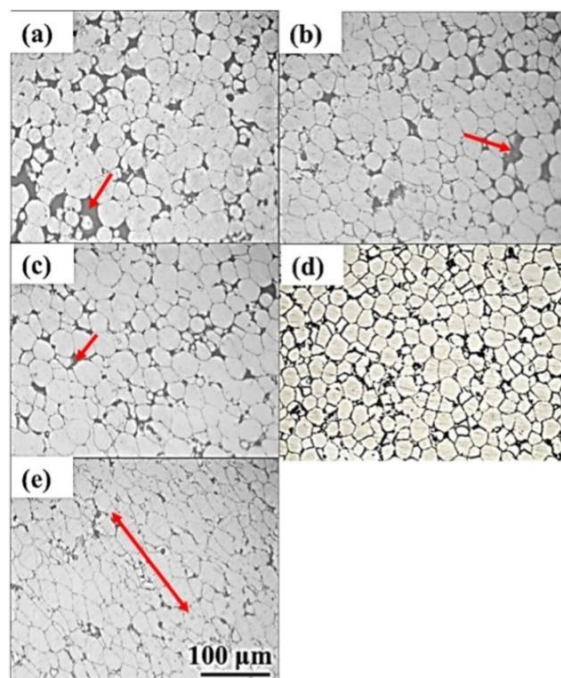
Příprava materiálu má velký vliv na jeho strukturu a výsledné vlastnosti. Carboneras a kol. [149] ve své práci uvádí, že hořčík připravený práškovou metalurgií může dosáhnout lepších mechanických vlastností než litý hořčík díky jemnějšímu zrně. Prášková metalurgie se tedy nabízí jako potencionální metoda pro přípravu Mg-Zn slitin i nad rámec možností konvenčních metod výroby.

Vliv teploty na přípravu Mg slitin z práškové směsi Mg se 3 hm. % Zn lisováním za tepla v polotuhém stavu studoval Luo a kol. v práci [198]. Uvedená směs prášků byla míchána po dobu 24 h. Následně byly směsi zahřívány na teploty 540, 560, 580, 600 a 620 °C po dobu 30 min na základně binárního diagramu Mg-Zn uvedeného na obr. 3.30. Zahřáté směsi byly poté lisovány při tlaku 15 MPa.



obr. 3.30 Mg-Zn fázový diagram v oblasti od 0 do 8 hm. % Zn [199]

Mikrostruktura připravených materiálů je zobrazena na obr. 3.31. Podle uvedených výsledků roste relativní hustota připravených materiálů z přibližně 83 % při teplotě lisování 540 °C na 97 % při teplotě lisování 600 °C, dalším zvýšením teploty lisování však relativní hustota opět klesá na hodnotu cca 91 %. Na základě měnícího se trendu relativních hustot je pravděpodobné, že při teplotách 540 – 580 °C probíhá proces zhutňování pomaleji než při teplotách 580 – 600 °C. Při vyšší teplotě, tedy 620 °C, dochází ke vzniku velkého podílu taveniny, která má negativní vliv na zhutňování práškového materiálu.



obr. 3.31 Mikrostruktura slitiny hořčíku se 3 hm. % Zn s vyznačenými póry připravené při teplotě 540 °C (a), 560 °C (b), 580 °C (c), 600 °C (d) a 620 °C (e) [198]

Přípravou Mg-Zn biomateriálů metodami práškové metalurgie s obsahem Zn nad limitem rozpustnosti Zn v Mg se zabýval Yan a kol. [200]. Materiály připravené z prášků Mg a Zn (6; 14,5;

25,3 a 40,3 hm. %) byly zpracovány slinováním při teplotě 500-550 °C po dobu 2 h, následně byly 2 h předeřívány při teplotě 350 °C a poté extrudovány (350 °C, extruzní poměr 15:1). Nakonec byly materiály s obsahem 6 hm. % tepelně zpracovány (T4, T5 a T6, tab. 3.10).

tab. 3.10 Tepelné zpracování Mg-Zn materiálů [200]

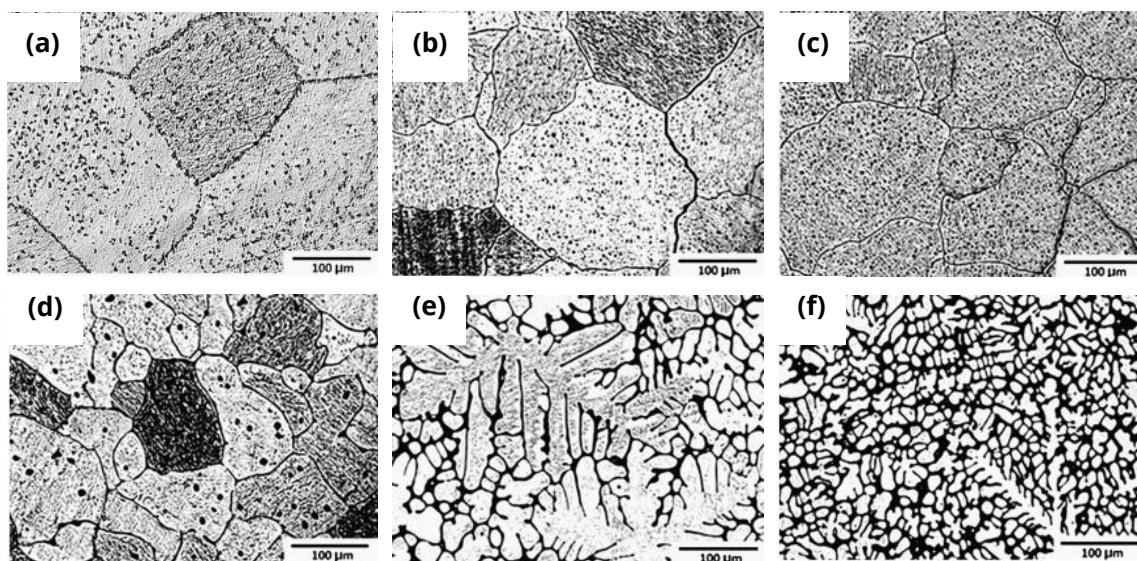
Metoda	Popis
T4	Žihání při 450 °C po dobu 12 h následované kalením ve vodě.
T5	Stárnutí při 150 °C po dobu 24 h.
T6	Žihání při 450 °C po dobu 12 h následované kalením ve vodě a stárnutím při 150 °C po dobu 24 h.

Mikrostruktura extrudovaných slitin Mg-Zn byla tvořena jemnými rovnoběžnými zrny a řadami podlouhlých hrubších zrn. S rostoucím obsahem Zn se ve struktuře objevují hrubší křehké intermetalické fáze. V materiálech s obsahem 6 a 14,5 hm. % Zn byla dominantní intermetalická fáze MgZn. Při obsahu Zn 25,3 a 40,3 % byla majoritní intermetalickou fází $MgZn_2$ a část Zn zůstala nezreagovaná. Následné tepelné zpracování vedlo ke hrubnutí zrna a k precipitaci intermetalické fáze ve formě jemných částic. Nicméně došlo také ke tvorbě mikropórů v důsledku Kirkendallova jevu. Pevnost v tlaku extrudovaných materiálů byla nejvyšší pro materiál s 14,5 hm. % Zn (cca 396 MPa), což je v porovnání s kostí (130-180 MPa) podstatně více [201,202]. Nicméně jsou tyto hodnoty podstatně blíže pevnosti kosti ve srovnání se slitinami titanu s pevností v tlaku 758-1117 MPa [201] nebo korozivzdornými oceli s pevností v tlaku 480-834 MPa [200,201]. Vyšší obsah Zn (14,5 hm. %) vede ke hrubnutí vzniklé intermetalické fáze. Rozhraní těchto částic a matrice při deformaci působí jako zdroje trhlin v materiálu a pevnost v tlaku se snižuje [203,204]. Modul pružnosti připravených materiálů se snižoval s obsahem Zn z hodnoty 40,8 GPa pro 6 hm. % Zn na hodnotu 38,6 GPa pro materiál s obsahem 40,3 hm. % Zn. Stárnutím dochází k rekrystalizaci zrn, nevýhodou je také tvorba mikrotrhlin. Modul pružnosti se v případě stárnutí materiálu s obsahem 6 hm. % po dobu 24 h při 150 °C snižuje až na hodnotu 36,1 GPa. Nicméně v porovnání s kostí, která má modul pružnosti 3 až 20 GPa je modul pružnosti stále dostatečný. Zpracování daného materiálu lze tedy volit tak, aby se modul pružnosti blížil modulu pružnosti kosti [200]. Při vyšším obsahu Zn dochází v důsledku přítomnosti velkých částic intermetalických fází k výraznější mikrogalvanické korozi. Ve vzniklých mikropórech může docházet k zakoncentrovávání Cl^- iontů, což vede k pittingu a lokální korozi. Nejlepší odolnost proti korozi vykazoval extrudovaný materiál s 6 hm. % Zn díky jemnozrnné homogenní struktuře s jemnými částicemi intermetalické fáze. Korozní produkty byly tvořeny zejména $Mg(OH)_2$ a při vyšších obsazích Zn také ZnO [200].

3.6.2 Materiály na bázi Mg-Ca

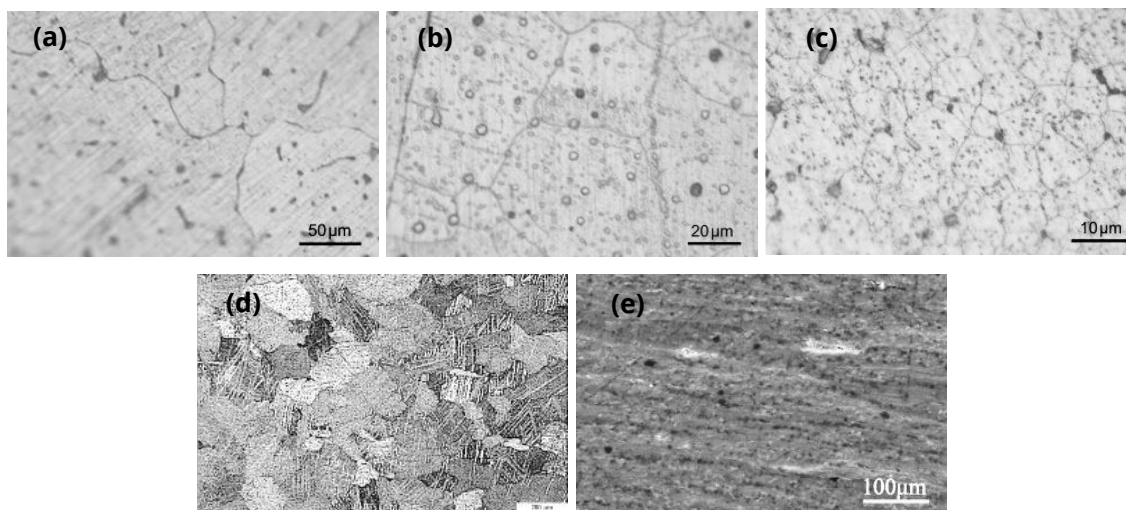
V současnosti se komerčně vyrábí slitiny hořčíku s vápníkem pouze jako předslitiny pro výrobu dalších ternárních a kvarternárních slitin. Tyto slitiny se odlévají při teplotě 670-800 °C a při výrobě je potřeba taveninu mechanicky promíchávat minimálně po dobu 15 až 30 min [150]. Vzhledem k vysoké afinitě Ca ke kyslíku celý proces probíhá v atmosféře Ar nebo směsi CO₂ a SF₆ [150]. Z fázového diagramu Mg-Ca vyplývá, že maximální rozpustnost vápníku v hořčíku v rovnovážných podmínkách je omezena do 1,34 hm. % [205].

Vliv obsahu Ca na mikrostrukturu litých Mg-Ca slitin je znázorněn na obr. 3.32. Zvýšení obsahu vápníku má vliv na velikost zrna hořčíkové slitiny. S obsahem Ca 0,5 hm. % se velikost zrna mírně zmenšuje a zvyšování obsahu Ca až na 10 hm. % vede k dalšímu zjemnění struktury. V případě slitin Mg-Ca dochází k precipitaci Mg₂Ca fáze již při obsahu 0,5 hm. % Ca. Podíl této fáze se zvyšuje s rostoucím obsahem Ca. Při obsahu vápníku nad 5 hm. % dochází ke vzniku dendritické struktury a eutektické fáze tvořené α-Mg tuhým roztokem a intermetalickou fází Mg₂Ca [205].



obr. 3.32 Mikrostruktura hořčíku bez příměsi Ca (a), s 0,5 hm. % Ca (b), s 1,25 hm. % Ca (c), s 2,5 hm. % Ca (d), s 5 hm. % Ca (e) a s 10 hm. % Ca (f) [205]

Na obr. 3.33 jsou znázorněny mikrostruktury slitin, které obsahují stejné množství vápníku a liší se pouze zpracováním. Částice intermetalické fáze Mg₂Ca jsou distribuovány jak na hranicích zrn, tak i v zrnech α-Mg tuhého roztoku. Následné zpracování vede k významnému zjemnění zrna a to zejména v případě práškové metalurgie [71,133,169,206].



obr. 3.33 Mikrostruktura Mg-1Ca slitiny zpracované litím [133] (a), válcováním [133] (b), extruzí [133] (c), kovááním [169] (d) a práškovou metalurgií [206] (e)

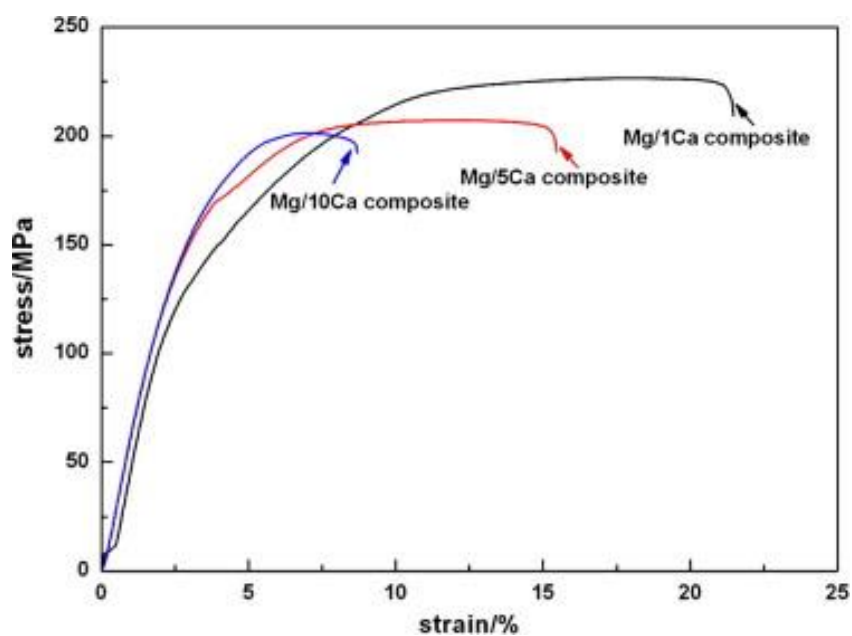
Díky zjemnění struktury může obsah vápníku vést ke zpevnění materiálu [174]. Vápník zlepšuje také odolnost vůči tečení za zvýšených teplot [207], ale také zvyšuje riziko vzniku trhlin při tuhnutí a chladnutí [174].

Zpracování metodami práškové metalurgie

K výraznému zjemnění struktury došlo přísadou 5 hm. % Ca do slitiny Mg s 6 hm. % Zn (Mg-6Zn) v práci Zhou a kol. [192]. Materiály připravené z atomizované slitiny Mg s 6 hm. % Zn připravené lisováním za tepla při teplotě 300 °C a následně extrudované při teplotě 330 °C s extruzním poměru 39:1 byly porovnávány s materiálem s obsahem 5 hm. % Ca, připraveným stejným způsobem. Podle XRD analýzy byla struktura materiálů Mg-6Zn tvořena α -Mg, $Mg_{51}Zn_{20}$ a Mg_2Zn_3 . V případě materiálu Mg-6Zn-5Ca podíl fází $MgZn_3$ a $Mg_{51}Zn_{20}$ poklesl a byly detekovány fáze $Ca_2Mg_6Zn_3$, Mg_2Ca a $MgZn_2$. Velikost zrn materiálu Mg-6Zn byl v rozmezí 1 až 2 μm . Vlivem Ca došlo ke zmenšení velikosti zrn na 0,5 až 1 μm a ke zvýšení pevnosti v tlaku z 297 na 408 MPa a meze kluzu z 236 na 353 MPa.

V práci Zhenga a kol. [206] byly studovány materiály na bázi hořčíku s 1, 5 a 10 % Ca připravené z práškové směsi metodami práškové metalurgie. Mg a Ca prášky o velikosti částic do 150 μm a 80 μm byly vysušeny ve vakuové peci a následně míchány v polyethylenové láhvi s achátovými koulemi. Připravené směsi byly lisovány za studena při 400 MPa a následně lisovány za tepla při teplotě 320 °C tlakem 350 MPa po dobu 20 min. Takto připravené vzorky byly extrudovány při teplotě 300 °C s extruzním poměrem 9:1. Z tahové zkoušky připravených materiálů vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem Ca docházelo ke snižování pevnosti v tahu

z cca 217 MPa (1 hm. % Ca) na cca 200 MPa (10 h. % Ca). Současně se zmenšila tažnost z cca 14 % na cca 8 % (obr. 3.34).



obr. 3.34 Tahové materiálů na bázi hořčíku s 1, 5 a 10 hm. % Ca [206]

3.7 Víceprvkové systémy biomateriálů na bázi zinku

Stejně jako v případě jiných v těle biologicky rozložitelných materiálů musí být zvážena biokompatibilita jednotlivých složek materiálu. V tab. 3.11 jsou uvedeny příklady legujících prvků, které byly v případě biomateriálů na bázi Zn zkoumány, jejich vliv na vlastnosti materiálu a lidský organismus.

tab. 3.11 Legující prvky běžně využívané pro biodegradabilní zinkové slitiny, biokompatibilita a vliv na výsledné vlastnosti [7,11,153,208,209]

Legující prvek	Vliv na výsledné vlastnosti	Biokompatibilita
Mg	Zlepšuje mechanické vlastnosti, snižuje korozní odolnost [72]	Esenciální prvek. Aktivátor enzymů, regulátor proteinové syntézy a svalových kontrakcí, stabilizátor DNA a RNA. Nadměrné množství vede k nevolnosti
Ca	Zlepšuje mechanické vlastnosti, snižuje korozní odolnost [72]	Esenciální prvek. Téměř 99 % vápníku v těle je obsaženo v kostech. V těle dále plní funkci v signalizaci, účastní se na svalových kontrakcích, srážení krve, funkci buněk apod. Nadměrné množství vede k omezení absorpci jiných minerálů ve střevech.
Fe	Zhoršuje korozní odolnost v důsledku galvanické koroze [210]	Esenciální prvek. Rozhodující pro životně důležité biochemické činnosti, včetně transportu kyslíku. Nadměrné množství vede ke vzniku lézí v zažívacím traktu, šoku a poškození jater.
Cu	Při obsahu do 4 hm. % zlepšuje mechanické vlastnosti, ale snižuje odolnost vůči korozi [83,211]	Esenciální stopový prvek. Nezbytný pro imunitní systém, má pozitivní vliv na proliferaci endoteliálních buněk, zlepšuje antibakteriální vlastnosti. Nadměrný příjem vede k neurodegenerativním onemocněním, jako je Alzheimerova, Menkesova a Wilsonova nemoc [212].
Mn	Snižuje korozní odolnost v důsledku galvanické koroze [213]	Esenciální stopový prvek. Aktivátor enzymů, jeho nedostatek vede k osteoporóze, cukrovce a ateroskleróze. Nadměrné množství Mn je neurotoxické.
Sr	Zlepšuje mechanické vlastnosti [72]	99 % z celkového obsahu v těle je v kostech. Nízké dávky Sr stimulují tvorbu nových kostí. Vysoká dávka vede k abnormalitám kostry.
Li	Zlepšuje pevnost v tahu, zhoršuje kujnost a korozní odolnost [214]	Využívá se v léčbě maniodepresivní psychózy. Vyšší dávka vede ke zhoršení funkce jater a neurotoxicitě.
Al	Zlepšuje mechanické vlastnosti a zhoršuje korozní odolnost	Primárně se hromadí v kostech a nervovém systému. Je spojován s řadou neurodegenerativních onemocnění. Může způsobit poškození svalových vláken a snižuje životaschopnost osteoblastů.

Z již provedených experimentů vyplývá, že uvolňování Zn během procesu degradace by mělo být pro lidský organizmus bezpečné, nicméně toxicita biomateriálů by měla být zkoumána jednotlivě pro všechny materiály [7].

Z hlediska biokompatibility jsou nejvhodnějšími prvky pro legování zinku Mg, Ca, Cu, Mn a Sr, protože se jedná o esenciální prvky. V práci [72] se Li a kol. zabývali chováním *in vitro* a *in vivo* binárních slitin Zn s Mg, Ca a Sr. Výsledky testů ukázaly dobrou buněčnou odezvu a v případě *in vivo* testů byla pozorována tvorba kosti v místě implantátu bez zánětlivé reakce. Rychlost koroze jednotlivých materiálů byla 0,17 (Zn-1Mg), 0,19 (Zn-1Ca) a 0,22 mm/rok (Zn-1Sr) [72].

Dalším parametrem pro volbu legujících prvků je jejich vliv na mechanické vlastnosti. Implantované biomateriály by měly mít mechanické vlastnosti kompatibilní s vlastnostmi substituované tkáně [208]. Mechanické vlastnosti čistého zinku, jsou však v případě konvenčních metod přípravy nedostačující [7].

Slitiny Zn vykazují široký rozsah mezí pevnosti v tahu od 87 do 399 MPa a tažnost od 0,9 do 170 % [73,211,215,216]. I malé množství legujících prvků může vést k výraznému zlepšení mechanických vlastností. Například přidáním 0,15 % Mg k čistému Zn se zvyšuje jeho mez pevnosti v tahu z 18 MPa na 250 MPa a tažnost z 0,32 na 22 % [73,137]. Výrazný vliv na výsledné mechanické vlastnosti slitin zinku má také zpracování. Válcování a extruze za tepla vedou ke zlepšení pevnosti a houževnatosti [1,73,137,217]. Litá slitina Zn-1Mg-1Ca má mez pevnosti v tahu 130 MPa a tažnost 1 %. Zpracováním této slitiny válcováním za tepla došlo ke zvýšení meze pevnosti v tahu na 197 MPa a tažnosti na 8,5 %. Extruze za tepla vedla ke zvýšení pevnosti v tahu na 250 MPa a tažnosti na 5,2 % [137].

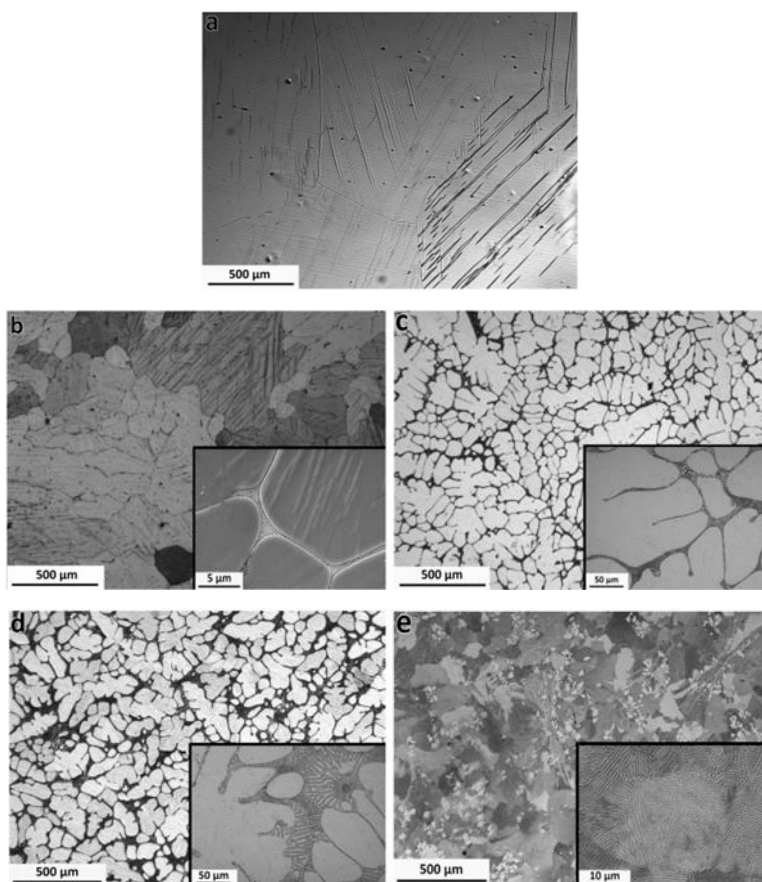
3.7.1 Materiály na bázi Zn-Mg

Nejvíce studovaným legujícím prvkem zinku v oblasti biodegradabilních materiálů je hořčík. Slitiny Zn s Mg patří do systému lehkých slitin. V praxi se používají v automobilovém průmyslu a pro výrobu přenosných přístrojů. Jedná se o materiály, které jsou obecně považované za potenciální biologicky rozložitelné materiály pro lékařské využití [107].

Vliv obsahu hořčíku na mikrostrukturu Zn-Mg slitin byl zkoumán v práci Mostaeda a kol. [73]. Práškové směsi s obsahem 0; 0,15; 0,5; 1 a 3 hm. % Mg v Zn byly roztaveny při teplotě 500 °C. Poté byly slitiny odlity, žíhány při 350 °C po dobu 48 h za účelem homogenizace struktury a poté ochlazeny do vody. Takto připravené materiály byly extrudovány při teplotě 250 °C s extruzním poměrem 6:1. Poté byly z připravených válečků extrudovány malé trubičky s vnitřním

průměrem 1,5 mm a vnějším průměrem 4 mm. Extruze probíhala při teplotě 300 °C s extruzním poměrem 16:1 [73].

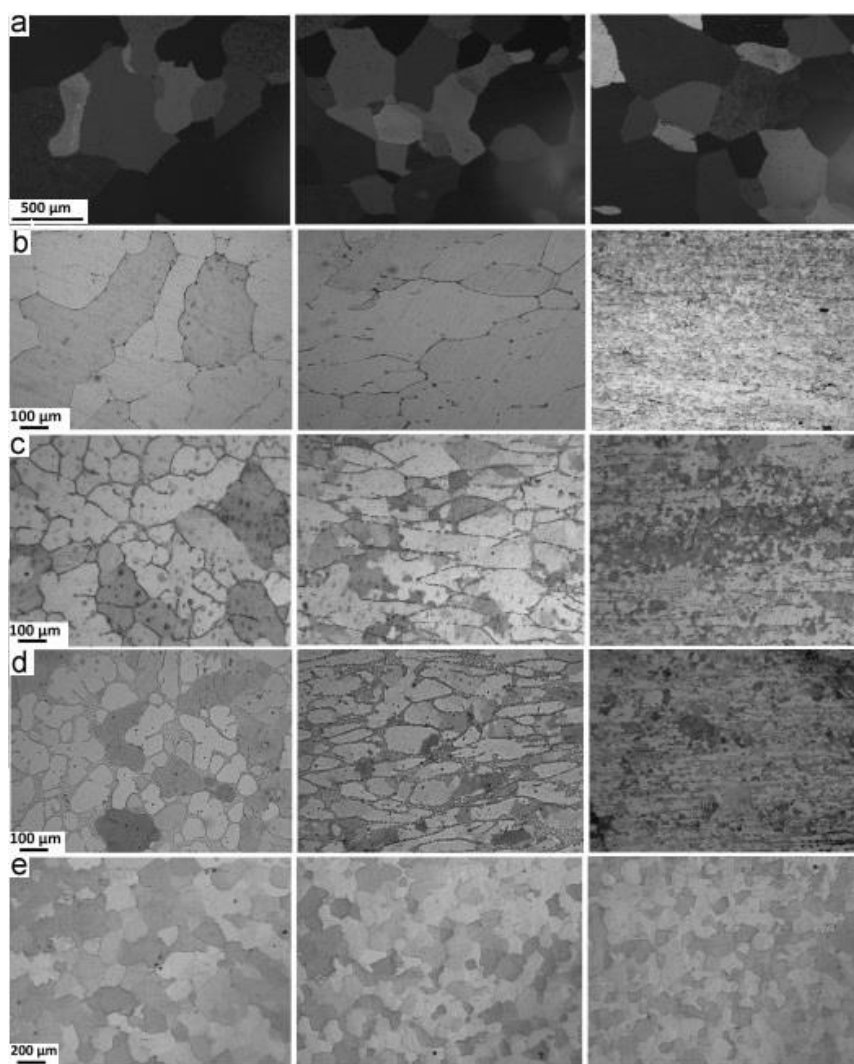
Mikrostruktury připravených materiálů jsou uvedeny na obr. 2.15. Mikrostruktura čistého Zn byla tvořena zrny o velikosti větší než 1 mm (obr. 3.35a). Přísadou 0,15 hm. % Mg došlo k výraznému zmenšení struktury, která byla složena z jemných dendritických zrn Zn a eutektické směsi Zn a Mg_2Zn_{11} (obr. 3.35b). Vyšší podíl Mg vede k zvýšení objemu eutektické směsi a ke snížení velikosti zrna (obr. 3.35c,d). Plně eutektická struktura s jemnou lamelární strukturou byla pozorována při obsahu 3 hm. % Mg (obr. 3.35e) [73].



obr. 3.35 Mikrostruktura slitin Zn v litém stavu s obsahem 0 hm. % Mg (a), 0,15 hm. % Mg (b), 0,5 hm. % Mg (c), 1 hm. % Mg (d) a 3 hm. % Mg (e) [73]

Mikrostruktury slitin po rozpouštěcím žíhání a ochlazení do vody jsou uvedeny na obr. 3.36 vlevo. U slitin s koncentrací Mg pod hranicí rozpustnosti se eutektická struktura rozpustila, čímž vznikl přesycený tuhý roztok Zn (obr. 3.36a,e). U slitin s vyšším obsahem Mg než je hranice rozpustnosti Mg v Zn (0,15 hm. %) došlo ke změně eutektické fáze v interdendritické oblasti z lamelární morfologie na jednotlivé částice Mg_2Zn_{11} na hranicích zrn (obr. 3.36b-d). Uprostřed

jsou uvedeny snímky mikrostruktury po první extruzi. Vpravo jsou snímky mikrostruktury materiálů po druhém zpracování extruzí při vytlačování trubiček [73].



obr. 3.36 Mikrostruktura slitin Zn. Nedeformovaná struktura po žíhání (vlevo), struktura po první extruzi (uprostřed), struktura po druhé extruzi (vpravo). Obsah Mg ve slitině je 0 hm. % (a), 0,15 hm. (b), 0,5 hm. % (c), 1 hm. % (d) a 3 hm. % (e) [73]

U čistého Zn byla mikrostruktura rovnoosá ve všech oblastech a při extruzi docházelo ke zjemnění zrna. Nicméně v případě první extruze byla zrna v porovnání s velikostí zrn po extruzi hrubší, přestože vytlačovací poměr byl v tomto případě vyšší. To bylo způsobeno vyšší teplotou při extruzi v kombinaci s nízkou rekrystalizační teplotou. U všech slitin s dendritickou strukturou a sítí intermetalické fáze Mg_2Zn_{11} podél hranic zrn došlo po první extruzi k prodloužení dendritických zrn ve směru extruze. Po druhé extruzi došlo ke vzniku jemnozrné struktury, fáze Mg_2Zn_{11} byla výrazně deformovaná a distribuována téměř rovnoběžně ve směru extruze [73].

V článku Vojtěcha a kol. [84] se rovněž zabývali přípravou Zn-Mg slitin s obsahem 1; 1,5 a 3 hm. % Mg v Zn. Práškové směsi byly roztaveny při teplotě 500 °C a následně odlity do litinové formy. Takto připravené ingoty byly následně extrudovány při teplotě 400 °C s extruzním poměrem 1:11. V porovnání s čistým Zn, jehož struktura je tvořena velkými zrny o velikosti od 100 µm do 1 mm, byla struktura materiálů s obsahem Mg podstatně jemnozrnnější. Slitiny s obsahem 1 a 1,5 hm. % Mg byly podeutektické a strukturu tvořili primární dendrity Zn a eutektická směs Zn a Mg_2Zn_{11} . Průměrná tloušťka dendritických větví v obou slitinách byla přibližně 30 µm. Rozdíl mezi slitinami s 1 a 1,5 hm. % Mg byl v podílu eutektické směsi, která se zvyšuje s rostoucím obsahem Mg. Slitina Zn s 3 hm. % Mg byla čistě eutektická a obsahovala jemnou směs fází Zn a Mg_2Zn_{11} . Mikrostruktura byla tvořena oblastmi o velikosti 50 a 500 µm se shodnou orientací intermetalické fáze [84].

Tvrдост připravených materiálů byla závislá na obsahu Mg. Se zvyšujícím se podílem Mg se tvrdost materiálu zvýšila z 25 HV 5 u čistého Zn na 200 HV 5 u slitiny s 3 hm. % Mg. Zvýšení tvrdosti bylo důsledkem rostoucího podílu tvrdé intermetalické fáze Mg_2Zn_{11} . Pevnost v ohybu se s rostoucím obsahem Mg zvyšovala pouze do 1 hm. % Mg, kdy dosáhla hodnoty cca 190 MPa. Zvýšením obsahu Mg na 1,5 hm. % se pevnost mírně snížila a dalším zvýšením obsahu Mg došlo k jejímu prudkému poklesu. Čistě eutektická slitina s obsahem 3 hm. % Mg vykazovala nízkou hodnotu meze pevnosti cca 30 MPa srovnatelnou s mezí pevnosti čistého Zn. Tato nízká hodnota byla pravděpodobně způsobena vysokým podílem eutektika a hrubostí zrna. V případě slitin s 1 a 1,5 hm. % Mg se zvýšila pevnost materiálu v důsledku přítomnosti jemných primárních dendritů Zn a tvrdé sítě eutektické fáze [84].

4 CÍLE PRÁCE

Téma disertační práce je zaměřeno na přípravu a charakterizaci binárních systémů biomateriálů na bázi hořčíku a zinku připravených práškovou metalurgií. Cíle práce jsou zaměřeny na design, přípravu a studium fyzikálně mechanických charakteristik připravených víceprvkových biomateriálů.

Cílem disertační práce je zjištění nových poznatků o možnostech přípravy materiálů na bázi Zn a Mg z prášků metodou lisování za tepla. Mimo základní binární systémy Mg-Zn a Zn-Mg bude studován vliv Ca na výslednou strukturu a mechanické vlastnosti binárních systémů s Mg, případně Zn při zpracování práškovou metalurgií.

Dílčí cíle disertační práce:

- Výroba experimentálního materiálu z prášků Zn lisováním za tepla, hodnocení vlivu velikosti a tvaru prášku na parametry přípravy, mikrostrukturu a výsledné mechanické vlastnosti.
- Vliv složení binárních směsí Mg-Zn a Zn-Mg na výslednou mikrostrukturu, prvkové a fázové složení a mechanických vlastností.
- Hodnocení vlivu procesních parametrů na strukturu a vlastnosti materiálů na bázi Mg-Zn a Zn-Mg.
- Příprava materiálů z binárních směsí Mg-Ca a Zn-Ca, hodnocení z hlediska mikrostruktury, prvkového a fázového složení a mechanických vlastností.
- Posouzení vlivu procesních parametrů na strukturu a vlastnosti materiálů na bázi Mg-Ca a Zn-Ca.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Metodika a experimentální zařízení

Základní materiály ve formě kovových prášků byly analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu – ZEISS EVO LS 10 (SEM). Byla provedena základní charakterizace prášků, tedy hodnocení velikosti a tvaru práškových částic. Následně byla provedena prvková analýza složení práškových částic metodou energiově disperzní analýzy (EDS) – OXFORDINSTRUMENTS X-MAX 80 mm².

Z vyrobeného experimentálního materiálu byly pomocí univerzální rozbrušovací pily Secotom 50 (Struers) připraveny vzorky pro metalografické hodnocení a mechanické zkoušky. Vzorky pro metalografickou analýzu a hodnocení mikrotvrdosti byly zality do epoxidové pryskyřice, vybroušeny a vyleštěny na automatické brusce Tegramin-25 (Struers) standardním metalografickým způsobem. Finálním krokem bylo leštění diamantovou pastou se střední velikostí částic 0,25 μm . Jako smáčedlo byl kvůli vysoké reaktivitě zkoumaného materiálu použit isopropanol. Základní metalografické hodnocení mikrostruktury bylo provedeno na světelném mikroskopu ZEISS Axio Observer Z1_M. Pro pozorování mikrostruktury pomocí SEM byly vzorky leptány 5% roztokem kyseliny dusičné v etanolu (Nital). Mikrotvrdost dle Vickerse byla měřena na přístroji LM 248at od společnosti LECO při zatížení 25 g podle normy ČSN EN ISO 6507-1 [218].

Pro hodnocení ohybových vlastností připravených materiálů metodou tříbodového ohybu byly připraveny vzorky odebrané ze středové oblasti připravené tablety, které byly vybroušeny do kvádrů o rozměrech 4×4×18 mm. Zkouška byla provedena na univerzálním trhacím stroji Zwick Z020 dle normy ČSN EN ISO 7438 [219]. Vzdálenost podpěr byla 16 mm a poloměr trnu byl 2,5 mm. Lomové plochy po tříbodovém ohybu byly fraktograficky hodnoceny pomocí SEM. Dokumentace byla prováděna v tahové oblasti trámeček ve shodné orientaci se směrem šíření lomu.

Strukturní a fázová analýza připravených materiálů byla provedena metodou rentgenové difrakce (XRD) na přístroji SmartLab od firmy Rigaku s Bragg-Brentanovým uspořádáním na odraz s geometrií θ/θ . Jako zdroj byla použita rentgenka s charakteristickým CuK α _{1,2} zářením s β filtrem v primárním svazku a lineárně pozičně citlivým detektorem D-Tex. Pro fokusaci rentgenového svazku byly použity Sollerovy clony (5°), maska (10 mm), divergenční clona (2/3°) a rozptylové clony (11 a 12 mm). Difrakce byla měřena v rozsahu úhlů 25-120° s velikostí kroku 0,02° a rychlostí 0,1°/s. K vyhodnocení kvalitativní fázové analýzy byl použit program HighScore Plus od firmy PANAnalytical a databáze JCPDS PDF-4 od firmy NIST.

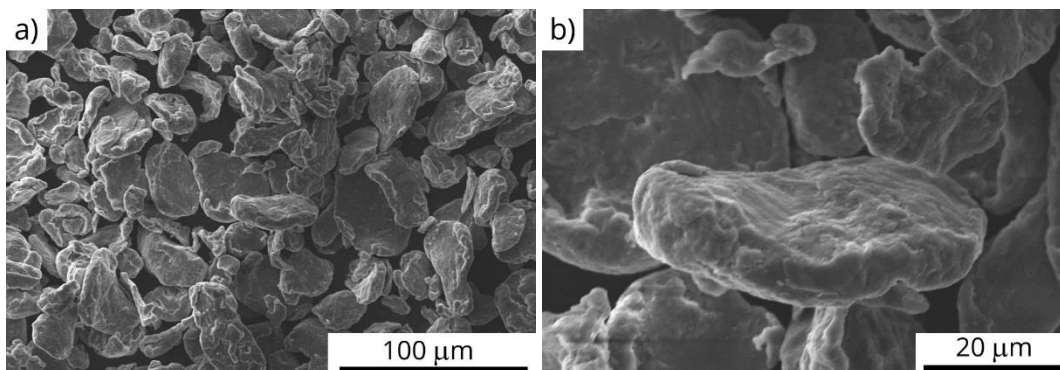
Prvková analýza a mapy prvkového složení připravených materiálů byly provedeny metodou EDS na elektronových mikroskopech ZEISS EVO LS 10 a JEOL JSM-7600F s využitím EDS analyzátorů OXFORDINSTRUMENTS X-MAX 80 mm² (ZEISS) a Ultim[®] Max (JEOL).

5.2 Základní materiál

Jako základní materiál pro přípravu experimentálního materiálu byly použity hořčík, zinek a vápník ve formě kovových prášků. V případě zinku byly použity dva druhy prášků lišící se střední velikostí částic 7,5 a 150 μm , dále značeny jako Zn7,5 a Zn150. Pro zabránění oxidace základního materiálu byla veškerá manipulace prováděna v inertní atmosféře rukavicového boxu (N₂, 5.0).

5.2.1 Charakterizace Mg prášku

Mg prášek s velikostí částic do 50 μm byl dodán společností Goodfellow Cambridge Limited (Huntingdon, VB). Prášek byl připraven mechanicky (mletím) a měl nepravidelný kulový, popř. podlouhlý tvar (obr. 5.1). Střední velikost částic byla stanovena na cca 30 μm . Čistota Mg prášku deklarovaná dodavatelem byla 99,8 %, nicméně výsledky EDS analýzy ukázaly vrstvu oxidu na povrchu práškových částic. Tato oxidová vrstva se na hořčíku očekává a vzniká řízenou oxidací povrchu při výrobě.



obr. 5.1 Částice Mg prášku, SEM (a), detail částice (b)

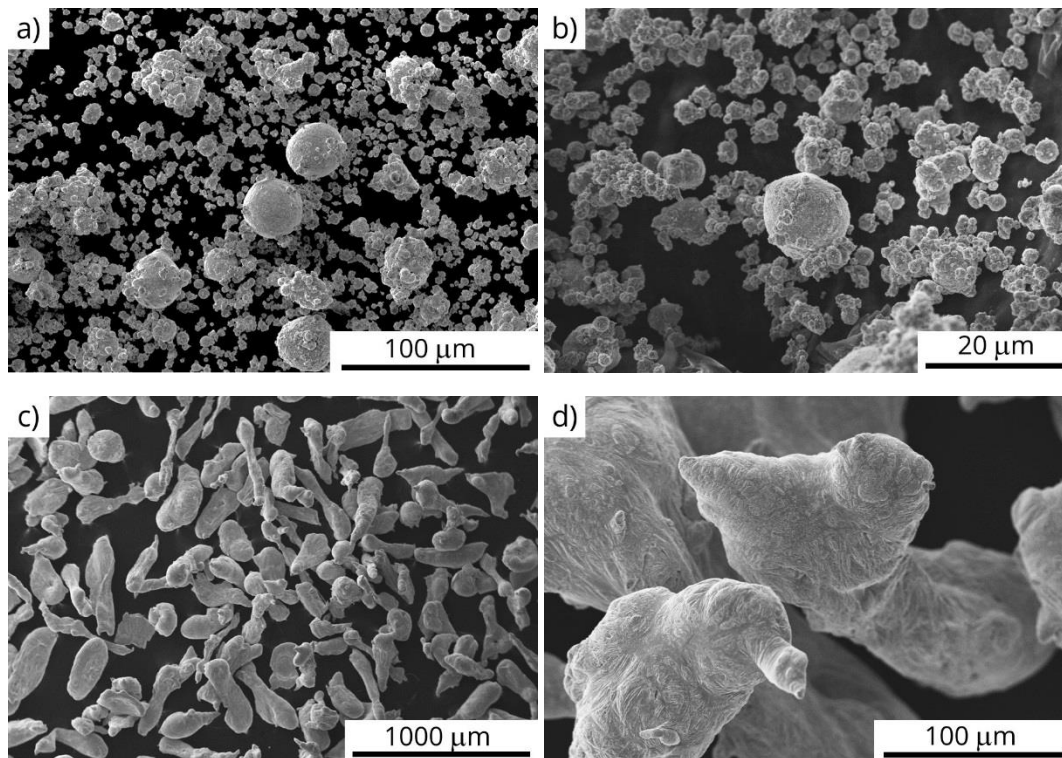
5.2.2 Charakterizace Zn prášků

Pro experimentální část byly použity dva Zn prášky s rozdílnou deklarovanou střední velikostí částic 7,5 a 150 μm od společnosti Goodfellow Cambridge Limited (Huntington, VB) (obr. 5.2). Práškový Zn se střední velikostí částic 7,5 μm byl připraven elektrotermickým procesem a Zn prášek se střední velikostí částic 150 μm byl připraven atomizací vzduchem.

Částice prášku s deklarovanou velikostí částic 7,5 μm měly sférický tvar a jejich velikost byla v rozmezí od 1 μm do maximální hodnoty 20 μm . Menší částice měli tendenci se připojovat k větším částicím a vytvářet shluky. Částice prášku s deklarovanou velikostí částic 150 μm byly

nepravidelného podlouhlého tvaru s menším podílem kulatých částic. Rozměry částic se pohybovaly v rozmezí od 40 do 640 μm .

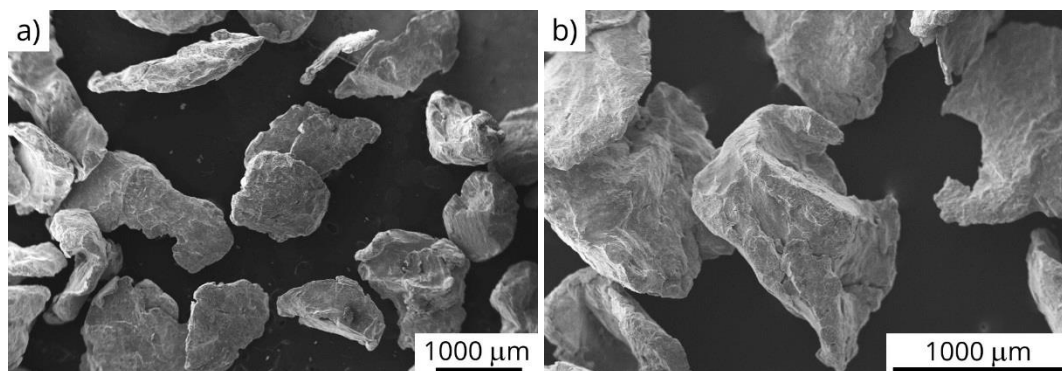
Čistota prášků deklarovaná dodavatelem (99,8 %) byla ověřena pomocí EDS analýzy. Na povrchu prášků byl stejně jako v případě Mg prášku zjištěn vyšší obsah kyslíku.



obr. 5.2 Částice Zn prášku se střední velikostí částic 7,5 μm , SEM (a), detail částice (b) a se střední velikostí částic 150 μm , SEM (c), detail částice (d)

5.2.3 Charakterizace Ca prášku

Vápníkové částice byly dodány společností Alfa Aesar (Thermo Fisher, Kandel, SRN). Částice Ca byly připraveny mletím a měli nepravidelný tvar (obr. 5.3). Střední velikost částic se pohybovala od 500 do 2000 μm a odpovídá hodnotě 1250 μm deklarované dodavatelem. Dodavatel uvádí čistotu dodávaného materiálu 98,8 %, nicméně z prvkové analýzy vyplývá, že na povrchu je silnější vrstva oxidu v porovnání s Mg a Zn prášky.

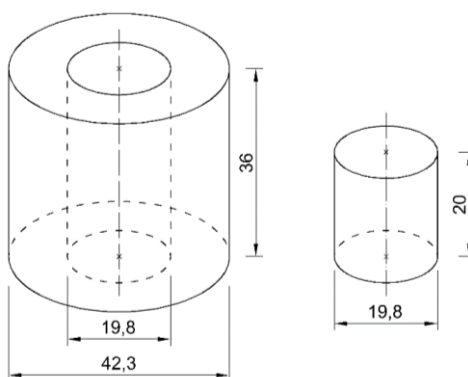


obr. 5.3 Částice Ca prášku, SEM (a), detail částice (b)

5.3 Příprava experimentálního materiálu

5.3.1 Příprava materiálů z čistého Zn

Manipulace s práškovými materiály byla prováděna v rukavicovém boxu v atmosféře dusíku o čistotě 5.0. Do ocelové lisovnice (schéma na obr. 5.4) opatřené spodním pístem, který byl dočasně zafixován silikonem pomocí tavné pistole, bylo naváženo 11,21 g Zn prášku. Potřebná hmotnost byla volena tak, aby výsledná tableta měla v případě dokonalého stlačení výšku 5 mm. Po navážení prášku byl vložen horní píst a opět zafixován silikonem. Forma i písty byly předem nahřívány, aby bylo zabráněno přilnutí materiálu ke stěnám lisovnice. Lisování probíhalo v teplotní komoře univerzálního trhačního stroje Zwick Z250 Allround-Line při požadované teplotě a tlaku po dobu 1 h. Jednotlivé parametry přípravy jsou shrnuty v tab. 5.1. Připravené materiály byly ve formě válcových tablet o průměru 19,8 mm a výšce přibližně 5 mm.



obr. 5.4 Schéma lisovnice a lisovacího pístu

tab. 5.1 Shrnutí podmínek přípravy materiálů z čistého Zn

Zn7,5					
T [°C]		Lisovací tlak [MPa]			
300				400	500
400	100	200	300	400	500
Zn150					
T [°C]		Lisovací tlak [MPa]			
300					500
400	100	200	300	400	500

5.3.2 Příprava práškových směsí

Práškové směsi požadovaného složení byly nejprve míchány pomocí míchacího zařízení speciálně navrhnutého pro tento experiment (obr. 5.5). Toto zařízení umožňuje regulaci rychlosti, změny směru otáčení a nastavení doby míchání. Míchání směsí probíhalo ve čtyřech krocích, ve kterých byly postupně do práškové směsi přidávány minoritní složky. V prvním kroku byla míchací nádoba naplněna potřebným množstvím majoritního prvku, ke kterému byla přidána $\frac{1}{4}$ přísadových prvků. Nádoba se směsí prášků byla následně uchycena do míchacího zařízení a po dobu 15 min probíhalo míchání směsí. Tento krok se opakoval, dokud nebylo do směsi přidáno zbývající množství přísadového prvku. Celkově byla směs míchána po dobu 1 h rychlostí otáčení 100 mm/min. Připravené směsi byly naváženy do ocelové lisovnice a zpracovány stejně jako v případě čistého Zn.



obr. 5.5 Míchací zařízení pro přípravu práškových směsí

Teploty lisování pro jednotlivé směsi byly voleny s ohledem na příslušné binární diagramy tak, aby lisování probíhalo v pevné fázi a částečně v tavenině. V případě směsí v binárním systému Mg-Zn tedy byla zvolena teplota 300 °C pro slinování v pevné fázi a 400 °C pro slinování, které probíhalo částečně v tavenině (obr. 3.16). Složení jednotlivých směsí je uvedeno v tab. 5.2. Lisovací tlak 500 MPa byl zvolen na základě předchozích výsledků lisování čistého Mg za tepla [220].

tab. 5.2 Složení připravených Mg-Zn směsí pro jednotlivé lisovací teploty

T [°C]	Obsah Zn _{7,5} [hm. %]						
300	0	1	2	3	5	10	15
400	0	1	2	3	5	10	-

V případě směsí na bázi Zn s příměsí Mg byl volen tlak s ohledem na výsledky zpracování čistého Zn, tedy 500 MPa. Vzhledem k obtížné zpracovatelnosti Zn lisováním při teplotě 300 °C byla zvolena teplota lisování 400 °C, kdy celý proces probíhal částečně v tavenině (obr. 3.16). Složení připravených směsí pro oba typy Zn prášku je shrnuto v tab. 5.3.

tab. 5.3 Složení připravených Zn-Mg směsí pro jednotlivé typy použitého Zn prášku

Zn prášek	Obsah Mg [hm. %]		
Zn7,5	0,5	1	-
Zn150	0,5	-	-

V případě systému Mg-Ca byly zvoleny dvě teploty lisování s ohledem na fázový diagram Mg-Ca (obr. 3.18). Aby lisování probíhalo pouze v pevné fázi a zároveň byla teplota dostatečně vysoká pro rychlejší difuzi, byla zvolena teplota 400 °C a tlak 500 MPa. Pro proces slinování částečně v kapalně fázi, byla zvolena teplota 450 °C a tlak 500 MPa. Lisovací tlak 500 MPa byl stejně jako v případě směsí Mg-Zn zvolen na základě výsledných vlastností čistého Mg lisovaného za tepla. Složení jednotlivých směsí pro dané teploty lisování jsou shrnuty v tab. 5.4.

tab. 5.4 Složení připravených Mg-Ca směsí pro jednotlivé lisovací teploty

T [°C]	Obsah Ca [hm. %]				
400	1	2	3	10	-
450	-	-	-	10	15

Práškové směsi Zn a Ca byly připraveny s ohledem na binární diagram Zn-Ca (obr. 3.20) a zpracovatelnost Zn prášku při teplotě 400 °C, tedy částečně v tavenině, lisovacím tlakem 500 MPa. Složení připravených směsí je uvedeno v tab. 5.5.

tab. 5.5 Složení připravených Zn-Ca směsí

T [°C]	Obsah Ca [hm. %]		
400	5	10	-

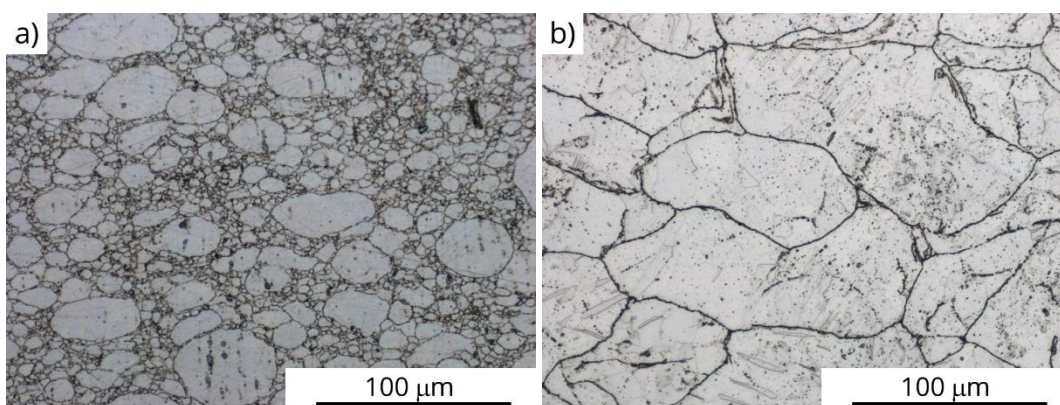
6 VÝSLEDKY

6.1 Materiály z čistého Zn

Materiály z práškového Zn byly připravovány ze dvou typů prášků Zn7,5 a Zn150. Příprava materiálů probíhala při teplotě 300 a 400 °C a tlaku od 100 do 500 MPa.

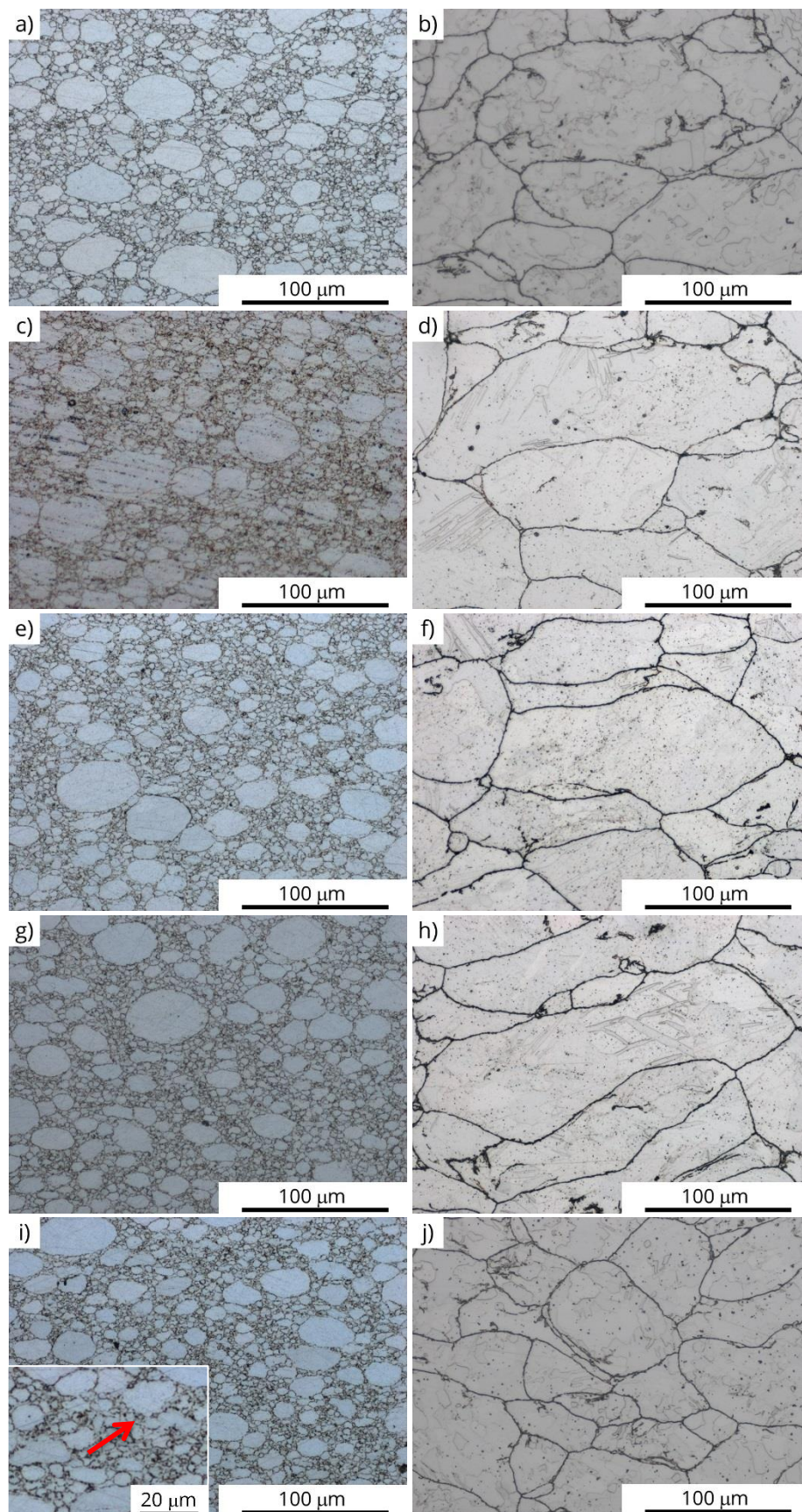
6.1.1 Mikrostruktura

Snímky mikrostruktury materiálů připravených ze Zn7,5 a Zn150 při teplotě lisování 300 °C a tlaku 500 MPa jsou uvedeny na obr. 6.1. Při nižším lisovacím tlaku byly ve struktuře materiálů připravených z prášku Zn7,5 pozorovány trhliny. Sférické částice Zn7,5 prášku vykazovali malou míru deformace. Vzhledem k obtížné zpracovatelnosti Zn a vysoké křehkosti vzorků připravených při 300 °C byl v případě Zn150 připraven vzorek pouze při nejvyšším tlaku 500 MPa. Částice Zn150 prášku byly výrazně deformované ve směru kolmém na směr lisování a ve struktuře nebyly pozorovány póry.



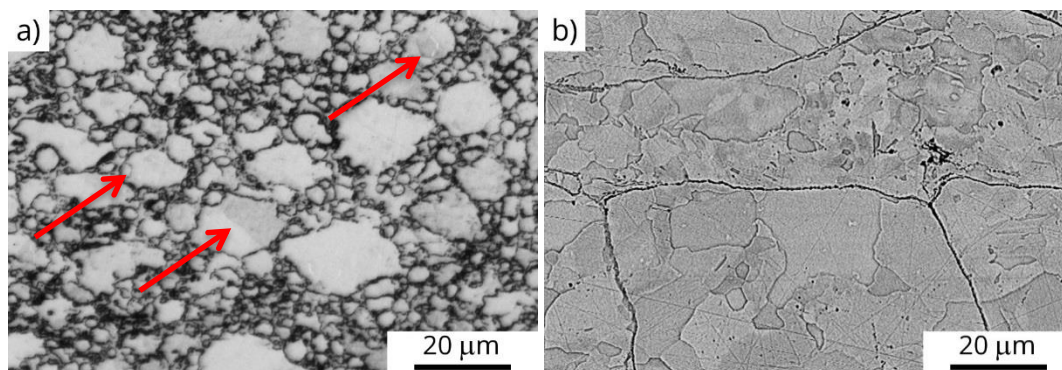
obr. 6.1 Mikrostruktura materiálů připravených ze Zn7,5 při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa. Zn7,5 (a), Zn150 (b)

Zvýšením teploty lisování na 400 °C bylo dosaženo kompaktní struktury již při tlaku 100 MPa. Snímky mikrostruktury těchto materiálů jsou prezentovány na obr. 6.2. Ze snímků je patrné, že v případě materiálů z prášku Zn7,5, dochází vlivem zvýšené teploty k výraznější deformaci částic prášku. Podíl částic, které si zachovali svůj původní sférický tvar, je podstatně menší než v případě nižší teploty lisování. Ve struktuře nebyly viditelné póry a nedocházelo ke vzniku trhlin a jiných defektů. Na struktuře materiálu lisovaného tlakem 500 MPa jsou viditelné oblasti difuzního spojení práškových částic (obr. 6.2i). Struktura hrubšího prášku Zn150 se vlivem lisování při vyšší teplotě neměnila a je srovnatelná s nižší teplotou lisování.



obr. 6.2 Mikrostruktura materiálů připravených při teplotě 400 °C, Zn7,5, 100 MPa (a), Zn150, 100 MPa (b), Zn7,5, 200 MPa (c), Zn150, 200 MPa (d), Zn7,5, 300 MPa (e), Zn150, 300 MPa (f), Zn7,5, 400 MPa (g), Zn150, 400 MPa (h), Zn7,5, 500 MPa (i), Zn150, 500 MPa (j). Materiály z hrubšího Zn150 prášku byly leptány 3 % nitalem.

Naleptané struktury směsí připravených při teplotě 400 °C jsou dokumentovány na obr. 6.3. V případě materiálů připravených z jemnějšího Zn7,5 prášku (obr. 6.3a) bylo naleptání struktury obtížnější, protože měl tendenci leptat se převážně na hranici práškových částic. Na několika částicích je však patrné, že velikost kovových zrn částic prášku Zn7,5 je menší než v případě kovových zrn materiálu ze Zn150 prášku.



obr. 6.3 Mikrostruktura materiálů připravených při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa, leptáno, Zn7,5 (a), Zn150 (b)

6.1.2 Mechanické vlastnosti

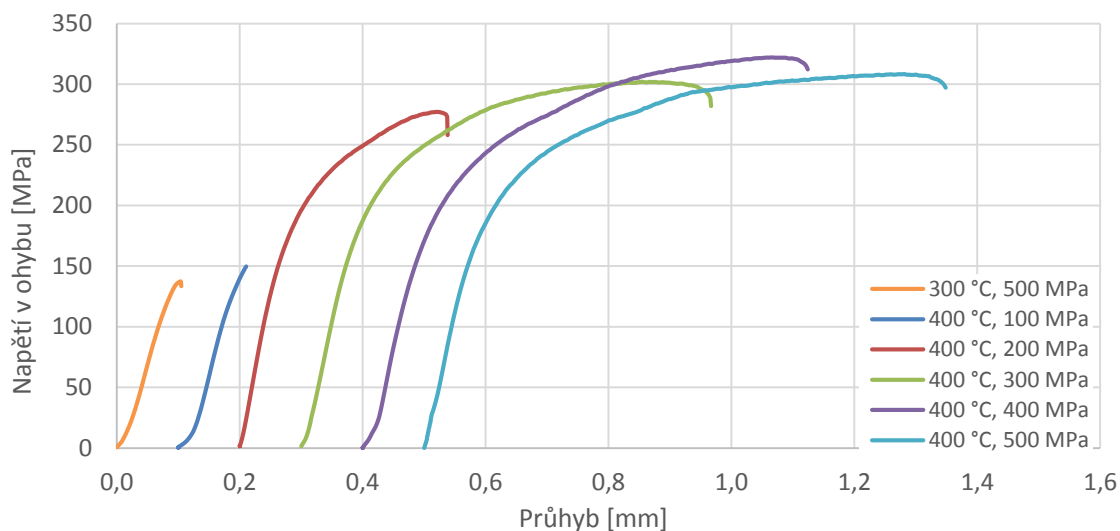
Mikrotvrdost připravených materiálů je uvedena v tab. 6.1. Z výsledků vyplývá, že rostoucí tlak ani teplota nemají výrazný vliv na mikrotvrdost materiálů. V případě materiálů připravených z prášku Zn7,5 se mikrotvrdost pohybovala mezi 45 až 52 HV 0,025, mikrotvrdost materiálů připravených z prášku Zn150 byla v rozmezí od 44 do 46 HV 0,025.

tab. 6.1 Mikrotvrdost HV 0,025 připravených Zn materiálů

p [MPa]	Zn7,5		Zn150	
	300 °C	400 °C	300 °C	400 °C
100		51±4		45±3
200		45±3		46±4
300		50±2		44±1
400		52±4		46±1
500	46±2	45±3	44±2	45±1

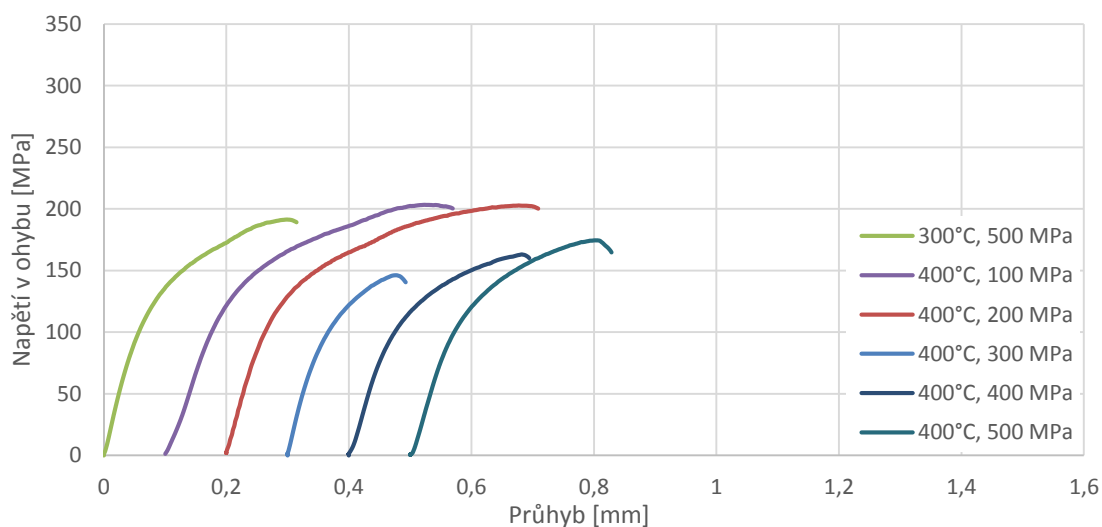
Závislosti napětí v ohybu na průhybu vzorků jsou shrnuty v grafech na obr. 6.4 a obr. 6.5. V případě materiálů připravených z jemnějšího Zn7,5 prášku je patrný výrazný vliv teploty a tlaku lisování na výslednou pevnost materiálu. Při nižší teplotě lisování (300 °C) a tlaku 500 MPa byla pevnost materiálu z jemnějšího 7,5 µm prášku srovnatelná s pevností stejného prášku lisovaného při teplotě 400 °C a tlaku 100 MPa. Dalším zvyšováním lisovacího tlaku při teplotě 400 °C došlo k podstatnému zvýšení pevnosti v ohybu až na 322 MPa v případě vzorku lisovaného tlakem 400 MPa. Zatímco při nižší teplotě lisování a lisovacích tlacích byly

výsledné materiály z hlediska hodnot průhybu křehké, zpracování za vyšší teploty a tlaku vedlo ke zvýšení maximálního průhybu vzorku při dosažení meze pevnosti v ohybu z 0,11 na 0,81 mm.



obr. 6.4 Ohybové křivky materiálů z čistého Zn7,5

U materiálů připravených zpracováním prášku Zn150 nebyl pozorovaný tak výrazný vliv vyšší teploty a tlaku během zpracování na pevnost v ohybu jako u materiálu připravených ze Zn7,5. Zatímco při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa byla výsledná pevnost materiálu srovnatelná s materiály připravenými při teplotě 400 °C a tlacích 100 a 200 MPa, dalším zvyšováním tlaku při lisovací teplotě 400 °C došlo k mírnému poklesu pevnosti v ohybu přibližně o 28 % (300, 400 MPa). Materiál lisovaný tlakem 500 MPa dosáhl přibližně o 13 % menší mez pevnosti v ohybu oproti čistému Mg lisovanému za stejných podmínek.



obr. 6.5 Ohybové křivky materiálů z čistého Zn150

6.1.3 Fraktografické hodnocení

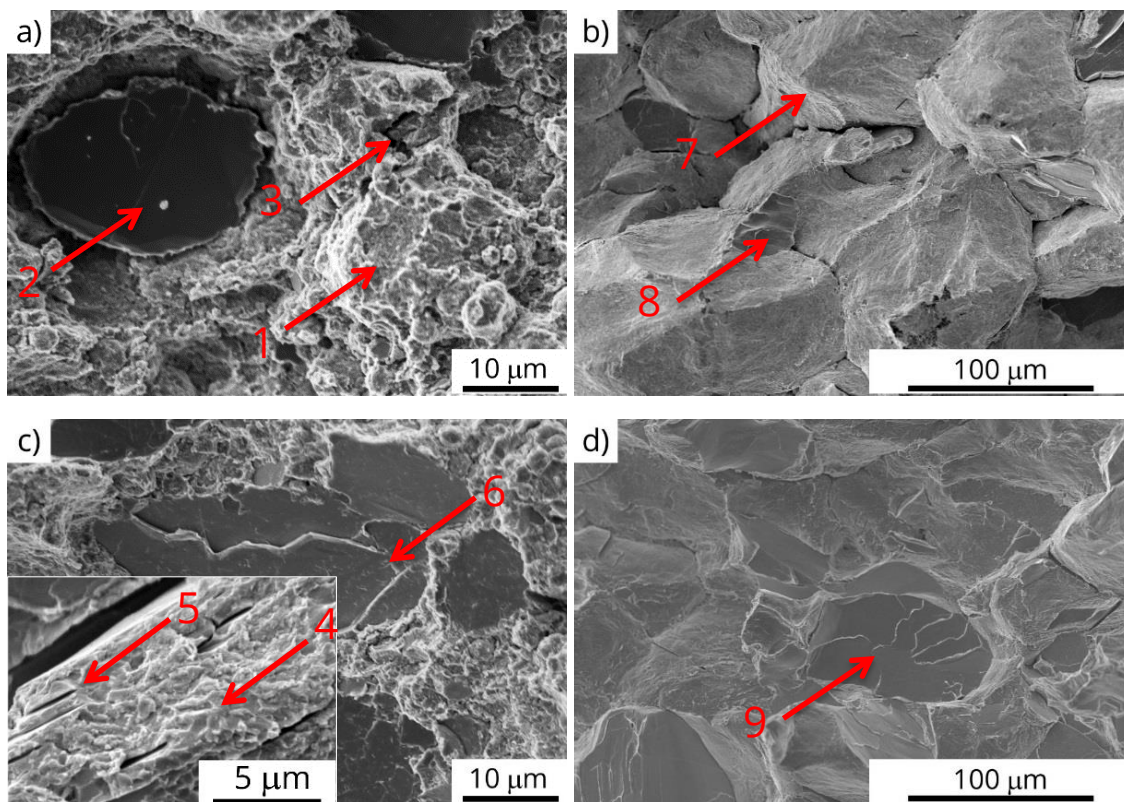
Lomová plocha vzorků po zkoušce třibodovým ohybem byla pozorovaná pomocí SEM. Lomové plochy Zn materiálů připravených při teplotě 400 °C a tlaku 100 a 500 MPa, jsou uvedeny na obr. 6.6.

V případě lomové plochy materiálu připraveného z prášku Zn_{7,5} tlakem 100 MPa se jednalo o štěpný lom. Na lomové ploše je patrné, že lom je převážně interkrystalický s podílem transkrystalického štěpení. Na snímku obr. 6.6a je patrná a dobře rozeznatelná částice prášku, která si zachovala svůj tvar a trhlinka vedla podél jejích hranic (obr. 6.6a-1), ale také částice, kde proběhlo transkrystalické štěpení (obr. 6.6a-2). Na lomové ploše jsou také viditelné sekundární trhliny (obr. 6.6a-3).

Při lisovacím tlaku 500 MPa lze charakter lomu považovat za smíšený. Z hlediska mikromechanismu porušení byla lomová plocha materiálu ze Zn_{7,5} tvořena oblastmi transkrystalického tvárného porušení s jamkovou morfologií (obr. 6.6c-4) a sekundárními trhlinami (obr. 6.6c-5). Část lomové plochy byla tvořena transkrystalicky štěpenými částicemi s říčkovou morfologií (obr. 6.6c-6).

Ve srovnání s materiály připravenými z prášku Zn_{7,5} byl u materiálu z prášku Zn₁₅₀ pozorován výraznější vliv lisovacího tlaku na deformaci částic. Lom těchto materiálů lze hodnotit jako štěpný bez ohledu na použitý lisovací tlak. V případě nižšího lisovacího tlaku byla lomová plocha tvořena zejména interkrystalicky štěpenými částicemi (obr. 6.6b-7) s malým podílem transkrystalických lomových ploch (obr. 6.6b-8).

Při vyšším lisovacím tlaku 500 MPa byl na lomové ploše patrný vyšší podíl transkrystalicky štěpených částic prášku. Na lomových plochách těchto částic byli viditelné dobře vyvinuté štěpné fasety s říčkovou morfologií (obr. 6.6d-9).



obr. 6.6 Snímky lomové plochy materiálů připravených při teplotě 400 °C, SEM. Zn7,5, 100 MPa (a), Zn150, 100 MPa (b), Zn7,5, 500 MPa (c), Zn150, 500 MPa (d)

6.2 Směsi Mg-Zn

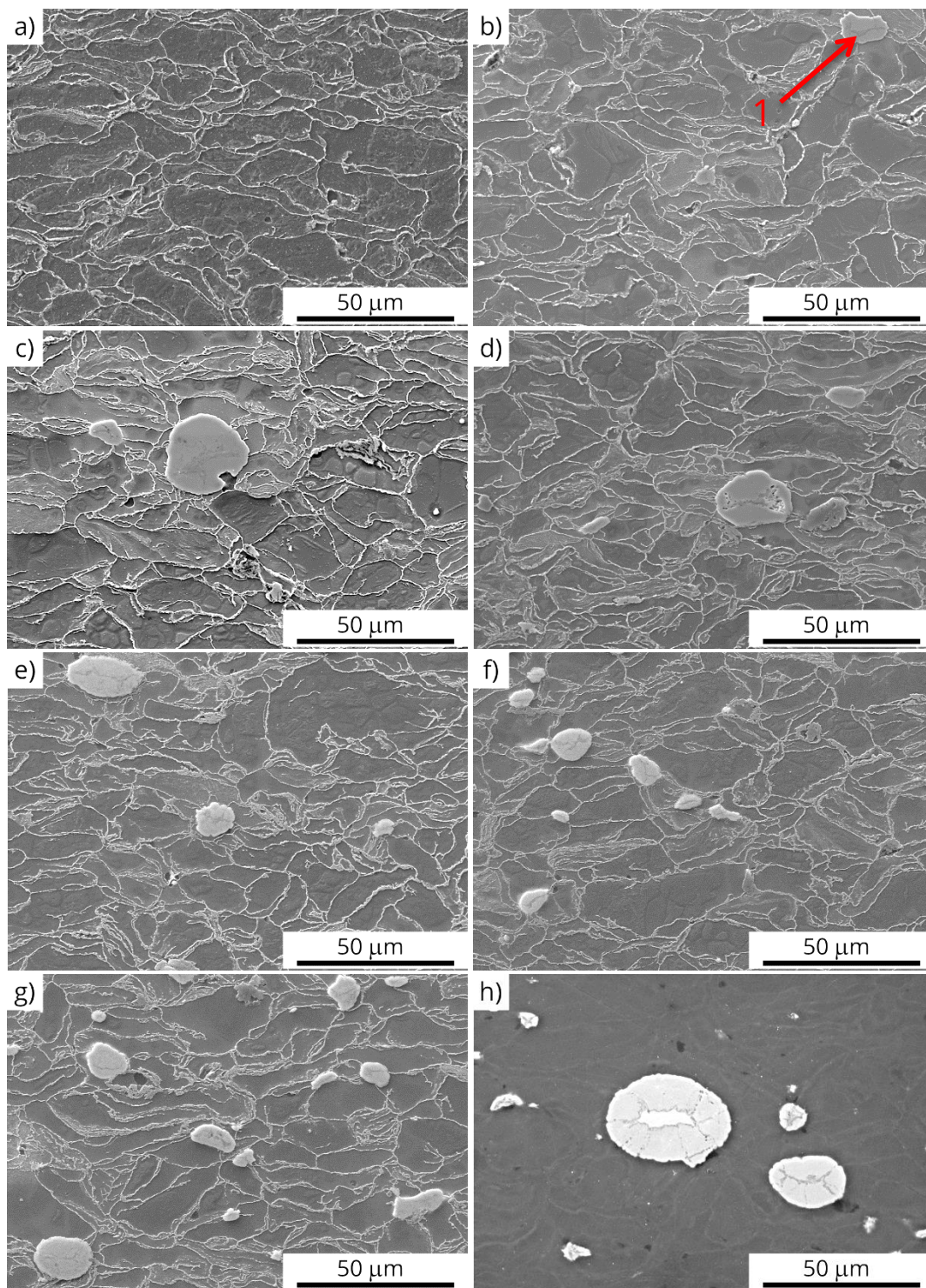
V případě směsí Mg-Zn byly zvoleny teploty lisování v závislosti na binárním diagramu Mg-Zn tak, aby slinování probíhalo pouze v pevné fázi (300 °C) a za přítomnosti taveniny (400 °C). Při teplotě lisování 300 °C byly připraveny směsi s obsahem 0, 1, 2, 3, 5, 10 a 15 hm. % Zn_{7,5}. Při teplotě lisování 400 °C byly připraveny směsi s obsahem 0, 1, 2, 3, 5 a 10 hm. % Zn_{7,5}. Směs s obsahem 15 hm. % Zn_{7,5} při teplotě 400 °C připravena nebyla kvůli velkému množství vzniklé taveniny, která způsobila vytečení části materiálu z formy.

6.2.1 Mikrostruktura

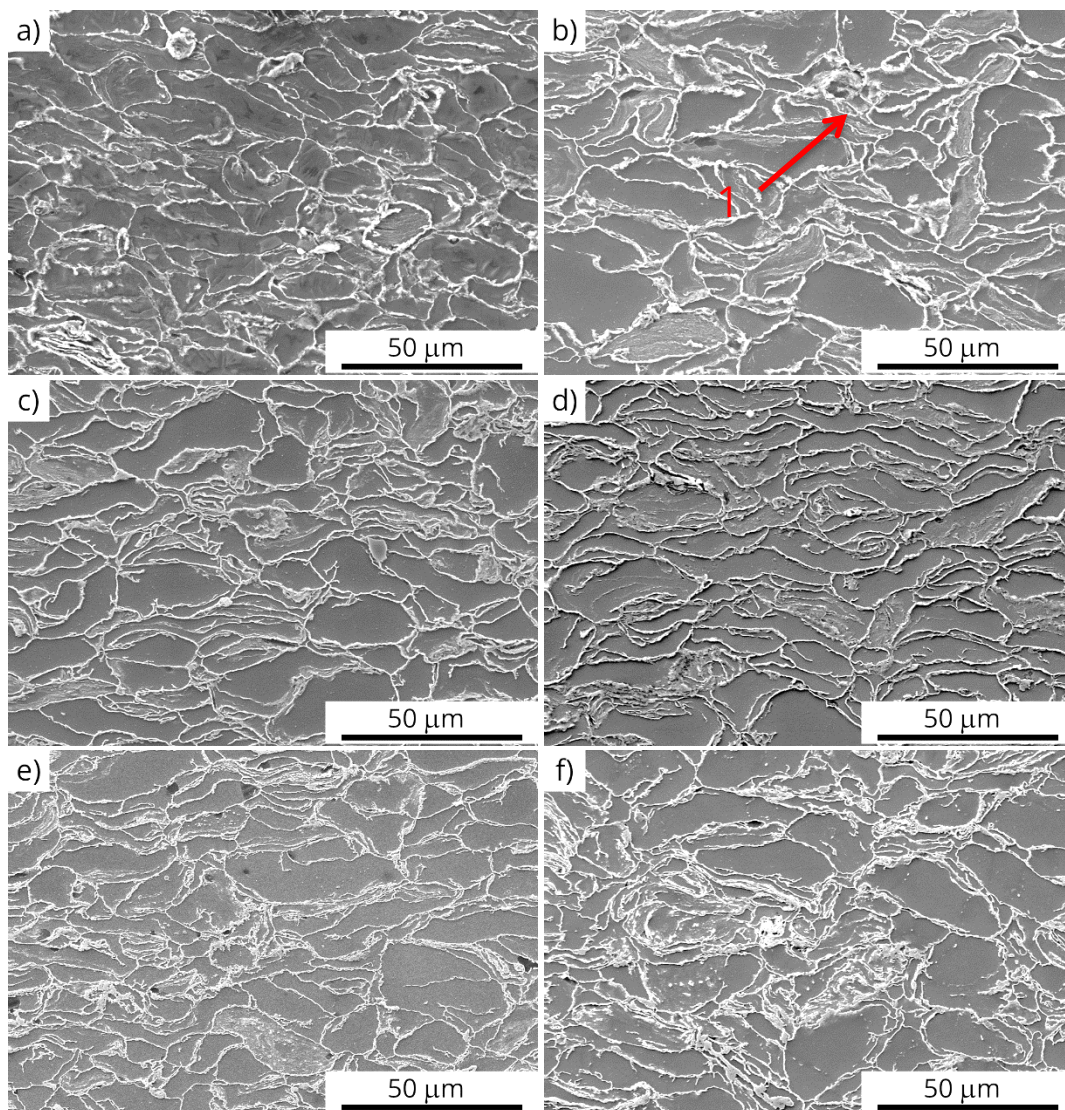
Ze snímků struktury čistých Mg prášků lisovaných při teplotě 300 a 400 °C (obr. 6.7a, obr. 6.8a) je patrná dobrá deformovatelnost hořčíkového prášku v případě obou lisovacích teplot a pouze malé množství viditelných uzavřených pórů. Na struktuře směsných materiálů je rovněž patrný významný rozdíl v distribuci zinku v závislosti na teplotě lisování.

Snímky mikrostruktury směsných materiálů připravených při teplotě lisování 300 °C jsou uvedeny na obr. 6.7b-g. V případě směsí lisovaných při teplotě 300 °C byla struktura tvořena hořčíkovou maticí a částicemi intermetalické fáze (obr. 6.7b-1), která vznikla na místě původních částic Zn prášku. V případě materiálů s obsahem 10 a 15 hm. % se některé větší částice práškového Zn_{7,5} netransformovaly úplně a výsledkem byla částice Zn obklopená intermetalickou fází obr. 6.7h.

Struktura materiálů z práškových směsí lisovaných při teplotě 400 °C se výrazně lišila (obr. 6.8b-f). Byla tvořena výrazně deformovanými částicemi prášku a Zn byl distribuován podél hranic částic Mg a tvořil nepravidelnou síť intermetalické fáze v rámci celého materiálu (obr. 6.8b-1). Stejně jako v případě nižší teploty lisování byly ve struktuře patrné uzavřené póry.



obr. 6.7 Mikrostruktura Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 300 °C, leptáno, SEM, SE, 0 % Zn (a), 1 % Zn (b), 2 % Zn (c), 3 % Zn (d), 5 % Zn (e), 10 % Zn (f) a 15 % Zn (g), detail větší Zn částice obklopené intermetalickou fází (h)



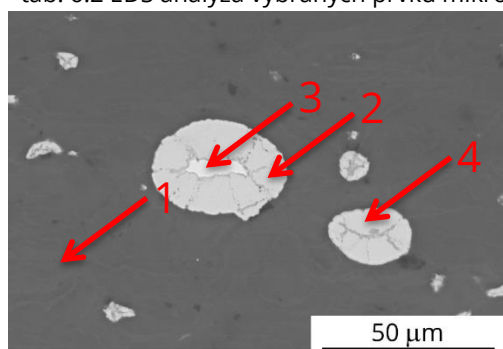
obr. 6.8 Mikrostruktura Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 400 °C, leptáno, SEM, SE, 0 % Zn (a), 1 % Zn (b), 2 % Zn (c), 3 % Zn (d), 5 % Zn (e), 10 % Zn (f) a 15 % Zn (g)

6.2.2 Analýza prvkového a fázového složení

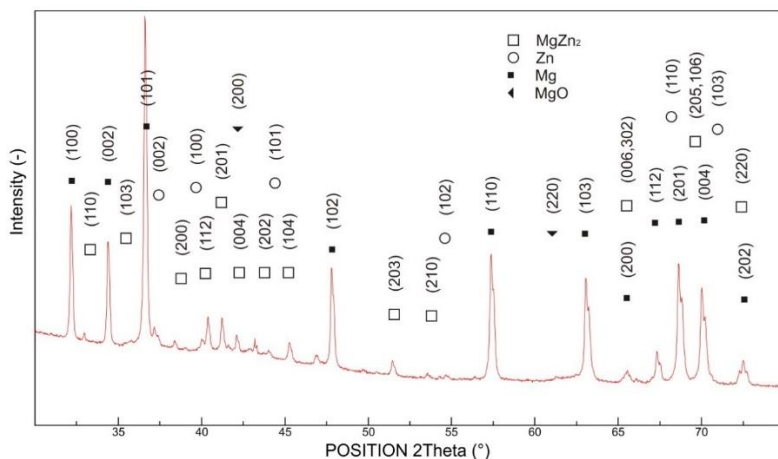
Chemické složení připravených materiálů bylo analyzováno metodou EDS a fázové složení bylo následně ověřeno metodou XRD. Vzhledem k malému objemu vytvořených intermetalických fází při nízkém obsahu Zn (1 – 5 hm. % Zn) byly analýzy vzniklých fází za daným procesních parametrů provedeny na vzorcích s obsahem 10 hm. % Zn_{7,5}.

V případě Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 300 °C došlo k vytvoření intermetalické fáze v místech původních Zn částic. Získané výsledky EDS analýzy jsou uvedeny v tab. 6.2. Analýza ukázala, že matrice v okolí Zn částic obsahuje až 3 hm. % Zn (analyzované místo 1). Transformace větších částic zinku nebyla úplná a u větších částic Zn tak zůstal ve středu Zn s menším množstvím Mg. V případě větších částic byl obal tvořen intermetalickou fází s přibližně 20 hm. % Mg a 80 hm. % Zn (analyzované místo 2) a Zn jádro obsahovalo asi 3 hm. % Mg. Plně transformované menší částice byly tvořeny intermetalickou fází s 21 hm. % Mg a 79 hm. % Zn (analyzované místo 4). Tato fáze byla identifikována XRD analýzou jako Lavesova fáze MgZn₂ (obr. 6.9). Podle těchto výsledků byl materiál tvořen zejména Mg, dále intermetalickou fází MgZn₂ menším množstvím MgO a Zn.

tab. 6.2 EDS analýza vybraných prvků mikrostruktury Mg s 10 % Zn_{7,5} lisovaného při teplotě 300 °C



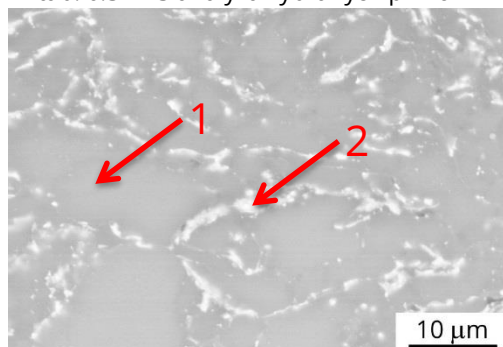
Číslo	Mg [hm. %]	Zn [hm. %]
1	96,8±0,7	3,2±0,7
2	20,0±0,3	80,0±0,3
3	2,7±0,9	97,3±0,9
4	20,9±2,1	79,1±2,1



obr. 6.9 XRD spektrum materiálu s 10 % Zn_{7,5} lisovaného při teplotě 300 °C

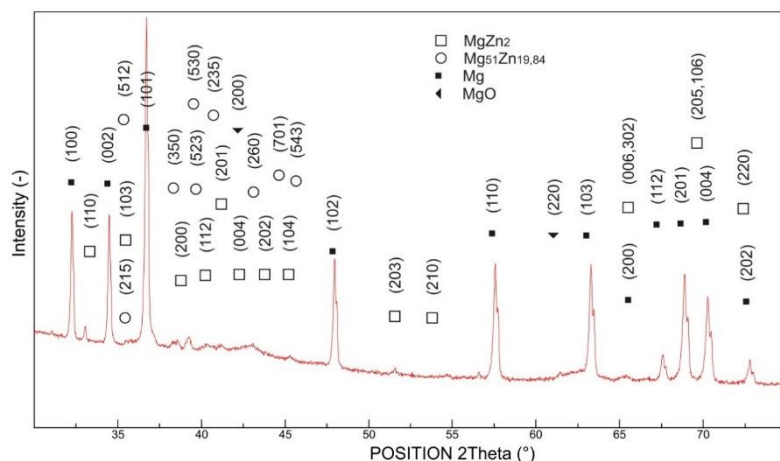
Zvýšení lisovací teploty na 400 °C vedlo k distribuci taveniny podél hranic Mg prášku, ze které se vyloučila eutektická směs. Podle EDS analýzy (tab. 6.3) vzniklé sítové na hranicích částic obsahovalo přibližně 92 hm. % Mg a 8 hm. % Zn. Vzhledem k malému objemu analyzované fáze je výsledek ovlivněn maticí tvořenou Mg a EDS analýzou proto nešlo fázi přesně identifikovat.

tab. 6.3 EDS analýza vybraných prvků mikrostruktury Mg s 10 % Zn lisovaného při teplotě 400 °C



Číslo	Mg [hm. %]	Zn [hm. %]
1	92,1±0,4	7,9±0,4
2	83,1±0,2	16,9±0,2

Přesné složení připravených vzorků bylo určeno XRD analýzou (obr. 6.10). Bylo zjištěno, že eutektická fáze, která byla vyloučena na hranicích částic Mg prášku, byla tvořena intermetalickou fází $Mg_{51}Zn_{20}$. Díky dostatečné rychlosti tuhnutí nedošlo k rozpadu této metastabilní intermetalické fáze. Ve vzorku bylo identifikováno také malé množství Lavesovy fáze $MgZn_2$, která je stabilní a vzniká již za nižších teplot.



obr. 6.10 XRD spektrum materiálu s 10 % Zn7,5 lisovaného při teplotě 400 °C

6.2.3 Mechanické vlastnosti

U materiálů lisovaných při teplotě 300 °C byl v důsledku přítomnosti částic MgZn_2 fáze zjištěn velký rozdíl v mikrotvrdosti mezi Mg matricí, oblastí bohatou na Zn a intermetalickou fází MgZn_2 . Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce tab. 6.4. Zatímco hodnoty tvrdosti oblastí Mg jsou v případě materiálu s obsahem 1 hm. % Zn srovnatelné s hodnotami materiálů lisovaných z čistého Mg prášku, další zvyšování obsahu Zn vedlo k nárůstu hodnot mikrotvrdosti. Mikrotvrdost v oblasti Zn byla naměřena pouze v případě materiálu s obsahem Zn vyšším než 10 hm. % Zn, protože ve struktuře materiálů s nižším obsahem Zn nebyly tyto oblasti pozorovány. Hodnoty mikrotvrdosti fáze MgZn_2 jsou v porovnání s oblastmi bohatými na Mg i Zn několikanásobně vyšší a pohybují se okolo hodnoty 310 HV 0,025.

tab. 6.4 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti dle Vickerse HV 0,025 materiálů lisovaných při 300 °C

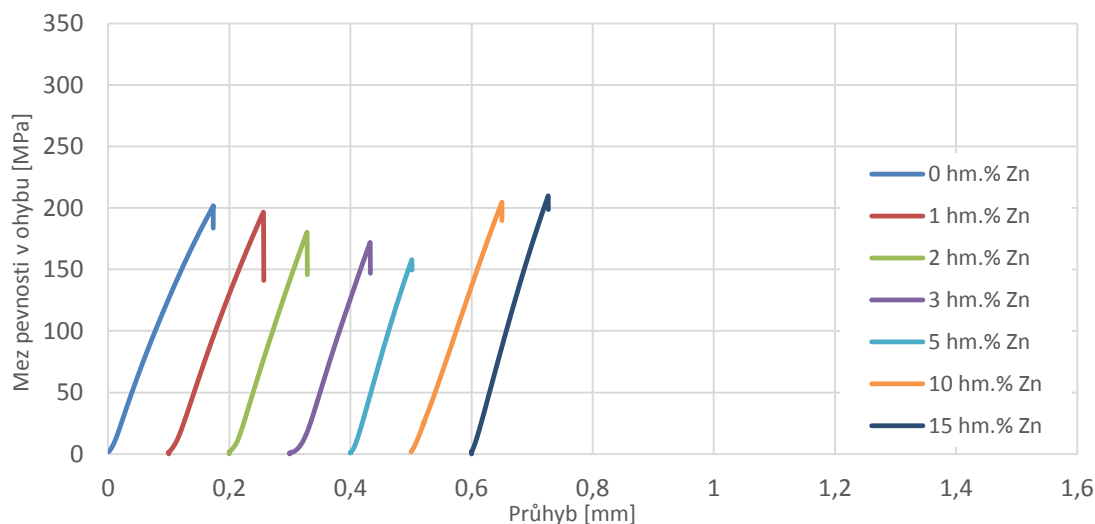
hm.% Zn	Oblast Mg	MgZn_2	Zn
0	67±4		
1	67±5	336±56	
2	79±9	267±70	
3	82±9	306±25	
5	103±9	329±40	
10	87±5	323±27	48±3
15	95±7	312±66	47±5

V případě materiálů lisovaných při teplotě 400 °C došlo již při obsahu 1 hm. % Zn ke zvýšení mikrotvrdosti, která se dále zvyšovala až na hodnotu 97 HV 0,025 při obsahu Zn 10 hm. %.

tab. 6.5 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti dle Vickerse HV 0,025 materiálů lisovaných při 400 °C

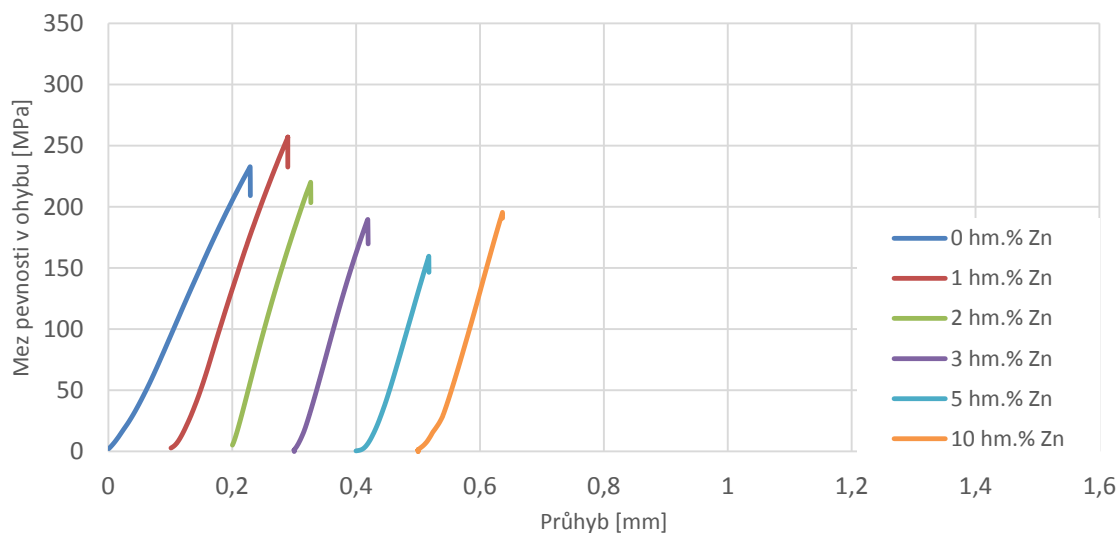
hm.% Zn	400 °C
0	69±8
1	77±6
2	86±5
3	72±9
5	75±13
10	97±7

Vliv přítomnosti Zn na pevnost v ohybu materiálů lisovaných při teplotě 300 °C shrnuje graf na obr. 6.11. Ze záznamů ohybových zkoušek vyplývá, že zvyšující se obsah Zn vede ke snížení pevnosti v ohybu z 202 MPa pro materiál z čistého Mg až do obsahu 5 hm. % Zn, kdy daný materiál dosáhl pevnosti 158 MPa. Při obsahu 10 % a 15 hm. % Zn se pevnost v ohybu zvýšila na hodnoty 205 a 210 MPa.



obr. 6.11 Záznam měření tříbodového ohybu Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 300 °C

Výsledky tříbodového ohybu Mg-Zn směsí lisovaných při teplotě 400 °C jsou shrnuty na obr. 6.12. Zatímco přidavkem 1 hm. % se pevnost v ohybu zvýšila z 233 MPa pro čistý Mg na 258 MPa, dalším zvyšováním obsahu Zn došlo ke snížení pevnosti až na 158 MPa pro materiál s obsahem 5 hm. % Zn. Dalším zvýšením obsahu Zn na 10 hm. % sice došlo k opětovnému zvýšení pevnosti na 196 MPa, ta již nicméně nedosahovala hodnot pevnosti v ohybu čistého Mg lisovaného za stejných podmínek.



obr. 6.12 Záznam měření tříbodového ohybu Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 400 °C

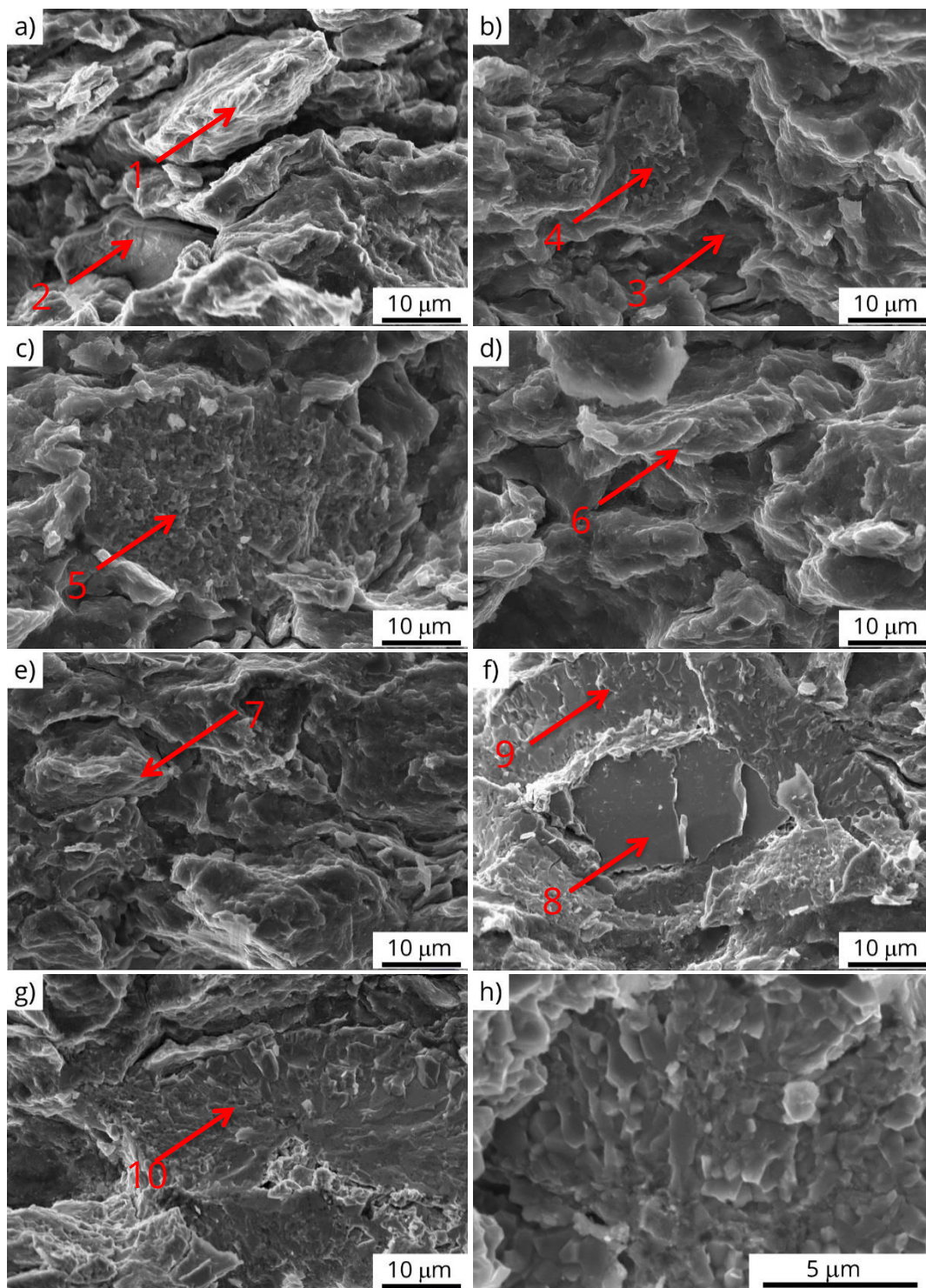
6.2.1 Fraktografické hodnocení

Lomová plocha vzorků po zkoušce tříbodovým ohybem byla hodnocena s využitím SEM. Lomové plochy Mg-Zn materiálů a materiálu z čistého Mg připravených při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa, jsou dokumentovány na obr. 6.13. V případě všech Mg-Zn materiálů připravených při 300 °C a tlaku 500 MPa lze celkový charakter lomu hodnotit jako štěpný.

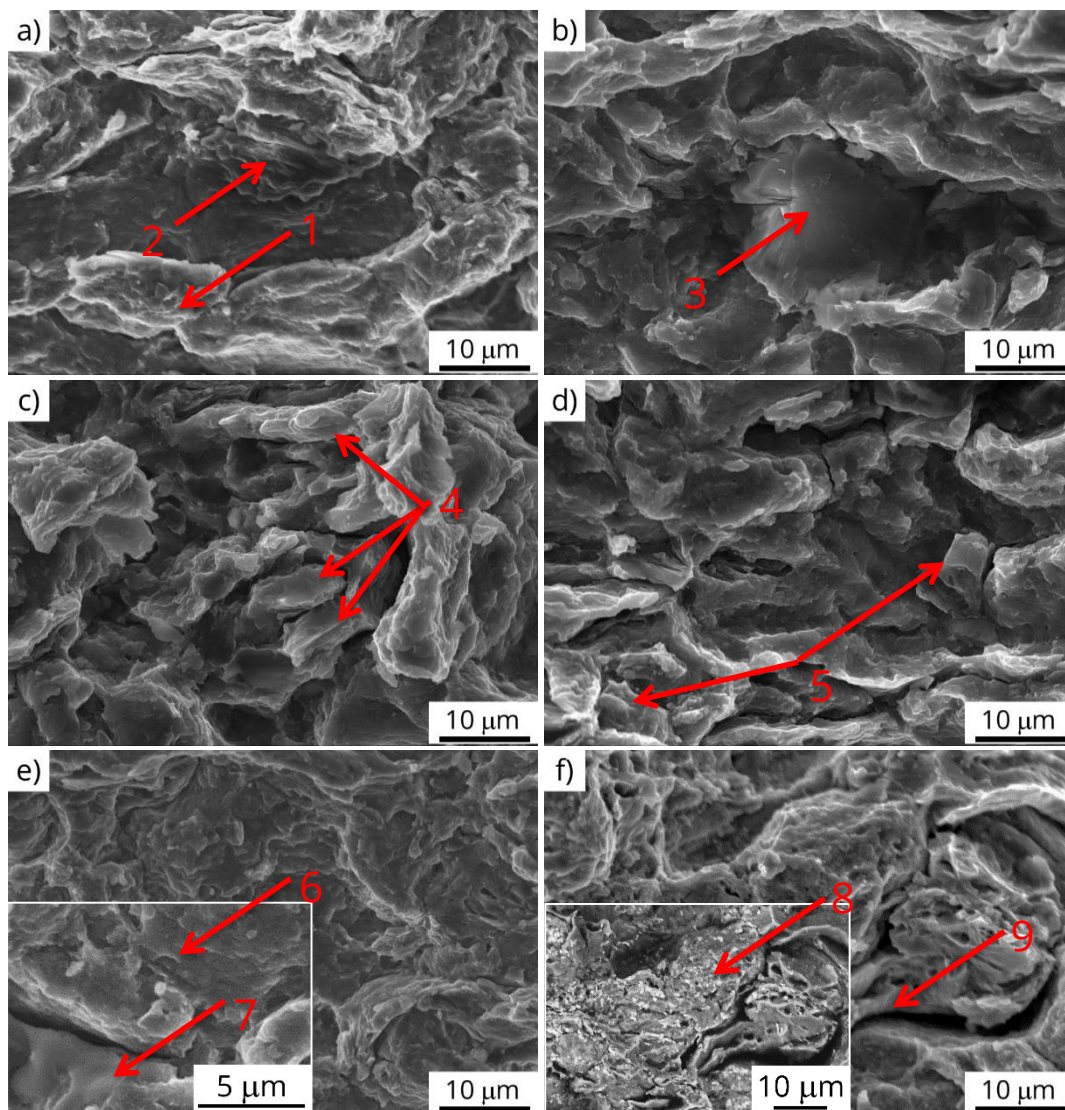
Na lomové ploše materiálu připraveného z čistého Mg prášku bylo patrné, že lom byl převážně interkrystalický (obr. 6.13a-1) s podílem transkrystalického štěpení (obr. 6.13a-2). Na lomové ploše jsou také viditelné trhliny mezi částicemi prášku. S obsahem 1 hm. % Zn_{7,5} se podíl těchto trhlin výrazně snížil, z hlediska mikromechanismu porušení byl lom opět převážně interkrystalický s malým podílem transkrystalicky štěpného lomu částic (obr. 6.13b-3). Stejně jako v případě materiálu z čistého Mg jsou i u materiálů obsahujících Zn patrné částice obklopené trhlínami jdoucími podél hranice práškové částice (obr. 6.13a-1, obr. 6.13d-6, obr. 6.13e-7).

V oblasti vzniklé intermetalické fáze docházelo k transkrystalickému štěpnému lomu (obr. 6.13b-4, obr. 6.13c-5). Na detailu na obr. 6.13h je patrné, že lomová plocha intermetalické fáze je tvořena jemnými štěpnými fasetami. V případě větších částic Zn_{7,5} obklopených vzniklou intermetalickou fází byl charakter lomu z hlediska mikromechanismu porušení také transkrystalický štěpný se štěpnými fasetami (obr. 6.13f-8). Lomová plocha intermetalické fáze, která tyto částice obklopovala, nebyla tvořena jemnými různě orientovanými fasetami, jako v předchozím případě, ale vykazovala mikrofraktografické znaky transkrystalického štěpného lomu, a to štěpné fasety s říčkovou morfologií (obr. 6.13f-9). Stejný charakter porušení byl patrný také u některých větších částic intermetalické fáze (obr. 6.13g-10).

Lomové plochy materiálů lisovaných při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa jsou shrnuty na obr. 6.14. V případě všech Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa se jednalo o štěpný lom. V případě čistého Mg prášku lisovaného při teplotě 400 °C byl charakter lomu z hlediska mikromechanismu porušení opět převážně interkrystalický (obr. 6.14a-1) s podílem transkrystalicky štěpených částic (obr. 6.14a-2). V případě materiálu s 1 hm. % Zn je charakter lomové plochy opět převážně interkrystalický s malým podílem transkrystalického lomu (obr. 6.14b-3). Nicméně vzhled Mg částic je rozdílný a výrazně se liší od původního tvaru práškových částic.



obr. 6.13 Snímky lomové plochy Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 300 °C, SEM, SE, 0 % Zn (a), 1 % Zn (b), 2 % Zn (c), 3 % Zn (d), 5 % Zn (e), 10 % Zn (f), 15 % Zn (g) a detail štěpných faset na lomové ploše intermetalické fáze MgZn_2 (h)



obr. 6.14 Snímky lomové plochy Mg-Zn materiálů lisovaných při teplotě 400 °C, SEM, SE, 0 % Zn (a), 1 % Zn (b), 2 % Zn (c), 3 % Zn (d), 5 % Zn (e) a 10 % Zn, detail BSE (f)

S vyšším obsahem Zn se sice trhlinka šíří podél hranic částic, ale z hlediska mikromechanismu porušování se již nejedná o interkrystalický štěpný lom, ale o transkrystalický štěpný lom intermetalické fáze na povrchu Mg částic (obr. 6.14c-4, obr. 6.14d-5). Na povrchu částic prášku jsou viditelné jemné štěpné fasety (obr. 6.14e-6). Oblasti transkrystalického štěpného lomu Mg částic zde byly pozorované také (obr. 6.14e-7), ale podíl takto porušených částic byl menší než v případě materiálů lisovaných z čistého Mg a materiálu s 1 hm. % Zn. Na povrchu Mg částic bylo v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) možno pozorovat pozůstatky intermetalické fáze vyloučené mezi částicemi Mg (obr. 6.14f-8). U vzorku s 10 hm. % Zn bylo na lomové ploše pozorováno velké množství sekundárních trhlin.

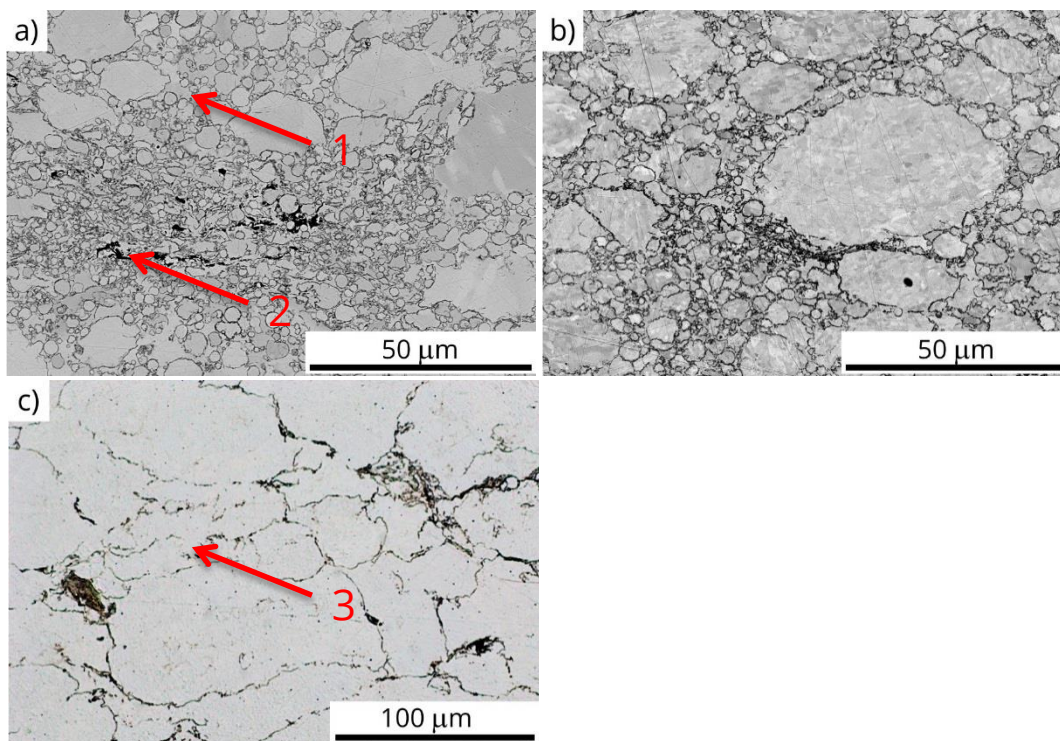
6.3 Směsi Zn-Mg

Materiály na bázi Zn s příměsí Mg byly připravovány z prášků Zn7,5 a Zn150 při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa. Směsi z jemnějšího prášku Zn7,5 byly připraveny s obsahem 0,5 a 1 hm. % Mg. V případě hrubšího prášku Zn150 byla připravena pouze směs 0,5 hm. % Mg. Při vyšším obsahu Mg ve směsi s oběma prášky Zn7,5 a Zn150 došlo k vytečení taveniny z formy při lisování.

6.3.1 Mikrostruktura

Na obr. 6.15 jsou snímky mikrostruktury připravených Zn-Mg materiálů. V případě materiálů lisovaných z menšího Zn7,5 prášku jsou ve struktuře viditelné oblasti, kde došlo ke slinutí práškových částic (obr. 6.15a-1). Částice Zn7,5 jsou výrazně deformované a na některých místech již nejsou patrné oxidy na hranici práškových částic. Na snímku je také dobře viditelná jemnozrnná oblast (obr. 6.15a-2) s černými místy, která byly následně analyzovány a jsou popsány v kapitole 6.3.2.

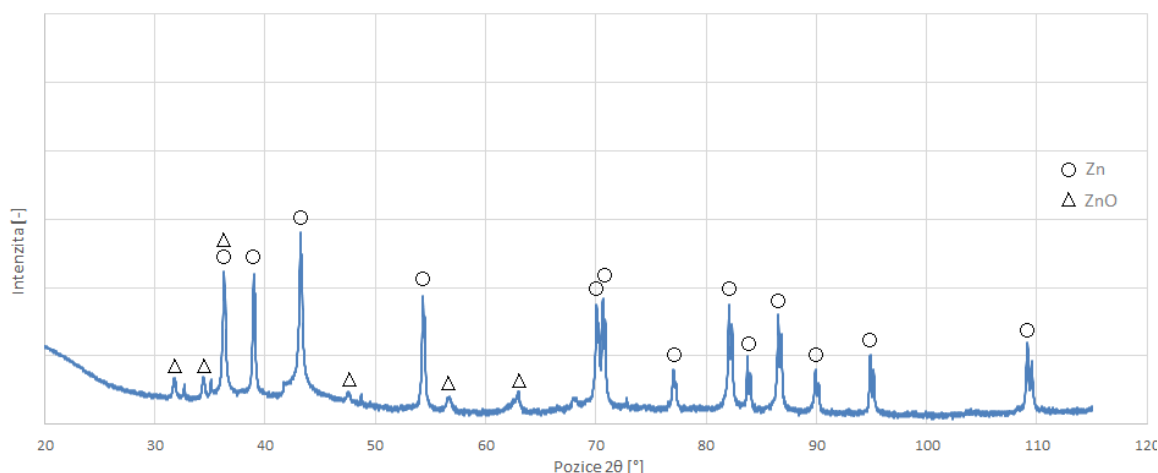
V případě Zn-Mg materiálů připravených z hrubšího Zn150 prášku byla výsledná struktura podobná struktuře jemnějšího Zn7,5 prášku. Na snímku jsou viditelné oblasti slinutých práškových částic obr. 6.15c-3.



obr. 6.15 Mikrostruktura Zn-Mg materiálů lisovaných při teplotě 400 °C, Zn7,5 s 0,5 hm. % Mg (a), Zn7,5 s 1 hm. % Mg (b), Zn150 s 0,5 hm. % Mg (c)

6.3.2 Analýza prvkového a fázového složení

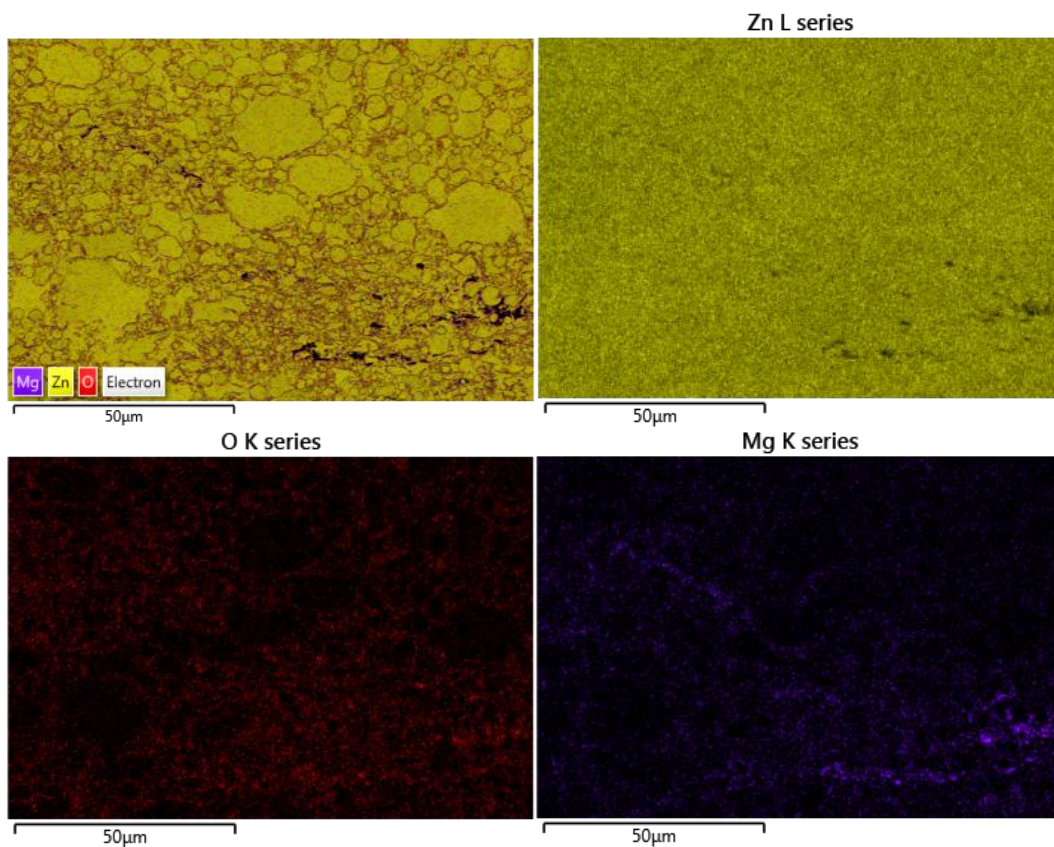
Chemické složení připravených Zn-Mg směsí bylo analyzováno z hlediska fázového složení metodou XRD. Hodnocení probíhalo na vzorku s nejvyšším obsahem Mg (1 hm. %), protože vzhledem ke složení připravených směsí lze očekávat pouze malý podíl vzniklých intermetalických fází. Výsledky analýzy jsou uvedeny na obr. 6.16. Na výsledném XRD spektru byly patrné pouze píky Zn a ZnO a podíl vzniklých fází byl tedy pod detekčním limitem použitého přístroje.



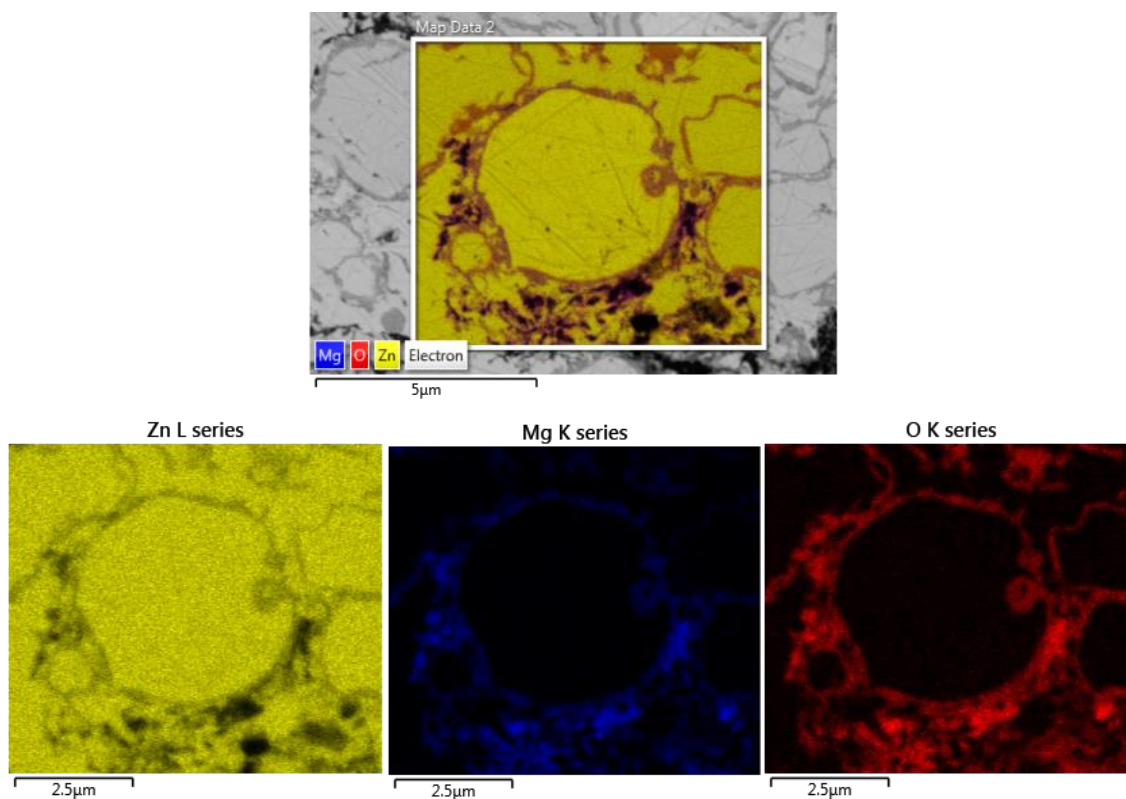
obr. 6.16 XRD spektrum materiálu s 1 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C

Z mapování prvkového složení metodou EDS vzorku s 0,5 hm. % Mg bylo zjištěno, že O ve formě ZnO je rovnoměrně rozložen po hranicích práškových částic Zn_{7,5} (obr. 6.17). Také Mg je rozmístěn zejména na hranicích Zn částic, nicméně na mapě prvkového složení jsou viditelné oblasti, kde je koncentrace Mg vyšší. Právě tyto oblasti se jeví černě z důvodu přítomnosti oxidu. Na obr. 6.18 je detail prvkové mapy částice Zn_{7,5}. Z analýzy prvkové složení vyplývá, že uvnitř částice Zn_{7,5} nebyl detekován žádný Mg, ten byl rozptýlen v okolí Zn_{7,5}.

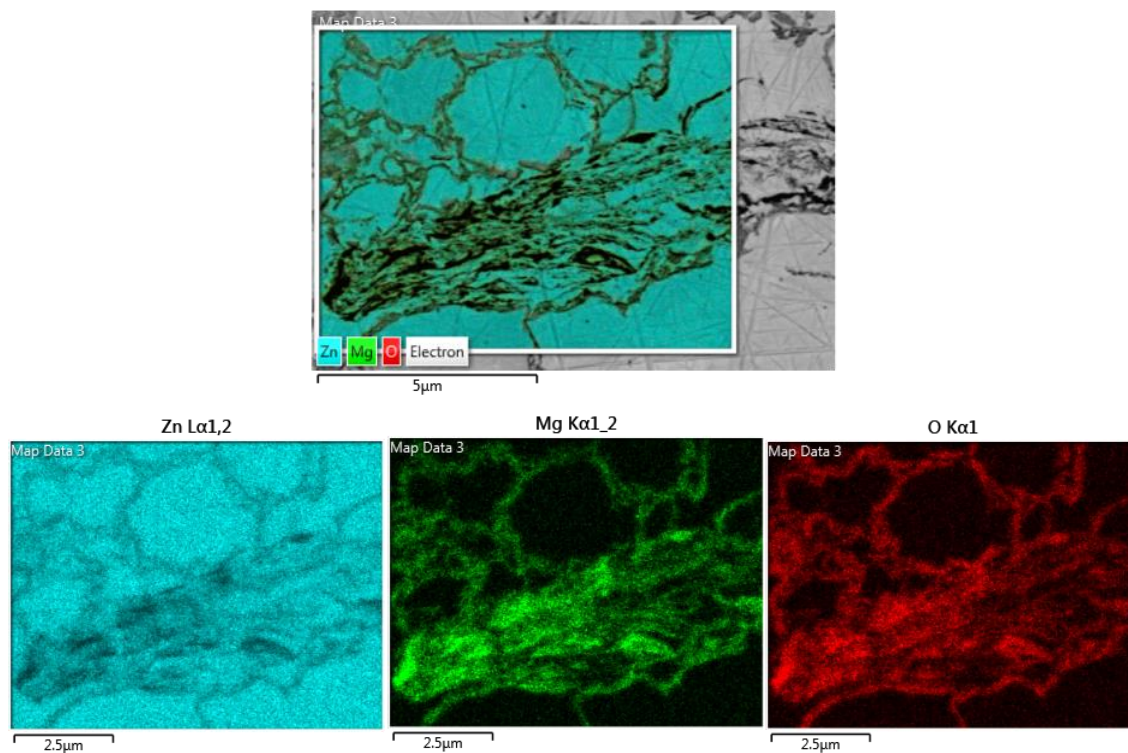
Na obr. 6.19 je znázorněna prvková mapa materiálu s obsahem 1 hm. % Mg v Zn. Na těchto snímcích je patrné, že rozmístění O ve struktuře odpovídá rozmístění Mg, zatímco Zn se v těchto oblastech vyskytuje v nižší koncentraci.



obr. 6.17 Prvková mapa materiálu Zn7,5 s 0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C



obr. 6.18 Prvková mapa materiálu Zn7,5 s 0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C, detail Zn7,5 částice



obr. 6.19 Prvková mapa materiálu Zn_{7,5} s 1 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C

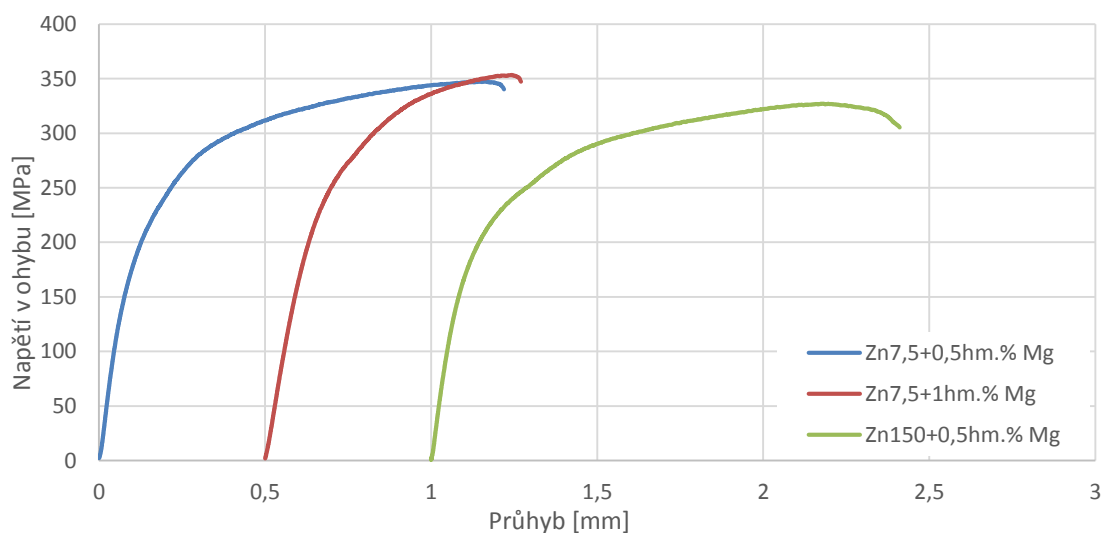
6.3.3 Mechanické vlastnosti

V tab. 6.6 jsou shrnuty naměřené hodnoty mikrotvrdosti připravených materiálů Zn7,5-Mg a Zn150-Mg. Z výsledků vyplývá, že v případě materiálů připravených z jemnějšího Zn7,5 prášku nedošlo zvýšením obsahu Mg ke zvýšení mikrotvrdosti a její hodnota byla pro oba materiály stejná. Vyšší hodnoty mikrotvrdosti dosáhl materiál připravený z hrubšího Zn150 prášku.

tab. 6.6 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti Zn7,5-Mg a Zn150-Mg materiálů

hm. % Mg	Zn7,5	Zn150
0,5	53±5	63±2
1	53±3	

Záznamy zkoušky pevnosti v ohybu jsou uvedeny v grafu na obr. 6.20. V případě materiálů z prášku Zn7,5 došlo zvýšením obsahu Mg pouze k nepatrnému zvýšení meze pevnosti v ohybu. Při obsahu 0,5 hm. % Mg byla mez pevnosti 347 MPa a zvýšením obsahu Mg na 1 hm. % se zvýšila na 353 MPa. Vyšší obsah Mg měl však výraznější vliv na houževnatost materiálu. Zvýšením obsahu Mg z 0,5 na 1 hm. % došlo ke snížení průhybu z 1,17 na 0,74 mm. Materiál připravený z hrubšího prášku Zn150 s 0,5 hm. % Mg dosáhl mírně nižší meze pevnosti v ohybu 327 MPa za současného průhybu vzorku 1,20 mm.

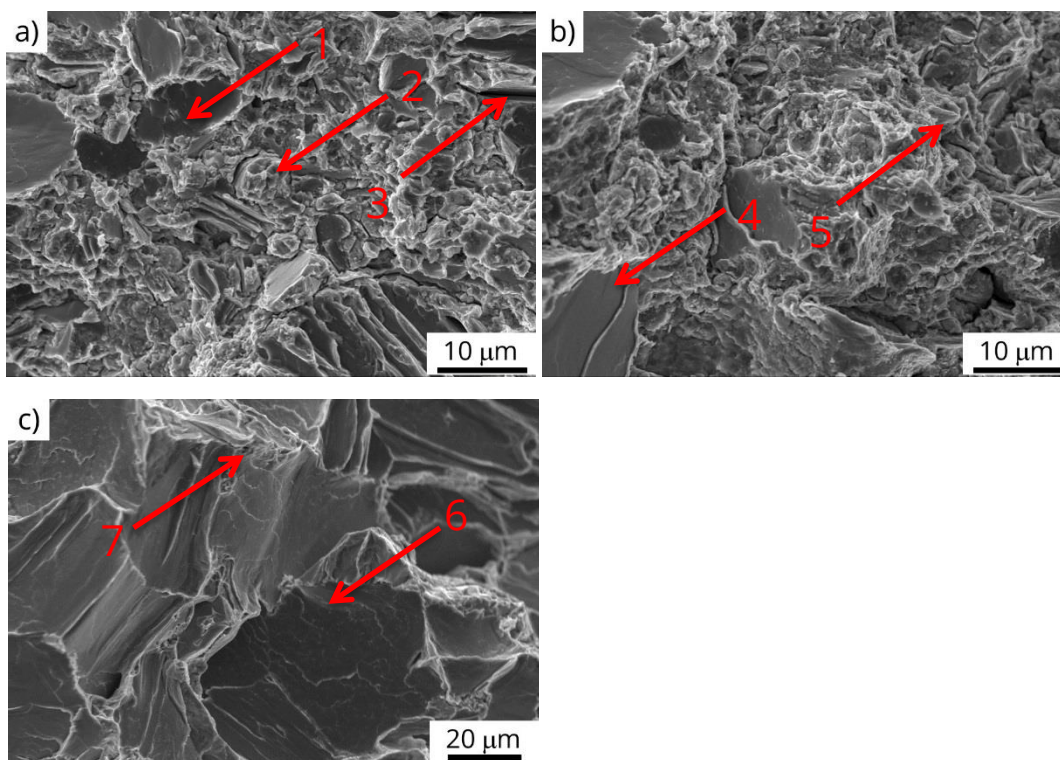


obr. 6.20 Záznam měření tříbodového ohybu Zn-Mg materiálů lisovaných při teplotě 400 °C

6.3.1 Fraktografické hodnocení lomové plochy

Na obr. 6.21 jsou snímky lomové plochy připravených materiálů ze směsí Zn-Mg po tříbodovém ohybu. V případě všech Zn-Mg materiálů připravených lisováním za tepla tlakem 500 MPa při teplotě 400 °C lze charakter lomu považovat za smíšený. Na lomové ploše materiálů z jemnějšího prášku Zn7,5 s 0,5 hm. % Mg byly pozorované oblasti transkrystalického štěpného lomu částic Zn prášku (obr. 6.21a-1) se štěpnými fasetami s říčkovou morfologií. Jsou zde také oblasti transkrystalického tvárného porušení (obr. 6.21a-2) s jamkovou morfologií a sekundární trhliny (obr. 6.21a-3). Podobně jako v případě materiálu s nižším obsahem Mg, je lomová plocha materiálu s 1 hm. % Mg tvořena oblastmi transkrystalického štěpného lomu se štěpnými fasetami (obr. 6.21b-4) a oblastmi tvárného porušení materiálu (obr. 6.21b-5).

Lomová plocha materiálu z prášku Zn150 s 0,5 hm. % Mg byla tvořena velkými oblastmi transkrystalického štěpného porušení částic Zn150 (obr. 6.21c-6) se štěpnými fasetami s říčkovou morfologií a oblastmi transkrystalického tvárného lomu s jemnou jamkovou morfologií na rozhraní jednotlivých částic (obr. 6.21c-7).



obr. 6.21 Snímky lomové plochy materiálů Zn-Mg připravených při teplotě 400 °C, SEM. Zn7,5 s 0,5 % Mg (a), Zn7,5 s 1 % Mg (b), Zn150 s 0,5 % Mg (c)

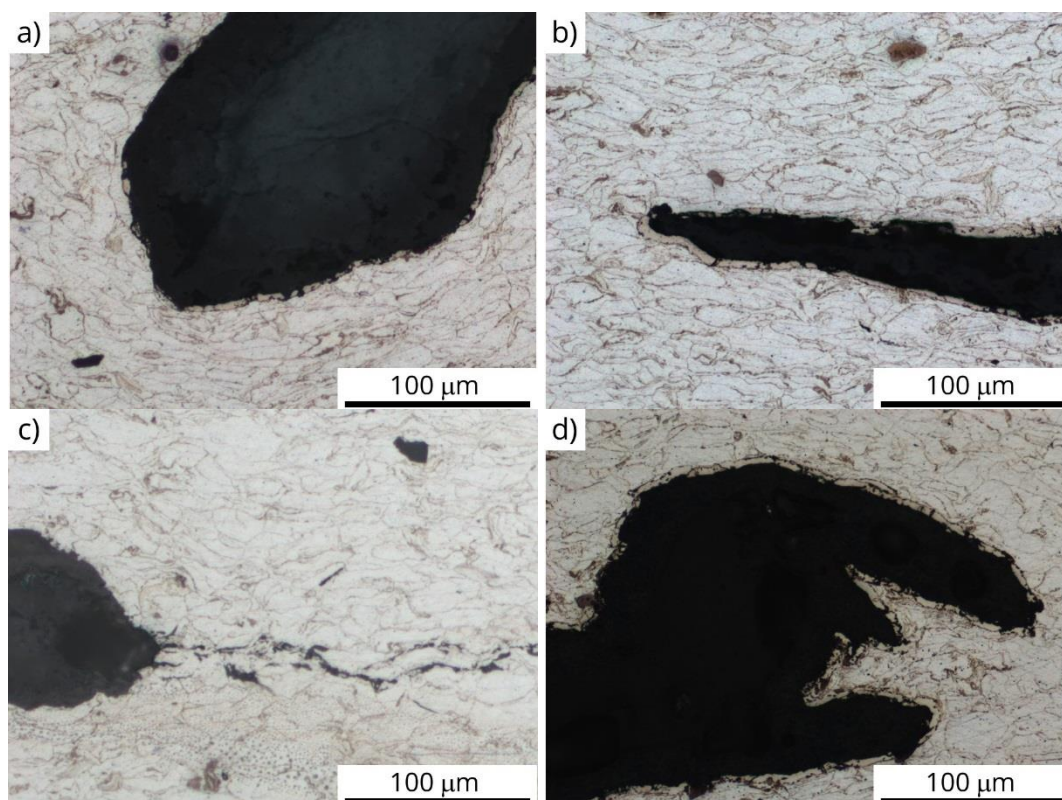
6.4 Směsi Mg-Ca

Směsi Mg-Ca byly lisovány při teplotě 400 a 450 °C tlakem 500 MPa. Při teplotě lisování 400 °C byly připraveny směsi s obsahem 1, 2, 3 a 10 hm. % Ca. Při teplotě lisování 450 °C byly připraveny směsi s obsahem 10 a 15 hm. % Ca.

6.4.1 Mikrostruktura

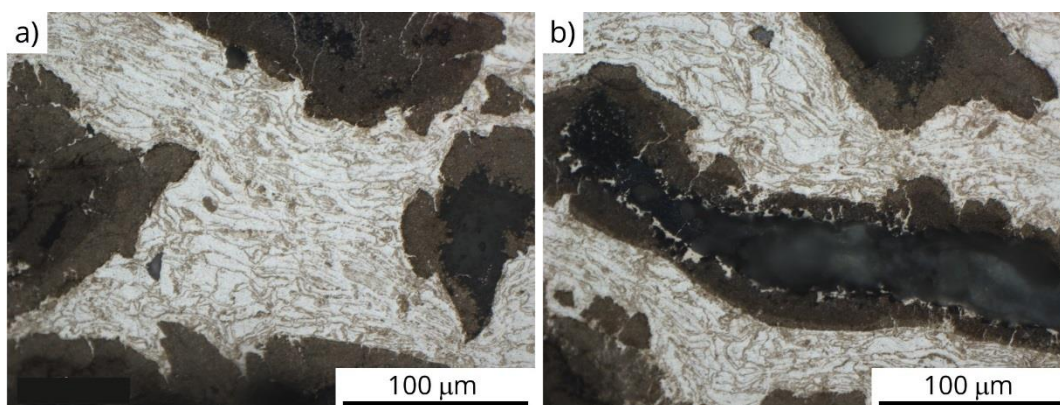
Na obr. 6.22 a obr. 6.23 jsou uvedeny vybrané snímky mikrostruktury Mg-Ca materiálů připravených při teplotě 400 a 450 °C. V případě materiálů lisovaných při teplotě 400 °C byla struktura tvořena Mg, který tvořil matrici, ve které byly výrazně deformované částice Ca obklopené intermetalickou fází. Částice Ca při přípravě metalografického výbrusu výrazně oxidovaly, a proto se na snímcích struktury ze světelného mikroskopu jeví černě.

V případě Mg-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C byly ve struktuře pozorovány trhliny, které byly vždy spojeny s částicemi Ca (obr. 6.22c). Přítomnost těchto trhlin však neměla vliv na manipulační pevnost připravených materiálů a ze všech byly připraveny vzorky pro stanovení pevnosti v ohybu.



obr. 6.22 Mikrostruktura Mg-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C, 1 hm. % Mg (a), 2 hm. % (b), 3 hm. % (c) a 10 hm. % (d)

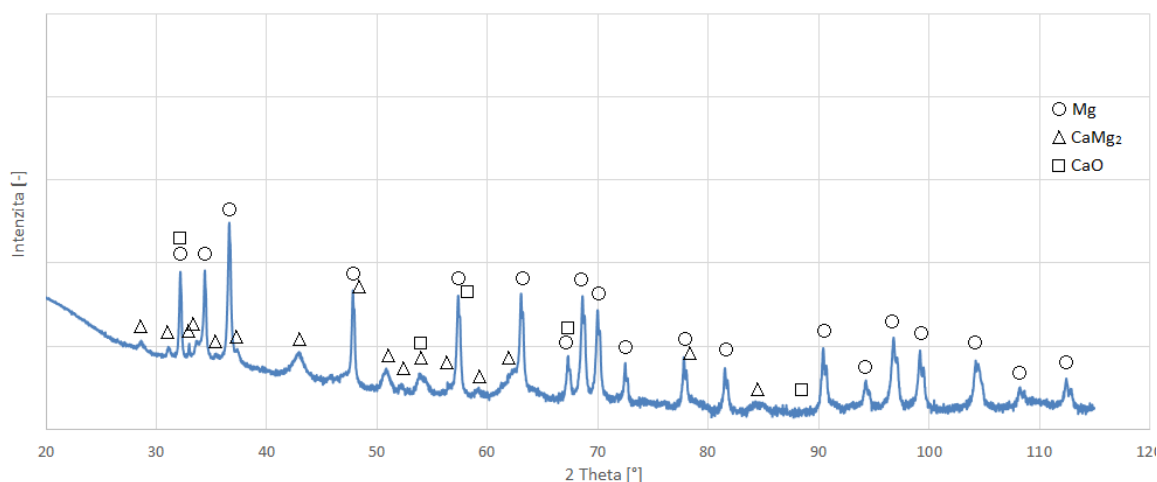
Zvýšením teploty lisování na 450 °C došlo k částečnému vytvoření taveniny, ze které se po zchladnutí vyloučila eutektická směs Ca a CaMg_2 , část Ca zůstala nezreagovaná (obr. 6.23). Práškové částice Mg jsou v případě vyšší teploty lisování podstatně více deformované oproti nižší teplotě lisování.



obr. 6.23 Mikrostruktura Mg-Ca materiálu lisovaných při teplotě 450 °C, s obsahem 10 hm. % Ca (a) a 15 hm. % Ca (b)

6.4.2 Analýza prvkového a fázového složení

Na základě binárního diagramu Mg-Ca (obr. 3.18) lze poměrně jednoduše odvodit výsledné složení připravených směsí. Protože Mg s Ca vytváří pouze jedinou intermetalickou fázi CaMg_2 , lze předpokládat, že vzniklá intermetalická fáze byla právě CaMg_2 . Fázové složení bylo ověřeno XRD analýzou materiálu s 15 % Ca. Výsledné spektrum je uvedeno na obr. 6.24. XRD analýzou byla potvrzena přítomnost intermetalické fáze CaMg_2 , Mg a CaO.



obr. 6.24 XRD spektrum materiálu s 15 % Ca lisovaného při teplotě 450 °C

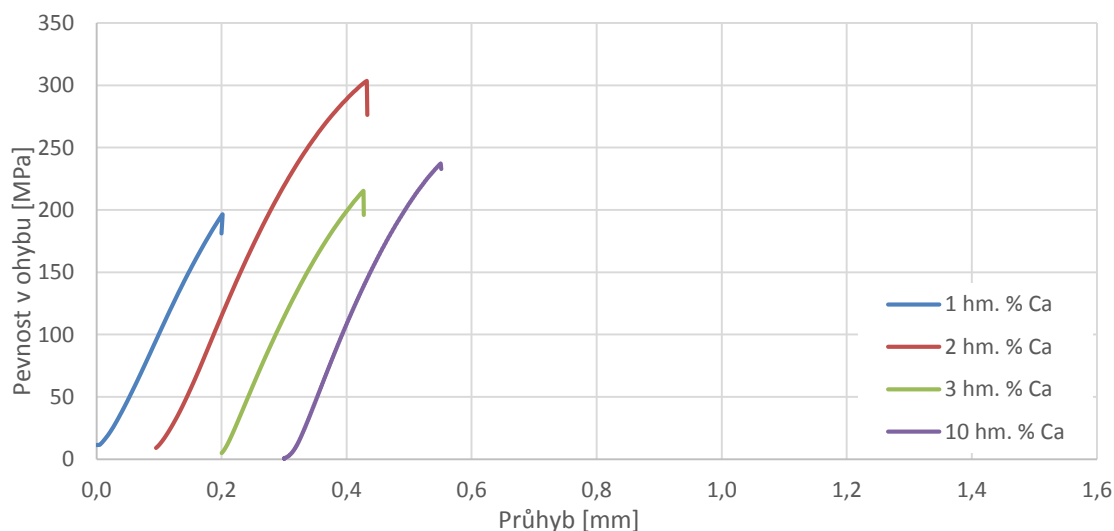
6.4.1 Mechanické vlastnosti

Naměřené hodnoty mikrotvrdosti připravených materiálů jsou shrnuty v tab. 6.7. V případě materiálů lisovaných při teplotě 400 °C nebylo možné změřit hodnotu mikrotvrdosti pro vzniklou intermetalickou fází CaMg_2 z důvodu její malé velikosti. Mikrotvrdost materiálů lisovaných při teplotě 400 °C byla mírně vyšší než v případě materiálů lisovaných při teplotě 450 °C. V případě eutektické směsi Mg_2Ca a Ca, která vznikla na rozhraní Mg a Ca při teplotě lisování 450 °C byla naměřena mikrotvrdost, která byla několikanásobně vyšší než v případě Mg matrice.

tab. 6.7 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti HV 0,025 materiálů lisovaných při 400 a 450 °C

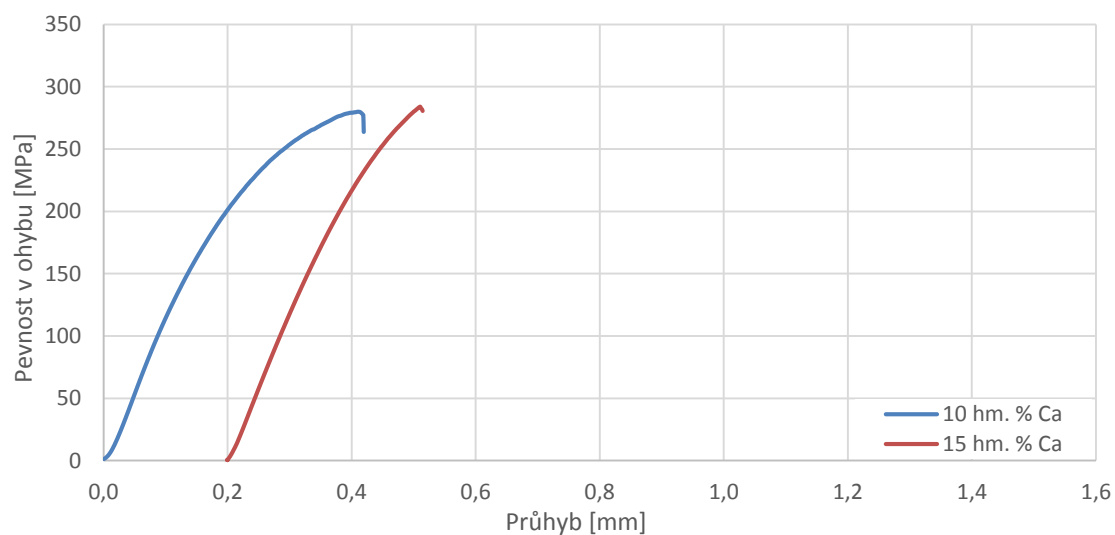
hm. % Ca	400 °C	450 °C	
	Mg matrice	Mg matrice	$\text{Mg}_2\text{Ca}/\text{Ca}$
1	66±4		
2	64±5		
3	69±8		
10	64±5	60±4	283±15
15		61±3	234±18

Záznam tříbodového ohybu materiálů Mg-Ca lisovaných při teplotě 400 °C je uvedený na obr. 6.25. Z výsledků je patrné, že nejvyšší hodnoty pevnosti 304 MPa dosáhl vzorek s obsahem 2 hm. % Ca. Hodnoty meze pevnosti v ohybu ostatních materiálů připravených při teplotě 400 °C se pohybovaly okolo 200 MPa. Maximální průhyb vzorku při dosažení meze pevnosti v ohybu byl v případě všech materiálů připravených při teplotě 400 °C srovnatelný a pohyboval se mezi 0,20 a 0,33 mm.



obr. 6.25 Záznam měření tříbodového ohybu Mg-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C

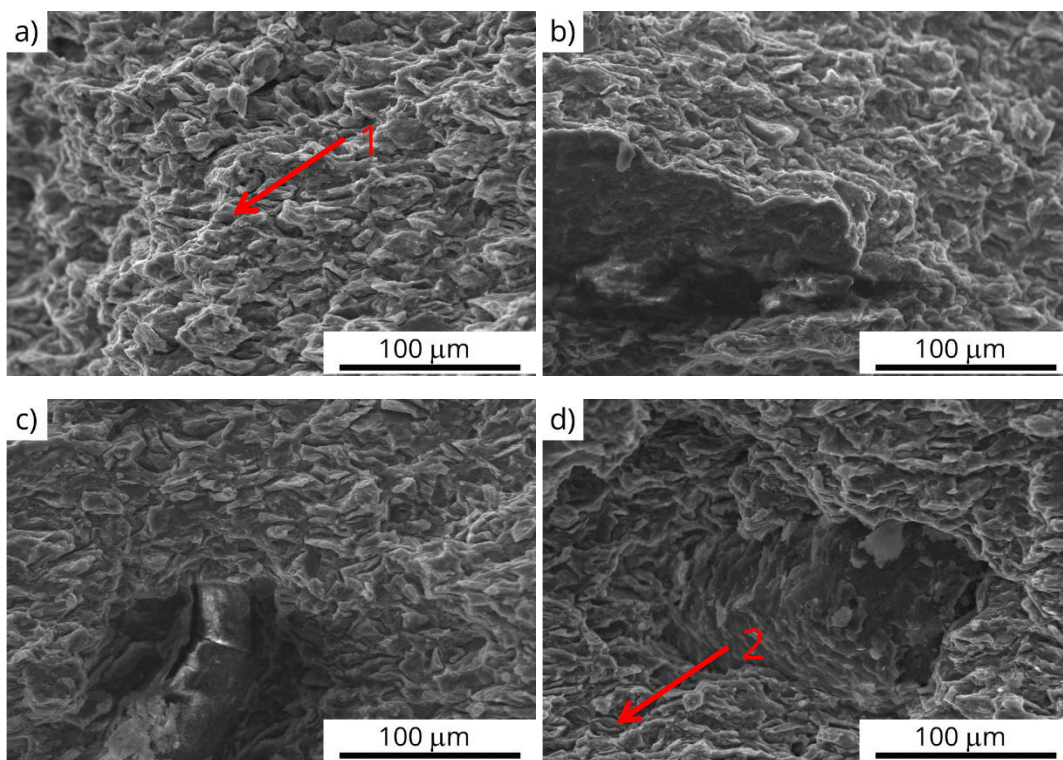
V případě materiálů lisovaných při teplotě 450 °C neměl obsah Ca na výslednou mez pevnosti v ohybu výrazný vliv a u obou vzorků dosáhla hodnoty cca 280 MPa. Zvýšení obsahu Ca mělo pouze mírný vliv na houževnatost materiálu. Při nižším obsahu Ca bylo dosaženo hodnoty průhybu 0,42 mm a zvýšením obsahu Ca došlo k poklesu na hodnotu 0,31 mm.



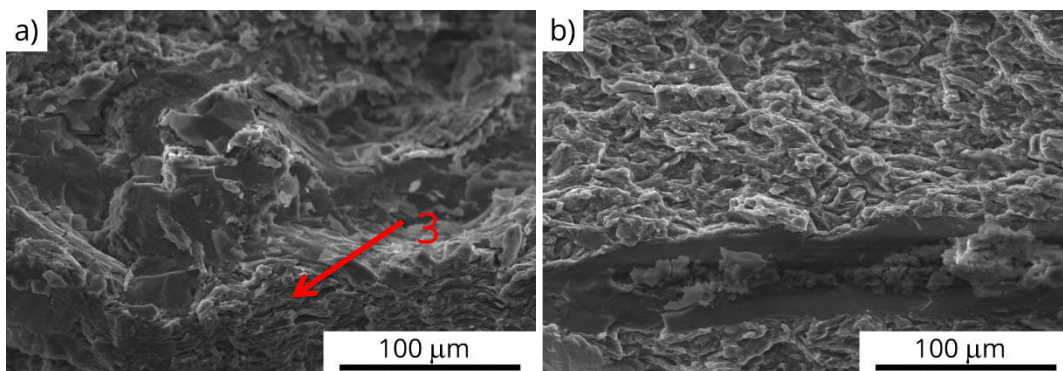
obr. 6.26 Záznam měření tříbodového ohybu Mg-Ca materiálů lisovaných při teplotě 450 °C

6.4.2 Fraktografické hodnocení

Lomové plochy Mg-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa jsou na obr. 6.27 a obr. 6.28. V případě Mg byl charakter lomu z hlediska mikromechanismu porušení opět převážně interkrystalický (obr. 6.27a-1) s ojediněle se vyskytujícími částicemi s transkrystalicky štěpným lomem (obr. 6.27a-2). Trhlina vedla podél částic Ca přes intermetalickou fázi, která se štěpila transkrystalickým lomem. Charakter lomu materiálu lisovaného při vyšší teplotě byl podobný, nicméně v porovnání s materiály lisovanými při teplotě 400 °C byl při vyšší teplotě lisování Mg výrazněji plasticky deformovaný (obr. 6.28a-3).



obr. 6.27 Snímky lomové plochy materiálů Zn-Mg připravených při teplotě 400 °C, SEM. Mg + 10 hm. % Ca, 400 °C (a), 450 °C (b)



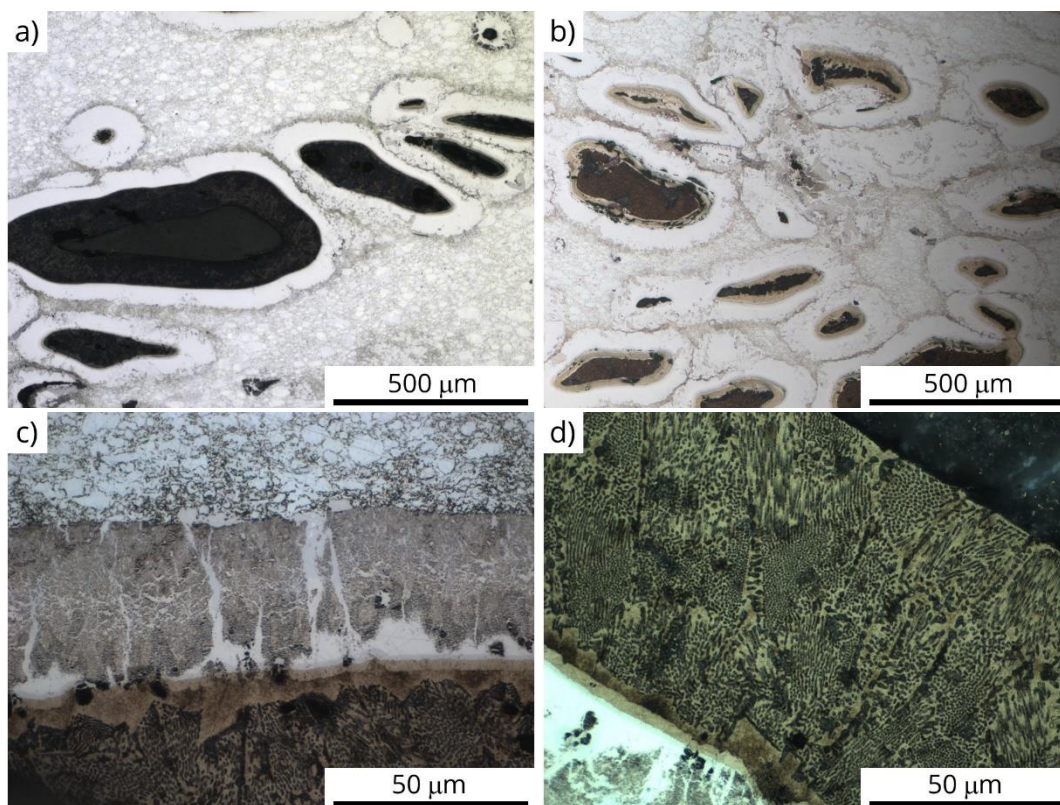
obr. 6.28 Snímky lomové plochy materiálů Zn-Mg připravených při teplotě 450 °C, SEM. Mg s 10 hm. % Ca (a) a Mg s 15 hm. % Ca (b)

6.5 Směsi Zn-Ca

Směsi na bázi Zn s příměsí Ca byly připraveny lisováním při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa. Byly připraveny směsi Zn7,5 s 5 a 10 hm. % Ca.

6.5.1 Mikrostruktura

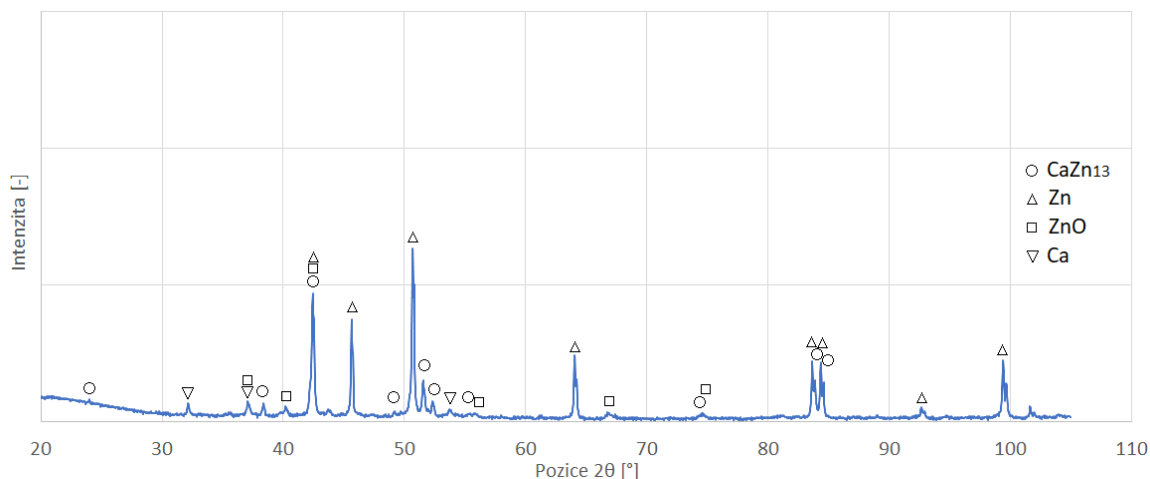
Mikrostruktury připravených materiálů jsou dokumentovány na obr. 6.29. Na snímcích struktury připravených materiálů jsou viditelné velké černé oblasti, které odpovídají částicím Ca. Ten se na snímcích jeví černě z důvodu oxidace při přípravě metalografických výbrusů. Na rozhraní částic Ca a matrice Zn7,5 je patrná oblast intermetalických fází. Detaily fázového rozhraní mezi Zn7,5 a Ca jsou uvedeny na obr. 6.29c, d. Mezi částicemi Zn a Ca bylo patrných několik intermetalických fází a eutektická směs.



obr. 6.29 Mikrostruktura Zn-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C, Zn7,5 s 5 hm. % Ca (a), Zn7,5 s 10 hm. % Ca (b), detail fázového rozhraní (c), detail eutektické směsi (d)

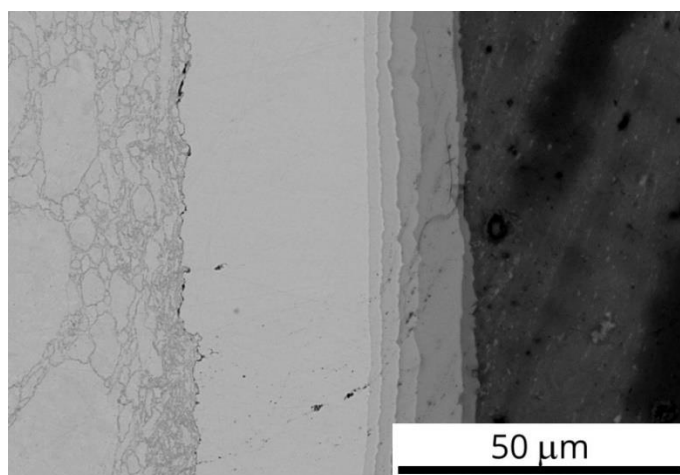
6.5.2 Analýza prvkového a fázového složení

Fázové složení bylo hodnoceno na základě XRD a EDS analýzy materiálu s obsahem 10 hm. % Ca v Zn7,5. Na základě výsledků z XRD analýzy vyplývá, že vzorek byl z hlediska fází tvořen Zn, ZnO, Ca a intermetalickou fází CaZn_{13} .



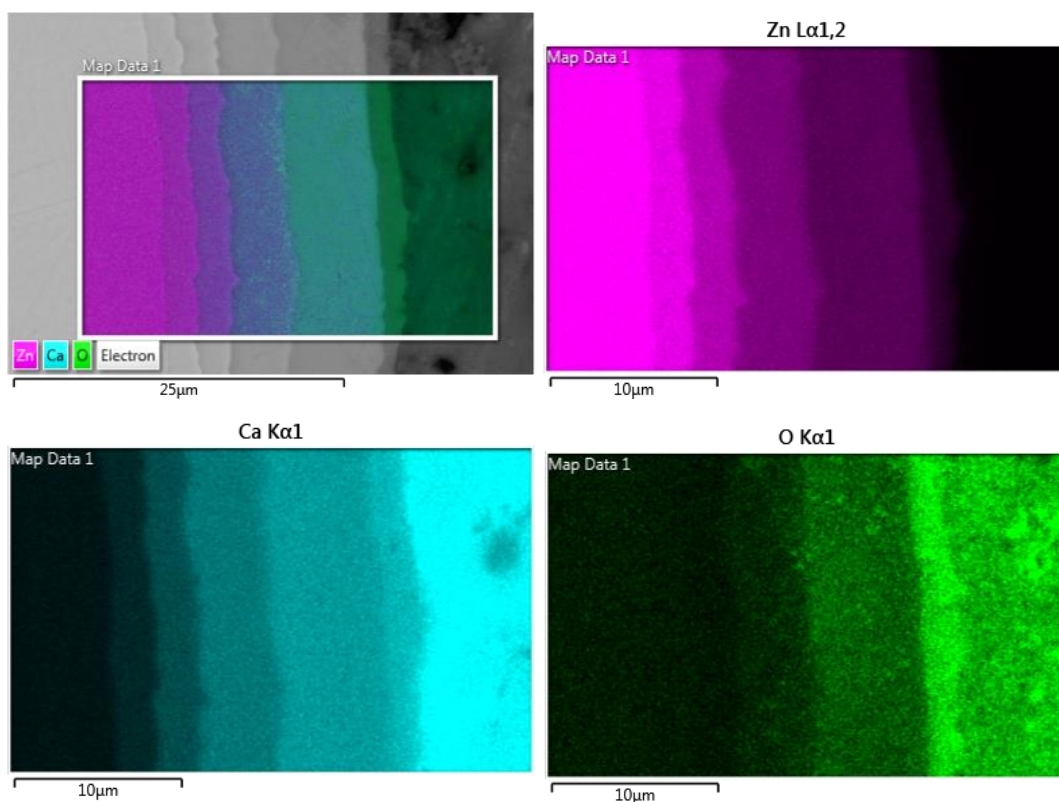
obr. 6.30 XRD spektrum materiálu s 10 % Ca lisovaného při teplotě 400 °C

Z výsledků EDS analýzy materiálu s obsahem 5 hm. % Ca v Zn7,5 vyplývá, že intermetalických fází na rozhraní částic Ca a Zn je více, což odpovídá také mikrostruktuře připravených materiálů (obr. 6.29, obr. 6.31), vzhledem k jejich malému podílu jsou však pod detekčním limitem XRD.



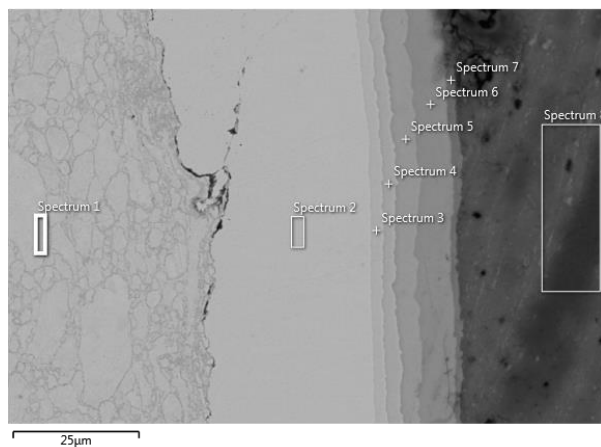
obr. 6.31 Detail fázového rozhraní Zn-Ca materiálu s 5 hm. % Ca lisovaného při teplotě 400 °C

Z prvkové mapy fázového rozhraní mezi částicemi Ca a Zn je patrné kaskádové snižování koncentrace Zn směrem k Ca a naopak, což nasvědčuje přítomnosti intermetalických fází (obr. 6.32). Prvková analýza jednotlivých oblastí intermetalických fází je shrnuta v tab. 6.8.



obr. 6.32 EDS mapping materiálu Zn7,5 s 5 % Ca lisovaného při teplotě 400 °C, detail fázového rozhraní.

tab. 6.8 EDS analýza vybraných prvků mikrostruktury materiálu s 5 hm. % Ca. Ve spektru 8 nebyl přítomen žádný Zn, ale pouze Ca a O.



	Zn [hm. %]	Ca [hm. %]	O [hm. %]
1	100	0	
2	95,3±0,1	4,7±0,1	
3	88,7±0,1	11,3±0,1	
4	76,9±0,1	23,1±0,1	
5	62,8±0,2	37,2±0,2	
6	50,6±0,2	49,4±0,2	
7	31,0±0,2	69,0±0,2	
8	0	65,9±0,2	34,1±0,2

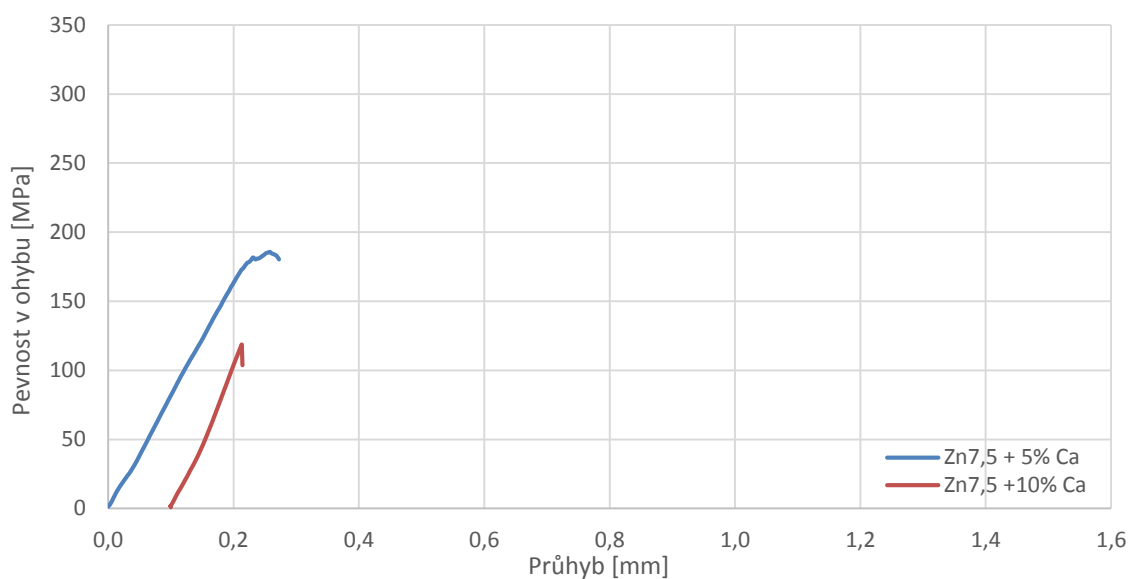
6.5.3 Mechanické vlastnosti

Výsledné hodnoty mikrotvrdosti připravených materiálů jsou shrnuty v tab. 6.9. Hodnota mikrotvrdosti Zn matrice se zvýšením obsahu Ca neměnila. Vyšší hodnoty mikrotvrdosti byly naměřeny u intermetalické fáze CaZn_{13} a eutektika. Mikrotvrdost ostatních intermetalických fází nebyla naměřena kvůli jejich malé tloušťce.

tab. 6.9 Naměřené hodnoty mikrotvrdosti dle Vickerse materiálů lisovaných při 400 °C

Oblast měření	HV 0,025
Zn matrice (5 % hm. Ca)	53±5
Zn matrice (10 % hm. Ca)	53±4
CaZn_{13}	281±12
Eutektikum	235±41

Záznamy ohybových křivek jsou shrnuty v grafu na obr. 6.33. Z výsledků vyplývá, že zvýšením obsahu Ca z 5 na 10 hm. % došlo ke snížení meze pevnosti v ohybu ze 186 MPa na 119 MPa a průhybu z 0,26 na 0,11 mm.

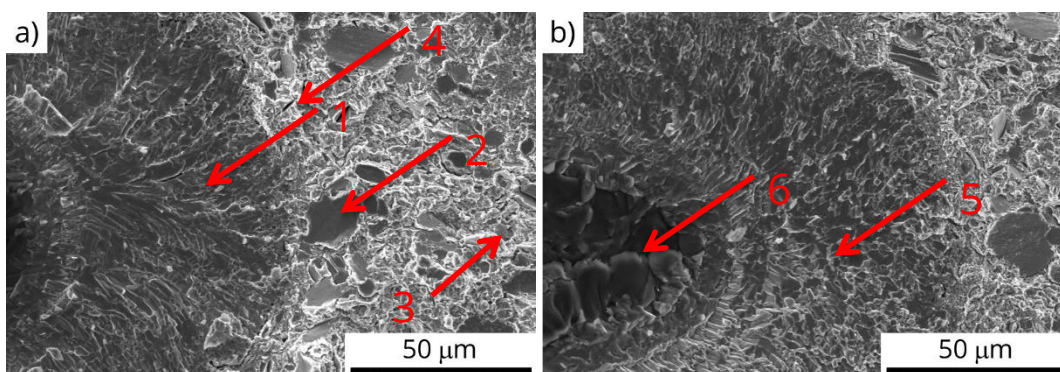


obr. 6.33 Záznam měření třibodového ohybu Zn-Ca materiálů lisovaných při teplotě 400 °C

6.5.4 Fraktografické hodnocení lomové plochy

Na obr. 6.34 jsou snímky lomové plochy materiálů ze směsí Zn-Ca, u obou snímků je patrné, že směr šíření trhliny vychází ze středu částice Ca. Charakter lomu z hlediska mikromechanismu porušení intermetalických fází na rozhraní Ca a Zn byl transkrystalický štěpný se štěpnými fasetami s říčkovou morfologií (obr. 6.34a-1, b-5). Na lomové ploše intermetalických fází je patrný směr šíření trhliny z rozhraní intermetalických fází s Ca.

Částice Zn se štěpily převážně transkrystalickým štěpným lomem se štěpnými fasetami (obr. 6.34a-2), které se mimo hlavní rovinu štěpily také interkrystalicky (obr. 6.34a-3). Ve struktuře byly také viditelné sekundární trhliny (obr. 6.34a-4). Stejný mechanismus lomu byl pozorován také u materiálu s vyšším obsahem Ca (obr. 6.34b). Na tomto snímku je patrné také transkrystalické štěpné porušení částice Ca (obr. 6.34b-6).



obr. 6.34 Snímky lomové plochy materiálů Zn-Ca připravených při teplotě 400 °C, SEM, 5 hm. % Ca (a), 10 hm. % Ca (b)

7 DISKUZE

7.1 Materiály z čistého Zn

Příprava materiálů z čistého Zn probíhala při teplotě 300 a 400 °C a tlaku 100 až 500 MPa po dobu 1 h. Z výsledků hodnocení mikrostruktury vyplývá, že při nižší teplotě lisování, tedy 300 °C, lze vyrobit kompaktní materiály pouze lisovacím tlakem 500 MPa. Při nižších lisovacích tlacích byly ve struktuře praskliny, které se šířily od středu vzorku k jeho okrajům. Ke vzniku těchto prasklin docházelo pravděpodobně při vylisovávání vzorku z formy v důsledku kombinace vysokého pnutí v materiálu a přítomných defektů ve struktuře.

Zatímco nepravidelné částice Zn150 prášku byly vlivem lisovacího tlaku výrazně deformované již při teplotě lisování 300 °C, sférické částice prášku Zn7,5 se při teplotě 300 °C deformovaly podstatně méně (obr. 6.1, str. 67) a až s vyšší teplotou lisování 400 °C se podíl deformovaných sférických částic zvýšil (obr. 6.2, str. 68). Přestože se částice sférického prášku Zn7,5 deformovaly méně než v případě prášku Zn150 i při teplotě lisování 400 °C, nebyly ve struktuře přítomny póry. Díky široké distribuci velikosti částic jemnějšího prášku 7,5 byly mezery mezi většími částicemi Zn7,5 prášku vyplněny menšími a struktura připravených prášků byla kompaktní bez viditelné porozity.

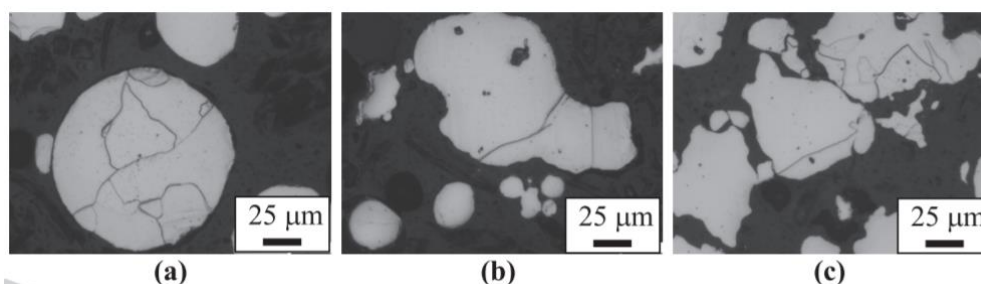
Vliv teploty na zpracovatelnost Zn prášku souvisí s jeho hexagonální mřížkou, která se za laboratorní teploty deformuje pouze v bazální skluzové rovině a další skluzové roviny jsou aktivovány právě vyšší teplotou lisování [221]. Jelikož vliv teploty na oba zpracovávané prášky je stejný, protože se jedná o stejný materiál, musí existovat další parametr, který ovlivňuje zpracovatelnost těchto prášků. Vzhledem k omezené deformovatelnosti Zn7,5 prášku v porovnání s práškem Zn150 se lze usuzovat také vliv tvaru a distribuce velikosti částic. Dalším faktorem, který zpracovatelnost těchto prášků může ovlivnit je jejich tepelná historie.

Tvar částic prášku má během procesu lisování vliv na počet a distribuci kontaktních bodů mezi částicemi a také na deformovatelnost částic při lisování. Souvislost mezi tvarem práškových částic a jejich deformovatelností je však v literatuře zmiňován pouze ojediněle [222]. Při lisování práškových materiálů s širokou distribucí velikosti částic dochází k jejich přeuspořádání tak, že menší částice vyplňují mezery mezi částicemi většími. Nejprve se tak částice přeskupují a až následně dochází k jejich deformaci, proto u práškových materiálů s širokou distribucí velikosti částic může být deformace částic prášku menší. Plastická deformace prášku při lisování za tepla může ovlivnit také jejich tepelná historie, protože stlačitelnost prášku ovlivňuje jeho pevnost [34].

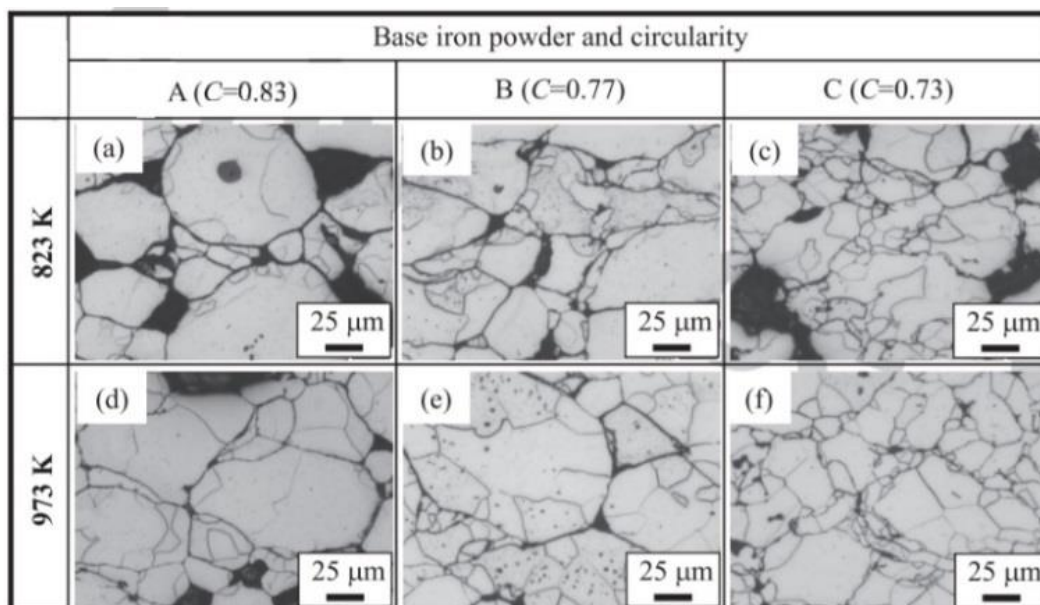
V případě materiálů z prášku Zn150 byla deformace částic prášku při teplotě lisování 400 °C porovnatelná s deformací při nižší teplotě, zatímco v případě jemnějšího Zn7,5 prášku došlo k výraznější deformaci částic oproti původnímu tvaru až při teplotě 400 °C. Lze tedy předpokládat, že menší velikost a sférický tvar částic prášku Zn7,5 v kombinaci s širokou distribucí velikosti částic měly negativní vliv na deformovatelnost tohoto prášku, zatímco velké, nepravidelné částice prášku Zn150 podléhaly deformaci vlivem aplikovaného tlaku snáz. I když jsou mechanické vlastnosti částic práškového Zn srovnatelné, velikost těchto částic hraje podobnou roli, jako v případě velikosti zrn. Větší velikost částic je spojena s větší deformovatelností při zpracování a menší velikost částic vede ke zvýšení pevnosti materiálu vlivem přítomnosti hranic částic, stejně jako v případě hranic zrn v litém nebo tvářeném materiálu.

Mikrostruktura připravených materiálů souvisí také s naměřenou mikrotvrdostí. Materiály z jemnějšího Zn7,5 prášku dosáhli v průměru vyšších hodnot mikrotvrdosti v porovnání s materiály připravenými z hrubšího prášku Zn150. Vyšší tvrdosti materiálů připravených z jemnějšího prášku Zn7,5 lze vysvětlit větším podílem hranic částic prášku. Na výslednou pevnost zhutněných práškových materiálů nicméně může mít vliv také velikost kovového zrna uvnitř práškových částic. Vlivem teploty při lisování za tepla dochází uvnitř práškových částic k růstu kovových zrn, což bylo v práci Březiny a kol. dokázáno EBSD analýzou Mg práškových částic materiálu lisovaného za studena tlakem 400 MPa a materiálu lisovaného za tepla tlakem 400 MPa při teplotě 400 °C [220]. Růst zrna při lisování za tepla je za předpokladu stejných procesních podmínek ovlivněn mimo jiné tvarem slinovaných částic. Podle studie [222], která se zabývá vlivem tvaru částic na mikrostrukturu a magnetické vlastnosti železného prášku po zhutnění a žíhání, je konečná velikost zrn prášku menší, pokud je částice výrazně deformovaná při zhutnění, protože se energie spotřebovává převážně na uvolnění napětí, který se v materiálu vytváří. Obtížná deformovatelnost sférických částic má tedy za následek růst zrna během rekrystalizace vlivem tepla [222].

V práci [222] byla studována souvislost mezi sféricitou částic Fe a růstem kovového zrna. Bylo prokázáno, že velikost zrna po žíhání se v porovnání s původní strukturou částic prášku (obr. 7.1) zmenšuje se zvyšující se sféricitou práškových částic (obr. 7.2). To souvisí s menším množstvím dislokací vznikajících během deformace při lisování, protože velikost rekrystalizovaného zrna se zvyšuje se snižující se dislokační hustotou [222,223]. Protože částice prášku s menší sféricitou se lépe deformují, je také dislokační hustota, které po lisování v prášku zůstává vyšší, a tedy i energie potřebná k rekrystalizaci zrn uvnitř práškových částic [222].



obr. 7.1 Struktura práškových částic sféricita 0,83 (a), 0,77 (b) a 0,73 (c) před slinováním [222].

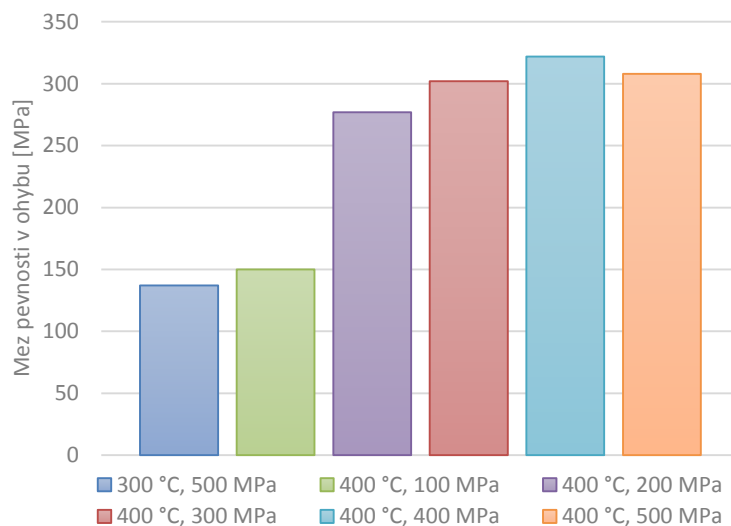


obr. 7.2 Struktura práškových částic po lisování tlakem 980 MPa a následném slinování při 823 K (550 °C) s původní sféricitou 0,83 (a), 0,77 (b) a 0,73 (c); a při 973 K (700 °C) s původní sféricitou 0,83 (d), 0,77 (e) a 0,73 (f). [222]

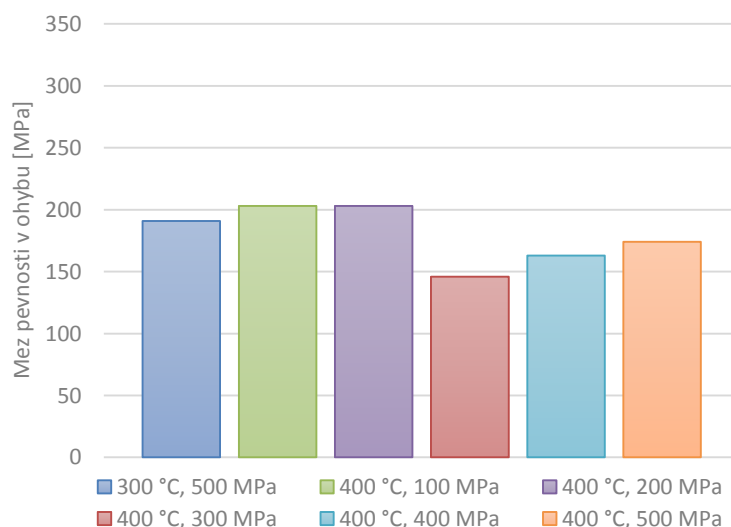
Naměřené hodnoty mikrotvrdosti připravených lisování za tepla materiálů z čistého Zn byly vyšší v porovnání s hodnotou mikrotvrdosti čistého Zn připraveného litím, který dosáhl mikrotvrdosti 38 ± 1 HV_{0,01} a čistého Zn zpracovaného válcováním, který dosáhl hodnoty přibližně 40 HV_{0,01} [224]. Většina prací, které se zabývají přípravou čistého Zn, však zmiňuje spíše hodnoty tvrdosti. Oproti čistému Zn připravenému litím, jehož tvrdost se pohybuje okolo 30 HV [84] je tvrdost materiálů připraveného extruzí za tepla nižší, extrudovaný čistý Zn dosahoval tvrdosti 44 HV 5 [225].

Vyšší hodnoty mikrotvrdosti materiálů z práškového Zn oproti Zn připraveného litím lze tedy vysvětlit menší velikostí kovového zrna uvnitř práškových částic, což se projevuje zejména v případě většího Zn150 prášku (obr. 6.3b). Vliv na mikrotvrdost má také přítomnost ZnO na hranicích původních Zn částic, to se projevuje zejména v případě jemnějšího prášku Zn7,5, který má vzhledem k malé velikosti částic Zn větší podíl oxidu.

Jak už bylo zmíněno, v případě materiálů lisovaných za tepla je zvýšená teplota při současné deformaci částic výraznou výhodou oproti lisování za studena. Zejména v případě HCP materiálů, mezi které patří i Zn, vede zvýšená teplota lisování k aktivaci dalších skluzových systémů, a tedy k usnadnění deformace materiálu aplikovaným tlakem. Díky tomu lze také vysvětlit vliv zvýšení teploty lisování na zlepšení deformovatelnosti sférického prášku Zn7,5, která vedla k lepšímu zhutnění a slnutí práškových částic, a tedy i k nárůstu pevnosti až na hodnotu 322 MPa (400 °C, 400 MPa, obr. 7.3). Zvýšení meze pevnosti v ohybu však nebylo pozorováno u materiálů z většího prášku Zn150. V případě těchto materiálů se hodnoty meze pevnosti v ohybu pohybovali v rozmezí mezi cca 145 a 205 MPa nezávisle na použité teplotě a tlaku (obr. 7.4).

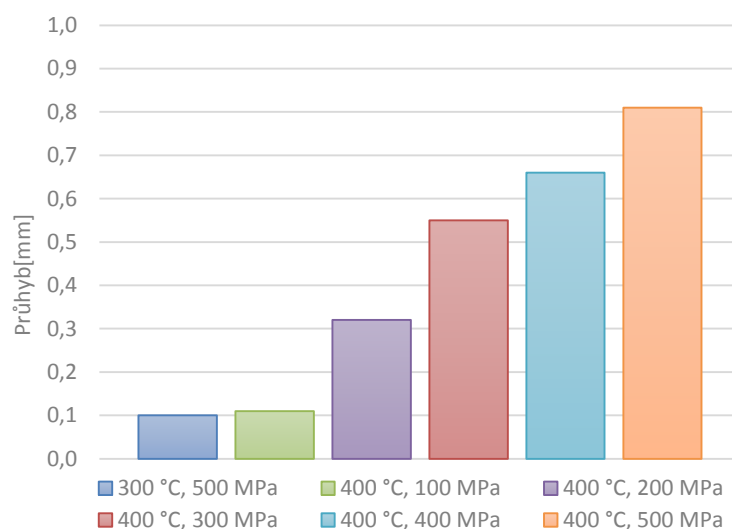


obr. 7.3 Závislost meze pevnosti v ohybu na lisovacím tlaku pro Zn7,5 lisované při 300 a 400 °C.

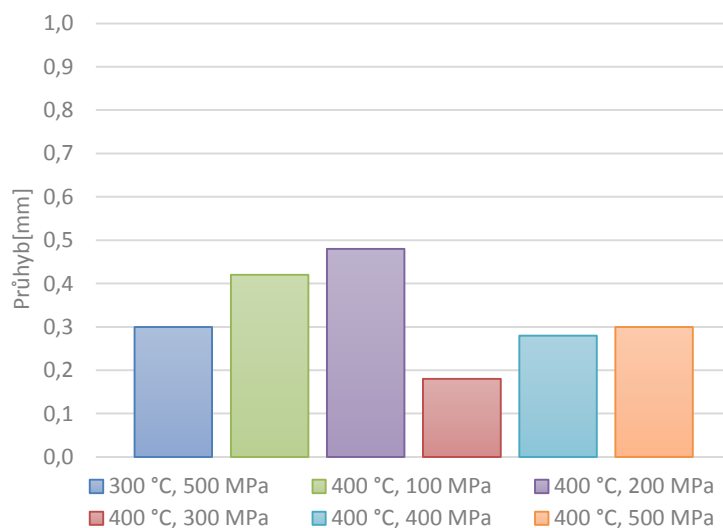


obr. 7.4 Závislost meze pevnosti v ohybu na lisovacím tlaku pro Zn150 lisované při 300 a 400 °C.

Z fraktografického hodnocení je patrné, že zatímco u materiálů připravených z jemnějšího Zn7,5 prášku při teplotě 400 °C a 500 MPa je lom z hlediska mikromechanismu z části transkrystalický tvárný, v případě materiálů z prášku Zn150 je převážně interkrystalický s podílem transkrystalického štěpného lomu některých částic Zn150. Z toho lze usoudit, že v případě prášku Zn7,5 došlo při lisování za teploty 400 °C a tlaku 300, 400 a 500 MPa k účinnějšímu slinutí materiálu než v případě prášku Zn150, což se projevilo také na průhybu vzorků (obr. 7.5, obr. 7.6).



obr. 7.5 Závislost průhybu na lisovacím tlaku pro Zn7,5 lisované při 300 a 400 °C.



obr. 7.6 Závislost průhybu na lisovacím tlaku pro Zn150 lisované při 300 a 400 °C.

V literatuře byl často vliv oxidové vrstvy na slinování kovových prášků zanedbáván přesto, že většina kovových prášků je velmi reaktivní a vystavení běžné atmosféře vede vždy ke vzniku oxidové vrstvy na povrchu prášku [221]. Tyto oxidy vytváří potencionální bariéru difuze na

povrchu kovu a mohou tedy mít významný vliv na výslednou pevnost. V případě slinování kovů s oxidovou vrstvou může v praxi docházet ke třem případům:

1. Oxid na povrchu kovu je termodynamicky nestabilní a kinetika slinování je tedy řízena pouze difuzí čistého kovu bez ovlivnění přítomné oxidové vrstvy, např. PdO, PbO. Tyto kovy mohou být slinovány bez přítomnosti oxidu za určitých vhodně zvolených podmínek [221].
2. Oxid na povrchu kovu je stabilní, pokud jde o disociaci nebo redukci, ale je nestabilní, pokud jde o rozpouštění v základním kovu při vyšších teplotách. Při slinování se oxidová vrstva postupně rozpouští v kovu a samotnému slinovacímu procesu předchází tzv. inkubační doba řízená kinetikou rozpouštění a difuzí kyslíku [221].
3. Rozpustnost O v kovu je nízká a vytvořené oxidy jsou vysoce stabilní. Samotnému slinování tak předchází difuze kovu oxidovou vrstvou do oblasti krčku [221].

ZnO patří mezi vysoce stabilní oxidy s nízkou rozpustností v kovu, proto kinetika tvorby krčku mezi částicemi během slinování závisí na rychlosti difuze vrstvou oxidu. Tato rychlost závisí na poměru rychlosti růstu krčku bez překážek na rozhraní kovu a rychlosti růstu krčku řízená difuzí skrz oxidovou bariéru x_s/x_D . Pokud je tento poměr menší nebo roven 1, není transportní proces ovlivněný oxidovou vrstvou. Hodnoty x_s/x_D jsou pro Zn a jiné vybrané kovy uvedeny v tabulce na obr. 7.7, kde jsou tyto hodnoty stanoveny pro různé poměry ξ/r (10^{-5} , 10^{-3} a 10^{-1}), což je poměr maximálního množství oxidu, které se může rozpustit v částici prášku a velikosti prášku. Na základě těchto hodnot lze předpokládat, že přítomnost oxidové vrstvy na povrchu částic Zn neovlivňuje kinetiku slinování, a tedy netvoří bariéru pro tvorbu krčku [221].

Metal	T (K)	ξ/r		
		10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}
Al	467	1.67×10^{31}	1.67×10^{33}	1.52×10^{35}
	933	3.3×10^{12}	3.3×10^{14}	3.0×10^{16}
Co	833	1.0	1.0	0.91
	1765	1.0	1.0	0.92
Cr	1038	1.0	1.0	2.40
	2176	1.0	1.0	0.91
Cu	678	1.0	1.0	0.91
	1356	1.0	1.0	0.92
Fe	906	1.0	1.0	0.87
	1812	1.0	1.0	0.91
Mg	462	5.20×10^{17}	5.20×10^{19}	4.7×10^{21}
	923	5.7×10^6	5.7×10^8	5.2×10^{10}
Ni	863	1.0	1.0	0.91
	1726	1.0	1.0	2.1
Pb	300	2.6×10^{19}	2.6×10^{21}	2.3×10^{23}
	600	4.8×10^4	4.8×10^6	4.3×10^8
U	703	4.8×10^{11}	4.8×10^{13}	4.4×10^{15}
	1406	1.7×10^5	1.7×10^7	1.5×10^9
Zn	347	1.0	1.0	0.91
	693	1.0	1.0	0.94

obr. 7.7 Poměr rychlosti růstu krčku x_s/x_D pro vybrané kovy při teplotě tání $T_m/2$ a T_m . [221].

Oxidová vrstva tedy difuznímu spojení mezi částicemi Zn nebrání. Dostatečné difuzní spojení a jemnozrnná struktura vedla k výraznému zvýšení pevnosti v ohybu materiálu připraveného z menšího Zn_{7,5} prášku a výrazně se projevila na zvýšení průhybu při dosažení meze pevnosti materiálu. Zatímco lom materiálů připravených z většího prášku Zn₁₅₀ byl interkrystalický křehký, u materiálů připravených z menšího Zn_{7,5} prášku při teplotě 400 °C a tlaku 200, 300, 400 a 500 MPa byl lom smíšený a na lomové ploše jsou viditelné znaky tvárného lomu (obr. 6.6c, str. 72). Přestože tedy sféricita částic vede k výraznějšímu hrubnutí zrna při rekrystalizaci, přítomnost ZnO na hranicích Zn částic v kombinaci s malou velikostí práškových částic Zn_{7,5} napomohla ke zlepšení pevnosti v ohybu a tvárnosti výsledného materiálu.

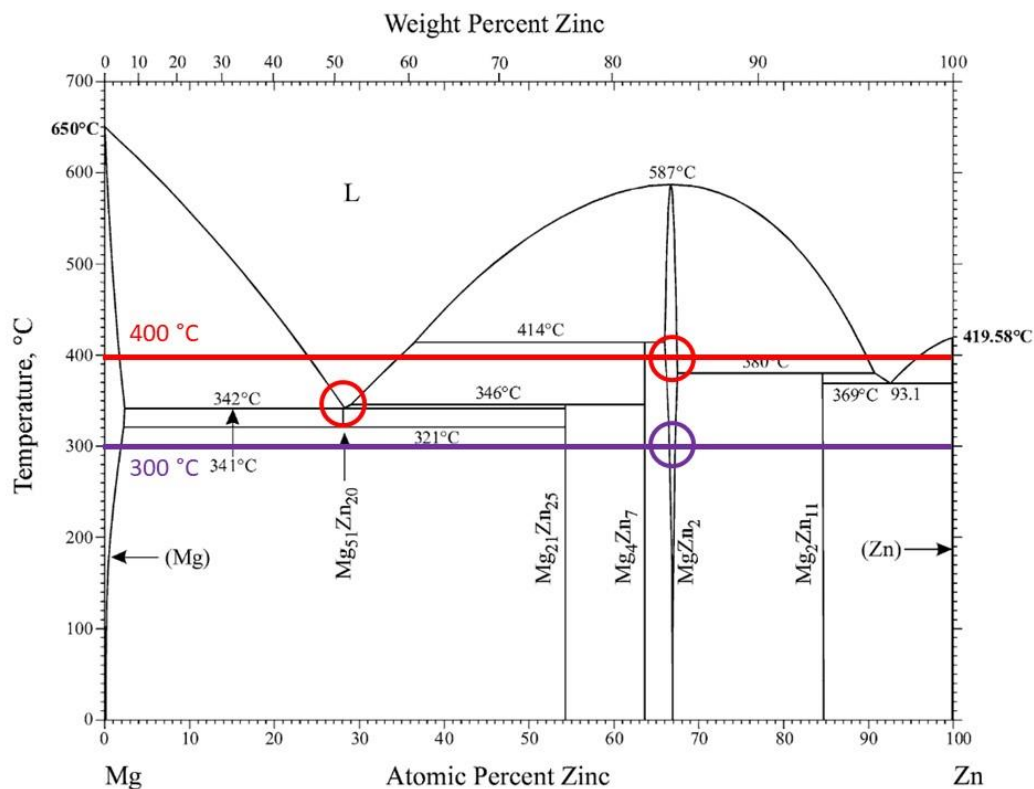
7.2 Směsi Mg-Zn

Příprava Mg-Zn směsí probíhala při teplotě 300 a 400 °C a tlaku 500 MPa po dobu 1 h. Při teplotě 300 °C probíhalo slinování v pevné fázi a byly připraveny směsi s obsahem 1, 2, 3, 5, 10 a 15 hm. % Zn_{7,5}. Při teplotě 400 °C probíhalo lisování částečně v tavenině a byly připravené směsi s obsahem 1, 2, 3, 5 a 10 hm. % Zn_{7,5}. Směsi s vyšším podílem Zn nebylo možné při teplotě 400 °C touto metodou připravit kvůli vysokému podílu vznikající taveniny, která vedla k vytečení materiálu z formy při lisování.

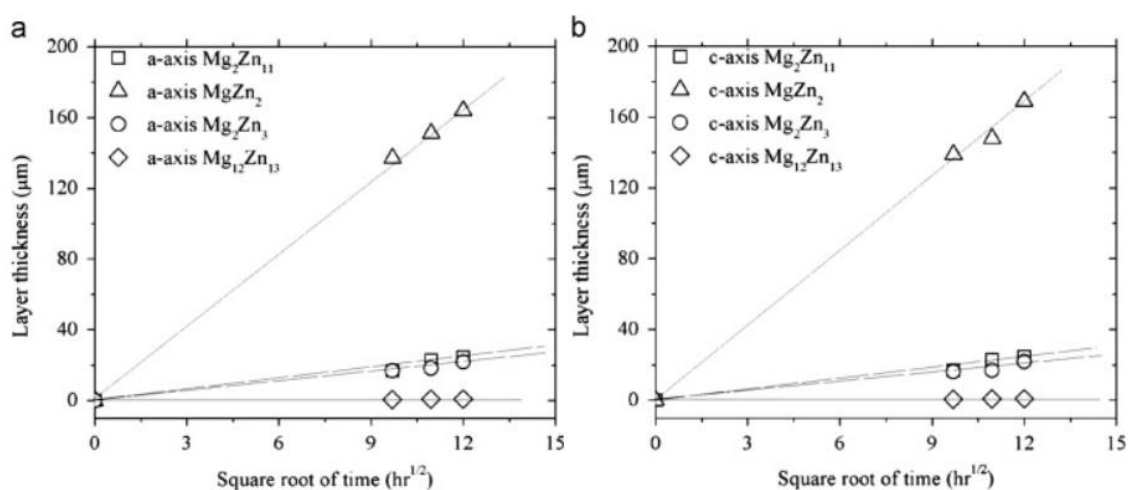
Struktura připravených materiálů při teplotě 300 a 400 °C se výrazně lišila. Při nižší teplotě lisování 300 °C docházelo k difuzi v pevné fázi na rozhraní částic Zn a Mg za vzniku tuhého roztoku a tvorbě ostře ohraničených částic MgZn₂, které byly rovnoměrně rozptýleny v Mg matici. Vzhledem k nižší teplotě tání Zn (419,53 °C) oproti Mg (650 °C) je aktivací energie pro migraci Zn v porovnání s Mg nižší. Také atomový poloměr Zn (134 pm) je v porovnání s atomovým poloměrem Mg (160 pm) menší, difuze Zn do Mg tak probíhá snáz a intermetalické fáze mají tendenci se tvořit směrem do Mg matrice [126]. U směsí Mg a Zn dochází při slinování vlivem rozdílných rychlostí difuze ke vzniku pórů, tzv. Kirkendallovu jevu [126]. Vlivem lisovacího tlaku, a tedy současného zhutňování při slinování prášků, však byly ve struktuře póry viditelné pouze minimálně.

Již při obsahu 1 hm. % Zn docházelo při teplotě 300 °C ke tvorbě MgZn₂ fáze. Vzhledem k vysoké stabilitě vzniklé MgZn₂ fáze nedošlo k úplnému rozpuštění Zn v Mg matici, přestože rozpustnost Zn v Mg je podle fázového diagramu Mg-Zn při teplotě 300 °C vyšší a intermetalická fáze vznikala přednostně (obr. 7.8). V jiné studii, kde stejně jako v tomto případě docházelo k difuzi na rozhraní Mg a Zn při teplotě 300 °C, byl růst právě této fáze nejrychlejší bez ohledu na případnou orientaci Mg zrna (obr. 7.9) [126]. Připravenou práškovou směs nelze považovat za rovnovážnou soustavu, protože Zn není v Mg prášku rozptýlen zcela homogenně, jako je tomu v případě taveniny, ale naopak rozhraní prášku Mg a Zn je oblastí, kde jsou oba prvky zastoupeny v poměru 1:1. Difuze Zn do Mg následně vede k růstu intermetalických fází, jejichž růst se odvíjí od jejich růstových konstant a rychlosti samodifuze.

Podíl MgZn₂ rostl analogicky ke zvyšujícímu se obsahu Zn a v menší míře byly ve struktuře oblasti nezreagovaného Zn, které byly obklopeny vzniklou MgZn₂ fází. Tyto oblasti lze vysvětlit aglomerací částic Zn při míchání v důsledku jeho velkého podílu v míchané směsi. Během slinování při lisování za tepla došlo k difuzi Zn, nicméně s ohledem na velikost těchto aglomerátů zůstala část Zn nezreagovaná.



obr. 7.8 Binární diagram Mg-Zn s vyznačenými vzniklými fázemi [128]



obr. 7.9 Závislost tloušťky intermetalické fáze na druhé odmocnině doby difuzního žhání při teplotě 300 °C podél osy a (a) a c (b) [126].

Vytvoření taveniny při teplotě lisování 400 °C vedlo v důsledku lisovacího tlaku k jejímu homogennímu rozložení mezi částicemi Mg v rámci lisovaného vzorku a po zatuhnutí byla vytvořena síť eutektické směsi mezi částicemi Mg. V binárním diagramu Mg-Zn jsou dvě oblasti eutektika: eutektická směs $Mg_{51}Zn_{20}$ a $Mg_{21}Zn_{25}$ a eutektická směs Mg_2Zn_{11} a tuhého roztoku Mg v Zn. Teplota lisování 400 °C umožňuje vznik obou eutektických směsí, nicméně nižší teplotu tuhnutí má eutektikum s intermetalickou fází $Mg_{51}Zn_{20}$, navíc převládá podíl Mg, a proto lze

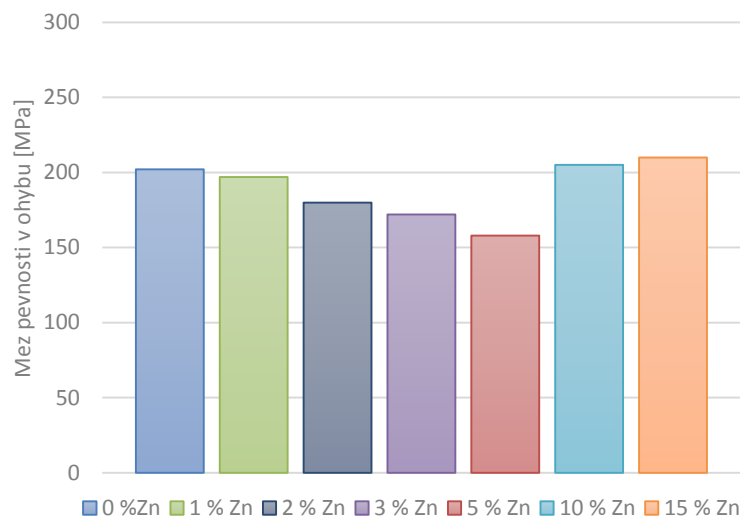
předpokládat vznik právě této eutektické směsi (obr. 7.8). Přítomnost této fáze byla následně potvrzena také metodou XRD, která potvrdila rovněž přítomnost fáze MgZn_2 . Tato fáze vznikla pravděpodobně vlivem difuze v pevné fázi.

V případě materiálu s obsahem 1 hm. Zn lisovaném při teplotě 300 °C byla mikrotvrдость v oblastech Mg srovnatelná s materiálem z čistého Mg připraveného za stejných podmínek (tab. 6.4). Další zvýšení obsahu Zn vedlo k nárůstu mikrotvrđosti, což by odpovídalo difuzi Zn do Mg, která byla prokázána EDS analýzou (tab. 6.2, str. 76). Mikrotvrđost částic Zn, které se vyskytovaly v materiálech s obsahem 10 a 15 hm. % byla srovnatelná s čistým Zn práškem zpracovaným za stejných procesních parametrů (tab. 6.1, str. 69). Z výsledků EDS analýzy vyplývá, že Zn částice obklopené MgZn_2 fází obsahovaly přibližně 2,7 hm. % Mg, což se projevilo na výsledné hodnotě mikrotvrđosti, která byla oproti čistému Mg připravenému za stejných podmínek vyšší. Vzniklá intermetalická fáze MgZn_2 však dosáhla výrazně vyšší hodnoty tvrdosti cca 310 HV 0,025. Vzhledem k charakteru této fáze je možné vysokou tvrdost očekávat. Fáze MgZn_2 patří mezi tzv. Lavesovy fáze, které se vyznačují vysokou tvrdostí, ale zároveň křehkostí.

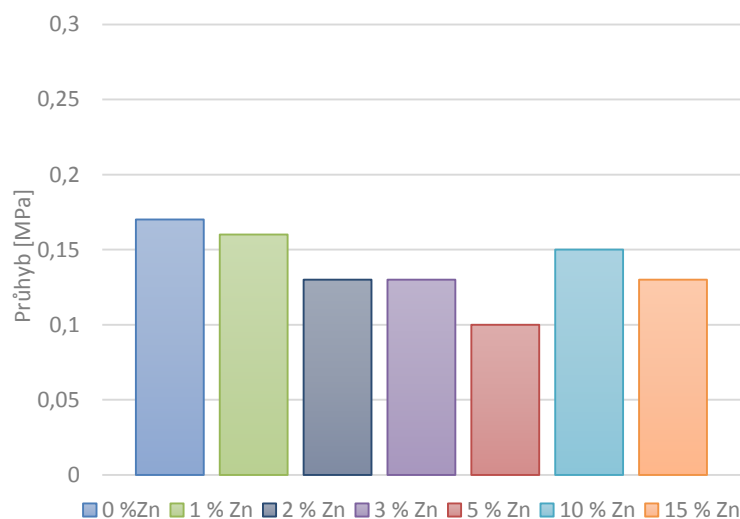
V případě materiálů lisovaných při teplotě 400 °C byla celková mikrotvrđost materiálů ovlivněna distribucí intermetalické fáze mezi částicemi Mg a celkovou difuzí Zn do Mg, která vedla k vytvoření tuhého roztoku. Tvorba tuhého roztoku a přítomnost intermetalické fáze vedli ke zvýšení mikrotvrđosti připravených materiálů (tab. 6.5, str. 78) až na hodnotu 97 ± 7 HV 0,025, což je hodnota srovnatelná s hodnotami naměřenými pro materiály lisované 15 MPa při teplotě 540 a 560 °C [198].

Přesto, že v případě obou teplot lisování došlo vlivem obsahu Zn ke zvýšení tvrdosti, efekt na pevnost v ohybu byl spíše opačný. V případě materiálů lisovaných při teplotě 300 °C mez pevnosti v ohybu se zvyšujícím se obsahem Zn klesala z hodnoty meze pevnosti pro čistý Mg 202 MPa až na hodnotu 158 MPa v případě materiálu s 5 hm. % Zn a teprve při obsahu Zn 10 a 15 hm. % se opět zvyšuje až na hodnotu 210 MPa (obr. 7.10). Přestože vznik tuhého roztoku by měl mít na celkovou pevnost materiálu pozitivní vliv, nedostatečné difuzní spojení mezi částicemi Mg, přítomnost oxidové vrstvy na povrchu Mg prášku totiž výrazně zpomaluje proces slinování (obr. 7.7) [221]. Také křehká Lavesovy fáze může výslednou pevnost zhoršovat, jelikož rozhraní mezi MgZn_2 a Mg je koherentní [226], může docházet k jednoduchému šíření trhliny skrze křehkou MgZn_2 fází a naopak. To potvrzují také snímky lomové plochy materiálů, na kterých je patrný interkrystalický lom v oblasti Mg částic a transkrystalické štěpení částic intermetalické fáze MgZn_2 (obr. 6.13, str. 81). Zvýšení meze pevnosti v ohybu u materiálů s 10 a 15 hm. % Zn lze vysvětlit zvýšením podílu Zn, který byl ve struktuře materiálu v případě těchto materiálů nejen ve formě intermetalické fáze, ale také jako čistý Zn, jehož pevnost byla vyšší.

Křehkost připravených materiálů dokazují také výsledné hodnoty průhybu materiálu při dosažení meze pevnosti v ohybu, které jsou u všech směsí menší než v případě čistého Mg lisovaného za stejných podmínek (obr. 7.17).



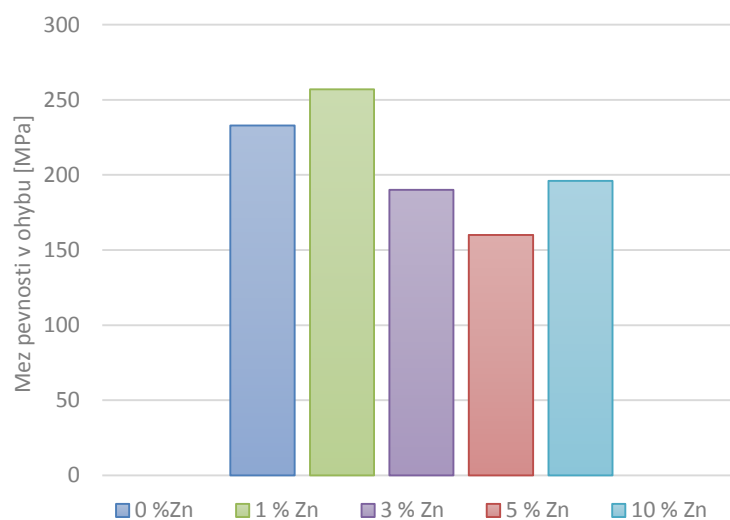
obr. 7.10 Hodnoty meze pevnosti v ohybu Mg-Zn směsí lisovaných při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa.



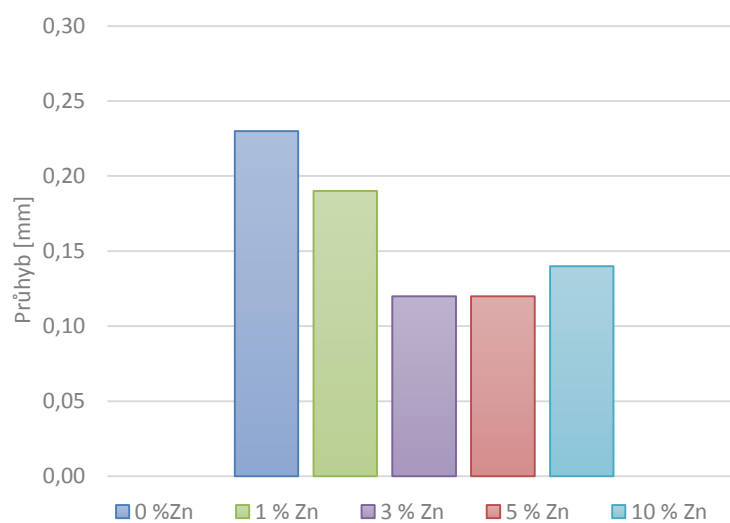
obr. 7.11 Hodnoty průhybu Mg-Zn směsí lisovaných při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa.

U materiálů lisovaných při teplotě 400 °C došlo v případě směsi s 1 hm. % k mírnému zvýšení meze pevnosti v ohybu oproti čistému Mg lisovanému za stejných podmínek, další materiály s vyšším obsahem Zn však již těchto hodnot nedosáhly (obr. 7.14). Z výsledných hodnot průhybu materiálů při dosažení meze pevnosti v ohybu je rovněž patrné, že vznik intermetalické fáze na rozhraní částic Mg vedl ke zvýšení křehkosti materiálu (obr. 7.13). Na pevnost v ohybu připravených materiálů má vliv přítomnost tuhého roztoku, který vzniká díky difuzi Zn do Mg, ale také vznik intermetalické fáze na rozhraní částic Mg. Zatímco v případě materiálu se 1 hm. %

je podíl intermetalické fáze menší a tudíž netvoří spojitou síť, vyšší obsah Zn vede k tvorbě spojitě sítě mezi částicemi Mg, která usnadňuje šíření trhliny mezi částicemi Mg.



obr. 7.12 Hodnoty meze pevnosti v ohybu Mg-Zn směsí lisovaných při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.

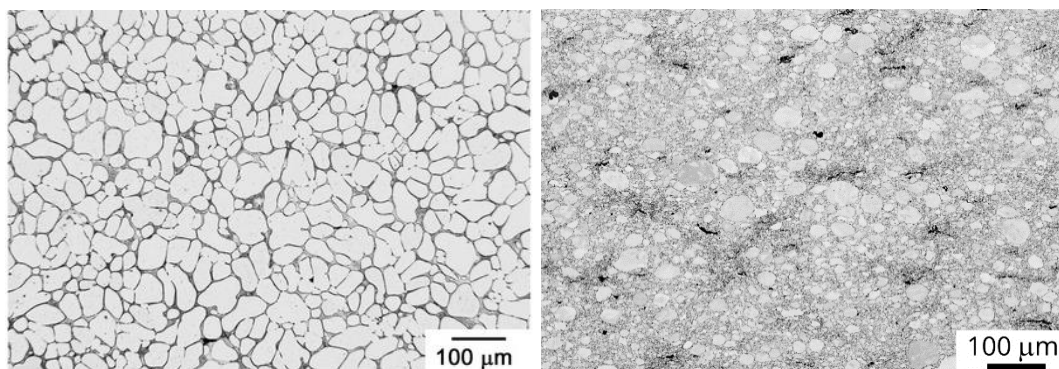


obr. 7.13 Hodnoty průhybu Mg-Zn směsí lisovaných při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.

7.1 Směsi Zn-Mg

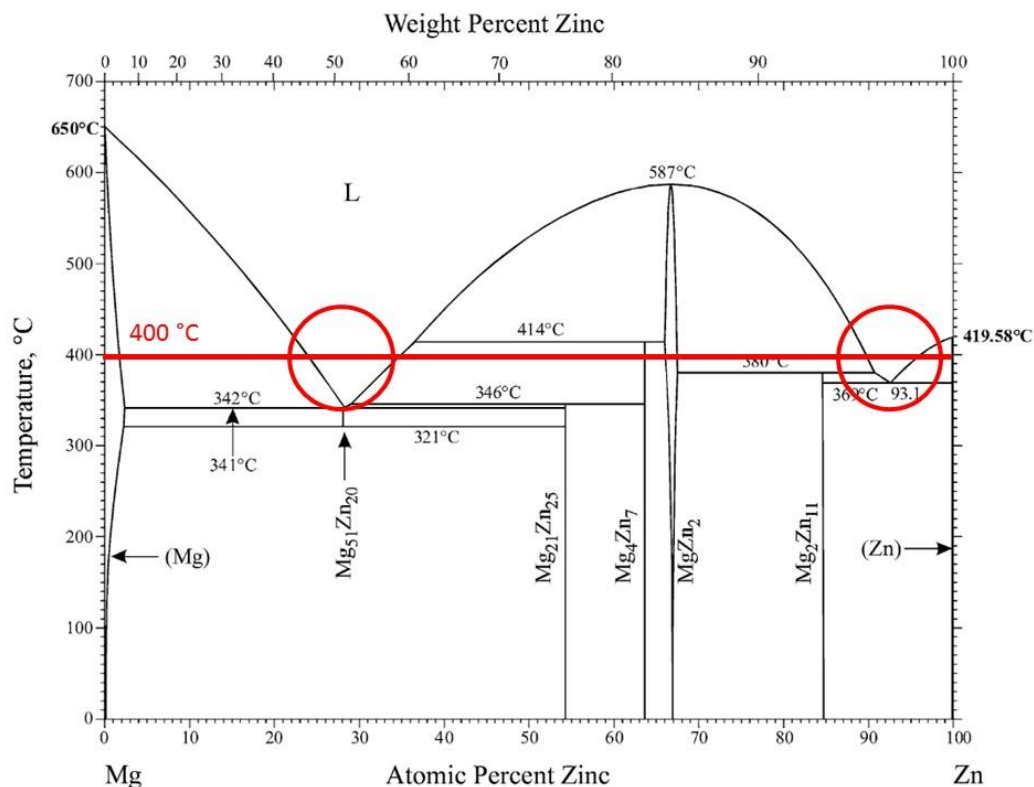
Materiály na bázi Zn s přídavkem Mg byly připravovány při teplotě 400 °C kvůli obtížné zpracovatelnosti Zn při nižší teplotě. Lisování probíhalo po dobu 1 h a použitý tlak byl 500 MPa. Vzhledem k vysoké plasticitě Zn při teplotě lisování 400 °C tedy cca 19 °C pod teplotou tání Zn byly připraveny pouze materiály s obsahem 0,5 a 1 hm. % Mg v případě jemnějšího prášku a materiály s obsahem 0,5 hm. % v případě hrubšího Zn150 prášku. S vyšším obsahem Mg došlo v důsledku vysokého podílu taveniny k vytečení lisované směsi z formy.

Zn se díky svým vlastnostem a biokompatibilitě jeví jako materiál vhodný pro přípravu biodegradabilních materiálů, přesto článků, kde by se autoři zabývali slitinami Zn v souvislosti s biomateriály, není mnoho [84,227]. V práci [84] byly připraveny slitiny Zn s obsahem 1, 1,5 a 3 hm. % Mg. Zatímco v případě materiálů připravených metodou práškové metalurgie byla struktura tvořena zejména Zn a Mg ve formě oxidu na povrchu Zn částic a přítomnost intermetalické fáze nebyla prokázána, v případě litých Zn materiálů s 1 hm. % Mg byla struktura tvořena eutektickou směsí Zn a intermetalické fáze $MgZn_{11}$ [84]. Prášková metalurgie přípravu materiálu s jemnozrnnou strukturou (obr. 7.14), která může mít následně pozitivní vliv na pevnost materiálu za předpokladu dobrého slinutí práškových částic.



obr. 7.14 Mikrostruktura materiálů s 1 hm. % Zn, připraveno odléváním [84] (vlevo), lisováním za tepla při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa (vpravo).

Teplota lisování 400 °C vedla k částečnému vytvoření taveniny v oblasti částic Mg v důsledku difuze Zn (obr. 7.15). Vlivem lisování došlo k rozptýlení taveniny mezi částice Zn a po zchladnutí tak došlo k vytvoření Mg sítví mezi částicemi Zn. Ve struktuře připravených materiálů nebyly pozorovány žádné zbývající částice Mg, lze tedy předpokládat, že došlo k jejich úplnému rozpuštění v tavenině.



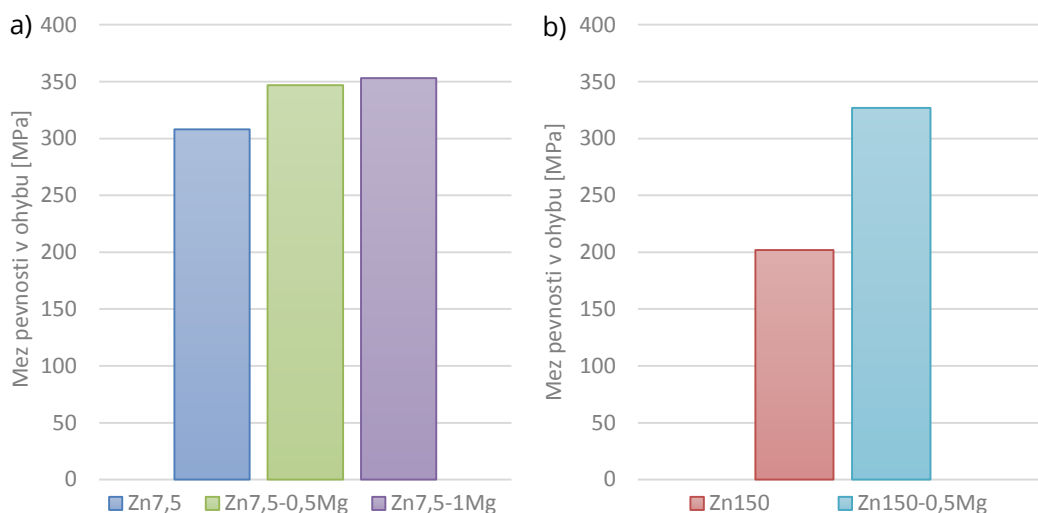
obr. 7.15 Binární diagram Mg-Zn s vyznačenými oblastmi vzniku taveniny [128]

Z prvkového rozložení vyplývá, že Mg je z části rozptýlen na hranicích částic Zn a částečně se koncentruje v určitých oblastech, pravděpodobně v místě původních Mg částic. Tyto shluky Mg a O lze vysvětlit jak pozůstatkem oxidové vrstvy z původní Mg částice, tak reaktivitou Mg a O. Vzhledem k vysoké afinitě Mg ke O, lze předpokládat, že při lisování za tepla došlo k reakci Mg s kyslíkem na povrchu Zn částic. Díky rozpuštění O v tavenině Mg a Zn tak mohlo dojít k lepšímu difuznímu spojení mezi částicemi Zn.

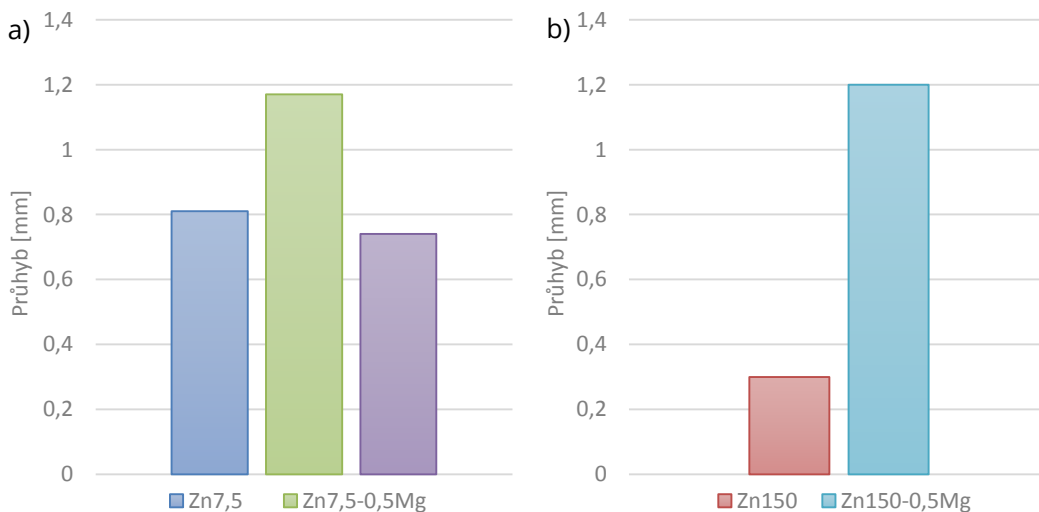
To se projevilo na hodnotách meze pevnosti v ohybu (obr. 7.16), která se v případě jemnějšího prášku Zn7,5 zvýšila přibližně o 13 % oproti čistému Zn7,5 prášku lisovanému za stejných podmínek. V případě hrubšího Zn150 prášku se mez pevnosti zvýšila o téměř 65 % oproti čistému Zn150 lisovanému za stejných procesních parametrů. Z hlediska hodnoty průhybu dosáhly připravené materiály ze směsi jemnějšího Zn7,5 prášku s 0,5 hm. % Mg zvýšení o 50 % a v případě hrubšího Zn150 prášku s obsahem 0,5 hm. % Mg dokonce o 300 % (obr. 7.17). Protože EDS analýza neprokázala vznik tuhého roztoku, ani přítomnost intermetalických fází, lze zvýšení meze pevnosti v ohybu oproti materiálům z čistého Zn (Zn7,5 a Zn150) lisovaných za stejných podmínek vysvětlit právě zlepšením kvality difuzních spojů.

Lepší spojení práškových částic se projevilo na mechanismu lomu při tříbodovém ohybu materiálů připravených z hrubšího prášku Zn150. V případě materiálů lisovaných z jemnějšího Zn7,5 prášku s obsahem Mg nebyl rozdíl tak výrazný. Lomová plocha byla stejně jako v případě

čistého Zn7,5 lisovaného za stejných podmínek, tedy tlaku 500 MPa a teplotě 400 °C, tvořena z části transkrystalicky štěpenými částicemi a z části oblastmi transkrystalického tvárného lomu. V případě materiálů na bázi hrubšího Zn150 prášku byly viditelné oblasti transkrystalického tvárného porušení a to zpravidla v oblastech rozhraní jednotlivých částic. Zatímco tedy u materiálu z čistého Zn150 prášku byl lom převážně interkrystalický, přítomnost Mg vedla k lepšímu slinutí částic, a tedy výraznému zlepšení houževnatosti materiálu, což se projevilo výrazným zvýšením dosaženého průhybu.



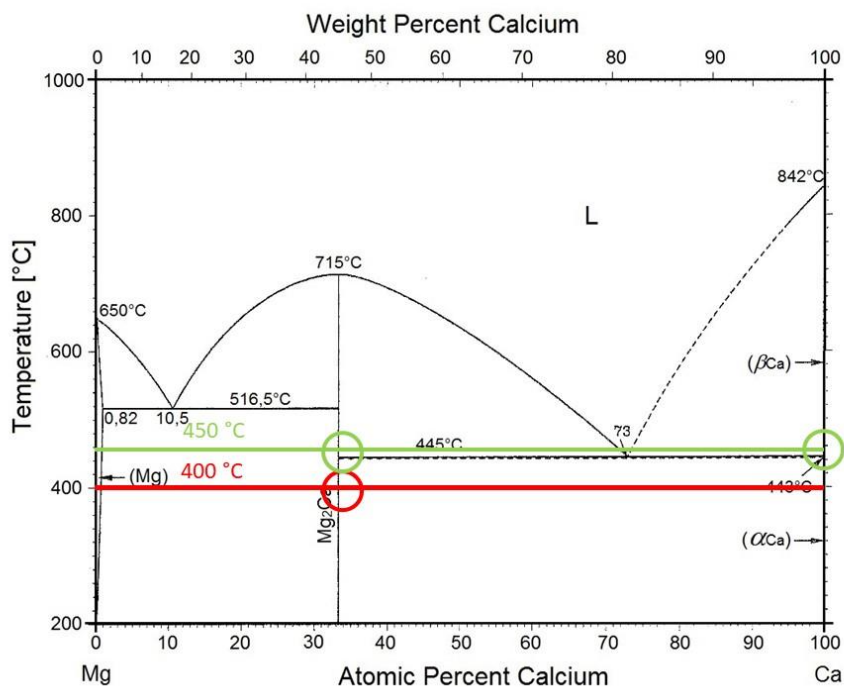
obr. 7.16 Hodnoty meze pevnosti v ohybu materiálů Zn7,5 a Zn7,5-Mg směsí (a), Zn150 a Zn150-Mg směsí (b) připravených při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.



obr. 7.17 Hodnoty průhybu při dosažení meze pevnosti v ohybu materiálů Zn7,5 a Zn7,5-Mg směsí (a), Zn150 a Zn150-Mg směsí (b) připravených při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.

7.2 Směsi Mg-Ca

Binární směsi Mg-Ca byly připraveny při teplotě 400 a 450 °C, tedy v pevném a polotekutém stavu tlakem 500 MPa po dobu 1 h. V binárním diagramu Mg-Ca se vyskytuje pouze jedna intermetalická fáze Mg_2Ca a při teplotě vyšší než 445 °C dochází k lokálnímu vzniku taveniny, ze které po zchladnutí vypadá eutektická směs Mg_2Ca a $\alpha\text{-Ca}$ (obr. 7.18).

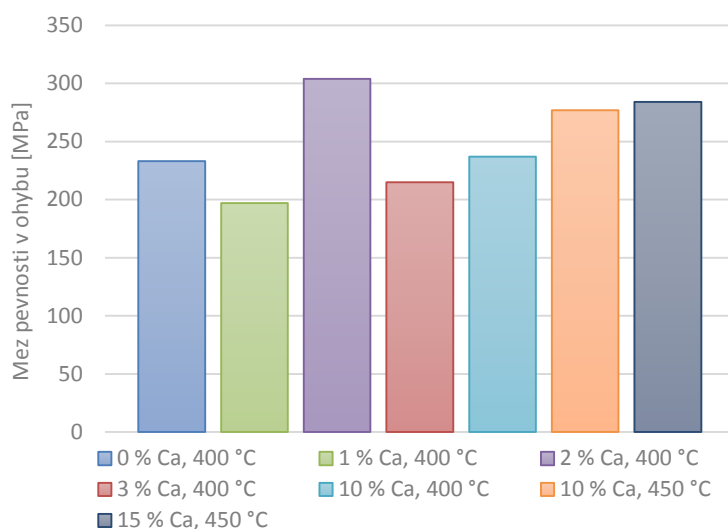


obr. 7.18 Binární diagram Mg-Ca s vyznačenými vzniklými fázemi [128]

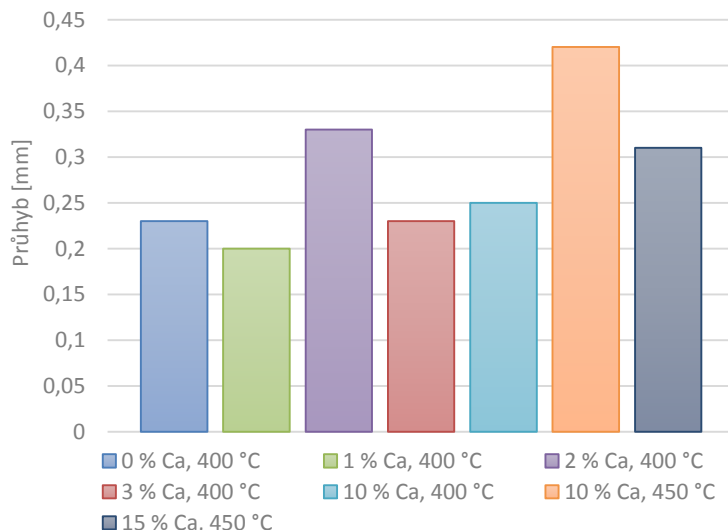
V případě materiálů lisovaných při teplotě 400 °C byly ve struktuře patrné trhliny, které spojovaly jednotlivé částice Ca, které měly vliv na výslednou mez pevnosti v ohybu. Zatímco v případě obsahu 2 hm. % Ca došlo ke zvýšení meze pevnosti v ohybu oproti materiálu z čistého Mg připraveného za stejných podmínek, v případě materiálu s 1 a 3 hm. % Ca byla dosažená hodnota meze pevnosti nižší a při obsahu 10 hm. % srovnatelná s materiálem z čistého Mg (obr. 7.19). Stejný trend měly i hodnoty průhybu takto připravených vzorků (obr. 7.20). Důvodem mohou být právě defekty ve struktuře, které v případě materiálu s 1 a 3 hm. % Ca zapříčinily porušení vzorku při nižší hodnotě napětí, zatímco materiál s obsahem 2 hm. % defekty neobsahoval a dosáhl tak hodnoty vyšší. K praskání vzorků docházelo pravděpodobně přítomností křehké vrstvy CaMg_2 , která měla v případě těchto materiálů tloušťku cca 3,5 μm a k jejímu vypadávání docházelo i v průběhu přípravy metalografického vzorku.

Při vyšší lisovací teplotě (450 °C) došlo k výraznější deformaci Mg částic a tvorbě eutektické směsi na rozhraní částic Mg a Ca. Takto připravené materiály dosáhly meze pevnosti v ohybu cca 280 MPa. Pozitivní vliv na mez pevnosti v ohybu mělo zejména rozložení Ca v materiálu,

který měl tendenci se orientovat ve směru kolmém na směr lisování. Vzhledem ke členitému povrchu těchto částic a výrazné deformaci částic Mg byly tyto částice pevně uzamknuty do struktury a došlo tak ke zvýšení meze pevnosti v ohybu oproti čistému Mg lisovanému při teplotě 400 °C (obr. 7.20). Zvýšila se i hodnota průhybu při dosažení meze pevnosti v ohybu. V případě materiálu s 10 hm. % Ca bylo dosaženo téměř dvojnásobného nárůstu oproti čistému Mg lisovanému za stejných podmínek, nicméně další zvyšování podílu Ca již však dalšímu nárůstu nevedlo a průhyb poklesl na hodnotu 0,31 mm (obr. 7.20). Tento pokles lze vysvětlit vyšším podílem Ca a tedy i fázových rozhraní, kde nejčastěji dochází ke tvorbě defektů.



obr. 7.19 Hodnoty meze pevnosti v ohybu materiálů z Mg a Mg-Ca směsí připravených při teplotě 400 a 450 °C a tlaku 500 MPa.

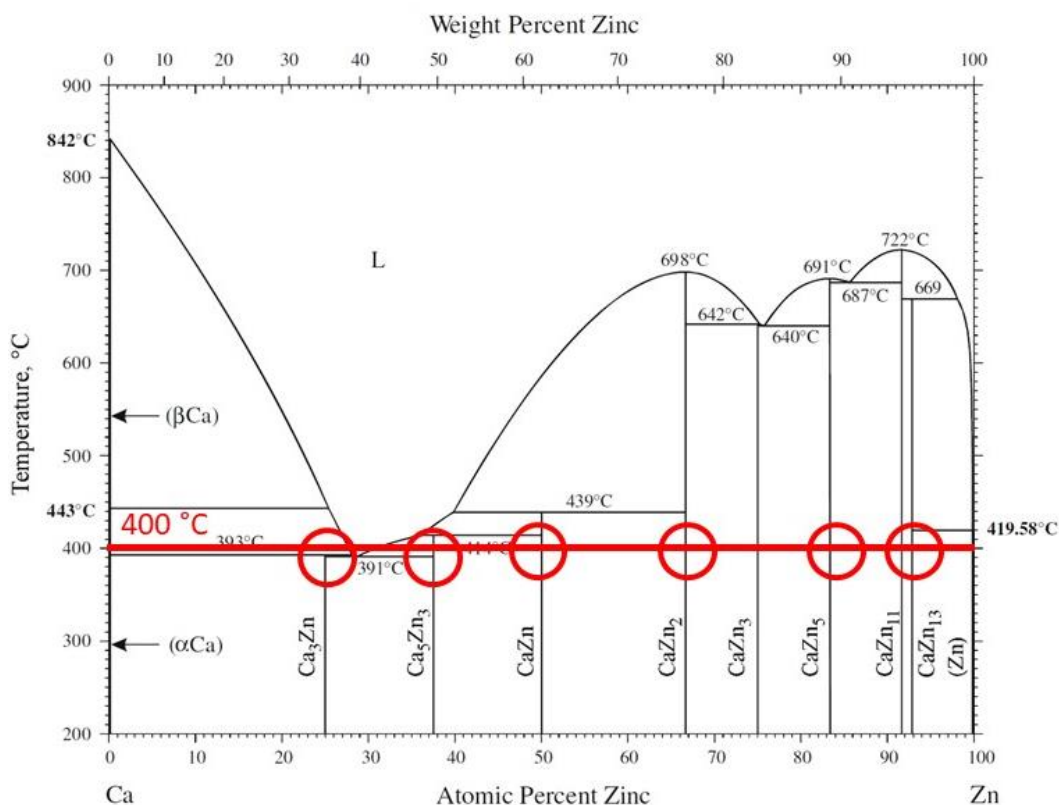


obr. 7.20 Hodnoty průhybu při dosažení meze pevnosti v ohybu materiálů z Mg a Mg-Ca směsí připravených při teplotě 400 a 450 °C a tlaku 500 MPa.

7.3 Směsi Zn-Ca

Materiály na bázi Zn-Ca byly, kvůli obtížné zpracovatelnosti Zn_{7,5} lisováním za tepla při nižší teplotě, připravovány při teplotě 400 °C stejně jako v případě Zn-Mg materiálů. Lisování probíhalo po dobu 1 h při tlaku 500 MPa a byly připraveny materiály s obsahem 5 a 10 hm. % Ca.

Z hodnocení mikrostruktury vyplývá, že došlo ke vzniku intermetalických fází a eutektické směsi na rozhraní částic Ca a Zn, metodou XRD byla však potvrzena přítomnost pouze intermetalické fáze CaZn₁₃. Ostatní fáze nebyly metodou XRD vyhodnoceny z důvodů jejich malého podílu, který byl pod detekčním limitem použité metody. Proto byla na vzorku provedena analýza prvkového složení metodou EDS. Z prvkové mapy rozhraní mezi Zn a Ca bylo zjištěno, že mezi oblastí čistého Zn a Ca se nachází 6 vrstev lišících se poměrem Zn a Ca (obr. 6.32, str. 96). Na základě bodové analýzy jednotlivých oblastí bylo určeno složení jednotlivých vrstev a na základě binárního diagramu (obr. 7.21) k nim byly přiřazeny příslušné intermetalické fáze (tab. 7.1).



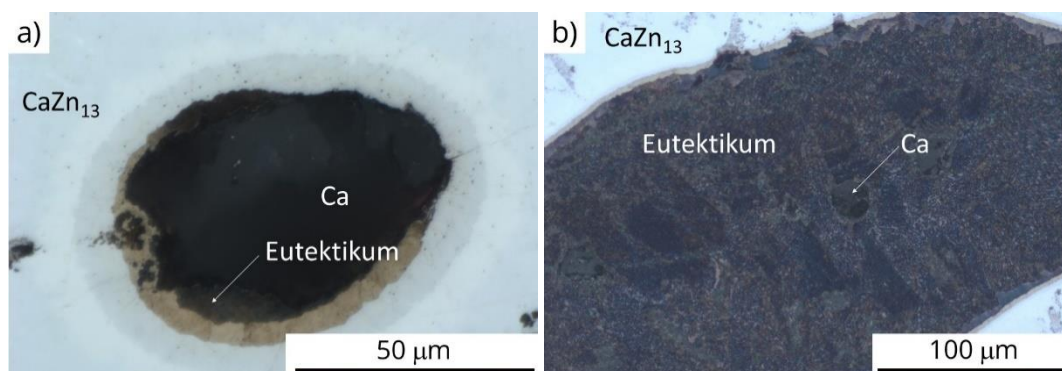
obr. 7.21 Binární diagram Ca-Zn s vyznačenými vzniklými fázemi [135]

Z EDS analýzy rozhraní mezi Zn a Ca vyplývá, že se zde nachází celkem 6 intermetalických fází. Největší zastoupení, tedy vrstva s největší tloušťkou, odpovídá intermetalické fázi CaZn₁₃, která byla potvrzena také XRD analýzou. Ostatní fáze jsou zde zastoupeny v menším podílu.

tab. 7.1 EDS analýza vybraných prvků mikrostruktury materiálu s 5 hm. % Ca.

Zn [hm. %]	Ca [hm. %]	O [hm. %]	Příslušná fáze dle binárního diagramu Ca-Zn	Podíl Zn [hm. % Zn] [135]
100	0		Zn	100
95,3±0,1	4,7±0,1		CaZn ₁₃	95,5
88,7±0,1	11,3±0,1		CaZn ₅	81,7-89,5
76,9±0,1	23,1±0,1		CaZn ₂	76,6
62,8±0,2	37,2±0,2		CaZn	62,0
50,6±0,2	49,4±0,2		Ca ₅ Zn ₃ /Ca ₃ Zn (eutektikum)	46,5
31,0±0,2	69,0±0,2		Ca ₃ Zn/Ca (peritektikum)	35
0	65,9±0,2	34,1±0,2	Ca	0

Ve struktuře připravených směsí byly oblasti, kde zůstaly částice Ca obklopené intermetalickými fázemi s pouze malou oblastí eutektika, ale také oblasti, kde převážnou část původní částice Ca nahradilo eutektikum (obr. 7.22). To lze vysvětlit buď nerovnoměrným rozložením teploty při lisování, nebo rozdílnou tloušťkou oxidové vrstvy na povrchu částic Ca, která mohla déle bránit difuzi Zn a Ca. Vzhledem k objemu lisovaného materiálu a době zahřívání a lisování vzorku je však nerovnoměrné rozložení teploty nepravděpodobné a důvodem byla patrně větší vrstva oxidu na některých z částic, která zpomalila difuzi.

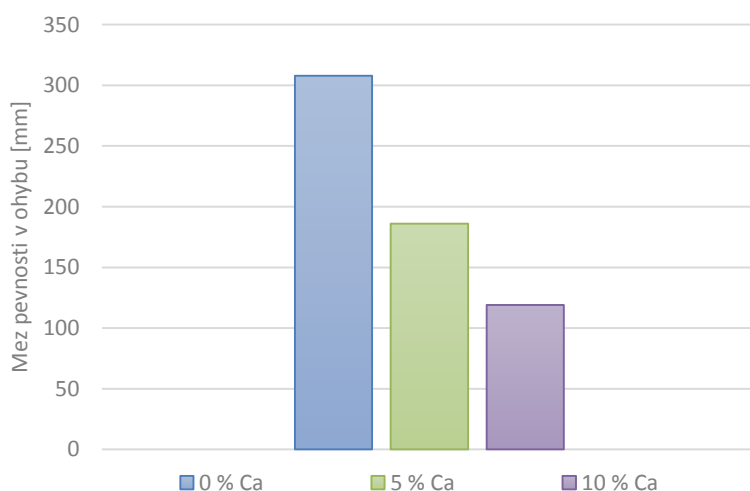


obr. 7.22 Snímky mikrostruktury s detailem na dvě různé částice Ca, částice s menším podílem eutektika (a), částice s větším obsahem eutektika (b).

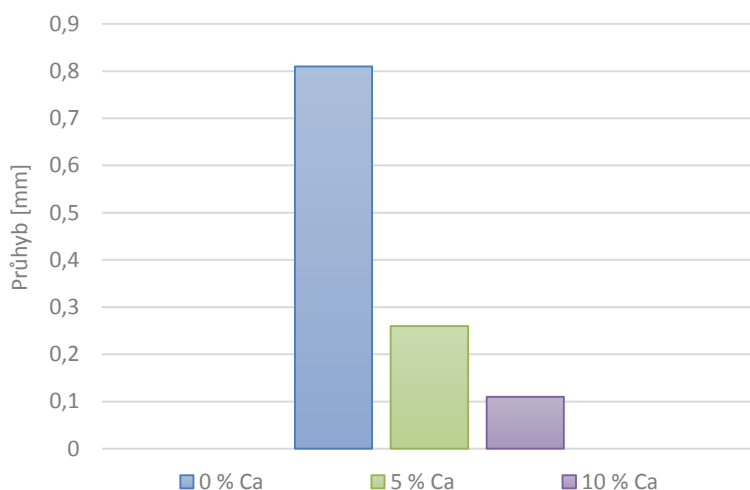
Z hlediska mechanických vlastností došlo v oblasti částic Zn ke zvýšení mikrotvrdosti v porovnání s čistým Zn7,5 lisovaným za stejných podmínek ze 45 na 53 HV 0,025. To lze vysvětlit výraznější deformací Zn částic, zejména v okolí Ca částic, což je patrné na obrázku struktury v tab. 6.8. Vzhledem k omezené tloušťce vzniklých fází bylo možné změřit mikrotvrdost pouze v oblasti fáze CaZn₁₃ a eutektika. Hodnoty mikrotvrdosti těchto fází byly

opět několikanásobně větší než v případě Zn matrice. V případě fáze CaZn_{13} dosáhla hodnota mikrotvrdosti $281 \pm 12 \text{ HV } 0,025$, v oblasti eutektika byla naměřena tvrdost $235 \pm 41 \text{ HV } 0,025$.

Z hlediska meze pevnosti v ohybu došlo přidavkem 5 hm. % Ca k výraznému poklesu oproti čistému $\text{Zn}_{7,5}$ lisovanému za stejných podmínek z 308 MPa na 186 MPa. Další zvýšení obsahu Ca na 10 hm. % vedlo k dalšímu poklesu meze pevnosti v ohybu na 119 MPa (obr. 7.23). Stejný trend byl pozorován také v případě průhybu, kdy došlo k poklesu z 0,81 na 0,11 mm (obr. 7.24). K iniciaci trhlin docházelo pravděpodobně na rozhraní Ca a intermetalických fází, jak je patrné z lomových ploch na obr. 6.34, str. 98.



obr. 7.23 Hodnoty meze pevnosti v ohybu materiálů ze $\text{Zn}_{7,5}$ a Zn-Ca směsí připravených při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.



obr. 7.24 Hodnoty průhybu při dosažení meze pevnosti v ohybu materiálů ze $\text{Zn}_{7,5}$ a Zn-Ca směsí připravených při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa.

8 ZÁVĚRY

Předmětem teoretické části této práce je shrnutí základních poznatků o práškové metalurgii a možnostech využití této technologie pro přípravu materiálů s potencionálním využitím v medicíně. V úvodu je stručně popsáno pozadí dané problematiky a důvody, proč je předpokládán potenciál pro aplikaci slitin hořčíku a zinku jako biologicky rozložitelných materiálů. Na kapitulu, která shrnuje základní informace o výrobě a zpracování práškových materiálů, navazuje část popisující vlastnosti hořčíku a zinku a možnosti jejich zpracování se zaměřením na metody práškové metalurgie jako je lisování, slinování apod. V teoretické části je stručně popsáno také hodnocení Mg a Zn z hlediska korozního chování a reakce na fyziologické prostředí. Vzhledem k možné aplikaci těchto materiálů je nezbytné brát v úvahu jejich chování v tomto prostředí a další výzkum v této oblasti by měl zahrnovat bezesporu i hodnocení rychlosti a mechanismu koroze, analýzu korozních produktů a možnosti jejich odbourávání v těle.

Experimentální část dizertační práce je zaměřena přípravu materiálů z čistého Zn a binární systémy Mg-Zn, Zn-Mg, Mg-Ca a Zn-Ca zpracované lisováním za tepla. Experimentální materiály byly hodnoceny z hlediska struktury s využitím světelné a elektronové mikroskopie, prvkového a fázového složení metodami EDS a XRD a mechanických vlastností – mikrotvrdosti dle Vickerse a třibodového ohybu. Výsledky experimentální části lze shrnout do následujících bodů:

Materiály připravené z čistých Zn prášků

- Plastická deformace prášku Zn_{7,5} při lisování za tepla je výrazně závislá na teplotě a tlaku. V případě teploty lisování 300 °C docházelo vlivem napětí v materiálu k praskání vzorků při vylišování z formy. Kvůli obtížné plastické deformaci prášku Zn_{7,5} došlo k nahromadění napětí v materiálu, které lze vysvětlit kombinací více faktorů: sférickým tvarem částic, širokou distribucí velikosti částic a také vlivem vlastních napěťových a deformačních charakteristik těchto částic.
- Zvýšením teploty na 400 °C došlo k výrazné plastické deformaci prášku Zn_{7,5}, což mělo vliv nejen na výslednou hodnotu meze pevnosti v ohybu, ale také na zlepšení houževnatosti materiálu, která se projevila zvýšením hodnoty průhybu, prvky tvárného porušení na lomové ploše materiálu a celkově smíšeným charakterem lomu. Zvýšením lisovacího tlaku ze 100 na 300 MPa a více došlo k více než dvojnásobnému zvýšení meze pevnosti v ohybu na hodnotu přibližně 300 MPa. Hodnota průhybu při dosažení meze pevnosti se v případě materiálu lisovaného při tlaku 500 MPa zvýšila na hodnotu 0,8 mm, tedy více než 7× v porovnání s materiálem lisovaným tlakem 100 MPa.

- Plastická deformace prášku Zn150 se zvýšením teploty lisování z 300 na 400 °C výrazně neměnila, dosažené hodnoty meze pevnosti se pohybovali mezi cca 150 až 200 MPa a lom takto připravených materiálů byl štěpný. Vzhledem k převážně interkrystalickému lomu lze předpokládat nedostatečné difuzní spojení mezi částicemi Zn150 prášku.

Směsi na bázi Mg-Zn

- Příprava Mg-Zn směsí probíhala při teplotě 300 a 400 °C a tlaku 500 MPa po dobu 1 h. Při teplotě 300 °C probíhalo slinování v pevné fázi a byly připraveny směsi s obsahem 1, 2, 3, 5, 10 a 15 hm. % Zn7,5. Při teplotě 400 °C probíhalo lisování částečně v tavenině a byly připravené směsi s obsahem 1, 2, 3, 5 a 10 hm. % Zn7,5.
- Při teplotě lisování 300 °C probíhala difuze v pevné fázi. Výsledkem byla struktura, která byla tvořena Mg maticí s částicemi intermetalické fáze $MgZn_2$.
- V případě Mg-Zn směsi lisované při teplotě 300 °C došlo vlivem zvyšujícího se podílu Zn až do hodnoty 5 hm. % Zn k poklesu meze pevnosti v ohybu o cca 20 % oproti čistému Mg, tedy z hodnoty přibližně 200 MPa na 160 MPa. Dalším zvýšením obsahu Zn došlo k jejímu opětovnému nárůstu na hodnotu 210 MPa, tedy o cca 4 % více v porovnání s materiálem z čistého Mg.
- Zvýšením lisovací teploty na 400 °C došlo k částečnému vytvoření kapalné fáze a difuze tedy probíhala částečně také v tavenině. Vlivem aplikovaného tlaku došlo k její homogenní distribuci podél hranic částic Mg prášku, kde přítomnost taveniny usnadnila následnou difuzi.
- Při teplotě lisování 400 °C došlo přidavkem 1 hm. % Zn ke zvýšení meze pevnosti v ohybu z hodnoty meze pevnosti čistého Mg přibližně 230 MPa o cca 10 %. S vyšším obsahem Zn došlo k vytvoření kompaktní sítě intermetalické fáze podél hranic Mg částic, což mělo vliv na usnadnění šíření trhliny podél hranic Mg částic, a tedy poklesu meze pevnosti v ohybu oproti čistému Mg o přibližně 15 %.

Směsi na bázi Zn-Mg

- Materiály na bázi Zn s přidavkem Mg byly připravovány při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa po dobu 1 h. Materiály z jemnějšího Zn7,5 prášku byly připraveny s obsahem 0,5 a 1 hm. % Mg a v případě hrubšího Zn150 prášku s obsahem 0,5 hm. % Mg.
- Zpracování Zn-Mg materiálů probíhalo při teplotě 400 °C, kdy došlo k částečnému vytvoření taveniny, která se stejně jako v případě Mg-Zn materiálů rozptýlila mezi částice majoritního prvku, v tomto případě Zn.

- Vysoká afinita Mg ke O vedla k částečnému rozpuštění povrchových oxidů na Zn částic v tavenině Mg a Zn. Tím byla usnadněna difuze a došlo k lepšímu difuznímu spojení mezi částicemi Zn.
- V případě materiálů z jemnějšího Zn7,5 prášku došlo přidavkem 0,5 a 1 hm. % Mg ke zvýšení meze pevnosti v ohybu o cca 20 % na hodnotu přibližně 350 MPa.
- U materiálu z hrubšího Zn150 prášku s 0,5 hm. % Mg bylo dosaženo meze o cca 62 % vyšší (cca 330 MPa), než u čistého prášku Zn150 zpracovaného za stejných podmínek.
- Přítomnost Mg měla pozitivní vliv také na průhyb materiálu při dosažení meze pevnosti v ohybu. V případě obou prášků Zn7,5 a Zn150 došlo přidavkem 0,5 hm. % Mg ke zvýšení průhybu na hodnotu přibližně 1,2 mm, což je v případě jemnějšího prášku Zn7,5 nárůst o cca 45 % a v případě hrubšího Zn150 prášku dokonce o 400 %. Dalším zvýšením obsahu Mg ve směsi se Zn7,5 práškem došlo ke snížení průhybu o přibližně 10 % oproti čistému Zn7,5 na hodnotu 0,7 mm.
- Přítomnost Mg vedla k lepšímu slinutí částic, a tedy výraznému zlepšení houževnatosti materiálu, což se projevilo smíšeným lomem v případě obou Zn prášků.

Směsi na bázi Mg-Ca

- Binární směsi Mg-Ca byly připraveny při teplotě 400 a 450 °C, tedy v pevném a polotekutém stavu tlakem 500 MPa po dobu 1 h. Při teplotě lisování 400 °C byly připraveny směsi s obsahem 1, 2, 3 a 10 hm. % Ca a při teplotě 450 °C byly připraveny směsi s obsahem 10 a 15 hm. % Ca.
- Při teplotě lisování 400 °C vznikaly ve struktuře materiálů trhliny. Na rozhraní částic Ca a Mg došlo k vytvoření křehké intermetalické fáze CaMg_2 a ve struktuře takto připravených materiálů byly přítomné trhliny. Z materiálů připravených při této teplotě a tlaku dosáhl nejlepších hodnot meze pevnosti v ohybu a průhybu materiál s obsahem 2 hm. % Ca. V porovnání s čistým Mg připraveným za stejných podmínek došlo ke zvýšení hodnoty meze pevnosti v ohybu přibližně o 30 % na hodnotu 300 MPa a průhybu o cca 50 % na hodnotu 0,3 mm.
- Zvýšením lisovací teploty na 450 °C došlo k vytvoření taveniny a po zchladnutí se na rozhraní částic Mg a Ca vytvořila eutektická směs. Mez pevnosti materiálů připravených při teplotě 450 °C s obsahem 10 a 15 hm. % Ca byla přibližně 280 MPa a průhyb se pohyboval mezi 0,3 a 0,4 mm. Vyšší obsah Ca tedy vedl k mírnému zvýšení meze pevnosti v ohybu, ale průhyb se snížil.

Směsi na bázi Zn-Ca

- Směsi na bázi Zn-Ca byly lisovány při teplotě 400 °C, kdy došlo k částečnému vytvoření taveniny. Na rozhraní částic Zn a Ca byla metodou EDS stanovena přítomnost intermetalických fází CaZn_{13} , CaZn_5 , CaZn_2 , CaZn , eutektická směs $\text{Ca}_5\text{Zn}_3/\text{Ca}_3\text{Zn}$ a peritektická směs $\text{Ca}_3\text{Zn}/\text{Ca}$.
- V porovnání s čistým $\text{Zn}_{7,5}$ lisovaným za stejných podmínek došlo přidavkem 10 hm. % Ca ke snížení o cca 60 % oproti čistému $\text{Zn}_{7,5}$ lisovanému za stejných podmínek na hodnotu cca 120 MPa. Stejný trend byl pozorován také v případě průhybu, kdy došlo postupným zvyšováním podílu Ca ke snížení o cca 75 % na hodnotu přibližně 0,1 mm.

9 SYMBOLY A ZKRATKY

PM	z angl. <i>powder metalurgy</i> ; prášková metalurgie
RSP	z angl. <i>rapid solidification process</i> ; proces rychlého tuhnutí
SPD	z angl. <i>severe plastic deformation</i> ; intenzivní plastická deformace
HPT	z angl. <i>high pressure torsion</i> ; torze za vysokého tlaku
ECAP	z angl. <i>equal channel angular extrusion</i> ; úhlové protlačování
SPS	z angl. <i>spark plasma sintering</i> ; slinování jiskrovým výbojem
HP	z angl. <i>hot pressing</i> ; lisování za tepla
DC	z angl. <i>direct current</i> ; stejnosměrný proud
HCP	z angl. <i>Hexagonal close packing</i> ; hexagonální těsně uspořádaná
FCC	z angl. <i>Face centred cubic</i> ; kubická plošně centrovaná
T _m	z angl. <i>Melting temperature</i> ; teplota tání
BCC	z angl. <i>Body centred cubic</i> ; kubická prostorově centrovaná
CRSS	z angl. <i>Critical resolved shear stress</i> ; kritické smykové napětí
HRE	z angl. <i>Hardness Rockwell – E</i> ; tvrdost dle Rockwella – E
RE	z angl. <i>rare-earth (elements)</i> ; (prvky) vzácných zemin
EDS	z angl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> ; energiově-disperzní spektroskopie
SAED	z angl. <i>selected area diffraction</i> ; difrakce z vybrané oblasti
AZ31	Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (3 hm. %) a Zn (1. hm. %)
AZ91	Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (9 hm. %) a Zn (1. hm. %)
AZ61	Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (6 hm. %) a Zn (1. hm. %)
AM50	Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (5 hm. %) a Zn (pod 1. hm. %)
ZK60	Hořčíková slitina s majoritními prvky Zn (6 hm. %) a Zr (pod 1. hm. %)
WE43	Hořčíková slitina s majoritními prvky Y (4 hm. %) a RE prvky (3. hm. %)
ZE41	Hořčíková slitina s majoritními prvky Zn (4 hm. %) a RE prvky (1. hm. %)
EBSD	z angl. <i>electron backscatter diffraction</i> ; difrakce zpětně odražených elektronů
SLM	z angl. <i>selective laser melting</i> ; selektivná laserové slinování
HV	z angl. <i>Vickers hardness number</i> ; značka tvrdosti dle Vickerse
SAED	z angl. <i>Selected area (electron) diffraction</i> ; difrakce elektronu z vybrané oblasti
EDS	z angl. <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ; energiově disperzní spektroskopie
SEM	z angl. <i>Scanning electron microscopy</i> ; rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	z angl. <i>X-ray diffraction</i> ; rentgenová difrakce
Zn7,5	práškový Zn se střední velikostí částic 7,5 µm
Zn150	práškový Zn s maximální velikostí částic 150 µm

10 LITERATURA

- [1] C. Shen, X. Liu, B. Fan, P. Lan, F. Zhou, X. Li, H. Wang, X. Xiao, L. Li, S. Zhao, Z. Guo, Z. Pu, Y. Zheng, Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn–1.2Mg alloy for biodegradable implants, *RSC Adv.* 6 (2016) 86410–86419. doi:10.1039/C6RA14300H.
- [2] M. Niinomi, Metallic biomaterials, *J. Artif. Organs.* 11 (2008) 105–110. doi:10.1007/s10047-008-0422-7.
- [3] G. Katarivas Levy, Y. Ventura, J. Goldman, R. Vago, E. Aghion, Cytotoxic characteristics of biodegradable EW10X04 Mg alloy after Nd coating and subsequent heat treatment, *Mater. Sci. Eng. C.* 62 (2016) 752–761. doi:10.1016/J.MSEC.2016.01.086.
- [4] G. Katarivas Levy, E. Aghion, Influence of Heat Treatment Temperature on Corrosion Characteristics of Biodegradable EW10X04 Mg Alloy Coated with Nd, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 269–276. doi:10.1002/adem.201500253.
- [5] I. Pospíšilová, V. Soukupová, D. Vojtěch, Influence of Calcium on the Structure and Mechanical Properties of Biodegradable Zinc Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 891 (2017) 400–403. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.891.400.
- [6] E. Aghion, G. Levy, S. Ovadia, In vivo behavior of biodegradable Mg–Nd–Y–Zr–Ca alloy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 23 (2012) 805–812. doi:10.1007/s10856-011-4536-8.
- [7] G. Katarivas Levy, J. Goldman, E. Aghion, The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants—A Review Paper, *Metals (Basel).* 7 (2017) 402. doi:10.3390/met7100402.
- [8] J.C. Middleton, A.J. Tipton, Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, *Biomaterials.* 21 (2000) 2335–2346. doi:10.1016/S0142-9612(00)00101-0.
- [9] R. Agarwal, A.J. García, Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 94 (2015) 53–62. doi:10.1016/j.addr.2015.03.013.
- [10] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2343–2387. doi:10.1007/s10853-008-3124-x.
- [11] Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte, Biodegradable metals, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 77 (2014) 1–34. doi:10.1016/J.MSER.2014.01.001.
- [12] H. Li, Y. Zheng, L. Qin, Progress of biodegradable metals, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 414–422. doi:10.1016/J.PNSC.2014.08.014.
- [13] M. Peuster, P. Beerbaum, F.-W. Bach, H. Hauser, Are resorbable implants about to become a reality?, *Cardiol. Young.* 16 (2006) 107. doi:10.1017/S1047951106000011.
- [14] N. Abbaspour, R. Hurrell, R. Kelishadi, Review on iron and its importance for human health, *J. Res. Med. Sci.* 19 (2014) 164–174. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24778671> (accessed December 4, 2019).
- [15] M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brüggmann, M. Ehlerding, K. Seidler, C. Fink, H. Brauer, A. Fischer, G. Hausdorf, A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits., *Heart.* 86 (2001) 563–9. doi:10.1136/HEART.86.5.563.
- [16] M. Peuster, C. Hesse, T. Schloo, C. Fink, P. Beerbaum, C. von Schnakenburg, Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta, *Biomaterials.* 27 (2006) 4955–4962. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.05.029.
- [17] B. Liu, Y.F. Zheng, Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron, *Acta Biomater.* 7 (2011) 1407–1420. doi:10.1016/j.actbio.2010.11.001.
- [18] H. Hermawan, A. Purnama, D. Dube, J. Couet, Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1852–1860.

- doi:10.1016/J.ACTBIO.2009.11.025.
- [19] T. Kraus, F. Moszner, S. Fischerauer, M. Fiedler, E. Martinelli, J. Eichler, F. Witte, E. Willbold, M. Schinhammer, M. Meischel, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, A. Weinberg, Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52 weeks, *Acta Biomater.* 10 (2014) 3346–3353. doi:10.1016/J.ACTBIO.2014.04.007.
 - [20] M. Schinhammer, A.C. Hänzi, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzer, Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1705–1713. doi:10.1016/J.ACTBIO.2009.07.039.
 - [21] M. Schinhammer, I. Gerber, A.C. Hänzi, P.J. Uggowitzer, On the cytocompatibility of biodegradable Fe-based alloys, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 782–789. doi:10.1016/J.MSEC.2012.11.002.
 - [22] M. Schinhammer, P. Steiger, F. Moszner, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzer, Degradation performance of biodegradable FeMnC(Pd) alloys, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1882–1893. doi:10.1016/J.MSEC.2012.10.013.
 - [23] J. Cheng, Y.F. Zheng, In vitro study on newly designed biodegradable Fe-X composites (X = W, CNT) prepared by spark plasma sintering, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 101B (2013) 485–497. doi:10.1002/jbm.b.32783.
 - [24] J. Cheng, T. Huang, Y.F. Zheng, Microstructure, mechanical property, biodegradation behavior, and biocompatibility of biodegradable Fe-Fe₂O₃ composites, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 102 (2014) 2277–2287. doi:10.1002/jbm.a.34882.
 - [25] T. Huang, J. Cheng, Y.F. Zheng, In vitro degradation and biocompatibility of Fe-Pd and Fe-Pt composites fabricated by spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. C.* 35 (2014) 43–53. doi:10.1016/J.MSEC.2013.10.023.
 - [26] M.F. Uloom, A. Arafat, D. Noviana, A.H. Yusop, A.K. Nasution, M.R. Abdul Kadir, H. Hermawan, In vitro and in vivo degradation evaluation of novel iron-bioceramic composites for bone implant applications, *Mater. Sci. Eng. C.* 36 (2014) 336–344. doi:10.1016/J.MSEC.2013.12.022.
 - [27] M. Moravej, F. Prima, M. Fiset, D. Mantovani, Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1726–1735. doi:10.1016/J.ACTBIO.2010.01.010.
 - [28] F.L. Nie, Y.F. Zheng, S.C. Wei, C. Hu, G. Yang, In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron, *Biomed. Mater.* 5 (2010) 065015. doi:10.1088/1748-6041/5/6/065015.
 - [29] D.-T. Chou, D. Wells, D. Hong, B. Lee, H. Kuhn, P.N. Kumta, Novel processing of iron-manganese alloy-based biomaterials by inkjet 3-D printing, *Acta Biomater.* 9 (2013) 8593–8603. doi:10.1016/J.ACTBIO.2013.04.016.
 - [30] T. Huang, Y. Zheng, Y. Han, Accelerating degradation rate of pure iron by zinc ion implantation., *Regen. Biomater.* 3 (2016) 205–15. doi:10.1093/rb/rbw020.
 - [31] B.. Mordike, T. Ebert, Magnesium: Properties — applications — potential, *Mater. Sci. Eng. A.* 302 (2001) 37–45. doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4.
 - [32] P.K. Bowen, J. Drelich, J. Goldman, Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2577–2582. doi:10.1002/adma.201300226.
 - [33] Y.B. Liu, S.C. Lim, L. Lu, M.O. Lai, Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1999–2007. doi:10.1007/BF01154673.
 - [34] U. G. S., Powder metallurgy technology, *Cambridge Int. Sci. Publ.* (2002) 18–30. https://books.google.cz/books/about/Powder_Metallurgy_Technology.html?id=04IT--Sbxb4C&redir_esc=y (accessed November 1, 2019).
 - [35] P. Burke, C. Petit, V. Vuaroqueaux, A. Doyle, G.J. Kipouros, Processing parameters and post-sintering operations effects in magnesium powder metallurgy, in: *Can. Metall. Q.*,

- 2011: pp. 240–245. doi:10.1179/1879139511Y.0000000013.
- [36] P. Angelo, R. Subramanian, Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications, Ltd. New Delhi, India. (2008) 300.
 - [37] H.J. Chae, Y. Do Kim, T.S. Kim, Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Mg alloy powders compacted by magnetic pulsed compaction (MPC) method, in: J. Alloys Compd., Elsevier, 2011: pp. S250–S253. doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.163.
 - [38] F. Thümmeler, R. Oberacker, An Introduction to Powder Metallurgy, Institute of Materials, 1993.
https://books.google.com.co/books/about/An_Introduction_to_Powder_Metallurgy.html?id=fcNTAAAMAAJ&pgis=1 (accessed January 7, 2020).
 - [39] MIM Materials | Metal Injection Molding | Dynacast, (n.d.). <https://mimaweb.org/design-center/materials-range/> (accessed January 29, 2020).
 - [40] C.C. Melo, A.L.I. Moraes, F.O. Rocco, F.S. Montilha, R.B. Canto, A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2928–2936. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.009.
 - [41] Production of Sintered Components, Hoganäs. (2013). https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/handbooks---all-documents/handbook-2_production_of_sintered_components_december_2013_0675hog_interactive.pdf.
 - [42] 1922-2014 Šatava, Vladimír, Fyzikální chemie silikátů I /, 1. vyd., SNTL, 1981.
 - [43] M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, H. U., J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, in: Sinter. Appl., InTech, 2013. doi:10.5772/53706.
 - [44] A.R. Khoei, Z. Molaeinia, S. Keshavarz, Modeling of hot isostatic pressing of metal powder with temperature-dependent cap plasticity model, Int. J. Mater. Form. 6 (2013) 363–376. doi:10.1007/s12289-012-1091-x.
 - [45] P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani, Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals, in: Spark Plasma Sinter. Mater., Springer International Publishing, 2019: pp. 3–20. doi:10.1007/978-3-030-05327-7_1.
 - [46] F. Kaiser, P. Simon, U. Burkhardt, B. Kieback, Y. Grin, I. Veremchuk, Spark plasma sintering of tungsten oxides WO_x ($2.50 \leq x \leq 3$): Phase analysis and thermoelectric properties, Crystals. 7 (2017) 271. doi:10.3390/cryst7090271.
 - [47] K. Inoue, Electric Discharge Heat Treatment of Metals in Electrolytes, U.S Pat. 3,198,675, Aug 3. (1965). doi:10.3233/978-1-61499-656-9-2041.
 - [48] O. Yanagisawa, T. Hatayama, K. Matsugi, Recent research on spark sintering process, Materia. (1994) 1489–1496. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/52092> (accessed February 4, 2020).
 - [49] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, Mater. Sci. Eng. A. 287 (2000) 171–177. doi:10.1016/S0921-5093(00)00771-1.
 - [50] K.R. Anderson, J.R. Groza, M. Fendorf, C.J. Echer, Surface oxide debonding in field assisted powder sintering, Mater. Sci. Eng. A. 270 (1999) 278–282. doi:10.1016/S0921-5093(99)00197-5.
 - [51] D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas, Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering, Ceram. Int. 35 (2009) 699–708. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.013.
 - [52] H. Conrad, Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current, Mater. Sci. Eng. A. 322 (2002) 100–107. doi:10.1016/S0921-5093(01)01122-4.
 - [53] A.I. Raichenko, G.L. Burenkov, V.I. Leschinsky, Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering., Physics Sinter. 5 (1976) 215–225.
 - [54] H. Krishnaswamy, M.J. Kim, S.T. Hong, D. Kim, J.H. Song, M.G. Lee, H.N. Han, Electroplastic behaviour in an aluminium alloy and dislocation density based modelling, Mater. Des.

- 124 (2017) 131–142. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.072.
- [55] J.S. Forrester, M. Fishbein, R. Helfant, J. Fagin, A paradigm for restenosis based on cell biology: Clues for the development of new preventive therapies, *J. Am. Coll. Cardiol.* 17 (1991) 758–769. doi:10.1016/S0735-1097(10)80196-2.
- [56] L.L. Hench, J.M. Polak, Third-Generation Biomedical Materials, *Science* (80-.). 295 (2002) 1014–1017. doi:10.1126/science.1067404.
- [57] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials.* 27 (2006) 1728–1734. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.10.003.
- [58] T. Okuma, Magnesium and bone strength, *Nutrition.* 17 (2001) 679–680. doi:10.1016/S0899-9007(01)00551-2.
- [59] N.-E.L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J.A. Khawaja, A. Lewenstam, Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects, *Clin. Chim. Acta.* 294 (2000) 1–26. doi:10.1016/S0009-8981(99)00258-2.
- [60] J. Vormann, Magnesium: nutrition and metabolism, *Mol. Aspects Med.* 24 (2003) 27–37. doi:10.1016/S0098-2997(02)00089-4.
- [61] F.I. Wolf, A. Cittadini, Chemistry and biochemistry of magnesium, *Mol. Aspects Med.* 24 (2003) 3–9. doi:10.1016/S0098-2997(02)00087-0.
- [62] A. Hartwig, Role of magnesium in genomic stability, *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* 475 (2001) 113–121. doi:10.1016/S0027-5107(01)00074-4.
- [63] A.A. Yates, S.A. Schlicker, C.W. Sutor, Dietary Reference Intakes: The new basis for recommendations for calcium and related nutrients, B vitamins, and choline, *J. Am. Diet. Assoc.* 98 (1998) 699–706. doi:10.1016/S0002-8223(98)00160-6.
- [64] H. Zreiqat, C.R. Howlett, A. Zannettino, P. Evans, G. Schulze-Tanzil, C. Knabe, M. Shakibaei, Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants, *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 175–184. doi:10.1002/jbm.10270.
- [65] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials.* 26 (2005) 3557–3563. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2004.09.049.
- [66] C.M. Serre, M. Papillard, P. Chavassieux, J.C. Voegel, G. Boivin, Influence of magnesium substitution on a collagen-apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts., *J. Biomed. Mater. Res.* 42 (1998) 626–33. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9827688> (accessed February 28, 2018).
- [67] J.T. Black, R.A. Kohser, E.P. DeGarmo, DeGarmo's materials and processes in manufacturing., John Wiley & Sons, 2013. <https://books.google.cz/books?id=YzWSMQEACAAJ&dq=DeGarmo%27s+materials+and+processes+in+manufacturing.&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjB6qT99cjZAhXLYIAKHUsODcEQ6AEIQTAD> (accessed February 28, 2018).
- [68] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular solids : structure and properties, Cambridge University Press, 1999. https://books.google.cz/books/about/Cellular_Solids.html?id=lySUr5sn4N8C&redir_esc=y (accessed February 28, 2018).
- [69] J.-W. Choi, Y.-M. Kong, H.-E. Kim, I.-S. Lee, Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of Ni₃Al and Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1743–1748. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02543.x.
- [70] T. V Thamaraiselvi, S. Rajeswari, Biological Evaluation of Bioceramic Materials -A Review, *Trends Biomater. Artif. Organs.* 18 (2004) 9–17. <http://www.sbaoi.org> (accessed February 28, 2018).
- [71] M. Avedesian, H. Baker, ASM Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International, 1999. https://books.google.cz/books/about/ASM_Specialty_Handbook.html?id=0wFMfjg57YM

- C&redir_esc=y (accessed March 26, 2018).
- [72] H.F. Li, X.H. Xie, Y.F. Zheng, Y. Cong, F.Y. Zhou, K.J. Qiu, X. Wang, S.H. Chen, L. Huang, L. Tian, L. Qin, Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10719. doi:10.1038/srep10719.
 - [73] E. Mostaed, M. Sikora-Jasinska, A. Mostaed, S. Loffredo, A.G. Demir, B. Previtali, D. Mantovani, R. Beanland, M. Vedani, Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 60 (2016) 581–602. doi:10.1016/J.JMBBM.2016.03.018.
 - [74] P.K. Bowen, J.-M. Seitz, R.J. Guillory, J.P. Braykovich, S. Zhao, J. Goldman, J.W. Drelich, Evaluation of wrought Zn-Al alloys (1, 3, and 5 wt % Al) through mechanical and in vivo testing for stent applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 106 (2018) 245–258. doi:10.1002/jbm.b.33850.
 - [75] J.-M. Seitz, M. Durisin, J. Goldman, J.W. Drelich, Recent Advances in Biodegradable Metals for Medical Sutures: A Critical Review, *Adv. Healthc. Mater.* 4 (2015) 1915–1936. doi:10.1002/adhm.201500189.
 - [76] L.M. Plum, L. Rink, H. Haase, The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 7 (2010) 1342–1365. doi:10.3390/ijerph7041342.
 - [77] P.J. Aggett, J.T. Harries, Current status of zinc in health and disease states., *Arch. Dis. Child.* 54 (1979) 909–17. doi:10.1136/ADC.54.12.909.
 - [78] G.J. Fosmire, Zinc toxicity., *Am. J. Clin. Nutr.* 51 (1990) 225–7. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2407097> (accessed February 28, 2018).
 - [79] J. Kaltenberg, L.M. Plum, J.L. Ober-Blöbaum, A. Hönscheid, L. Rink, H. Haase, Zinc signals promote IL-2-dependent proliferation of T cells, *Eur. J. Immunol.* 40 (2010) 1496–1503. doi:10.1002/eji.200939574.
 - [80] X. Gu, Y. Zheng, S. Zhong, T. Xi, J. Wang, W. Wang, Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses, *Biomaterials.* 31 (2010) 1093–1103. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2009.11.015.
 - [81] Y. Wang, M. Wei, J. Gao, J. Hu, Y. Zhang, Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2181–2184. doi:10.1016/J.MATLET.2007.11.045.
 - [82] J. Ollig, V. Kloubert, I. Weßels, H. Haase, L. Rink, Parameters Influencing Zinc in Experimental Systems in Vivo and in Vitro, *Metals (Basel).* 6 (2016) 71. doi:10.3390/met6030071.
 - [83] J. Niu, Z. Tang, H. Huang, J. Pei, H. Zhang, G. Yuan, W. Ding, Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application, *Mater. Sci. Eng. C.* 69 (2016) 407–413. doi:10.1016/J.MSEC.2016.06.082.
 - [84] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Šerák, P. Novák, Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3515–3522. doi:10.1016/J.ACTBIO.2011.05.008.
 - [85] D.S. Kumar, C.T. Sasanka, K. Ravindra, K.N.S. Suman, Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review, *Am. J. Mater. Sci. Technol.* (2015). doi:10.7726/ajmst.2015.1002.
 - [86] M.K. Kulekci, Magnesium and its alloys applications in automotive industry, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 39 (2008) 851–865. doi:10.1007/s00170-007-1279-2.
 - [87] L. Gaines, R. Cuenca, S. Wu, F. Stodolsky, Analysis of the potential for new automotive uses of wrought magnesium, Argonne, IL, 1996. doi:10.2172/425305.
 - [88] J. Drápala, rafinace a recyklace. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Katedra neželezných kovů, Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems, Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. <http://www.digitalniknihovna.cz/mzk/view/uuid:0c364140-027c-11e4-89c6-005056827e51?page=uuid:97266430-1c29-11e4-a8ab-001018b5eb5c>

- (accessed March 27, 2018).
- [89] J. Pluhař, Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu, 1st ed., Státní nakladatelství technické literatury Alfa, Praha, 1987.
 - [90] M. (Miklós) Tisza, Physical metallurgy for engineers, ASM International, 2001.
 - [91] D. Vojtěch, Kovové materiály, Vydavatelství VSCHT, 2006. http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pages-img/ (accessed February 25, 2019).
 - [92] M. (Martin) Bauser, G. (Günther) Sauer, K. Siegert, Extrusion, 2nd ed., ASM International, 2006. <https://books.google.cz/books?id=9NnDQ0oJFLEC&pg=PR2&lpg=PR2&dq=%5B10%5D%09BAUSER,+M,+G+SAUER+a+Klaus+SIEGERT.+Extrusion&source=bl&ots=uQb81uVaEZ&sig=ACfU3U09nOTGo5OvLkGpUG9k9rFnYCFZNA&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKewjuxYugzNb gAhWlxoUKHXbiBusQ6AEWAHoECAkQAQ#v=onepa> (accessed February 25, 2019).
 - [93] L. Xiaohui, Enhanced Ductility of Mg Alloys Containing Rare Earth Elements, (2013). doi:4579.
 - [94] A. Luque, M. Ghazisaeidi, W.A. Curtin, Deformation modes in magnesium (0 0 0 1) and (011-1) single crystals: Simulations versus experiments, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2013). doi:10.1088/0965-0393/21/4/045010.
 - [95] C.. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, Processing of biocompatible porous Ti and Mg, Scr. Mater. 45 (2001) 1147–1153. doi:10.1016/S1359-6462(01)01132-0.
 - [96] G.L. Makar, J. Kruger, Corrosion of Magnesium, Int. Mater. Rev. 38 (1993) 138–153. doi:10.1179/095066093790326320.
 - [97] G.L. Makar, Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 414–421. doi:10.1149/1.2086455.
 - [98] P.D.T. O'Connor, Corrosion and corrosion control, Qual. Reliab. Eng. Int. 1 (1985) 271–271. doi:10.1002/qre.4680010416.
 - [99] G.R. Hoey, M. Cohen, Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 245. doi:10.1149/1.2428817.
 - [100] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, Adv. Eng. Mater. 1 (1999) 11–33. doi:10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N.
 - [101] K. Huber, Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc, and Cadmium, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 376–382. doi:10.1149/1.2781135.
 - [102] J.L. Robinson, P.F. King, Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 36–41. doi:10.1149/1.2428007.
 - [103] E.F. Emley, Principles of magnesium technology, [1st ed.], Pergamon Press, Oxford ;New York, 1966. <http://www.worldcat.org/title/principles-of-magnesium-technology/oclc/3261812> (accessed September 13, 2018).
 - [104] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, Prog. Mater. Sci. 89 (2017) 92–193. doi:10.1016/j.PMATSCI.2017.04.011.
 - [105] C.J. (Colin J. Smithells, W.F. (William F. Gale, T.C. (Terry C.. Totemeier, Smithells metals reference book, Choice Rev. Online. 30 (2013) 30-3852-30–3852. doi:10.5860/choice.30-3852.
 - [106] F.C. Porter, Zinc handbook – properties, processing, and use in design, (1991) 648. https://books.google.cz/books/about/Zinc_Handbook.html?id=BEHKq19MjAgC&redir_esc=y (accessed February 25, 2019).
 - [107] S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jiang, Y. Bian, Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial, Acta Biomater. 6 (2010) 626–640. doi:10.1016/J.ACTBIO.2009.06.028.
 - [108] H. Tapiero, K.D. Tew, Trace elements in human physiology and pathology: zinc and

- metallothioneins., *Biomed. Pharmacother.* 57 (2003) 399–411. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14652165> (accessed February 25, 2019).
- [109] ASM International Edited by Y.V.R.K. Prasad; K.P. Rao; S. Sasidhar, *Hot Working Guide: A Compendium of Processing Maps*, Second Edition - Google Books, ASM Int. (2003). https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/25536184/PUBLICATION (accessed February 25, 2019).
- [110] R. Parisot, S. Forest, D. Mareuse, A.-F. Gourgues, A. Pineau, Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet, *Comput. Mater. Sci.* 19 (2003) 189–204. doi:10.1016/s0927-0256(00)00155-5.
- [111] X. Liu, J. Sun, K. Qiu, Y. Yang, Z. Pu, L. Li, Y. Zheng, Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn–1.5Mg alloy, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 444–452. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.116.
- [112] N.S. Murni, M.S. Dambatta, S.K. Yeap, G.R.A. Froemming, H. Hermawan, Cytotoxicity evaluation of biodegradable Zn–3Mg alloy toward normal human osteoblast cells, *Mater. Sci. Eng. C* 49 (2015) 560–566. doi:10.1016/j.msec.2015.01.056.
- [113] J. Kubásek, D. Vojtěch, I. Pospíšilová, A. Michalcová, J. Maixner, Microstructure and mechanical properties of the micrograined hypoeutectic Zn–Mg alloy, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 1167–1176. doi:10.1007/s12613-016-1336-7.
- [114] I. Pospíšilová, D. Vojtěch, Zinc Alloys for Biodegradable Medical Implants, *Mater. Sci. Forum* 782 (2014) 457–460. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.782.457.
- [115] L. Zhao, Z. Zhang, Y. Song, S. Liu, Y. Qi, X. Wang, Q. Wang, C. Cui, Mechanical properties and in vitro biodegradation of newly developed porous Zn scaffolds for biomedical applications, *Mater. Des.* 108 (2016) 136–144. doi:10.1016/j.matdes.2016.06.080.
- [116] A. Krężel, W. Maret, The biological inorganic chemistry of zinc ions, *Arch. Biochem. Biophys.* 611 (2016) 3–19. doi:10.1016/j.abb.2016.04.010.
- [117] A.J. Drelich, S. Zhao, R.J. Guillory, J.W. Drelich, J. Goldman, Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: Surprisingly steady biocorrosion rate, *Acta Biomater.* 58 (2017) 539–549. doi:10.1016/j.actbio.2017.05.045.
- [118] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials* 27 (2006) 2907–2915. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [119] S. Thomas, N. Birbilis, M.S. Venkatraman, I.S. Cole, Corrosion of Zinc as a Function of pH, *CORROSION* 68 (2012) 015009-1-015009-9. doi:10.5006/1.3676630.
- [120] P. Enghag, *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications*, Wiley-VCH, 2004.
- [121] R.C. Ropp, *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, Elsevier, 2013. doi:10.1016/c2012-0-00777-6.
- [122] P. Ghosh, M. Mezbahul-Islam, M. Medraj, Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg–Zn, Mg–Sn, Sn–Zn and Mg–Sn–Zn systems, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 36 (2012) 28–43. doi:10.1016/j.calphad.2011.10.007.
- [123] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B.A.I. Clark, *Phase diagrams of binary magnesium alloys*, ASM International, Metals Park Ohio, 1988. <http://www.worldcat.org/title/phase-diagrams-of-binary-magnesium-alloys/oclc/20511394> (accessed March 2, 2018).
- [124] J.J. Park, L.L. Wyman, *Phase Relationships in Magnesium Alloys*, Washington, D.C., 1957. <https://www.osti.gov/biblio/4312291> (accessed May 7, 2020).
- [125] M. Mezbahul-Islam, A.O. Mostafa, M. Medraj, Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data, *J. Mater.* 2014 (2014) 1–33. doi:10.1155/2014/704283.
- [126] S.K. Das, Y.M. Kim, T.K. Ha, I.H. Jung, Investigation of anisotropic diffusion behavior of Zn in hcp Mg and interdiffusion coefficients of intermediate phases in the Mg–Zn system, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 42 (2013) 51–58.

- doi:10.1016/j.calphad.2013.07.002.
- [127] J. Combronde, G. Brebec, Anisotropie d'autodiffusion du magnésium, *Acta Metall.* 19 (1971) 1393–1399. doi:10.1016/0001-6160(71)90077-0.
 - [128] H. Okamoto, Supplemental literature review of binary phase diagrams: Cs-In, Cs-K, Cs-Rb, Eu-In, Ho-Mn, K-Rb, Li-Mg, Mg-Nd, Mg-Zn, Mn-Sm, O-Sb, and Si-Sr, *J. Phase Equilibria Diffus.* 34 (2013) 251–263. doi:10.1007/s11669-013-0233-2.
 - [129] C.O. Brubaker, Z.K. Liu, A computational thermodynamic model of the Ca-Mg-Zn system, *J. Alloys Compd.* 370 (2004) 114–122. doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.097.
 - [130] P.L. Mao, B. Yu, Z. Liu, F. Wang, Y. Ju, Mechanical properties and electronic structures of $\text{MgCu}_{1/2}$, $\text{Mg}_{1/2}\text{Ca}$ and $\text{MgZn}_{1/2}$ Laves phases by first principles calculations, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 24 (2014) 2920–2929. doi:10.1016/S1003-6326(14)63427-0.
 - [131] R. Černý, G. Renaudin, The intermetallic compound $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 58 (2002). doi:10.1107/S0108270102018103.
 - [132] M. Salahshoor, Y. Guo, Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (MgCa) alloys, processing, and corrosion performance, *Materials (Basel)*. 5 (2012) 135–155. doi:10.3390/ma5010135.
 - [133] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials*. 29 (2008) 1329–1344. doi:10.1016/j.BIOMATERIALS.2007.12.021.
 - [134] J.Z. Ilich, J.E. Kerstetter, Nutrition in Bone Health Revisited: A Story Beyond Calcium, *J. Am. Coll. Nutr.* 19 (2000) 715–737. doi:10.1080/07315724.2000.10718070.
 - [135] H. Baker, H. Okamoto, *ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams* ASM International, Mater. Park. (1992). https://www.asminternational.org/bestsellers/-/journal_content/56/10192/25871543/PUBLICATION (accessed July 15, 2020).
 - [136] H. Okamoto, Ca-Zn (Calcium-Zinc), *J. Phase Equilibria Diffus.* 34 (2013) 171. doi:10.1007/s11669-012-0180-3.
 - [137] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, X. Wang, Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr, *Mater. Des.* 83 (2015) 95–102. doi:10.1016/J.MATDES.2015.05.089.
 - [138] R. Sánchez-Martín, M.T. Pérez-Prado, J. Segurado, J. Bohlen, I. Gutiérrez-Urrutia, J. Llorca, J.M. Molina-Aldareguia, Measuring the critical resolved shear stresses in Mg alloys by instrumented nanoindentation, *Acta Mater.* 71 (2014) 283–292. doi:10.1016/j.actamat.2014.03.014.
 - [139] W.B. Hutchinson, M.R. Barnett, Effective values of critical resolved shear stress for slip in polycrystalline magnesium and other hcp metals, *Scr. Mater.* 63 (2010) 737–740. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.05.047.
 - [140] S.R. Agnew, C.N. Tomé, D.W. Brown, T.M. Holden, S.C. Vogel, Study of slip mechanisms in a magnesium alloy by neutron diffraction and modeling, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1003–1008. doi:10.1016/S1359-6462(02)00591-2.
 - [141] G.S. Rao, Y.V.R.K. Prasad, Grain boundary strengthening in strongly textured magnesium produced by hot rolling, *Metall. Trans. A.* 13 (1982) 2219–2226. doi:10.1007/BF02648393.
 - [142] S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo, D.W. Brown, Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing, *Scr. Mater.* 50 (2004) 377–381. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.10.006.
 - [143] H. Asgari, J.A. Szpunar, A.G. Odeshi, L.J. Zeng, E. Olsson, Experimental and simulation analysis of texture formation and deformation mechanism of rolled AZ31B magnesium alloy under dynamic loading, *Mater. Sci. Eng. A.* 618 (2014) 310–322. doi:10.1016/j.msea.2014.09.043.
 - [144] J. Shen, H. Imai, B. Chen, X. Ye, J. Umeda, K. Kondoh, Deformation mechanisms of pure Mg materials fabricated by using pre-rolled powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 658 (2016) 309–

320. doi:10.1016/J.MSEA.2016.02.027.
- [145] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 427–556. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
 - [146] J. Schiøtz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes, *Nature*. 391 (1998) 561–563. doi:10.1038/35328.
 - [147] Y.N. Wang, J.C. Huang, Comparison of grain boundary sliding in fine grained Mg and Al alloys during superplastic deformation, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1117–1122. doi:10.1016/S1359-6462(02)00615-2.
 - [148] M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, A.E. Lobkovsky, J.A. Warren, W.C. Carter, Simultaneous grain boundary migration and grain rotation, *Acta Mater.* 54 (2006) 1707–1719. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.036.
 - [149] M. Carboneras, L.S. Hernández, J.A. del Valle, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero, Corrosion protection of different environmentally friendly coatings on powder metallurgy magnesium, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 442–448. doi:10.1016/J.JALLCOM.2010.02.043.
 - [150] Y. Zheng, *Magnesium alloys as degradable biomaterials*, CRC Press, Boca Raton, 2016.
 - [151] G.L. Hao, F.S. Han, W.D. Li, Processing and mechanical properties of magnesium foams, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 251–256. doi:10.1007/s10934-008-9194-y.
 - [152] H. Zhuang, Y. Han, A. Feng, Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C*. 28 (2008) 1462–1466. doi:10.1016/j.msec.2008.04.001.
 - [153] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 63–72. doi:10.1016/J.COSSMS.2009.04.001.
 - [154] J. Čapek, D. Vojtěch, Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 564–569. doi:10.1016/J.MSEC.2012.10.002.
 - [155] D.M. Liu, Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic, *Ceram. Int.* 23 (1997) 135–139. doi:10.1016/S0272-8842(96)00009-0.
 - [156] H.R. Ramay, M. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods, *Biomaterials*. 24 (2003) 3293–3302. doi:10.1016/S0142-9612(03)00171-6.
 - [157] D.M. Liu, Preparation and characterisation of porous hydroxyapatite bioceramic via a slip-casting route, *Ceram. Int.* 24 (1998) 441–446. doi:10.1016/S0272-8842(97)00033-3.
 - [158] K. Zhang, Y. Wang, M.A. Hillmyer, L.F. Francis, Processing and properties of porous poly(L-lactide)/bioactive glass composites, *Biomaterials*. 25 (2004) 2489–2500. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.09.033.
 - [159] M. Krystýnová, P. Doležal, S. Fintová, M. Březina, J. Zapletal, J. Wasserbauer, Preparation and Characterization of Zinc Materials Prepared by Powder Metallurgy, *Metals (Basel)*. 7(10) (2017). doi:10.3390/met7100396.
 - [160] A.G. Demir, L. Monguzzi, B. Previtali, Selective laser melting of pure Zn with high density for biodegradable implant manufacturing, *Addit. Manuf.* 15 (2017) 20–28. doi:10.1016/j.addma.2017.03.004.
 - [161] J. Čapek, E. Jablonská, J. Lipov, T.F. Kubatík, D. Vojtěch, Preparation and characterization of porous zinc prepared by spark plasma sintering as a material for biodegradable scaffolds, *Mater. Chem. Phys.* 203 (2018) 249–258. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.10.008.
 - [162] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*, in: Springer, 2006: p. 677. doi:10.1533/9780857098900.4.520.
 - [163] S.S.A. El-Rahman, Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment), *Pharmacol. Res.* 47 (2003) 189–94.

- <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12591013> (accessed March 1, 2018).
- [164] J.N. Martin, *Geochemistry and Health* (1988), in: CRC Press, Boca Raton, 2017. doi:10.1201/9780203713396.
 - [165] C.A. Shaw, L. Tomljenovic, Aluminum in the central nervous system (CNS): toxicity in humans and animals, vaccine adjuvants, and autoimmunity, *Immunol. Res.* 56 (2013) 304–316. doi:10.1007/s12026-013-8403-1.
 - [166] L. Tan, X. Yu, P. Wan, K. Yang, Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 503–513. doi:10.1016/j.jmst.2013.03.002.
 - [167] P. Yin, N.F. Li, T. Lei, L. Liu, C. Ouyang, Effects of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Ca alloys, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 24 (2013) 1365–1373. doi:10.1007/s10856-013-4856-y.
 - [168] E. Zhang, W. He, H. Du, K. Yang, Microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg–Zn–Y alloys with low Zn content, *Mater. Sci. Eng. A.* 488 (2008) 102–111. doi:10.1016/J.MSEA.2007.10.056.
 - [169] S.E. Harandi, M. Hasbullah Idris, H. Jafari, Effect of forging process on microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–1Ca alloy, *Mater. Des.* 32 (2011) 2596–2603. doi:10.1016/J.MATDES.2011.01.042.
 - [170] A. Drynda, T. Hassel, R. Hoehn, A. Perz, F.-W. Bach, M. Peuster, Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 9999A (2009) NA-NA. doi:10.1002/jbm.a.32582.
 - [171] B.-S. You, W.-W. Park, I.-S. Chung, The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys, *Scr. Mater.* 42 (2000) 1089–1094. doi:10.1016/S1359-6462(00)00344-4.
 - [172] J.F. Nie, B.C. Muddle, Precipitation hardening of Mg–Ca(–Zn) alloys, *Scr. Mater.* 37 (1997) 1475–1481. doi:10.1016/S1359-6462(97)00294-7.
 - [173] Y. Ortega, J. del Río, Study of Mg–Ca alloys by positron annihilation technique, *Scr. Mater.* 52 (2005) 181–186. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2004.09.033.
 - [174] K. Hirai, H. Somekawa, Y. Takigawa, K. Higashi, Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 403 (2005) 276–280. doi:10.1016/J.MSEA.2005.05.028.
 - [175] S. Hirano, K.T. Suzuki, Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds, *Environ. Health Perspect.* 104 Suppl (1996) 85–95. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8722113> (accessed March 1, 2018).
 - [176] G. Song, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1696–1701. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.001.
 - [177] R.F. McKnight, M. Adida, K. Budge, S. Stockton, G.M. Goodwin, J.R. Geddes, Lithium toxicity profile: a systematic review and meta-analysis, *Lancet.* 379 (2012) 721–728. doi:10.1016/S0140-6736(11)61516-X.
 - [178] S. Li, W. Zheng, B. Tang, D. Zeng, X. Guo, Grain Coarsening Behavior of Mg–Al Alloys with Mischmetal Addition, *J. Rare Earths.* 25 (2007) 227–232. doi:10.1016/S1002-0721(07)60078-7.
 - [179] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 117–121. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.027.
 - [180] N. Liu, J. Wang, L. Wang, Y. Wu, L. Wang, Electrochemical corrosion behavior of Mg–5Al–0.4Mn–xNd in NaCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1328–1333. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.019.
 - [181] X.F. Guo, D. Shechtman, Reciprocating extrusion of rapidly solidified Mg–6Zn–1Y–0.6Ce–0.6Zr alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 187–188 (2007) 640–644.

- doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.11.056.
- [182] F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, S. Delfino, Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE = Ce, Er), *Intermetallics*. 14 (2006) 1487–1492. doi:10.1016/j.intermet.2006.01.056.
 - [183] F. Loghin, A. Olinic, D.S. Popa, C. Socaciu, S.E. Leucuta, Effects of long-term administration of lithium and hydrochlorothiazide in rats, *Met. Based. Drugs*. 6 (1999) 87–93. doi:10.1155/MBD.1999.87.
 - [184] J.J. Giles, J.G. Bannigan, Teratogenic and developmental effects of lithium., *Curr. Pharm. Des.* 12 (2006) 1531–41. doi:10.2174/138161206776389804.
 - [185] O. Sahin, O. Sulak, Y. Yavuz, E. Uz, I. Eren, H.R. Yilmaz, M.A. Malas, I. Altuntas, A. Songur, Lithium-induced lung toxicity in rats: The effect of caffeic acid phenethyl ester (CAPE), *Pathology*. 38 (2006) 58–62. doi:10.1080/00313020500464904.
 - [186] S. Silver, L.T. Phung, G. Silver, Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds, in: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2006: pp. 627–634. doi:10.1007/s10295-006-0139-7.
 - [187] P.L. Drake, K.J. Hazelwood, Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review, *Ann. Occup. Hyg.* 49 (2005) 575–585. doi:10.1093/annhyg/mei019.
 - [188] J. Harges, A. Streitburger, H. Ahrens, T. Nusselt, C. Gebert, W. Winkelmann, A. Battmann, G. Gosheger, The influence of elementary silver versus titanium on osteoblasts behaviour in vitro using human osteosarcoma cell lines, *Sarcoma*. 2007 (2007) 26539. doi:10.1155/2007/26539.
 - [189] M. Bosetti, A. Massè, E. Tobin, M. Cannas, Silver coated materials for external fixation devices: In vitro biocompatibility and genotoxicity, *Biomaterials*. 23 (2002) 887–892. doi:10.1016/S0142-9612(01)00198-3.
 - [190] G. Mann, J.R. Griffiths, C.H. Cáceres, Hall-Petch parameters in tension and compression in cast Mg-2Zn alloys, in: *J. Alloys Compd.*, Elsevier, 2004: pp. 188–191. doi:10.1016/j.jallcom.2003.12.052.
 - [191] Q.G. Wang, M. Praud, A. Needleman, K.S. Kim, J.R. Griffiths, C.J. Davidson, C.H. Cáceres, A.A. Benzerga, Size effects in aluminium alloy castings, *Acta Mater.* 58 (2010) 3006–3013. doi:10.1016/j.actamat.2010.01.032.
 - [192] T. Zhou, M. Yang, Z. Zhou, J. Hu, Z. Chen, Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified/powder metallurgy Mg-6Zn and Mg-6Zn-5Ca at room and elevated temperatures, *J. Alloys Compd.* 560 (2013) 161–166. doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.066.
 - [193] F. PAN, M. CHEN, J. WANG, J. PENG, A. TANG, Effects of yttrium addition on microstructure and mechanical properties of as-extruded AZ31 magnesium alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 18 (2008) s1–s6. doi:10.1016/S1003-6326(10)60164-1.
 - [194] Q. Peng, X. Li, N. Ma, R. Liu, H. Zhang, Effects of backward extrusion on mechanical and degradation properties of Mg-Zn biomaterial, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 10 (2012) 128–137. doi:10.1016/j.jmbbm.2012.02.024.
 - [195] S. Cai, T. Lei, N. Li, F. Feng, Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. C*. 32 (2012) 2570–2577. doi:10.1016/j.msec.2012.07.042.
 - [196] S. Wei, T. Zhu, H. Hou, J.H. Kim, E. Kobayashi, T. Sato, M. Hodgson, W. Gao, Effects of Pb/Sn additions on the age-hardening behaviour of Mg-4Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 597 (2014) 52–61. doi:10.1016/j.msea.2013.12.048.
 - [197] J. Kubásek, D. Vojtěch, I. Pospíšilová, Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-Zn alloy castings, *Met. Mater.* 50 (2012) 415–424.
 - [198] X. Luo, C. Fang, Z. Fan, B. Huang, J. Yang, Semi-solid powder moulding for preparing medical Mg-3Zn alloy, microstructure evolution and mechanical properties, *Mater. Res. Express*. 6 (2019) 076528. doi:10.1088/2053-1591/ab14b0.
 - [199] Y. Jingyuan, W. Jianzhong, L. Qiang, S. Jian, C. Jianming, S. Xudong, Effect of Zn on

- Microstructures and Properties of Mg-Zn Alloys Prepared by Powder Metallurgy Method, *Rare Met. Mater. Eng.* 45 (2017) 2757–2762. doi:10.1016/s1875-5372(17)30035-8.
- [200] Y. Yan, H. Cao, Y. Kang, K. Yu, T. Xiao, J. Luo, Y. Deng, H. Fang, H. Xiong, Y. Dai, Effects of Zn concentration and heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of as-extruded Mg-Zn alloys produced by powder metallurgy, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1277–1289. doi:10.1016/J.JALLCOM.2016.10.017.
- [201] J. Davis, *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM Int. (2003) 205–216. doi:10.1361/hmmd2003p001.
- [202] H. Koelmans, J.J. Engelsman, P.S. Admiraal, Low-temperature phase transitions in β -Ca₃(PO₄)₂ and related compounds, *J. Phys. Chem. Solids.* 11 (1959) 172–173. doi:10.1016/0022-3697(59)90055-1.
- [203] D.J. Lin, F.Y. Hung, T.S. Lui, M.L. Yeh, Heat treatment mechanism and biodegradable characteristics of ZAX1330 Mg alloy, *Mater. Sci. Eng. C.* 51 (2015) 300–308. doi:10.1016/j.msec.2015.03.004.
- [204] X. Zhang, G. Yuan, J. Niu, P. Fu, W. Ding, Microstructure, mechanical properties, biocorrosion behavior, and cytotoxicity of as-extruded Mg-Nd-Zn-Zr alloy with different extrusion ratios, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 9 (2012) 153–162. doi:10.1016/j.jmbbm.2012.02.002.
- [205] H.R.B. Rad, M.H. Idris, M.R.A. Kadir, S. Farahany, Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys, *Mater. Des.* 33 (2012) 88–97. doi:10.1016/J.MATDES.2011.06.057.
- [206] Y.F. Zheng, X.N. Gu, Y.L. Xi, D.L. Chai, In vitro degradation and cytotoxicity of Mg/Ca composites produced by powder metallurgy, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1783–1791. doi:10.1016/J.ACTBIO.2009.10.009.
- [207] A. Luo, M.O. Pekguleryuz, Cast magnesium alloys for elevated temperature applications, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5259–5271. doi:10.1007/BF01171534.
- [208] X.-N. Gu, Y.-F. Zheng, A review on magnesium alloys as biodegradable materials, *Front. Mater. Sci. China.* 4 (2010) 111–115. doi:10.1007/s11706-010-0024-1.
- [209] W. Mertz, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. Vol.2, Academic Press, 1988. https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=qA17FLN3OawC&oi=fnd&pg=PP1&ots=_5zILbpYCF&sig=AuyOZ16Y8GLB0aqQ4wj-LULmjDQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed May 7, 2018).
- [210] M. Luo, W. Shen, Y. Wang, M.G. Allen, In vitro degradation of biodegradable metal Zn and Zn/Fe-couples and their application as conductors in biodegradable sensors, in: 2015 Transducers - 2015 18th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems, IEEE, 2015: pp. 1370–1373. doi:10.1109/TRANSDUCERS.2015.7181187.
- [211] Z. Tang, J. Niu, H. Huang, H. Zhang, J. Pei, J. Ou, G. Yuan, Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 72 (2017) 182–191. doi:10.1016/J.JMBBM.2017.05.013.
- [212] Z. Tang, H. Huang, J. Niu, L. Zhang, H. Zhang, J. Pei, J. Tan, G. Yuan, Design and characterizations of novel biodegradable Zn-Cu-Mg alloys for potential biodegradable implants, *Mater. Des.* 117 (2017) 84–94. doi:10.1016/J.MATDES.2016.12.075.
- [213] X. Liu, J. Sun, F. Zhou, Y. Yang, R. Chang, K. Qiu, Z. Pu, L. Li, Y. Zheng, Micro-alloying with Mn in Zn–Mg alloy for future biodegradable metals application, *Mater. Des.* 94 (2016) 95–104. doi:10.1016/J.MATDES.2015.12.128.
- [214] S. Zhao, J.-M. Seitz, R. Eifler, H.J. Maier, R.J. Guillory, E.J. Earley, A. Drelich, J. Goldman, J.W. Drelich, Zn-Li alloy after extrusion and drawing: Structural, mechanical characterization, and biodegradation in abdominal aorta of rat, *Mater. Sci. Eng. C.* 76 (2017) 301–312. doi:10.1016/J.MSEC.2017.02.167.
- [215] H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, H.T. Low, M. Kasiri-Asgarani, S. Farahany, E. Akbari, M.H. Cho, Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy: Mechanical properties, corrosion

- behavior, cytotoxicity and antibacterial activities, *Mater. Sci. Eng. C.* 73 (2017) 215–219. doi:10.1016/j.msec.2016.11.138.
- [216] C. Wang, H.T. Yang, X. Li, Y.F. Zheng, In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn Alloys as Biodegradable Metals, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 909–918. doi:10.1016/j.jmst.2016.06.003.
- [217] H. Gong, K. Wang, R. Strich, J.G. Zhou, In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 103 (2015) 1632–1640. doi:10.1002/jbm.b.33341.
- [218] ČSN EN ISO 6507-1 (420374) - Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda, 2018.
- [219] ČSN EN ISO 7438 - Kovové materiály - Zkouška ohybem, 2016.
- [220] M. Březina, J. Minda, P. Doležal, M. Krystýnová, S. Fintová, J. Zapletal, J. Wasserbauer, P. Ptáček, Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 461. doi:10.3390/met7110461.
- [221] Z.A. Munir, Analytical treatment of the role of surface oxide layers in the sintering of metals, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 2733–2740. doi:10.1007/BF00610647.
- [222] T. Takashita, N. Nakamura, Y. Ozaki, Influence of particle shape on microstructure and magnetic properties of iron powder cores, *Mater. Trans.* 57 (2016) 1859–1867. doi:10.2320/matertrans.M2016197.
- [223] A. Rollett, F. Humphreys, G.S. Rohrer, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition*, Elsevier Ltd, 2004. doi:10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2.
- [224] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, X. Wang, Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr, *Mater. Des.* 83 (2015) 95–102. doi:10.1016/j.matdes.2015.05.089.
- [225] J. Kubásek, D. Vojtěch, E. Jablonská, I. Pospíšilová, J. Lipov, T. Ruml, Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. C.* 58 (2016) 24–35. doi:10.1016/j.msec.2015.08.015.
- [226] X. Di Li, H.T. Ma, Z.H. Dai, Y.C. Qian, L.J. Hu, Y.P. Xie, First-principles study of coherent interfaces of Laves-phase $MgZn_2$ and stability of thin $MgZn_2$ layers in Mg-Zn alloys, *J. Alloys Compd.* 696 (2017) 109–117. doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.217.
- [227] W. Xiang, L. Hong-mei, L. Xin-lin, L. Li, Z. Yu-feng, Effect of cooling rate and composition on microstructures and properties of Zn-Mg alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 17 (2007) China Nonferrous Met Ind Assoc; Cent S Univ. <https://www.airitilibrary.com/Publication/alDetailedMesh?docid=10036326-200711-17-S1A-s122-s125-a> (accessed July 15, 2020).

11 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Články s IF

- KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Josef ZAPLETAL a Jaromír WASSERBAUER. Preparation and Characterization of Zinc Materials Prepared by Powder Metallurgy. *Metals* [online]. 2017, **7**(10) [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.3390/met7100396. ISSN 2075-4701.

IF (2019): 2,117

JCR kategorie:

Q3 (Materials Science, Multidisciplinary), Q1 (Metallurgy & Metallurgical Engineering)

Počet citací: 5

- BŘEZINA, Matěj, Jozef MINDA, Pavel DOLEŽAL, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Jaromír WASSERBAUER a Petr PTÁČEK. Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications. *Metals* [online]. 2017, **7**(11) [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.3390/met7110461. ISSN 2075-4701.

IF (2019): 2,117

JCR kategorie:

Q3 (Materials Science, Multidisciplinary), Q1 (Metallurgy & Metallurgical Engineering)

Počet citací: 7

- BUCHTÍK, Martin, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Jiří MÁŠILKO a Jaromír WASSERBAUER. The Effect of Heat Treatment on Properties of Ni-P Coatings Deposited on a AZ91 Magnesium Alloy. *Coatings* [online]. 2019, **9**(7) [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.3390/coatings9070461. ISSN 2079-6412.

IF (2019): 2,436

JCR kategorie: Q2 (Materials Science, Coatings & Films)

Články ve Scopusu

- KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Tomas MARADA a Jaromír WASSERBAUER. Characterization of Brittle Phase in Magnesium Based Materials Prepared by Powder Metallurgy. *Key Engineering Materials* [online]. 2018, **784**, 61-66 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.784.61.
- BŘEZINA, M., P. DOLEŽAL, M. KRYSTÝNOVÁ, J. MINDA, J. ZAPLETAL, S. FINTOVÁ a J. WASSERBAUER. Evolution of microstructure and electrochemical corrosion characteristics of cold compacted magnesium. *Koroze a ochrana materialu* [online]. 2017, **61**(4), 123-130 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1515/kom-2017-0015. ISSN 1804-1213.

Příspěvky na konferencích

- **Local Mechanical Properties (LPM 2017), 6. – 8. listopadu 2017, Košice, Slovensko**
KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Tomáš MARADA a Jaromír WASSERBAUER. Characterization of Brittle Phase in Magnesium Based Materials Prepared by Powder Metallurgy. In: *Local Mechanical Properties XIII* [online]. Košice, 2018, s. 61-66. ISBN 9783035732429.
- **Mikroskopie a nedestruktivní zkoušení materiálů, 23. – 26. října 2018, Luhačovice**
KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Tomáš MARADA a Jaromír WASSERBAUER. Characterization of Powder Metallurgy Processed Zn-Mg Materials for Biomedical Applications.
KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Jozef ZAPLETAL a Jaromír WASSERBAUER. Microstructure characterization of Mg-Zn materials prepared by powder metallurgy method.
- **Yucomat 2018, 3. – 7. září 2018, Černá Hora**
DOLEŽAL, Pavel, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Jozef MINDA, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Josef ZAPLETAL a Jaromír WASSERBAUER. Electrochemical characterization of Mg-Zn bulk materials prepared by powder metallurgy method. In: *Yucomat 2018: The Book of Abstracts*. Srbsko: Materials Research Society of Serbia, 2018, s. 159. ISBN 978-86-919111-3-3.
- **Metallography & Fractography, 24. – 26. dubna 2019, Nový Smokovec, Slovensko**
DOLEŽAL, Pavel, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Tomáš MARADA, Helena DOLEŽALOVÁ WEISSMANOVÁ a Josef ZAPLETAL. Characterization of Mg-Zn layered bulk materials prepared by powder metallurgy method. In: *Metallography & Fractography 2019: Abstract Booklet*. Slovensko: Technická univerzita v Košiciach, 2019, s. 112. ISBN 978-80-553-3285-7.
- **Chemie je život, 21. listopadu 2019, Brno**
KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Matěj BŘEZINA, Josef ZAPLETAL a Jaromír WASSERBAUER. Mg-based Materials Prepared by Powder Metallurgy Method. In: *Sborník abstraktů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019, s. 90. ISBN 978-80-214-5807-9.
- **KONŠTRUKČNÉ MATERIÁLY 2019, 24. října 2019, Brno**
KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Josef ZAPLETAL a Jaromír WASSERBAUER. Příprava a charakterizace materiálů na bázi zinku připravené práškovou metalurgií.