VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2018

Bc. Jaroslav Ryšťák



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OBJEMOVÉ MATERIÁLY NA BÁZI Zn A Mg PRO BIOMEDICÍNSKÉ APLIKACE

Zn AND Mg BASED BULK MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. Jaroslav Ryšťák

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2018



Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1187/2017
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student:	Bc. Jaroslav Ryšťák
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce:	Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
Akademický rok:	2017/18

Název diplomové práce:

Objemové materiály na bázi Zn a Mg pro biomedicínské aplikace

Zadání diplomové práce:

Diplomová práce je zaměřena na procesy přípravy objemového materiálu slinováním při lisování za tepla z práškové směsi Zn a Mg a jeho následnou charakterizaci. Cílem diplomové práce je návrh a komplexní zhodnocení technologie přípravy objemového materiálu a vlivu složení práškové směsi na výslednou porozitu, strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti binárních materiálů.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jaroslav Ryšťák student(ka)

Ing. Pavel Doležal, Ph.D. vedoucí práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. vedoucí ústavu

_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. děkan

ABSTRAKT

Tématem diplomové práce je proces přípravy objemového materiálu Zn-Mg slinováním při lisování za tepla z práškových směsí. Objemové materiály byly hodnoceny z hlediska struktury, porozity a fyzikálně mechanických charakteristik připraveného materiálu. Výsledky těchto hodnocení a jejich interpretace vzhledem k přípravě materiálu byly použity pro následnou optimalizaci jednotlivých parametrů procesu přípravy objemového materiálu. Řešení je zaměřeno na studium a řízení procesů při přípravě objemového materiálu a popis těchto dějů z fyzikálně-chemického hlediska s ohledem na tvorbu struktury a výsledné vlastnosti.

ABSTRACT

Topic of the diploma thesis is Zn-Mg bulk material preparation by powder mixtures sintering at hot pressing. Structure, porosity and physically mechanical properties of prepared bulk materials were evaluated. Obtained results and their interpretation were served as feedback for following optimization of individual processing parameters of bulk materials preparation. Solution of diploma thesis is focused on study and control of processes during bulk material preparation and processes description from physical-chemical point of view with respect to structure creation and final material properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek, hořčík, prášková metalurgie, lisování za tepla, mechanické charakteristiky

KEY WORDS

Zinc, magnesium, powder metallurgy, hot pressing, mechanical properties

RYŠŤÁK, J. *Objemové materiály na bázi Zn a Mg pro biomedicínské aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 78 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové/bakalářské práce a děkana FCH VUT.

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat všem, co mi pomohli vypracovat tuto diplomovou práci. Především bych chtěl velmi poděkovat Ing. Michaele Krystýnové za vlídný přístup a hlavně čas strávený při laboratorních měřeních a konzultacích. Poděkování směřuji také vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. za vedení, vstřícný přístup a trpělivost. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat také své rodině, především babičce Marii Pátíkové, za podporu.

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

OBSAH:

1	ÚV	OD		.6
2	CÍI	LE PR	ÁCE	.7
3	LIJ	ΓERÁI	RNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY	.8
	3.1	Chara 3.1.1 3.1.2 3.1.3	akterizace zkoumaných materiálů Zinek Hořčík Binární fázový diagram Mg-Zn	.8 .9 10
	3.2	Postu	py výroby práškových materiálů	14
		3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5	Chemické a elektrochemické postupy Fyzikálně-mechanické postupy Fyzikálně-chemické postupy Homogenizace práškových směsí Vlastnosti práškových materiálů	14 15 17 18 19
	3.3	Zhutř	íování a slinování práškových materiálů	22
		3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4	Metody lisování Metody intenzivní plastické deformace Slinování v plazmatu Extruze	23 26 29 32
	3.4	Biom	edicínské aplikace objemových materiálů na bázi Zn-Mg	34
		3.4.1 3.4.2 3.4.3 3.4.4	Princip degradace Zn a Mg v lidském organismu Biokompatibilita Zn a Zn-X Mechanické vlastnosti a mikrostruktura bioimplantátů na bázi Zn-Mg Mechanické vlastnosti a mikrostruktura bioimplantátů na bázi Zn-Mg-X	35 36 37 48
4	EX	PERIN	MENTÁLNÍ ČÁST	50
	4.1	Meto	dika a experimentální zařízení	50
	4.2	Zákla	dní materiál	52
		4.2.1 4.2.2	Charakterizace Zn práškových materiálů Charakterizace Mg práškového materiálu	52 53
	4.3	Exper 4.3.1	r imentální materiál Příprava objemových materiálů na bázi Zn-Mg lisovaných za tepla	54 54
	4.4	Výsle	dky experimentu	55
		4.4.1 4.4.2 4.4.3	Charakterizace objemových materiálů Zn150-Mg lisovaných při teplotě 300 °C Charakterizace objemových materiálů Zn150-Mg lisovaných při teplotě 400 °C Charakterizace objemových materiálů Zn7,5-Mg lisovaných při teplotě 400 °C	55 60 62
5	DIS	SKUZI	E VÝSLEDKŮ	65
6	ZÁ	VĚR		70
7	SEZ	ZNAM	ZKRATEK A SYMBOLŮ	72
8	CI	ГАСЕ.		73

1 ÚVOD

Zinek patří k těžkým nízko tavitelným neželezným kovům, přičemž dosahuje hustoty srovnatelné s hustotou Fe. Za laboratorních podmínek Zn nedosahuje vysokých mechanických vlastností, ve velmi čisté formě je houževnatý. Jeho hlavní předností je dobrá korozní odolnost způsobená vznikem pasivační vrstvy na povrchu. Proto se Zn velmi hojně využívá jako ochranný povlak zvláště pro slitiny železa. Další významnou aplikací Zn je využití jako legura neželezných kovů, kdy tento prvek výrazně zvyšuje mechanické vlastnosti slitin (např. Cu nebo Al) [1].

V nedávné době se Zn projevil jako velmi perspektivní materiál pro biomedicínské aplikace, zvláště jako biodegradabilní materiál. Hlavní výhodou Zn pro použití jako biodegradabilní implantát je jeho toxická nezávadnost. Korozní odolnost Zn v tělním prostředí se pohybuje mezi Mg a Fe implantáty. Implantáty na bázi Mg a jeho slitin degradují v lidském těle příliš rychle a nejsou schopné nést zatížení po celou dobu rekonvalescence pacienta. Na druhou stranu Fe implantáty korodují příliš pomalu a zůstávají v těle pacienta podstatně déle, než je čas nutný ke zhojení zranění. Velmi často Fe implantáty nezdegradují ani do konce života pacienta. Použití čistého Zn jako biodegradabilního implantátu limitují jeho nízké mechanické vlastnosti. Z toho důvodu je nutné Zn legovat. Jako perspektivní legující prvek, který zlepšuje mechanické vlastnosti objemového Zn materiálu, se jeví Mg. Hořčík je lehký neželezný kov, který se ve svých slitinách používá v průmyslu pro lehké konstrukce, dále má velký význam v automobilovém a leteckém průmyslu [31].

Progresivní metodou pro přípravu materiálů je prášková metalurgie (PM). Touto metodou lze vyrobit z práškového materiálu různě složitě tvarované produkty, které není třeba obrábět. Mezi výhody této metody patří bezodpadovost a jemnozrnnější struktura, která má za následek lepší mechanické vlastnosti než je možné získat konvekčními metodami. Při výrobě produktů z PM není prášek kompletně roztaven. To vede k úspoře energie a možnosti vyrábět produkty z navzájem nemísitelných směsí nebo složek s výrazně odlišnými teplotami tavení [11].

2 CÍLE PRÁCE

Diplomová práce je zaměřena na procesy přípravy objemového materiálu slinováním při lisování za tepla z práškové směsi Zn a Mg a jeho následnou charakterizaci. Cílem diplomové práce je návrh a komplexní zhodnocení technologie přípravy objemového materiálu a vlivu složení práškové směsi na výslednou pórozitu, strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti binárních materiálů.

Konkrétní cíle jsou zaměřeny na optimalizaci přípravy objemových materiálů na bázi Zn-Mg z práškového Zn a Mg metodou lisování za tepla. Dalším dílčím cílem je charakterizace připravených objemových materiálů na základě mikrostruktury, pórozity a mechanických vlastností v závislosti na velikosti použitých Zn práškových materiálů a složení objemového materiálu. Cílem diplomové práce je také hodnocení a interpretace výsledků pro stanovení optimálních parametrů procesu přípravy jednotlivých objemových materiálů.

3 LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 Charakterizace zkoumaných materiálů

3.1.1 Zinek

Zinek je stříbrně lesklý kov s modro-šedým zabarvením, který má teplotu tání při 419 °C. Ve velmi čistém stavu (>99,9 %) je houževnatý. Při nižší čistotě, která bývá převážně způsobena oxidací vzdušným kyslíkem, se chová křehce. K měknutí Zn dochází při teplotě 100 °C. Odlitek z čistého Zn dosahuje pevností v tahu na 28 MPa. Tyto pevnosti v tahu lze navýšit válcováním na 126 MPa u 99,95% čistého Zn a na 246 MPa u Zn o čistotě 98,0 %. Tažnost při přetržení válcovaných Zn je 65 % pro Zn (99,95 %) a 5 % pro Zn (99,8%). Tvrdost Zn je 30 HB při zatížení 500 kg závažím po dobu 30 s [1]. Novější zdroje uvádějí pevnost v tahu odlévaného Zn na 18 MPa při tažnosti 0,3 %, extrudovaného Zn na 60 MPa při tažnosti 3,5 % a válcovaného Zn na 50–140 MPa při tažnosti 5,8–36 %. Mikrotvrdost válcovaného Zn byla stanovena na 40 HV0,1 (15 s) [2, 3]. Čistý Zn se nejčastěji používá k povlakování. Ke konstrukčním aplikacím se nepoužívá zvláště kvůli nízké odolnosti proti creepovému chování [1].

Hustota Zn je za laboratorní teploty rovna 7,14 g/cm³. Při zvyšování teploty se hustota Zn lineárně snižuje (obrázek 3.1) až do bodu tání, kdy dojde k náhlému smrštění o 4,48 %. Dále je průběh závislosti klesající. Celková změna objemu při zchlazení ze 469 °C na 0 °C je 7,28 % [1].



Obr. 3.1: Závislost hustoty Zn na teplotě [1] density – hustota, temperature – teplota, melting point – bod tání

Krystalografická mřížka Zn je hexagonální nejtěsněji uspořádaná (HCP). Osový poměr c/a je 1,856. Tato hodnota je výrazně odlišná od hodnoty teoretického osového poměru HCP mřížky (c/a = 1,633). Proto dochází za laboratorní teploty především ke skluzu podél bazální roviny. V případě zatížení rovnoběžného nebo kolmého na bazální rovinu je možné docílit

i skluzu podél pyramidální roviny π_2 . Při zvyšování teploty dochází k aktivaci i dalších skluzových rovin a také ke skluzu podél roviny dvojčatění. Přehled skluzových rovin Zn je uveden v tabulce 3.1 a na obrázku 3.2 [4].

Směr	Druh skluzové roviny	Směr skluzu	Počet systémů
а	Bazální (0001)	$\langle 11\overline{2}0 \rangle$	3
а	Prismatická $\{1\overline{1}00\}$	$\langle 11\overline{2}0 \rangle$	3
a + c	Pyramidální $\pi_2 \left\{ 11\overline{2}\overline{2}\right\}$	$\left\langle \bar{1} \bar{1} 2 3 \right\rangle$	6
	Dvojčatění $\left\{10\overline{1}2\right\}$	$\langle 10\overline{1}\overline{1}\rangle$	6

Tab. 3.1: Seznam možností rovin skluzu čistého Zn [4]



Obr. 3.2: Přehled skluzových rovin Zn materiálu a směrů skluzu [4] basal – bazální, prismatic – prismatická, pyramidal – pyramidální, twinning – dvojčatění, direction – směr

3.1.2 Hořčík

Hořčík je stříbrolesklý kov, který se vyznačuje převážně svojí nízkou měrnou hmotností (1,738 g/cm³) oproti ostatním kovům periodické soustavy prvků [5]. Teplota tání Mg je 650 °C. Hořčík krystalizuje v hexagonální nejtěsněji uspořádané mřížce (HCP). Poměr mřížkových parametrů c/a má hodnotu 1,624. Tento poměr mřížkových parametrů je velice blízký teoretické hodnotě pro HCP mřížku, jejíž hodnota je 1,633. Proto má mřížka Mg pouze tři skluzové systémy, z toho dvě nezávislé. Nízký počet skluzových systémů má za následek horší tvárnost Mg za studena. Přehled skluzových systémů je uveden v tabulce 3.2 [6].

Směr	Druh skluzová roviny	Směr skluzu —	Počet skluzo	vých systémů
		Siller Skiuzu	Celkový	Nezávislých
а	Bazální (0 0 0 1)	$\left< 11\overline{2}0 \right>$	3	2
a	Prismatická $\left\{10\overline{1}0\right\}$	$\left< 11\overline{2}0 \right>$	3	2
с	Prismatická $\left\{10\overline{1}0\right\}$	$\langle \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \rangle$	3	2
с	Prismatická $\left\{11\overline{2}0\right\}$	$\langle \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \rangle$	3	2
а	Pyramidální $\left\{10\overline{1}1\right\}$	$\left\langle 11\overline{2}0 \right\rangle$	6	4
c + a	Pyramidální $\left\{11\overline{2}2\right\}$	$\langle 11\overline{2}3 \rangle$	6	5

Tab. 3.2: Seznam možností rovin skluzu čistého Mg [6]

Válcovaný Mg dosahuje meze kluzu v tahu 115–140 MPa a pevnosti v tahu 180–220 MPa. Litý Mg má mez kluzu v tahu 21 MPa a mez pevnosti v tahu 90 MPa, což jsou nižší hodnoty než u válcovanýho Mg [5]. Modul pružnosti v tahu Mg dosahuje 45 GPa [7]. Tvrdost HB při použití 10 mm ocelové kuličky a zatížení 500 kg je pro válcovaný Mg v rozmezí 45–47 HB a litého Mg je roven 30 HB [5].

Při tuhnutí hořčíku z taveniny dochází ke smrštění o 4,2 %, které je při chlazení na laboratorní teplotu navýšeno o dalších 5 %. To má za následek vznik pórovité struktury zvláště u odlitků [7].

3.1.3 Binární fázový diagram Mg-Zn

Fázový diagram Mg-Zn (obrázek 3.3) je značně složitý a stále dochází k jeho modifikacím. Největší pozornost je upnuta na přesné stechiometrické složení pěti intermetalických fází – Mg₅₁Zn₂₀, Mg₂₁Zn₂₅, Mg₄Zn₇, MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. Ze zmíněných intermetalických fází taje kongruentně pouze Lavesova fáze MgZn₂ [8]. Kromě intermetalických fází obsahuje fázový diagram dva tuhé roztoky. Maximální rozpustnost Zn v Mg(HCP) je při teplotě 340 °C v rozmezí 2,4–2,9 at. % a maximální rozpustnost Mg v Zn(HCP) je při teplotě 400 °C v rozmezí 0,25–0,3 at. %. Dále lze na obrázku 3.3 pozorovat dva eutektické body při 28,1–30,2 at. % Zn a při 92,2–93,1 at. % Zn [9].

Přehled atomárního složení a druhu intermetalických fází je uveden v tabulce 3.3. V tabulce jsou také uvedeny předchozí předpokládané stechiometrie fází, které se v odborných pracích stále vyskytují a jsou upřesňovány použitím nejnovějších technologií. Zvláště významnou roli při stanovení fázové složení Mg-Zn intermetalických fází hrála rentgenová difraktomerie [8].

Čáry likvidus v Mg-Zn fázovém diagramu byly stanoveny Boudoardem pomocí termální analýzy. Ten kromě těchto výsledků představil sloučeninu Mg₄Zn, která byla vyvrácena Gruberem z důvodu chyby vzniklé kontaminací vzorků. Gruber kromě jiného objevil jako první fázi MgZn₂, jejíž teplota tání byla stanovena na 595 °C. Žádné tuhé roztoky ještě nebyly definovány. Na přítomnost tuhého roztoku blízko prvně objevené fáze MgZn₅ upozornil Chadwick. Ten také upozornil, že MgZn₂ tvoří širokou oblast tuhých roztoků. Jeho výsledky byly však ovlivněny znečištěním vzorků křemíkem. Stechiometrie fáze MgZn₅ byla nahrazena

pomocí rentgenové analýzy prováděné Samsonem na Mg₂Zn₁₁. Další výzkumy provedené Parkem a Wymanem popsali rozpustnost Zn v Mg a úzkou oblast homogenity Lavesovy fáze MgZn₂ širokou 1,1 at. %. Obsah Zn na levé krajní oblasti MgZn₂ při teplotě 416 °C je 66 at. % a obsah Zn na pravé krajní oblasti MgZn₂ při teplotě 381 °C je 67,1 at. %. Tato oblast homogenity MgZn₂ může být důvodem pro získání dvou hodnot hustot této fáze (6,164 a 5,155 g/cm³). Hume-Rothery stanovily rozpustnost Mg v Zn. Laves identifikoval fázi Mg₂Zn₃ pomocí XRD a metalografické kontroly. Taky dokázal, že tato sloučenina je v rovnováze s Mg tuhým roztokem za laboratorní teploty. Mezi další vědce, co se zabývali fázovým diagramem Mg-Zn patří Clark a Rhins. Ti prokázali oblast termální stability fáze MgZn na 93–435 °C. Navíc stanovily teplotu eutektoidního rozkladu (325 °C) fáze Mg₇Zn₃ na α-Mg a MgZn. Po důkladné studii Higashiho a dalších byla pomocí metody XRD upravena stechiometrie Mg₇Z₃ na Mg₅₁Zn₂₀. Poté byl sestrojen fázový diagram Clarkem a dalšími. Použitím výpočetní termodynamiky Agerwal, Liang, Wasiur-Rahman, Medraj, Ghost a další vypočítaly stechiometrie intermetalických fází na Mg₅₁Zn₂₀, Mg₁₂Zn₁₃, Mg₂Zn₃, MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. Tito vědci uvažovaly při svých výpočtech, že se fáze MgZn₂ chová jako intermediální tuhý roztok. Podle těchto prací byl fázový diagram Mg-Zn upraven na tvar uvedený na obrázku 3.3 [8, 9, 29].



temperature – teplota, atomic percent zinc – atomové procento zinku, weight percent zinc – hmotnostní procento zinku

Výzkum provedený Kammererem a dalšími se zabýval difuzní kinetikou, mechanickými vlastnosti a krystalografickou charakterizací intermetalických fázi Mg-Zn. V této práci jsou uvedeny všechny fáze z obrázku 3.3, popřípadě tabulky 3.3 (pod označením fáze). Byl také

stanoven redukovaný modul a nanotvrdost těchto fází. Pro měření nanoindentačního testu byl použit 100 nm diamantový Berkovichův hrot. Doba zatížení byla 10 s, která následovala 3 s držením zatížení a 10 s odtížením. Pro tloušťky vrstev větší než 50 μm bylo nejvyšší zatížení 7 mN. Při tloušťkách v rozmezí 5–50 μm bylo maximální zatížení 5 mN. Tloušťky vrstev pod 5 μm měly maximální zatížení 3,5 mN. Měření nanotvrdosti bylo opakováno desetkrát. Průběh křivek nanoindentačních testu je uveden na obrázku 3.4 [10].

Fáze	Dříve předpokládané	at. % Zn	$V_{\rm m}$	Krystalová	Parametry mřížky (nm)		žky
	stechiometrie			IIIIIZKa	а	b	с
$Mg_{51}Zn_{20}$	Mg_7Zn_3	28,1	_	orthorombická	1,402 5		_
Mg ₂₁ Zn ₂₅	$\begin{array}{c} Mg_{12}Zn_{13}\\ MgZn \end{array}$	54,3	10,74	trigonální	2,577 6	-	0,876 2
Mg ₄ Zn ₇	Mg_2Zn_3	63,6	10,31	monoklinická	2,596 0	0,524 0	1,428 0
MgZn ₂	_	66–67,5	10,15	hexagonální	0,522 0	_	0,856 6
Mg_2Zn_{11}	MgZn ₅	84,6	9,20–9,35	cubická	0,855 2	_	_

Tab. 3.3: Přehled intermetalických fází Mg-Zn [8–10]

Měření nanoindentačního testu bylo provedeno pro fáze Mg, $Mg_{21}Zn_{25}$, Mg_4Zn_7 , $MgZn_2$, Mg_2Zn_{11} a Zn. Z křivek na obrázku 3.4 lze pozorovat, že všechny čtyři měřené intermetalické fáze podléhání pouze 20–30% creepovému chování způsobeného ovlivněním přilehlým Zn a Mg [10].



Obr. 3.4: Schéma průběhů nanoindentačních testů fází binárního diagramu Mg-Zn [10] Load – zatížení, displacement – hloubka vrypu

Přehled výsledným hodnot redukovaných modulů pružnosti pro jednotlivé fáze je uveden v tabulce 3.4. Ze získaných hodnot bylo zjištěno, že nejvyšší redukovaný modul ze stanovených fází má intermetalická fáze Mg_2Zn_{11} [10].

	Mg	$Mg_{21}Zn_{25}$	Mg ₄ Zn ₇	MgZn ₂	Mg_2Zn_{11}	Zn
Redukovaný modul (GPa)	35,0±1,7	83±9	94 ± 4	87±3	109 ± 6	76±4
Tvrdost (GPa)	0,54±0,04	4,7±0,9	5,1±0,5	5,1±0,3	3,8±0,4	$0,80 \pm 0,05$

Tab. 3.4: Přehled redukovaných modulů a tvrdosti fází Mg-Zn binárního systému [10]

Při difuzi Zn do Mg a naopak může dojít ke vzniku Kirkendallovu jevu z důvodu velkého rozdílu difuzních koeficientů jednotlivých fází systému. Zinek má při teplotě 280 °C 1,23× větší difuzní koeficient podél bazální roviny než kolmo na ni. Při vzrůstající teplotě rozdíl difuzního koeficientu podél a kolmo na bazální rovinu klesá. Rychlost podél bazální roviny je při teplotě 330 °C pouze 1,17× rychlejší [30].

3.2 Postupy výroby práškových materiálů

Nejdůležitější součástí celého procesu práškové metalurgie je výroba prášků patřičných vlastností, složení a velikostí. Pro docílení zmíněných vlastností byly vynalezeny různé metody, které je možné rozdělit na chemické a elektrochemické, fyzikálně-mechanické a na fyzikálně-chemické. Mezi chemické a elektrochemické metody patří elektrochemická depozice, chemická redukce a rozklad. Nejvýznamnější oblast výroby prášků patří mezi fyzikálně-mechanické postupy. Ty lze rozdělit na drcení, mletí a atomizaci pomocí tekutého média. Pro výrobu velmi jemných prášků lze použít metodu s použitím plazmového oblouku, která spadá mezí fyzikálně-chemické metody. Kromě zmíněných metod lze použít také kondenzační metodu s využitím inertního plynu [11, 12].

Přehled metod přípravy práškových materiálů, jak lze pozorovat z předchozího odstavce, je značně rozsáhlý. Přesto pro přípravu chemicky homogenních prášků často nestačí, a proto je výsledný práškový materiál často podrobován následným chemickým operacím – sušení, žíhání za přítomnosti inertní atmosféry. Některými zmíněnými metodami lze připravit i práškové směsi. V případě, že je potřeba vytvořit práškovou směs z několika homogenních prášků, můžeme použít různé druhy mixérů [11, 12].

3.2.1 Chemické a elektrochemické postupy

Chemické postupy přípravy práškových materiálů jsou založeny na redukci nebo rozkladu sloučenin vznikajících při zpracování rud obsahující požadovaný kov. Nejčastějšími redukčními činidly jsou koks (obsahující uhlík) a vodík. Redukce může probíhat v pevné, kapalné i v plynné fázi. Vlastností materiálu připravovaného prášku výrazně ovlivňují velikost připravených částic. Proto se často kombinují redukční metody výroby prášků s jinými rozmělňovacími metodami – nejčastěji s mletím [11, 12].

Rozkladné metody spočívají v chemickém rozkladu sloučenin na bázi hydridů nebo karbonylů za vzniku prášku a plynu jako vedlejšího produktu. Pro vznik práškového materiálu z karbonylových sloučenin je důležité, aby docházelo k rozkladu kovu v plynném skupenství a nikoli na povrchu kapalné sloučeniny. Z důvodu vysoké křehkosti hydridů kovů dochází k jejich rozkladu až po jejich namletí. Nevýhodou těchto metod je vysoký obsah uhlíku nebo vodíku ve výsledných prášcích. K jejich odstranění se nejčastěji používá žíhání, které slouží také k odstranění i dusíku a kyslíku obsažených v prášcích [11, 12].

Nejvýznamnějším chemickým postupem výroby práškových materiálů je elektrochemická depozice, kterou je možné připravit také práškový Zn a Mg materiál. Princip metody spočívá ve vylučování kovového prášku na katodě z míchaného roztoku elektrolytu. Pro Zn se používá elektrolyt ZnSO₄ a pro Mg elektrolyt MgCl₂ a KCl. Nevýhodou této metody je znečištění prášku elektrolytem a vodíkem vznikajícím na elektrodách [11, 12].

3.2.2 Fyzikálně-mechanické postupy

Jak už bylo v kapitole 3.2 uvedeno, nejvýznamnějšími zástupci těchto metod je drcení, mletí a atomizace tekutinou. Výběr z těchto metod je závislý na vlastnostech materiálu a na ekonomice celého procesu. Drcení v práškové metalurgii slouží k přípravě výchozí suroviny pro mlecí metody, které nejsou schopné zpracovat velké kusy materiálů. K metodám atomizace můžeme přistoupit pouze, pokud je možné kov převést do taveniny [11, 12].

Drcení a mletí

Rozmělňování materiálů pomocí drcení, anebo mletí je založeno na principech nárazu, otěru, smyku nebo tlaku mezi částicí a drtícím/mlecím mechanismem. Často se tyto principy mohou kombinovat. Během rozmělňování výchozí suroviny dochází nejdříve ke zpevnění částic až do vyčerpání plastických vlastností materiálu. Následně dochází ke vzniku defektů uvnitř částic, které následným zatěžováním způsobí rozšíření trhlin a vznik lomu [11–13].

K drcení se nejčastěji používá čelisťový nebo kladivový drtič. Princip čelisťového drtiče spočívá v rozmělnění materiálu mezi dvěma čelistmi, z nichž je jedna nepohyblivá a druhá pohyblivá. Kladivové drtiče pracují na principu nárazu kladívek o výchozí materiál. Kladívka jsou umístěná na rotoru [11–13].

Pro získání menší velikosti prášků a užší distribuce jejich velikostí se používají mlýny. Ty můžeme rozdělit na kulové, planetární, vibrační nebo atritorové mlýny. Nejznámějším mlýnem je mlýn kulový, jehož schéma je uvedeno na obrázku 3.5. Jeho nevýhoda spočívá jako u všech zmíněných typů mlýnů, kromě vibračních, v znečištění prášku materiálem mlecího tělesa. Zajímavou technologií mletí je mletí v atritorech. V těchto zařízeních dochází k rozemílání částic prášku pomocí velkého množství malých mlecích těles. Kromě mlecích těles obsahují atritory také lopatky. Kromě rozmělňování částic dochází v atritorech také ke studenému svařování rozemletých částic [11].



Obr. 3.5: Schéma kulového mlýnu [14]

Rotating direction of mill - směr otáčení mlýnu, materials - materiály, grinding medium - mlecí těleso

Mletí rozdělujeme podle mlecího média na mletí za sucha nebo za mokra. Výhoda mokrého mletí spočívá ve snazším odvodu tepla a snížení vlivu koagulace částic během

rozmělňování. Na druhou stranu je nutné odstranit kapalné médium obsažené v práškovém materiálu. Dále je také možné mlít za přítomnosti inertní dusíkové nebo argonové atmosféry. Toho se využívá u materiálů, které jsou náchylné k oxidaci během zpracování. Mletím je možné připravit i prášky o průměrné velikosti částic 10 μm [12].

Mletím za sucha Mg v planetovém mlýnu se zabývali Çakmak a další. Ti zkoumali vliv doby mletí na velikost částic čistého Mg, Mg kompaktního tělesa připravené metodou úhlového protlačování (viz kapitola 3.3.2) a Mg s přídavkem MgH₂. Přehled struktur mletých prášků je uveden na obrázku 3.6. Velikost částic Mg prášku v řadě Mg s přídavkem MgH₂, mletý Mg po zhutnění metodou ECAP a mletý Mg [37].



Mg- milledMg- ECAPed and milledMg- milled with MgH2Obr. 3.6: Schéma mletým Mg prášků, SEM [37]Mg-milled – mletý Mg, Mg – ECAPed and milled – Mg zhutněný úhlovým protlačováníms následným mletím, Mg- milled with MgH2 – Mg mletý s přídavkem MgH2

Atomizace

Mezi jednu z nejvýznamnějších metod výrob prášků patří atomizace. Princip této metody spočívá v rozprašování kapalného materiálu (ve stavu taveniny) na jemný prášek o velikosti až 10 µm pomocí rozprašovacího média – kapaliny nebo plynu. Na vlastnosti výsledného prášku má hlavně vliv rychlost proudění rozprašovacího média a taveniny kovu, viskozita taveniny kovu, její přehřátí a rychlost chlazení. Pro materiály, které vlivem kapaliny nekorodují, je možné použít atomizaci kapalinou. Nejčastěji se jako kapalina používá voda. U prášků náchylných ke korozi, ať už vlivem okolní atmosféry nebo působením kapalného média, se používá plynová atomizace (obrázek 3.7). K rozprašování dochází na výstupu z trysky, kolem které proudí inertní plyn (N₂, Ar). Částice nejčastěji sférického tvaru padají na dno sběrné komory. Mezi nevýhody plynové atomizace patří pomalejší chlazení a usazování atomizovaných částic na stěnách sběrné komory. Dále dochází k absorpcím plynů do pórů prášků [11].

Pro zvýšení rychlosti chlazení je možné inertní plyny, používané u plynové atomizace, zkapalnit. Tento postup je však značně finančně náročný. Pro omezení znečištění výsledných prášků lze také použít cetrifugační metody atomizace, které fungují na principu rozprašování taveniny kovu na rotujícím kotouči (obrázek 3.8) [11].



Obr. 3.7: Schéma atomizace plynem (a) – kolmé uspořádání, (b) – svislé uspořádání [15] Collection chamber – sběrná komora, nozzle – tryska, gas – plyn, siphon – čerpací trubice, molten metal – roztavený kov, metal powders – kovové prášky



Obr. 3.8: Schéma atomizace s použitím odstředivé síly [15]

Collection chamber – sběrná komora, metal powders – kovové prášky, molten metal – roztavený kov, rotating disk – rotující kotouč, drive shaft – hnací hřídel

3.2.3 Fyzikálně-chemické postupy

Mezi další metody atomizace s využitím odstředivých sil patří rotační elektrodová metoda (REP) a rotační eletrodová metoda s využitím plazmatu (PREP). Zařízení REP je tvořeno dvěma elektrodami. První je wolframová katoda a druhá je anoda kovu, která je atomizována na prášek. Mezi tyto dvě elektrody se přidává vysoké napětí. To má za následek natavení povrchu anody, která se zároveň otáčí. Vlivem odstředivých sil dochází k odtržení kapek kovu. Tyto kapky chladnou ve sběrné komoře za vzniku částic prášku, který po ztracení kinetické energie vyvolané rotací anody, spadne na dno sběrné nádoby. Hlavní nevýhodou této metody je sublimace wolframu z katody, což způsobuje znečištění částic výsledného prášku. Proto byla vynalezena metoda PREP, která se od metody REP liší tím, že k natavování anody dochází vlivem héliového plazmového oblouku [11,12].

3.2.4 Homogenizace práškových směsí

Důležitou součástí přípravy práškových materiálů je příprava směsí. Nejjednodušší je možnost připravit slitinu atomizací pomocí tekutého média. Připravená prášková směs je už ve formě sloučenin. Distribuce velikostí částic práškové směsi může mírně kolísat vlivem nehomogenit obsažených v atomizované tavenině. V praxi je však často potřeba prášky pouze promíchat tak, aby ještě nedošlo ke vzniku sloučenin. Proto jsou vhodné metody mletí a míchání. Mletí umožňuje kromě homogenizace práškové směsi úpravu velikostí částic. Hlavní nevýhodu má však v znečišťování práškové směsi a nutnosti žíhání této směsi z důvodu vzniku plastické deformace [11].

Tento problém lze řešit použitím míchání. To je v literatuře rozděleno na míchání pro vyrovnání nehomogenní distribuce velikostí částic prášku jednotného chemického složení (blending) a míchání pro homogenizaci prášků o různém chemickém složení (mixing). Blending se v praxi využívá zvláště pro snížení porózity výchozího prášku. Tento děj je způsoben zaplněním pórů mezi velkými částicemi pomocí menších částic. Protože i při mixingu dochází ke snižování porozity a homogenizaci distribuce velikostí částic, není přechod mezi blendingem a mixingem pevně daný. Pro míchání prášků se využívají mixéry. Ty mohou mít různé tvary (válcový, dvojitý kužel, tvar písmene V) a také mohou obsahovat míchadla (šroubový mixér, nožový mixér). Přehled některých zmíněných mixérů pro blending a mixing je uveden na obrázku 3.9 [11].



Obr. 3.9: Schéma mixérů pro blending a mixing – válcový mixér (a), dvojitý kuželový míchač (b) šroubový míxér (c) a nožový mixér (d) [15] Screw – šroub, blade – ostří, nůž

Parametry homogenizace práškových směsí v mixéru jsou závislé na spoustě faktorů, mezi které patří hlavně geometrie mixéru, jeho zaplnění práškovou směsí a samozřejmě parametry vložených prášků. Zaplnění mixéru se liší pro různé druhy mixérů. Může dosahovat až 60 %, ale často se pohybuje v rozmezí 20–40 % [11, 15, 16]. Čas míchání je proměnlivý a závisí na konkrétním zařízení a směsi prášků. Hlavní nevýhodou těchto mixérů je usazování směsi na stěnách zařízení. Pro zabránění usazování prášku na stěnách mixéru se používají lubrikanty. Dále se k práškům přidávají flokulanty, které brání aglomeraci částic. Tyto aditiva negativně ovlivňují proces slinování, proto se dávkují v co nejmenším množství [11, 15].

3.2.5 Vlastnosti práškových materiálů

Při výrobě práškových materiálů je důležitá charakterizace výsledných vlastností prášků. Kromě chemického složení je nutné znát topografii povrchu, zdánlivou hustotu, distribuci velikostí a tvarů částic, měrný povrch, tření a tok prášku. Další důležitou vlastností je pórovitost otevřená (ve styku s okolní atmosférou) a uzavřená (uzamknutá v částicích prášku). Všechny tyto veličiny mají významný vliv na další zpracování práškových materiálů ve výsledný produkt [11].

Chemické složení

První důležitou charakteristickou vlastností práškových materiálů je jejich chemické složení. U práškových materiálů z čistých kovů je důležité, aby byl materiál chemicky homogenní. Toho je možné docílit pouze v určitých mezích. Zvláště kvůli vysoké reaktivnosti práškových materiálů z důvodu velkého měrného povrchu dochází k tvorbě oxidů na povrchu připravených prášků. Tato oxidová vrstvička negativně ovlivňuje proces slinování, kterým je následně docíleno nižších mechanických vlastností produktu. Pro stanovení množství oxidů na povrchu prášků se využívá termín vodíková ztráta. Tento parametr udává množství oxidů kovu, které je možné zredukovat vodíkem [11].

Další méně reaktivní plyny se mohou na povrch částic adsorbovat a způsobovat po slinutí pórovitost výrobku, která může být i žádaná. Částice práškových materiálů mohou obsahovat ještě jiné chemické nehomogenity vznikající při výrobě čistých prášků. Tyto nehomogenity jsou pro další zpracování zvláště nežádoucí a jejich množství se u velmi čistých prášků pohybuje do 0,01 % [11].

Tvar, velikost částic a jejich tok

Další parametry, které ovlivňují způsob výroby produktu pomocí práškové metalurgie, jsou tvar a distribuce velikostí částic. Tyto veličiny jsou ovlivněny vlastnostmi připravovaných prášků a způsobem jejich výroby. Přehled teoretických tvarů částic a technik pro jejich výrobu je uveden v tabulce 3.5. Všechny tvary částic mají při stejném objemu různý měrný povrch, proto je jejich reaktivnost během procesů zhutňování a slinování rozdílná. Tvar částic hraje roli také na mechanické spojení během technologií zpracování práškových materiálů a také na aglomeraci částic prášku [11]. Tvary částic lze charakterizovat indexem tvaru a poměrem stran. Index tvaru je definován jako poměr měrného povrchu částice na jeho objemu srovnaný vůči ideální sférické částici. Poměr stran lze stanovit jako poměr nejdelší a nejkratší délky částice [16].

Velikost částic je charakterizována distribucí velikostí částic. Připravit prášky s úzkou distribucí je často energeticky a časově náročné. Hraje však významnou roli pro výrobu produktů homogenních vlastností. Mezi hlavní metodu, kterou je možné stanovit velikost částic v rozmezí 44–880 µm, patří prosévání [11]. Princip této metody spočívá v propadnutí částic skrze síta patřičné velikosti s využitím gravitačního pole a vibrací sít. Jemnost sít se nejčastěji charakterizuje počtem otvorů na délce jednoho palce. Za předpokladu, že je rozměr otvorů síta ve dvou směrech stejný, může být vypočteno množství otvorů na jednotkové ploše

síta. Nevýhoda prosévání spočívá v časové náročnosti a menší přesnosti zvláště pro menší velikosti částic, u kterých se projevuje vliv agromerace a tvarových defektů. Ty mají za následek nepropadnutí částic přes patřičná síta [16].

Velikost částic lze charakterizovat také jinými metodami, mezi které patří mikroskopie optická a elektronová, sedimentace a turbidimetrie. Těmito metodami je možné stanovit velikost částic minimálně o řád přesněji než u prosévání. S využitím mikroskopií je možné také stanovit tvar jednotlivých částic [11].

Název tvaru částice	Teoretický tvar částice	Příklady technologií výroby
Jednodimenzionální jehlicovité		Chemický rozklad
Nepravidelné tyčinkovité	ST.	Chemický rozklad, Mechanické rozmělňování
Dvojdimenzionální dendritický	and the second	Elektrolytické metody
Vločkovitý	\bigcirc	Mechanické rozmělňování
Prostorově sférický	\bigcirc	Atomizace, Precipitace z taveniny
Nepravidelný, zaoblený	\sum	Atomizace, Chemický rozklad
Nepravidelný	\bigcirc	Atomizace, Chemický rozklad
Porézní		Chemická redukce
Hranatý	\bigcirc	Mechanická dezintegrace

Tab. 3.5: Souhrn	možných	tvarů	práškových	materiálů	[11]
	-)-		r		L J

S velikostí a tvarem částic práškových materiálů úzce souvisí frikce a tok prášků uvnitř formy během dávkování a zpracování. Z ekonomického hlediska je vhodné zvýšit tok prášku (tření mezi částicemi se sníží), což způsobuje urychlení celkového procesu výroby a docílení

homogenního produktu. Snížení velikosti tření mezi částicemi má značný vliv na zanesení stěn přístrojů, které jsou ve styku s práškovým materiálem během jeho zpracování. Nejnižší tření mají částice sférické a se zvýšením indexem tvaru se tření mezi částicemi zvyšuje. Tok prášků se stanovuje průtokoměrem, u kterého se měří čas průtoku daného množství prášku skrz úzký otvor. Tření mezi částicemi lze porovnávat mezi různými druhy práškových materiálů pomocí třecího úhlu. Tento úhel je možné získat tím, že nasypeme prášek přes úzký otvor na rovnou podložku, dokud se nevytvoří hromada. Úhel mezi podložkou a povrchem hromady je roven třecímu úhlu. Princip stanovení třecího úhlu je uveden na obrázku 3.10 [16].



Obr. 3.10: Schéma stanovení třecího úhlu prášků [16] Measuring friction – měření tření, angle – úhel, powder poured through small opening – prášek nasypán skrz malý otvor, surface – podložka

Zpracováním Zn prášků ve výsledný kompaktní produkt se zabývali Čapek a další. Ti pro svoji práci použili Zn prášky o dvou různých velikostech. Struktura Zn prášků je uvedena na obrázku 3.11. Práškový Zn materiál z obrázku 3.11a obsahoval částice nepravidelné tyčinkovité s šířkou v rozmezí hodnot 600–800 µm a délkou i více jak 1 mm. Práškový Zn materiál (obrázek 3.11b) obsahoval částice převážně nepravidelné, zaoblené a jejich velikost se pohybovala v rozmezí 40–100 µm [38].



Obr. 3.11: Schéma Zn prášků a) hrubého a b) jemného, SEM [38]

Stlačitelnost práškových materiálů

Při zpracování práškových materiálů dochází k jejich stlačování vlivem vnějšího zatížení. Během tohoto procesu se mění měrná hmotnost prášku, který je stlačením převeden na výsledný produkt. Měrná hmotnost prášku před aplikací vnějšího namáhání se nazývá zdánlivá a je důležitá zvláště pro celkové rozměry přístrojů zpracovávající prášky. Prášky je po dávkování do patřičných částí zpracovatelských strojů možné udusat poklepáním nebo mechanickými vibracemi. Těmito mechanickými úpravami je možné zvýšit hustotu prášků jen do určité meze. Aplikováním vnějšího namáhání dochází ke vzniku kompaktního tělesa, jehož hustota může dosahovat i hodnoty srovnatelné se 100% zhutněným tělesem. Pro stanovení celkového zhutnění materiálu vlivem mechanických sil se používá faktor zhutnění, který je dán následujícím vztahem [11]:

$$D = \frac{\rho_{green} - \rho_{zd.}}{\rho_{teor.} - \rho_{zd.}},\tag{3.1}$$

kde *D* je faktor zhutnění, ρ_{green} je hustota vzorku po zhutnění, $\rho_{\text{zd.}}$ je zdánlivá hustota práškového materiálu a $\rho_{\text{teor.}}$ je teoretická hustota 100% zhutněného tělesa [11].

3.3 Zhutňování a slinování práškových materiálů

Při zpracování práškových materiálů pomocí práškové metalurgie se využívají metody zhutňování a slinování. Zhutňování materiálu spočívá v působení napětí na prášek umístěný nejčastěji ve formě. Zpevnění materiálu je způsobeno mechanickým uzamknutím částic prášku, schopnostmi plastické deformace částic nebo i vznikem vazeb na rozhraní částic, které je způsobeno třením mezi částicemi. Metodami zhutňování je možné docílit 80–90% hustoty kompaktního tělesa [12, 13].

Pro zvýšení mechanických vlastností prášků zhutňovaných za studena se používá slinování. Slinování spočívá v aplikaci zvýšené teploty na práškové materiály po metodách zhutňování nebo se zvýšení teploty aplikuje přímo při metodách zhutňování. Teplota slinování je nižší než teplota tání nejhůře tavitelné složky zhutněného materiálu. Princip spojování částic během procesu slinování spočívá v difuzi. Tu rozdělujeme na difuzi objemovou a povrchovou. Dále se během slinování může projevit viskózní tečení u amorfních částic nebo transport atomů sublimací a kondenzací [12, 13].

Proces slinování se rozděluje do několika stádií (obrázek 3.12). Prvním je vznik krčku na místech kontaktu dvou částic. Dále dochází k uzavírání pórů uvnitř struktury, které s postupem slinovacího času vymizí. Nakonec dochází k redukci styčných ploch mezi slinutými částice, což vede ke vzniku větších částic [12, 13].

Slinování vícesložkových systému může probíhat za nebo bez přítomnosti kapalné fáze. Bez přítomnosti kapalné fáze probíhá slinování pod teplotou tání všech složek systému. Pro urychlení procesu slinování je výhodnější přítomnost kapalné fáze, kdy je teplota slinování vyšší než teplota tání minimálně jedné složky systému. Nikdy však nesmí dojít k úplnému roztavení směsi. Kapalná fáze je vlivem kapilárních sil vtažena do objemu tělesa. Částice nerozpuštěné složky se v kapalné fázi rozpouští, což může vést ke vzniku intermetalických fází na hranicích zrn. Pro slinování za přítomnosti kapalné fáze je důležitá smáčivost tuhé fáze tekutou a také rozpustnost tuhé fáze v kapalné fázi [12, 13].



Obr. 3.12: Schéma slinování práškového materiálu [15] Point bonding – bodový spoj, necks – krčky, pores – póry, grain boundary – hranice zrn

3.3.1 Metody lisování

Lisování patří mezi nejvýznamnější metody zhutňování práškových materiálů. Princip této metody spočívá v působení tlakového napětí na prášek umístěný ve formě. Lisování může probíhat za studena nebo s kombinací zvýšené teploty. Dále z důvodu nerovnoměrného rozložení tlaku uvnitř výlisku je možné pro velkoobjemové výrobky použít lisování izostatické za studena (CIP) nebo za tepla (HIP) [11–13].

Lisování za studena

Lisování za studena se používá k výrobě kompaktních těles, které mohou být dále zpracovány na konečný výrobek pomocí extruze, následného slinování nebo dalších metod. Pro kovy dobře tvářitelné za studena můžeme touhle metodou docílit i vznik konečného produktu. Princip lisování za studena spočívá v naplnění lisovací formy práškem, který je následně stlačen pomocí jednoho razníku (lisování jednostranné) nebo pomocí dvou razníků (lisování dvojstranného je uveden na obrázku 3.13. Lisovaný polotovar nebo konečný produkt je následně z lisovací formy vyjmut. Pro nízké lisovací tlaky je síla na razník vyvozena mechanicky, pro vyšší tlaky se používají hydraulická zařízení [11–13].

Při lisování obecně nedochází k rovnoměrnému rozložení tlaku v celém objemu výlisku. U lisování za studena se tento jev projevuje zvláště kvůli tření částic prášku o sebe a o stěny lisovací formy a razníku. Tlak se vzdáleností od stěn formy (radiální směr) a plochy razníku (axiální směr) tedy klesá. Tahle změna tlaku uvnitř výlisku je pro radiální a axiální směr rozdílná. Na rozdělení tlaku během lisování má také vliv plyn obsažený v pórech lisovaného materiálu, elastické a plastické vlastnosti částic práškového materiálu. Elastické vlastnosti prášku hrají zvláště v radiálním směru významnou roli během vyjmutí výlisku z lisovací formy [11–13].



Obr. 3.12: Schéma dvojstranného lisování za studena [15] Upper punch – horní razník, powder – prášek, feeder – dávkovač, die – lisovací forma (matrice), lower punch – dolní razník, *F* – působící síla, *v* – posuv

Pro výrobu homogenních výlisků je při lisování za studena důležitý poměr sypné výšky H vůči konečné výšce výlisku h. Sypná výška označuje výšku prášku umístěného ve formě před aplikací lisovacího tlaku. Z důvodu rozdílného rozložení tlaku uvnitř lisovnice bývá poměr H:h menší než 3. Pro vysoké výlisky je lepší použít lisování dvojstranné, které umožňuje výrobu výlisků o dvakrát větší výšce než lisování jednostranné [11–13].

Po lisování za studena následuje nejčastěji proces slinování. Ten je proveden pro reaktivní výlisky v inertní atmosféře, za zvýšené teploty a bez aplikace vnějšího tlaku. Vlivem slinování dochází ke vzniku kovového spojení mezi částicemi, což vede ke snížení pórovitosti a zvýšení mechanických vlastností. Problém aplikování slinování po lisování za studena spočívá ve změně rozměrů, s kterými se musí počítat. V některých případech je možné procesy lisování a slinování několikrát opakovat [11–13].

Lisování za tepla

Kombinací technologie lisování za studena a slinování je lisování za tepla. Používá se pro materiály, které je obtížné zpracovat lisováním za studena. Schéma technologie lisování za tepla je stejné jako u lisování za studena. Jediným přídavným členem je ohřívací element pro ohřev lisovací formy. Princip lisování za tepla spočívá v ohřevu prášku umístěného v lisovací formě. Po dosažení homogenní teploty je na prášek vyvozeno mechanické namáhání pomocí razníku. K ochlazení výlisku dochází následně za stálého působení tlaku. Po ochlazení na laboratorní teplotu je z lisovací formy vyjmut výsledný produkt. Lisování za tepla může probíhat za přítomnosti inertní atmosféry nebo i vakua. Použití vakua je vhodné zvláště pro snížení pórovitosti výlisků, která je zapříčiněna uzavřením plynů lisovací atmosféry ve výlisku [11–13].

Lisování za tepla má oproti lisování za studena s následným slinováním výhodu ve vyšší plastické deformaci částic, která má za následek lepší kontakt mezi částicemi a snadnější rozrušení zoxidované vrstvy na povrchu částic. Nevýhoda lisování za tepla spočívá ve vyšším opotřebování lisovací formy a razníků [11–13].

Izostatické lisování za studena a za tepla

Kvůli nerovnoměrnému rozložení tlaku v objemu výlisku bylo vynalezeno izostatické lisování, které tento problém řeší. Princip metody spočívá v uzamknutí prášku do elastického pouzdra. Poté je z pouzdra s práškem vývěvou vysáta atmosféra. Následně je na pouzdro vyvozen lisovací tlak pomocí tekutiny. Tento tlak může dosahovat až 1 400 MPa, obvykle se však používá lisovací tlak kolem 300 MPa. Působením lisovacího tlaku dochází k elastické deformaci pouzdra, což vede ke stlačení prášku. Tlaková kapalina se používá pouze pro CIP. U HIP je vyvozen lisovací tlak pomocí stlačeného plynu nejčastěji Ar. Jako kapalinu je možné použít vodu nebo olej. Teploty u izostatického lisování za tepla se pohybují až do 2 000 °C a lisovací tlaky často nepřevyšují 200 MPa. Proto je tato metoda vhodná pro vysokotavitelné kovy nebo keramické materiály [11, 17].

Izostatickým lisováním je možné docílit o 5–15 % lepší zhutnění než u klasického lisování. Také je možné lisovat podstatně tvarově složitější a větší výlisky. Rozměry výlisků však nedosahují přesnosti jako u klasického lisování. Také kvalita povrchu je u izostatického lisování horší [11, 17].



Obr. 3.13: Schéma izostatického lisování za studena s použitím mokrého pouzdra (vlevo) a suchého pouzdra (vpravo) [17]

Top closure – horní uzávěr, rubber mold – pryžové pouzdro, powder – prášek, high-pressure vessel – vysokotlaká nádoba, pressure medium – tlakové médium, bottom closure – spodní uzávěr, upper punch – horní razník, powder material – práškový materiál, pressing rubber mold – stlačování pryžové pouzdra, forming rubber mold – stlačované pryžové pouzdro, lower punch – dolní razník

Při CIP lze použít metodu mokrého nebo suchého pouzdra (wet a dry bag). Princip použití mokrého pouzdra spočívá v tom, že je prášek uzavřen do pryžového pouzdra mimo lisovací zařízení. Poté je prášek vložen do formy i s pouzdrem a po procesu lisování je výlisek s pouzdrem zase vyjmut. Tento postup je značně zdlouhavý, proto se vyvinuly metody s použitím suchého pouzdra. To je už zabudováno do lisovacího zařízení. Těsnění pouzdra je

docíleno přitlačením prášku pomocí razníků, které také slouží pro vyhození výlisku z formy. Schéma izostatického lisování za studena pomocí metod mokrého a suchého pouzdra je uveden na obrázku 3.13 [11, 17].

U HIP není možné používat pryžová pouzdra, proto se používají pouzdra kovová. Ty jsou za laboratorní teploty tuhá a při zvýšení teploty dochází ke zvýšení jejich elastických vlastností. Důležité je, aby forma při HIP nereagovala s lisovaným práškem. Dalším rozdílem HIP oproti CIP je nutnost ohřevu Ar média pomocí ohřívacího členu. Argonový plyn při 1 000 °C a tlaku 98 MPa pravděpodobně způsobuje intenzivní konvekci díky nízké hustotě, koeficientu viskozity a vysokému koeficientu tepelné roztažnosti. Proto je přenos tepla pomocí Ar plynu vyšší než u elektronických pecí [11, 17].

3.3.2 Metody intenzivní plastické deformace

Pod pojmem "top down" se v práškové metalurgii označují procesy, při kterých je jemnozrnné struktury docíleno namáháním kompaktního hrubozrnného tělesa. Vznik jemnozrnné struktury je způsoben překročením plastických vlastností částic, dochází tedy k jejich lomu. Použití těchto metod je výhodné zvláště kvůli vysoké reaktivnosti prášků během zpracování. Výsledné produkty mají tedy pro metody intenzivní plastické deformace ("top down") vyšší čistotu. Mezi tyto metody se řadí torze za vysokého tlaku (HPT) a úhlové protlačování (ECAP) [18].

Torze za vysokého tlaku

Metoda torze za vysokého tlaku spočívá ve vyvození tlakového a krutového namáhání (v řádech GPa) na vzorek, který je umístěný mezi dvěma kovadlinami. Zároveň je možné metodu používat i při zvýšené teplotě, kdy lze deformovat i těžce deformovatelné materiály. Přesto, že zvýšení teploty při metodě HPT je možné, probíhá proces nejčastěji za laboratorní teploty. Důvodem je ovlivnění velikosti zrn vlivem slinovacích procesů. Tlaková síla je u metody HPT vyvozena přitlačením kovadlin k sobě. Rotací kovadliny při aplikaci tlakového namáhání je způsobeno krutové namáhání vzorku. Systém metod HPT může být otevřený nebo uzavřený. Při otevřeném systému HPT dochází během zatížení k volnému toku vzorku v podélném směru. Proto je vhodné používat systém uzavřený. Ten je však z technologického hlediska těžké docílit. Proto se používají systémy částečně uzavřené. Schéma otevřeného a částečně uzavřeného systému HPT je uveden na obrázku 3.14. Výrobky připravené metodou HPT není vhodné používat při zvýšených teplotách. Při vyšších teplotách totiž dochází k rekrystalizaci zrn a ztrátě mechanických vlastností materiálu [18].



Obr. 3.14: Schéma metod HPT s otevřeným systémem (a) a částečně uzavřeným systémem (b a c) [19]

Vznik jemnozrnné struktury může být způsoben vznikem dislokací uvnitř zrn vlivem vysokého namáhání. V pozdějších stádiích namáhání pravděpodobně dochází k přeuspořádání dislokací za vzniku hranic zrn. Mechanismus vzniku jemnozrnné struktury může být ovlivněn transformační přeměnou, dislokačním zpevněním nebo vznikem mikrodvojčatění [19].

Na vznik jemnozrnné struktury má vliv rychlost otáčení, celkový počet otočení kovadliny, velikost plastické zóny a saturační napětí. Pro popis těchto faktorů byl odvozen vztah pro von Misesovu deformaci ε_{Vm} [20]:

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{t \cdot \sqrt{3}} \cdot n \,, \tag{3.1}$$

kde r je vzdálenost od středu vzorku v podélném směru (mm), t je tloušťka plastické zóny (mm) a n je počet otočení vzorku.



Obr. 3.15: Schéma metody IHPT, kde a) umístění vzorku do kovadlin, b) aplikace vysokotlaké torze, c) přemístění vzorku v kovadlinách, d) aplikace vysokotlaké torze v jiném místě vzorku, e) a f) postup homogenní deformace skrz vzorek [20]

Support cylinders – distanční válce, sample – vzorek, upper and lower anvil – horní a spodní kovadlina, openings – otvory, excess material – přebytečný materiál, deformation zone – deformační oblast, gap – mezera, deformation volume – zdeformovaný objem

Z rovnice 3.1 lze pozorovat, že von Misesova deformace je také závislá na podélné vzdálenosti od středu vzorku. To má za následek vznik nehomogenní struktury materiálu. Nejlepších mechanických vlastností dosahuje jemnější struktura na okrajích vzorků a uprostřed, kde nedochází k napěťové saturaci, dochází ke vzniku hrubozrnnější struktury. Další veličinou, která je uvedena v rovnici 3.1 je tloušťka plastické zóny. Ta představuje největší nevýhodu této metody, protože je možné zpracovávat pouze krátké vzorky [20].

Pro využití metody HPT pro velkoobjemové výrobky se vyvíjejí nové metody, mezi které patří i přírůstková torze za vysokého tlaku (IHCP). Princip této metody spočívá v několika krokovém opakování metody HPT. Vzorek je umístěn do otvorů v kovadlinách. Přesná poloha vzorku v kovadlinách je docílena pomocí distančních kroužků. Po ukončení jednoho cyklu IHPT je vzorek v kovadlinách posunut pomocí distančních kroužků tak, aby byla v následujícím cyklu namáhaná jiná část vzorku. Tento postup se opakuje do té doby, než dojde k homogenizaci struktury celého vzorku. Během IHPT dochází k ohřevu vzorku, což má za následek rekrystalizaci struktury. Proto je vhodné kovadliny pro IHPT chladit. Princip metody IHPT je uveden na obrázku 3.15 [20].

Úhlové protlačování

Pro zpracování velkoobjemových výrobků je možné použít také ECAP. Princip této metody spočívá v protlačování kompaktního tělesa skrz dutinu ve formě pomocí pístu. Tato dutina je v určité části náhle ohnuta o určitý úhel (obrázek 3.16). Díky tomu dochází v materiálu ke vzniku smykového napětí, které vede k protažení zrn a jejich následný lom. Problém této metody spočívá v tom, že tento děj probíhá pouze v jedné rovině. Pro získání homogenní jemnozrnné struktury je tedy nutné proces ECAP několikrát opakovat. Vhodné je také otáčení vzorku před jednotlivými opakováními. Velikost zrn se u této metody pohybuje v řádu 100 nm, což je menší než u HPT, kterou je možné docílit velikosti zrn v řádech 10 nm [18, 21].



Obr. 3.16: Schéma metody ECAP [21] Sample – vzorek, die – forma

3.3.3 Slinování v plazmatu

Mezi jednu z významných metod přípravy výrobků s jemnozrnnou strukturou patří slinování v plazmatu (SPS). Princip této metody spočívá ve slinování prášku, umístěného nejčastěji do grafitové formy, pomocí pulzního elektrického proudu za současného působení tlakového napětí. Slinování v plazmatu může probíhat za přítomnosti vzdušné, inertní (nejčastěji Ar) atmosféry nebo i za přítomnosti vakua. Materiál prášku je nejčastěji elektricky vodivý, může být však i elektricky nevodivý. Schéma této metody je uvedeno na obrázku 3.17 [11].

Hlavní předností metody SPS spočívá v rychlém ohřevu povrchu částic (v řádu až 1 000 K/min), což vede k výraznému zkrácení celkové doby slinování [23, 24]. Zkrácení doby slinování má negativní vliv na růst zrn, což vede ke vzniku jemnozrnnější struktury. Ohřev částic prášku je nerovnoměrný. Ohřívá se především povrch částic (vlivem Jouleho tepla), nejčastěji v kontaktních bodech s okolními částicemi. Při tomto procesu převládá objemová difuze nad povrchovou, dochází k evaporaci zoxidované vrstvy a nečistot z povrchu částic. Může se projevit i plastický tok. Proti vzniku hrubozrnné struktury má v první fázi SPS (působení el. proudu bez mechanického zatížení) vliv pórovitost práškového materiálu. Póry se přilepují k hranicím zrn a chovají se jako bariéra, která snižuje celkovou povrchovou energii systému [24]. V bodech dotyku částic může podle některých prací dojít až ke vzniku jiskrového výboje (plazmatu) [22, 24]. V jiných výzkumech však výskyt plazmatu nebyl pozorován. Mezi výzkumy, ve kterých výskyt plazmatu nebyl zjištěn, patří práce Hulberta a spol. [23]. V této práci se zabývali výskytem plazmatu při procesu SPS Zn a Mg práškových materiálů s různým obsahem nečistot. Slinování Zn práškových materiálů pomocí SPS probíhalo v inertní Ar atmosféře nebo vakuu při teplotách 225 a 275 °C. Lisovací tlak byl použit 13,3 a 16,2 MPa. U Mg práškového materiálu byla použita slinovací teplota 450 °C a tlak 6,1 MPa za přítomnosti vakua. Výskyt plazmatu podle této práce může souviset s kohezní energií práškového materiálu, který se chová jako katoda [23]. Obecně tedy není výskyt plazmatu během procesu SPS dostatečně důkladně popsán [22-24]. U nevodivých materiálů dochází k ohřevu razníků a formy pomocí Jouleho tepla. Teplo je následně konvekcí převedeno na práškový materiál [24]. Kvůli ohřevu formy je teplota povrchu nevodivých vzorků menší, než je teplota vnitřního povrchu formy. Opačný jev lze pozorovat u vodivých vzorků [25].

Na homogenitu slinování má vliv tzv. skin effect způsobený procházejícím vysokofrekvenčním střídavým proudem. Princip tohoto děje spočívá v nerovnoměrném rozložení elektrické hustoty v příčném směru z důvodu elektromagnetické indukce. Teplota povrchu vzorku je díky tomuto jevu vyšší než v jeho objemu. Vliv Skin effectu je charakterizován pomocí skin depth, což je hloubka, při které elektrická hustota poklesne na 37 % maximální hodnoty [25].



Obr. 3.17: Schéma metody SPS [22]

Upper punch electrode – elektroda horního razníku, SPS press – mechanický tlak metody SPS, water cooling chamber – vodou chlazená komora, powder – prášek, upper punch – horní razník, die – forma, lower punch – dolní razník, SPS sintering DC pulse generator – pulzní generátor stejnosměrného proudu pro slinování pomocí metody SPS, SPS controller – řídící jednotka SPS, lower punch electrode – elektroda dolního razníku

Kromě rychlosti ohřevu má na výsledné vlastnosti výrobků vliv plastická deformace zrn, která je vyvozena vnějším tlakovým namáháním. Plastická deformace zrn není v celém objemu částic prášku homogenní zvláště z důvodu lokálnímu ohřevu povrchu částic. Povrch částic se tedy deformuje snadněji než jeho objem, jehož vlastnosti zvýšenou teplotou ovlivněny prakticky nejsou. Dále může mít vliv na celkovou strukturu výsledného vzorku creepové chování materiálu. Lisovací tlaky pro SPS se pohybují do 100 MPa kvůli mechanickým vlastnostem grafitové formy a razníků [24, 26].

Přípravou a charakterizací porézního Zn materiálu (scaffoldu) se zabývali Čapek a další. Ti použili Zn prášky o dvou různých velikostech částic. Popis těchto prášků byl uveden v kapitole 3.2.5 a snímky těchto prášků jsou na obrázku 3.11. Do grafitové formy o vnitřním průměru 20 mm bylo nadávkováno 10 g Zn prášku. Na razníky formy byl použit tlak 5 MPa a slinovací teplota byla zvolena na 300 °C při rychlosti ohřevu 100 °C/min. Slinování metodou SPS probíhalo po dobu 10 min v Ar atmosféře. Porozita takto připravených vzorků byla stanovena výpočtem z rozměrů. Na takto připravených Zn vzorcích byly provedeny mechanické zkoušky tvrdosti (5 kg zatížení), mikrotvrdosti (0,3 kg zatížení) a tlaková zkouška při rychlosti zatížení 10⁻³ 1/s. Vzorky použité pro tlakovou zkoušku měly tvar krychle o délce strany 5 mm [38].

Pórovitost vzorků připravených z hrubozrnného Zn prášku byla $20,2\pm1,4\%$ a z jemnozrnného Zn byla $21,2\pm1,9\%$. Přehled rozložení velikosti pórů pro oba objemové materiály je uveden na obrázku 3.18. Z obrázku 3.18 lze pozorovat, že jemnozrnný Zn scaffold obsahoval velké množství malých pórů a hrubozrnný Zn scaffold obsahoval malé množství velkých pórů. Tento fakt lze pozorovat také na struktuře připravených Zn scaffoldů, která je uvedena na obrázku 3.19 [38].



Obr. 3.18: Přehled zastoupení pórů v hrubozrnném a jemnozrnném Zn scaffoldu [38] Frequency – zastoupení póru, Pore area – povrch pórů, FP zinc – jemnozrnný Zn scaffold, CP zinc – hrubozrnný Zn scaffold

Množství a velikost pórů výrazně ovlivnily mechanické vlastnosti Zn scaffoldu, protože u jemnozrnného Zn scaffoldu došlo během zatěžování ke skluzu částic do objemu pórů. U hrubozrnného Zn scaffoldu tento děj tak výrazně neprobíhal, protože velikost částic byla převážně větší než velikost pórů. Hrubozrnný Zn scaffold tedy dosahoval pevnosti v tlaku 43,1 MPa a tvrdosti 18,7 HV 5 a 28,5 HV 0,3. Oproti tomu dosahoval jemnozrnný Zn scaffold pevnosti v tlaku 31,2 MPa a tvrdosti 14,4 HV 5 a 17,3 HV 0,3 [38].



Obr. 3.19: Mikrostruktura Zn hrubozrnného scaffoldu (a) a jemnozrnného scaffoldu (b), LM [38]

3.3.4 Extruze

Extruze neboli protlačování je metoda, při které je prášek nebo zhutněný polotovar protlačovaný skrz průtlačnici s dutinou o definovaných rozměrech. Tohle metodou je tedy možné vyrobit především dlouhé profily. Celý proces probíhá nejčastěji za zvýšené teploty kvůli nízké deformovatelnosti výchozího materiálu za studena. Výchozí materiál je možné také opatřit rukávem, který chrání výchozí materiál proti vlivům vnější atmosféry. Tento rukáv musí mít podobné deformační vlastnosti jako extrudovaný materiál a nesmí s tímto materiálem chemicky reagovat. Důležitým parametrem extruze je extruzní poměr, který udává poměr průřezu vzorku před protlačováním vůči průřezu profilu po protlačení [11, 27].

Extruzi rozdělujeme na přímou a nepřímou (obrázek 3.20). Při přímé extruzi je materiál protlačován pomocí průtlačníku skrz nepohyblivou průtlačnici. Při nepřímé extruzi je průtlačník pevně připevněn k formě, která se pohybuje vůči průtlačnici. U nepřímé extruze je možné také pohybovat průtlačnicí vůči nepohyblivé formě [27, 28].





Při extruzi dochází vlivem tlakového namáhání a třecích sil mezi částicemi k plastické deformaci zrn, popřípadě částic prášku. Plastická deformace vede k rozrušení vnějších povrchových vrstev a proces slinování probíhá na rozhraní jednotlivých kovových částic [27].

Zinek je možné zpracovávat pomocí extruze nad teplotou 150 °C, kdy dochází k aktivaci dalších skluzových rovin mimo bazální a také ke vzniku dvojčatění. Deformační zpevnění samotného Zn je však nízké z důvodu nízké teploty tavení a rekrystalizačnímu chování Zn za studena. Hořčík je možné plasticky deformovat nad teplotou 200 °C. Kvůli svému nízkému

modulu pružnosti v tahu se při extruzi chová výrazně elasticky, což vede k torzi vzorku a jeho praskání. Při teplotě 208 °C se Mg porušuje smykovým napětím. Nad teplotou 220 °C dochází k výrazné plastické deformaci bez vzniku prasklin [27].

Práce Čapka a dalších se zabývala také vlastnostmi a mikrostrukturou Zn objemového materiálu připraveného extruzí za horka při teplotě 300 °C, při extruzním poměru 10:1 a rychlosti extruze 0,3 mm/s. Extruze byla provedena z odlitého Zn materiálu. Výsledný vzorek měl průměr 6 mm a délku přibližně 70 mm [38].

Mikrostruktura extrudovaného Zn objemového materiálu ve směru extruze je uvedena na obrázku 3.21. Na obrázku lze pozorovat, že struktura je hrubozrnná a obsahuje zrna se srovnatelnými rozměry v navzájem kolmých směrech. To mohlo být způsobeno dynamickou rekrystalizací Zn [38].



Obr. 3.21: Mikrostruktura Zn extrudovaného za tepla při teplotě 300 °C, LM [38]

Extrudovaný Zn objemový materiál byl podroben zkoušce tvrdosti a tlakové zkoušce podle parametrů popsaných v kapitole 3.3.3. Jelikož se jednalo o neporézní strukturu, tak extrudovaných Zn materiál vykazoval lepší mechanické vlastnosti než Zn scaffoldy. Pevnost v tlaku extrudovaného Zn dosahovala 146,4 MPa a jeho tvrdost byla 34,9 HV 5 [38].

3.4 Biomedicínské aplikace objemových materiálů na bázi Zn-Mg

Zinek má velký potenciál využití pro biomedicínské aplikace. Vyskytuje se jako stopový prvek v lidském těle a je součástí více než 300 enzymů a ještě více proteinů. Jeho samotné využití však omezují jeho nízké mechanické vlastnosti. Proto se spousta prací zabývá legováním Zn za účelem zvýšení jeho mechanických vlastností. Přehled některých legur Zn je uveden v tabulce 3.6 [31].

Prvek	Obsah kovu v krvi (mg/l)	Maximální denní dávka (mg)	Vliv na vlastnosti Zn slitin
Zn	0,8–1,14	15	
Mg	17,7–25,8	700	Zvyšuje mechanický vlastnosti a korozní rychlost
Fe	5 000–17 600	10–20	Zvyšuje korozní rychlost (vznik galvanického článku)
Ca	36,8–39,8	800	Zvyšuje mechanický vlastnosti a korozní rychlost
Cu	4,51-8,32	1–3	Zvyšuje mechanický vlastnosti a korozní rychlost
Mn	<0.000 8	4	Zlepšuje proces lití a citlivost na galvanickou mikro buněčnou korozi
Sr	0,17 mg	0,2–0,6	Zvyšuje mechanický vlastnosti a korozní rychlost
Al	0,002 1–0,004 8	_	Zvyšuje mechanický vlastnosti a korozní rychlost

Tab. 3.6: Přehled možný legujících prvků Zn a jejich vliv na vlastnosti Zn slitin [31]

Jeden z významných legujících prvků Zn směsí je Mg. U tohohle kovu byl potenciál pro biomedicínské aplikace objeven dříve než u Zn. Hlavní nevýhodou Mg oproti Zn je vysoká rychlost degradace, která vede k vysokému vývinu vodíku. Množství vodíku není schopen lidský organismus odstranit, což vede k závažným zdravotním problémům zvláště v ortopedii. Pro zamezení těchto problémů se Mg materiály povlakují. Kromě tohoto problému má samotný Mg materiál nízké mechanické vlastnosti. Proto je nutné ho legovat pro případné biomedicínské aplikace. Dalším kovem, který má potenciální využití v biomedicíně je Fe. U toho je zase rychlost degradace příliš pomalá a často nedochází k odstranění implantátu organismem. Na rychlost degradace má vliv elektrochemický potenciál kovu ve vodném prostředí. Zinek se svým elektrochemickým potenciálem -0,76 V je mezi hodnotami elektrochemického potenciálu Mg (-2,37 V) a Fe (-0,44 V) [31, 32].

Jak je uvedeno v tabulce 3.6, každý legující prvek Zn směsí má určité omezené zastoupení v těle. Při zvýšení nebo snížení množství těchto prvků v těle dochází k méně či více výrazným zdravotním problémům. Zvláště důležitý vliv na zdraví pacienta má především Zn. U toho menší nebo vyšší množství vede k závažným nervovým, dýchacím, imunitním a dalším problémům. Zvláště důležité pro ortopedické aplikace Zn je urychlení hojení kostí při mírném přebytku Zn a výrazné zpomalení rychlosti hojení kostí při vyšších koncentracích Zn. U Mg se přebytek, nebo nedostatek projevuje nevolností. Obecným cílem výroby materiálů pro

biomedicínské aplikace je tedy vyvinout materiál, který je po splnění své funkce tělem člověka odstraněn bez vedlejších následků pro pacienta [31,32].

3.4.1 Princip degradace Zn a Mg v lidském organismu

Degradace Zn v lidském organismu probíhá přes redoxní reakce na povrchu materiálu. První reakce Zn s tělní tekutinou je anodická (rovnice 3.2) a vede ke vzniku zinečnatých kationtů a volných elektronů. Vzniklé elektrony jsou spotřebovány katodickou reakcí (rovnice 3.3), díky které vznikají hydroxylové anionty. Při této katodické reakci dochází také k úbytku rozpuštěného kyslíku v tělní tekutině. Dalšími reakcemi (rovnice 3.4 a 3.5) dochází ke vzniku oxidu a hydroxidu zinečnatého. Během těchto reakcí nedochází ke vzniku plynného vodíku jako meziproduktu, což je jednou z hlavních výhod Zn objemových materiálů [31].

 $2Zn \rightarrow 2Zn^{2+} + 4e^{-}$ Anodická reakce: (3.2)

Katodická reakce:
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (3.3)

Tvorba Zn(OH)₂:
$$2Zn^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Zn(OH)_{2}$$
 (3.4)

 $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO+H_2O$ Tvorba ZnO: (3.5) $6Zn(OH)_2 + Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow 6Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$

Tvorba Cl solí:

$$ZnO + 4H_2O + Zn^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$$
(3.7)

Kromě hydroxidových aniontů obsahuje tělní tekutina také vápenaté kationty a fosforečnanové a chloridové anionty. Důležité jsou především velmi reaktivní chloridové anionty, které reagují s povrchovou vrstvou zoxidovaných produktů za vzniku rozpustných chloridových solí (rovnice 3.6 a 3.7). Při procesu degradace Zn objemového materiálu může dojít k oddělení částic z povrchu objemového materiálu. Tento děj urychluje celkovou degradaci Zn. Přehled vlivů působících na Zn materiál jsou uvedeny na obrázku 3.22. V pozdějších fázích degradace Zn (v řádech několika měsíců) převládají jako korozní produkty oxid a uhličitan zinečnatý. Tyto dvě sloučeniny jsou od sebe izolovány a můžou ovlivnit hojení tkání [31].



Obr. 3.22: Schéma biodegradace Zn materiálu [31] Zn bulk – objemový Zn materiál, particle separated from the bulk – částice oddělená z objemu, corrosion products layer - vrstva korozních produktů

(3.6)
Princip degradace Mg je podobný degradaci Zn. Rychlost degradace Mg je však rychlejší. Přehled některých degradačních reakcí Mg je uveden v rovnicích 3.8–12. Hlavním rozdílem degradace Mg oproti degradaci Zn je vznik velkého množství plynného vodíku. Ten může způsobit vznik dutin okolo Mg objemového materiálu. Také u Mg dochází k rozrušování povrchové zoxidované vrstvy působením chloridových iontů [32].

Anodická reakce:	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	(3.8)
Katodická reakce:	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	(3.9)
Katodická reakce:	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	(3.10)
Tvorba Mg(OH) ₂ :	$2Mg^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Mg(OH)_2$	(3.11)
Tvorba MgO:	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$	(3.12)

Na průběh degradace bioimplantátů má vliv kromě složení tělních tekutin také změna pH roztoku vlivem degradačních procesů, organické molekuly adsorbované na povrch objemového materiálu, působící zatížení na implantát a množství rozpuštěného kyslíku v tělních tekutinách [32].

3.4.2 Biokompatibilita Zn a Zn-X

Zinkový materiál po implantaci uvolňuje Zn^{2+} ionty do mezibuněčného prostoru a následně také do krevního řečiště. Toto vysoké lokální uvolňování Zn^{2+} iontů může výrazně ovlivnit hojící proces a biokompatibilitu implantátů na bázi Zn a jeho směsí. Důležitou roli přitom hraje imunitní systém pacienta, který může Zn implantát obalit hustou vláknitou tkání bránící degradaci bioimplantátu. Pro zamezení tohoto děje je důležité znát rychlost uvolňování Zn^{2+} iontů z bioimplantátu. Tato rychlost koroze je nejen ovlivněna složením Zn materiálu, ale také velikostí povrchu a pórovitostí objemového materiálu. Z toho důvodu se Zn materiály a Zn směsi podrobují zkouškám in vitro (ve zkumavce) a in vivo (v živém organismu) [31].

In vitro zkoušky

Törne a další se zabývali počáteční degradací Zn, který byl vystaven simulovanému fosfátem pufrovanému fyziologickému roztoku, Ringerovu fyziologickému roztoku, roztoku lidské plazmy a krve. Bylo zjištěno, že v tělních roztocích dochází ke zpomalení koroze vlivem vzniku pasivační vrstvy organických molekul. Opačného efektu bylo docíleno použitím simulovaných tělních roztoku, ve kterých kvůli nerovnoměrné korozi došlo ke zvýšení celkové rychlosti koroze se vzrůstajícím časem expozice [31].

Další práce se zabývaly buněčnou odezvou mezenchymálních kmenových buněk kostní dřeně (hMSC) na uvolněné Zn^{2+} ionty. Tyto buňky hMSC jsou velmi důležité pro obnovu poškozených tkání a tvorbě kostí. Bylo dokázáno, že Zn a jeho ion Zn^{2+} mohou vést ke zvýšené adhezi a růstu buněk hMSC na povrchu implantátu, což má kladný vliv na hojící proces [31].

Vliv Zn^{2+} iontů na vlastnosti krevních buněk je při nižších koncentracích kladný, ale při vysokých koncentracích je vliv nepříznivý. Při příliš vysokých koncentracích Zn^{2+} iontů může dojít až k nekróze nebo apoptóze (buněčné smrti) [31].

In vivo zkoušky

Bowen a další studovali in vivo chování Zn drátů, které byly umístěny do abdominálních aort krys po dobu šesti měsíců. Bylo dokázáno, že rychlost koroze Zn po šesti měsících (1 mg/den) je podstatně nižší než je povolená denní dávka Zn. Zinek také vykazoval dobré biokompatibilní vlastnosti s přilehlými tkáněmi a mohl by při aplikacích stentů potlačovat restenózu (zúžení otvoru cév). Dalším výzkumem zabývajícím se in vivo degradací Zn stentu tentokrát v králičí aortě se zabývali Yang a další. Zinkový stent si po dobu šesti měsíců zachoval svoji mechanickou integritu a po dvanácti měsících zdegradoval přibližně o 50 obj. % [31].

Objemové materiály na bázi Zn-X

Ani při přidání legur ke směsi na bázi Zn nedochází k přílišnému uvolňování Zn²⁺ iontů. Na biokompatibilitu Zn směsí však mají vliv legury, které jsou uvedené i s dovolenou denní dávkou v tabulce 3.6. Nejhorší vliv na lidský organismus má Al, který je často legujícím prvkem Zn slitin. I přes značnou toxicitu směsí Zn-Al je možné tyto směsi používat jako stenty. Obsah Al v materiálu Zn-Al je však často omezen. V práci [3] byl studován materiál na bázi Zn-Al pro stentové aplikace až do obsahu Al 5 hm. %. Přestože nebyly na buňkách krys pozorovány nekrotické příznaky, došlo už ke vzniku zánětlivých a chronických oblastí. Další důležitou příměsí Zn je Mg. Hořčík má mechanické vlastnosti podobné Zn a patří do skupiny kovů potenciálně vhodných jako biodegradabilní implantát. Kvůli velkému množství vodíku vzniklého během jeho degradace v lidském organismu je však limitován jeho obsah v Zn-Mg směsi. Dalším významným prvkem, který se k Zn přidává jako příměs je Cu. Prozatímní výzkum Tanga a dalších potvrdil možnost využití směsi Zn-4 hm. % Cu pro biodegradabilní implantáty [51]. Navíc v této práci byla zmíněna možnost zrychlení procesu endotelializace u směsi Zn-Cu. Měď má dále určité antibakteriální vlastnosti, což může snížit riziko infekce během operace. Mezi další významné legury Zn směsí patří také Ca, Sr, Mn a další [31].

3.4.3 Mechanické vlastnosti a mikrostruktura bioimplantátů na bázi Zn-Mg

Důležitou roli pro využití biokompozitů hrají jejich mechanické vlastnosti. Ty by měly mít takovou hodnotu, aby nedošlo k porušení biokompozitů ještě během procesu hojení. Zároveň nesmí docházet k vzájemnému opotřebení biokompozitu a tkání (především kosti), které jsou v době hojení ve vzájemném kontaktu. Pro různé druhy tkání jsou tedy vhodné jiné druhy biokompozitů [31].

Tkáně kostí rozlišujeme na kortikální (hutné) a trabekulární (porézní). Kortikální kosti dosahují mez pevnosti v tahu v rozmezí hodnot 35–283 MPa při tažnosti 5–23 %. Trabekulární kostní tkáně dosahují mez pevnosti v tahu v rozmezí hodnot 1,5–38 MPa. Dále

je možné použití biokompozity i pro měkké tkáně lidského těla, jako je třeba stent. Pro tyto aplikace je vhodné znát mechanické vlastnosti takových trubkovitých útvarů, jako je cévní stěna. Mez pevnosti v tahu cévní stěny se pohybuje v rozmezí hodnot 0,5–1,72 MPa [31].

Objemový materiál Zn-0,02 % Mg

Liqing Wang a další se zabývali mikrostrukturou a mechanickými vlastnostmi protahovaných drátů za studena z extrudovaného odlitku Zn-0,02 hm. % Mg. Pro přípravu odlitku Zn-Mg byl v odporové peci roztaven čistý Zn materiál (čistota 99,95 %) se slitinou Zn-50 hm. % Mg za přítomnosti vzdušné atmosféry. Roztavená směs byla odlita do nepředehřáté ocelové formy. Ingoty o průměru 40 mm byly následně homogenizačně žíhány při teplotě 330 °C po dobu 4 h. Připravené ingoty byly obrobeny do tvaru tablet o průměru 30 mm a tloušťce 50 mm. Následně byla provedena nepřímá extruze při teplotě 200 °C (extruzní poměr 36:1) za vzniku tyčí o průměru 5 mm. Takhle připravený polotovar měl v objemu složení 0,021 hm. % Mg a na krajích obsahoval 0,025 hm. % Mg. Několikanásobné tažení drátů za studena (z extrudovaných tyčí) bylo provedeno rychlostí 40 mm/s při celkové kumulativní redukci průřezu 12, 24, 45, 64, 87 a 97 %. Kumulativní redukce průřezu pro jednotlivé protahovací cykly dosahovala 4–9 %. Průměr tažených drátů byl při redukci průřezu 97 % roven 0,8 mm. Mikrotvrdost byla charakterizována metodou podle Vickerse při zatížení 0,25 N po dobu 15 s. Na tahovou zkoušku byly použity vzorky o průměru 0,8-5 mm a délce 100 mm. Rychlost zatěžování při tahovém testu byla 6 mm/min. Mikrostruktura byla charakterizována pomocí SEM [33].

Průměrná velikost zrn extrudovaného odlitku Zn-Mg byla 25 µm. Tažením za studena bylo docíleno jemnozrnné struktury o průměrné velikosti částic 1 µm. Mikrotvrdost extrudované Zn-Mg slitiny byla 55 HV 0,025. Několikanásobným tažením za studena bylo docíleno mikrotvrdosti až 90 HV 0,025 (pro 97% redukci průřezu). Extrudovaný Zn-Mg materiál dosahoval mez kluzu v tahu 136±2 MPa, mez pevnosti v tahu 167±4 MPa a tažnost 27±3 %. Mechanické vlastnosti tažených drátů při celkové deformaci 97 % byly podstatně vyšší (Re = 388±2 MPa a Rm = 455±2 MPa). Jejich houževnatost, respektive tažnost, se však snížila na hodnotu 5,4±0,3 %. Zvýšení mechanických vlastností bylo způsobeno deformačním zpevněním, dynamickou rekrystalizací a zpevněním hranice zrn [33].

Objemový materiál Zn-0,05 % Mg

Chi Xiao a další se zabývali vlastnostmi nepřímo extrudovaného odlitku Zn-0,05 hm. % Mg. Odlitek Zn-Mg byl připraven roztavením 99,95% čistého Zn a slitiny Zn-50 hm. % Mg v odporové peci za přítomnosti vzdušné atmosféry. Teplota tavení přitom byla udržována pod hodnotou 500 °C. Tavenina byla odlita do ocelové formy a následně byl odlitek žíhán při teplotě 340 °C po dobu 4 h. Nepřímá extruze odlitku byla provedena při teplotě 200 °C za použití extruzního poměru 16:1. Chemické složení takto připraveného objemového materiálu bylo stanoveno pomocí metody indukčně vázaného plazmatu s atomovou emisní spektrometrií (ICP-AES). Touto metodou bylo zjištěno, že je distribuce Mg ve slitině nehomogenní a výsledný extrudovaný materiál obsahuje přibližně 0,055 hm. % Mg [34].

Pevnost v tahu byla stanovena na zkušebním tělísku tvaru dog bonu. Průměr dog bonu byl 5 mm a délka mezi ryskami byla 25 mm. Rychlost zatěžování byla zvolena 1,5 mm/min. Tahová zkouška byla provedena za laboratorní teploty na třech vzorcích [34].

Mikrostruktura čistého Zn a extrudovaného materiálu na bázi Zn-Mg je uvedena na obrázku 3.23. Na obrázku lze pozorovat, že extrudovaný Zn-0,02 % Mg materiál má jemnozrnnější strukturu než čistý Zn objemový materiál. Velikost částic Zn je přibližně 100 μ m a průměrná velikost částic extrudovaného materiálu Zn-0,02 % Mg je přibližně 20 μ m. Na hranicích zrn extrudovaného Zn-0,02 % Mg materiálu se nachází intermetalická fáze, která byla pomocí metody SEM–EDX stanovena na Mg₂Zn₁₁. Částice intermetalické fáze jsou rozloženy podél hranic zrn v extrudovaném směru. Jejich velikost se pohybuje v řádech setin nanometru až do hodnoty 2 μ m (SEM–BSE detaily na obrázcích 3.23 c a d) [34].

Mez kluzu v tahu extrudovaného Zn-0,02 % Mg byla stanovena na hodnotu 160 MPa, mez pevnosti v tahu má hodnotu 225 MPa a tažnost této slitiny je 26 % [34].



Obr. 3.23: Mikrostruktura čistého Zn v příčném směru (a) a vodorovném směru (b) a extrudované slitiny Zn-0,05 % Mg v příčném (c) a vodorovném směru (d), LM, SEM–BSE [34]

Objemové materiály Zn-0,8–3 % Mg

Další práce, které se zabývaly vztahem mikrostruktury na mechanické a degradační vlastnosti odlévaných a extrudovaných materiálů Zn, Mg a objemových materiálů na bázi Zn-Mg, jsou práce Kubáska, Vojtěcha a dalších [35, 36]. Vojtěch se zabýval mechanickými vlastnostmi

a strukturou odlitků, u kterých byl obsah Mg 1; 1,5 a 3 hm. % [35]. Kubásek navázal na tuto práci a podařilo se mu extruzí připravit objemové materiály Zn-Mg s obsahem Mg 0,8 a 1,6 hm. %. Při vyšším zastoupení Mg došlo k porušení extrudovaných odlitků [36].

Pro přípravu ingotů byly roztaveny v elektrické odporové peci čistý Zn a čistý Mg. Pro práci [35] byla čistota Zn 99,95 % a čistota Mg 99,90 %. Pro následnou extruzi v práci [36] byly použity materiály o čistotě 99,99 %. Během tavení byla použita vzdušná atmosféra. Po dostatečné homogenizaci byla tavenina gravitačně odlita do litinové formy. Tímto způsobem byly připraveny ingoty o průměru 20 mm a délce 130 mm [35] a ingoty o průměru 20 mm a délce 150 mm [36]. Obsah Mg v jednotlivých odlitých vzorcích byl stanoven na 0,93; 1,55; 3,39 hm. % pro práci [35] a u odlitků následně použitých k extruzi za horka byl obsah Mg 0,84 a 1,59 hm. %. Následnou extruzí za horka při teplotě 300 °C byly připraveny tyče o průměru 6 mm. Extruzní poměr byl 10:1 a rychlost extruze byla zvolena na 2 mm/min [36]. Mikrostruktura byla zkoumána pomocí LM a SEM. Fázové složení bylo stanoveno metodou EDS a rentgenovou difrakcí (30 mA, 40 kV, Cu K_a) [36]. Tvrdost vzorků byla stanovena metodou podle Vickerse při zatížení 5 kg. Tahová zkouška byla provedena na odlitých a extrudovaných vzorcích. Rozměry extrudovaných materiálů byly 6 mm v průměru a 70 mm na délku [36]. Pro tlakovou zkoušku byly použity kratší extrudované vzorky o délce 12 mm a průměru 6 mm. Tlaková zkouška odlitých vzorků nebyla provedena. Rychlost zatěžování byla u obou zkoušek 1 mm/min [35, 36].

Mikrostruktura odlévaných vzorků je uvedena na obrázku 3.24. Čistý Zn obsahuje hrubá zrna o velikosti v rozmezí 100–1 000 μ m. Se vzrůstajícím množstvím Mg v odlitku dochází ke vzniku jemnozrnnější dendritické struktury. Podél hranic zrn slitin Zn-1 a 1,5 % Mg se nachází eutektická směs Zn tuhého roztoku a intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁. Tato eutektická směs se tedy chová podle diagramu Mg-Zn hypereutekticky. Rozdíl mezi mikrostrukturou obsahující 1 a 1,5 % Mg je ve tvaru částic a v objemovém zastoupení Mg ve struktuře. Největší rozměr částic těchto dvou struktur je 30 μ m. Vzorek odlitku Zn-3 % Mg má velmi jemnozrnnou eutektickou strukturu (Zn + Mg₂Zn₁₁). Eutektická směs u tohoto vzorku tvoří oblasti, které jsou proti sobě pootočené a dosahují rozměrů až 500 μ m [35].



Obr. 3.24: Mikrostruktura odlitků Zn (a), Zn-1 % Mg (b), Zn-1,5 % Mg (c) a Zn-3 % Mg (d), LM [35]



Obr. 3.25: Mikrostruktura extrudovaných materiálů Zn (a), Zn-0,8 % Mg (b) a Zn-1,6 % Mg (c), LM [36]

Mikrostruktura extrudovaných materiálů Zn a Zn-0,8 a 1,6 % Mg je uvedena obrázku 3.25. U čistého Zn došlo ke vzniku jemnozrnné struktury o průměrné velikosti částic 20 μm. Kvůli absenci plastické deformace u Zn objemového materiálu mohlo dojít během extruze k dynamické rekrystalizaci. Extrudovaný materiál Zn-0,8 % Mg obsahuje kromě zrn Zn také tenké oddělené řady intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁, které jsou rovnoběžně orientované se směrem extruze. Řady intermetalické fáze jsou odděleny zrny Zn, které mají maximální velikost 12 μm. Extrudovaný materiál Zn-1,6 % Mg se liší od Zn-0,8 % Mg ve vzniku širších oblastí Mg₂Zn₁₁, které jsou vzájemně propojené [36].

Tvrdost odlévaných ingotů byla kolem 60 HV 5 pro Zn-1 % Mg, kolem 90 HV 5 pro Zn-1,5 % Mg a kolem 200 HV 5 pro Zn-3 % Mg [35]. Extrudované materiály dosahovaly tvrdosti kolem 80 HV 5 pro Zn-0,8 Mg a 97 HV 5 pro Zn-1,6 Mg [36].

Nejvyšší pevnost v tahu odlitků byla kolem 200 MPa pro Zn-1 % Mg, podobnou pevnost dosahoval odlitek Zn-1,5 % Mg. Při zvýšení množství Mg v objemovém materiálu na 3 % došlo ke snížení pevnosti v tahu na hodnotu 30 MPa. To je pravděpodobně způsobeno větším množstvím křehké intermetalické fáze. Tažnost odlitků byla nejvyšší pro vzorek Zn-1 % Mg, u kterého měla hodnotu přes 1,5 % [35].

Pevnost v tlaku extrudovaného materiálu Zn-0,8 % Mg dosahovala hodnoty kolem 200 MPa, extrudovaný materiál Zn-1,6 % Mg měl mechanické vlastnosti v tlaku ještě vyšší (mez pevnosti kolem 250 MPa). Tahovou zkouškou byla stanovena mez kluzu extrudovaného materiálu Zn-0,8 % Mg na přibližně 200 MPa, mez pevnosti v tahu na přibližně 300 MPa při tažnosti kolem 13 %. Extrudovaný materiál Zn-1,6 % Mg dosahoval meze kluzu v tahu kolem 240 MPa, meze pevnosti v tahu kolem 360 MPa a tažnosti kolem 4 %. Vysoká tažnost extrudovaného materiálu Zn-0,8 % Mg je pravděpodobně způsobena homogenním rozložením intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁. Tento fakt byl potvrzen studováním lomových ploch extrudovaných materiálů Zn a Zn-0,8 a 1,6 % Mg po tahové zkoušce, kdy extrudovaný materiál s obsahem Mg 0,8 % obsahoval značné množství důlků. Kolem těchto důlků byly pozorovány plasticky deformované zóny. Lom slitiny Zn-1,6 % Mg byl interkrystalický (obrázek 3.26) [36].



Obr. 3.26: Fraktografické hodnocení extrudovaných materiálů Zn (a), Zn-0,8 % Mg (b) a Zn-1,6 % Mg (c), SEM [36]

Objemové materiály Zn-1–5 % Mg

Vlastnosti odlévaného Zn, fáze MgZn₂ a slitiny Zn-Mg s různým obsahem Mg se zabýval Yao a další. Pro přípravu odlitků byl nejdříve roztaven 99,90% čistý Zn při teplotě 560 °C. Poté bylo k roztavenému Zn přidáno patřičné množství Mg ve formě MgZn₂ za přítomnosti Ar atmosféry. Tavenina byla následně homogenizována mechanickým míchání. Dostatečně homogenizovaná tavenina byla odlita do formy, ve které byla chlazena za přítomnosti Ar atmosféry. Připravené slitiny byly rozděleny na tvar 20×20–2 mm. Chemické složení připravených odlitků bylo stanoveno metodou EDS (tabulka 3.7). Mikrostruktura byla charakterizována ESEM, který byl vybaven EDS. Pro fázovou analýzu byl použit XRD (U = 40 kV, I = 40 mA) s Cu K α zářičem. Mikrotvrdost byla stanovena metodou podle Vickerse s diamantovým hrotem. Zatížení bylo zvoleno 100 g po dobu výdrže 15 s. Měření mikrotvrdosti každého ze vzorků bylo provedeno minimálně čtyřikrát [39].

Značení	Značení Nominální Změřené chemické složení (hm. %)		HV0,1	
ountku	chemicke složení	Zn	Mg	
Zn	Zn	100	0	$43,4 \pm 3,92$
ZnMg(1)	Zn-1 hm. % Mg	99,40	0,60	$88,11 \pm 2,08$
ZnMg(2)	Zn-2 hm. % Mg	97,68	2,32	$143,00 \pm 13,07$
ZnMg(3)	Zn-3 hm. % Mg	96,88	3,12	$165,\!00\pm7,\!67$
ZnMg(5)	Zn-5 hm. % Mg	95,44	4,56	$249,50 \pm 9,54$
$MgZn_2$	MgZn ₂	84,56	15,44	$345,75 \pm 14,15$

Tab. 3.7: Složení odlitků Zn, Zn-Mg a MgZn₂ z práce [39]

Přehled snímků připravených odlitků je uveden na obrázku 3.29. Čistý Zn obsahoval zrna o velikosti 230 μm. Při použití 1 hm. % Mg došlo ke vzniku eutektika, které se skládalo ze směsi Zn a fáze Mg₂Zn₁₁, podél hranic zrn. Mikrostruktura eutektické směsi je uvedena na obrázku 3.27. Vznik lamelární eutektické směsi (tmavší oblast) nastal také u vzorků s 2 hm. % Mg. U této struktury došlo ke vzniku jemnozrnné struktury (velikost částic 20 μm) kvůli zablokování růstu zrn eutektickou fází. Pomocí světelného mikroskopu nebylo možné stanovit rozlišení fází u odlitků s 3 hm. % Mg. Pomocí ESEM bylo zjištěno, že tato struktura

obsahuje rovnoměrně rozdělené kulaté oblasti o průměru přibližně 250 nm. Spojením středů kulatých oblastí byly získány šestiúhelníky. Při proložení těchto útvarů do 3D došlo ke vzniku kubických jednotek o délce strany přibližně 0,5 μ m (obrázek 3.29d). Složení odlitku s 3 hm. % Mg je eutektické (Zn a Mg₂Zn₁₁). Kromě eutektika bylo u tohoto odlitku zjištěno malé množství fáze MgZn₂ (obrázek 3.28). Při použití 5 hm. % Mg došlo ke vzniku struktury, která obsahovala pravidelné šestiúhelníky (v 3D válce s šestiúhelníkovou podstavou), některé s kružnicí uvnitř (obrázek 3.29e). Kruhové útvary uvnitř šestiúhelníků obsahovaly 7,51 hm. % Mg, šestiúhelníky 9,58 hm. % Mg a okolní fáze 3,29 hm. % Mg. Hexagonální útvar se nejpravděpodobněji skládá ze směsi Zn, MgZn₂. Okolní struktura je pravděpodobně složena z eutektika Zn, Mg₂Zn₁₁. Kruhové oblasti uvnitř šestiúhelníků pravděpodobně vznikly odlišným mechanismem chlazení, kdy fáze Mg₂Z₁₁ vykrystalizovala na povrchu fáze MgZn₂. Tato vrstva omezila difuzi Mg a Zn. Proto kruhové oblasti obsahovaly v objemu MgZn₂ obklopené fází Mg₂Zn₁₁. Připravená odlitek z MgZn₂ vykazoval rovnoměrný úhel mezi hranicemi tří zrn. Tento úhel byl 120° a může souviset s útvary vzniklé u struktury Zn-3 hm. % Mg. Mikrotvrdost odlitých materiálů je uvedena v tabulce 3.7 [39].



Obr. 3.27: Mikrostruktura odlitků Zn-1 % Mg (vlevo), Zn-3 % Mg (uprostřed) a Zn-5 % Mg (vpravo), ESEM [39]



Obr. 3.28: Difraktogramy odlitků na bázi Zn-Mg [39]



Obr. 3.29: Mikrostruktura odlitků Zn (a), Zn-1 % Mg (b), Zn-2 % Mg (c), Zn-3 % Mg (d), Zn-5 % Mg (e) a MgZn₂ (f), LM [39]

Objemové materiály Zn-0,8-8,3 % Mg

Práce Kubáska a dalších se zabývala strukturou a mechanickými vlastnostmi odlitků Zn-0,8– 8,3 hm. % Mg a čistého Zn. Složení studovaných odlitků (pomocí XRF) je uvedeno v tabulce 3.8. Jako výchozí materiál sloužil čistý Zn o 99,95% čistotě a Mg o čistotě 99,90 %. Tavení směsi probíhalo v odporové peci pod teplotou 500 °C za přítomnosti vzduchu. Po homogenizaci směsi byla tavenina odlita do litinové formy. Průměr ingotu byl 20 mm a jeho délka byla 130 mm [40].

		0 F				
Nominální složení	Zn-0,8 Mg	Zn-1,6 Mg	Zn-2,5 Mg	Zn-3,5 Mg	Zn-5,4 Mg	Zn-8,3 Mg
Stanovené						
složení Mg	$0,79 \pm 0,05$	$1,57 \pm 0,04$	$2,51 \pm 0,03$	$3,47 \pm 0,03$	$5,36 \pm 0,12$	$8,32 \pm 0,04$
(hm. %)						

Tab. 3.8: Složení odlitků Zn-Mg z práce [40]

Vzorky byly podrobeny zkoušce tvrdosti podle Vickerse při zatížení 5 kg. Dále byly studovány vlastnosti odlitků v tahu, tlaku a ohybu. Pro tahovou zkoušku byly použity zkušební tělíska ve tvaru válce o průměru 10 mm a délce 120 mm. Tlaková zkouška byla provedena na tělískách tvaru kvádru o rozměru 10×10–15 mm. Dále byla použita válcová zkušební tělíska o průměru 4 mm a délce 40 mm pro zkoušku tříbodým ohybem. Rychlost zatížení u všech mechanických zkoušek bylo 1 mm/min [40].

Všechny odlitky obsahovaly tuhý roztok α -Zn a intermetalickou fázi Mg₂Zn₁₁. Odlitky s obsahem Mg v rozmezí hodnot 0,8–2,5 hm. % obsahovaly Zn zrna o přibližné průměrné velikosti 30 µm a eutektickou směs α -Zn, Mg₂Zn₁₁ na hranicích částic. Odlitek s 3,5% obsahem Mg obsahoval eutektickou směs α -Zn, Mg₂Zn₁₁, která tvořila útvary o rozměrech 50–200 µm. Odlitky s 5,4 a 8,3 % Mg obsahovaly zrna s ostrými hranami (fáze Mg₂Zn₁₁), kolem kterých se vyskytovala eutektická směs α -Zn, Mg₂Zn₁₁. Průměrná mezičásticová vzdálenost byla u všech vzorků přibližně 2 µm. Intermetalická fáze Mg₂Zn₁₁ obsahovala 15,1 mol. % Mg [40].



Obr. 3.30: Závislosti mechanických vlastností odlitků Zn-Mg na koncentraci Mg, průběh tvrdosti (a), průběh pevností v tlaku (b), v ohybu (c) a v tahu (d) [40] Mg concentration – obsah Mg, CYS a UCS – mez kluzu a pevnosti v tlaku, BYS, UBS – mez kluzu a pevnosti v ohybu, TYS a UTS – mez kluzu a pevnosti v tahu, E – tažnost

Přehled závislostí mechanických vlastností odlitků Zn-Mg v závislosti na obsahu Mg v odlitku je uveden na obrázku 3.30. Tvrdost HV 5 odlitků vrůstá se zvyšujícím se obsahem Mg a intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁ od hodnoty 37 HV5 do 226 HV5. Během tlakové zkoušky nedošlo k porušení materiálů s obsahem 0–3,5 % Mg zřejmě kvůli velkému množství houževnatého tuhého roztoku α -Zn. U odlitku s 3,5% obsahem Mg navíc při tlakové zkoušce hrála roli velmi jemnozrnná struktura s tloušťkou zrn kolem 1 µm. Zkouškou v tlaku bylo tedy u materiálů s obsahem Mg 0–3,5 % stanoveno pouze mez kluzu v tlaku. Nejvyšší mez kluzu v tlaku (625 MPa) dosahoval odlitek Zn-3,5 % Mg. Při tlakové zkoušce vzorků s obsahem Mg 5,4 a 8,3 % došlo ke štěpnému lomu při mezi pevnosti v tlaku 200 MPa [40].

Nejvyšší pevnosti v ohybu dosahoval odlitek s 0,8% obsahem Mg (320 MPa). Dalším zvýšením koncentrace Mg v odlitku došlo ke snížení pevnosti v ohybu až na hodnotu 110–120 MPa. Nejvyšší mez kluzu v ohybu (253 MPa) dosahoval materiál s obsahem Mg 1,6%. Tahovou zkoušku bylo možné provést pouze u vzorků s obsahem Mg 0–2,5%. Nejvyšší pevnosti v tahu (168 MPa) při tažnosti 2% dosahoval materiál s obsahem Mg 0,8% [40].

Objemové materiály Zn-0,15–3 % Mg

Extruzí za horka při teplotách 250 a 300 °C materiálů na bázi Zn-Mg se zabývali Mostaed a další. Celkem připravili čtyři materiály Zn-Mg s obsahem Mg 0,15; 0,5; 1 a 3 hm. %. Před samotnou extruzí byly roztaveny čisté materiály Zn a Mg (čistota 99,995 a 99,95 %) v patřičném poměru při teplotě 500 °C. Následně byla taveniny odlita za vzniku válce o průměru 15 mm a délce 80 mm. Připravené odlitky byly žíhány při teplotě 350 °C po dobu 48 h a následně byly zchlazeny ve vodě. Takto připravené odlitky byly extrudovány při teplotě 250 °C. Extruzní poměr byl 6:1. Extruzí při 250 °C byly připraveny materiály tvaru tyče. Pro vznik trubkovitého tvaru byly extrudované tyče extrudovány ještě jednou. Tentokrát byla použita teplota 300 °C a extruzní poměr 16:1. Vnější průměr takto připravených trubek byl 4 mm a vnitřní průměr byl 1,5 mm [41].

Extrudované materiály při teplotě 250 °C byly podrobeny tahové zkoušce, tlakové zkoušce a zkoušce mikrotvrdosti podle Vickerse. Kvůli malým rozměrům extrudovaných vzorků při teplotě 300 °C, byla u těchto směsí měřena pouze mikrotvrdost. Pro tahovou zkoušku byly použity zkušební tělíska tvaru dog bonu s průměrem 4 mm a měřenou délkou 16 mm. Rozměry zkušebních tělísek pro tlakovou zkoušku byly 4 mm v průměru a 8 mm na délku. Mechanické zkoušky (tah, tlak) byly provedeny za laboratorní teploty při rychlosti zatěžování 10^{-3} 1/s. Použité zatížení u zkoušky mikrotvrdosti bylo 5 N [41].

Přehled naměřených vlastností extrudovaných materiálů Zn-Mg při teplotě 250 °C jsou uvedeny v tabulce 3.9. Všechny materiály Zn-Mg obsahovaly tuhý roztok α -Zn a intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁. Velikost částic se snižovala se zvyšujícím obsahem Mg v extrudovaném materiálu. Nejmenší velikost zrn tedy obsahoval materiál Zn-3 % Mg, u kterého struktura vykazovala eutektické složení. Hodnoty mechanických vlastnosti také vzrůstaly se zvyšujícím se obsahem Mg. Tažnost však byla lepší u menšího zastoupení Mg. Mikrotvrdost extrudovaných materiálů při teplotách 250 a 300 °C jsou přibližně stejné [41].

Obsah Mg ve vzorku (hm. %)	Velikost zrn (µm)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	R _{tm} (MPa)	HV
0	151 ± 20	51 ± 4	111 ± 5	60 ± 6	75	$34,0 \pm 1,7$
0,15	$6,6 \pm 0,8$	114 ± 8	250 ± 9	22 ± 4	~220	52 ± 5
0,5	$4,1 \pm 0,4$	159 ± 9	297 ± 7	$13,0 \pm 0,9$	~260	65 ± 4
1	$4,4 \pm 0,5$	180 ± 7	340 ± 16	$6,0 \pm 1,1$	~310	75 ± 4
3	—	291 ± 9	399 ± 14	$1,0 \pm 0,1$	495	117 ± 6

Tab. 3.9: Vlastnosti extrudovaných materiálů Zn-Mg při teplotě extruze 250 °C [41]

 R_e – mez kluzu v tahu, R_m – mez pevnosti v tahu, A – tažnost, R_{tm} – mez pevnosti v tlaku, HV – tvrdost podle Vickerse

Lomové plochy po tahové zkoušce extrudovaných materiálů na bázi Zn-Mg (teplota extruze 250 °C) vykazovaly pro obsah Mg 0,15 a 0,5 % částečně tvárný a částečně stěpný lom. Materiál s obsahem 1 % Mg vykazovala štěpný lom a u směsi Zn-3 % Mg byl pozorován transkrystalický lom. Plochy vzniklé transkrystalickým lomem obsahovaly na svém povrchu částice eutektického složení [41].

Objemové materiály Zn-1-3 % Mg

Mezi další výzkumy, které se zabývaly mechanickými vlastnostmi materiálů na bázi Zn-Mg, patří práce [42–45]. Výzkum [42] se zabýval vlastnostmi objemového materiálu Zn-1 hm. % Mg, který byl připraven odléváním čistých Zn a Mg materiálů za přítomnosti Ar a SF₆ atmosféry. Odlité ingoty byly následně extrudovány při teplotě 200 °C, rychlostí 20 mm/s při extruzním poměru 16. Mechanické vlastnosti takto připravených extrudovaných materiálů byly charakterizovány tahovou zkouškou při rychlosti deformace 0,5 mm/min [42].

Odlitkem Zn-1,2 hm. % Mg se zabývali Shen a další [43]. Odlévání tohoto materiálu z čistých Zn a Mg materiálů bylo provedeno za přítomnosti CO₂ atmosféry do předehřáté ocelové formy (teplota formy 430 °C). Následně byly ingoty žíhány při teplotě 250 °C po dobu 2 h. Předehřáté ingoty byly podrobeny extruzi při teplotě 250 °C a při extruzním poměru 36. Připravený materiál byl podroben tahové zkoušce při rychlosti zatěžování 1 mm/min a zkoušce tvrdosti podle Vickerse při zatížení 100 g a době zatížení 15 s [43].

Odlitkem Zn-1,5 hm. % Mg se zabývali Liu a další [44]. Pro získání směsi Zn-1,5 % Mg byly roztaveny Zn a Mg čisté materiály v patřičném poměru při teplotě 470–520 °C. Tavení bylo provedeno za použití CO₂ atmosféry. Homogenizovaná tavenina byla odlita do ocelové formy o teplotě 430 °C. Vzorky o rozměrech 25×25–2 mm byly podrobeny tahové zkoušce při rychlosti deformace 1 mm/min. Dále byla na vzorcích extrudovaného materiálu Zn-1,5 % Mg provedena zkouška tvrdosti podle Vickerse. Použité zatížení při této zkoušce bylo 100 g a doba zátěže byla 15 s [44].

Vlivem tepelné homogenizace odlitku Zn-3 % Mg na mechanické vlastnosti se zabývali Dambatta a další [45]. Ti výchozí Zn-3 hm. % Mg materiál roztavili za přítomnosti Ar atmosféry. Dále byla směs odlita do litinové formy za vzniku tyčí o průměru 15 mm a délce 120 mm. Homogenizace směsi probíhala na odlitcích o průměru 15 mm a tloušťce 3 mm v peci při teplotě 360 °C po dobu 15 h. Po tepelné úpravě byly odlitky zchlazeny ve vodě za vzniku jemnozrnné struktury α -Zn a Mg₂Zn₁₁. Mechanické vlastnosti odlitků byly

charakterizovány tahovou zkouškou a tvrdostí podle Vickerse při zatížení 5 kg po dobu 15 s. Tahová zkouška byla provedena na tělíscích s měřící délkou 25 mm a při rychlosti zatěžování 1 mm/min [45].

	1 ab. 5.10. Micenanicke vlastnosti studovaných sinesi Zh-Mg v pracien [42–45]					
Složení materiálu	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	Tvrdost		
Zn-1 hm. % Mg	180	250	12	-		
Zn-1,2 hm. % Mg	220	360	21	96 HV0,1		
Zn-1,5 hm. % Mg	125	150	1,3	150 HV0,1		
Zn-3 hm. % Mg	_	90	8,8	175 HV5		

Tab. 3.10: Mechanické vlastnosti studovaných směsí Zn-Mg v pracích [42–45]

 R_e – mez kluzu v tahu, R_m – mez pevnosti v tahu, A – tažnost

Přehled mechanických vlastností popisovaných materiálů Zn-Mg je uveden v tabulce 3.10. Výzkumy [43–45] stanovily, že struktura materiálů na bázi Zn-Mg se skládala z α -Zn a Mg₂Zn₁₁. V práci [42] bylo stanoveno pouze složení precipitované fáze, která obsahovala 5,01 hm. % Mg. Nejlepší pevnost v tahu a tažnost vykazoval z vybraných prací odlitek Zn-1,2 % Mg. V práci zabývající se tepelnou úpravou Zn-3 % Mg bylo dokázáno, že tepelná úprava (homogenizace) má podstatný vliv na tažnost výsledného objemového materiálu na úkor snížení mechanických vlastností [42–45].

3.4.4 Mechanické vlastnosti a mikrostruktura bioimplantátů na bázi Zn-Mg-X

Další výzkumy zabývající se materiály na bázi Zn-Mg se snaží zlepšit mechanické a biodegradabilní chování potenciálních ortopedických implantátů nebo stentů pomocí různých legur. Mezi tyto legury patří mimo jiné také Al, Ca, Sr a Mn, které se v kombinaci se Zn nebo Mg osvědčili pro biomedícínské aplikace [46].

Práce [47] se zabývala mechanickými vlastnostmi odlitků Zn-0,5 hm. % Al–0,1; 0,3 a 0,5 hm. % Mg. Odlitky obsahovaly α-Zn a intermetalické fáze na bázi Mg₂(Zn, Al)₁₁. Pevnost v tahu vzorků se zvyšovala se vzrůstajícím zastoupením Mg v pořadí 87, 93 a 102 MPa. Také tažnost se zvyšujícím se zvyšujícím obsahem Mg v odlitku (1,6; 1,7 a 2,1 %). Tvrdost odlitku s obsahem 0,1 % Mg byla 79HV 5, s obsahem Mg 0,3 % byla 97 HV 5 a s obsahem 0,5 % Mg byla 94 HV 5 [47].

Další výzkum [48] se zabýval materiálem Zn-1 hm. % Mg-1 hm. % Ca, který byl připraven odléváním, válcováním za tepla a extrudováním za tepla. Mechanické vlastnosti tohoto materiálu byly charakterizovány tahovou zkouškou a zkouškou tvrdosti podle Vickerse při zatížení 100 g po dobu 15 s. Struktura materiálů se skládala s α -Zn s intermetalickými fází MgZn₂ a CaZn₁₃. Pevnost v tahu odlitků byla 130 MPa při tažnosti 1 %. Válcováním za tepla a extruzí za tepla byla pevnost v tahu daného materiálů zvýšena na 200 MPa, respektive 260 MPa. Tažnost válcovaného materiálu byla 8 % a extrudovaného materiálu byla 5,5 %. Tvrdost odlitku byla 90 HV 0,1 a válcovaného materiálu 110 HV 0,1 [48]. Výzkum [44] se zabýval ovlivněním vlastností Zn-1,5 hm. % Mg přídavkem 0,1 hm. % Ca. Struktura obsahovala α -Zn a intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁ a CaZn₁₃. Mechanické vlastnosti byly charakterizovány tahovou zkouškou a tvrdostí podle Vickerse při zatížení 100 g po dobu 15 s. Pevnost v tahu tohoto odlitku byla 240 MPa při tažnosti 1,7 %, což je podstatně vyšší než

u Zn-1 hm. % Mg-1 hm. % Ca zkoumané v práci [48]. Mikrotvrdost materiálu Zn-1,5 % Mg-0,1 % Ca byla 150 HV0,1 [44].

Dalším legujícím prvkem ternárních směsi Zn-Mg-X je Sr, kterým se zabývaly práce [48, 49]. Výzkum [48] se zabýval materiálem Zn-1 hm. % Mg-1 hm. % Sr připraveným odléváním, válcováním za tepla a extruzí za tepla. Práce [44, 49] se zabývaly ovlivněním vlastnosti odtliků Zn-1 a 1,5 hm. % Mg přidáním 0,1 a 0,5 hm. % Sr. Výzkum [49] se také zabýval válcováním za tepla materiálů Zn-1 hm. % Mg-0,1 hm. % Sr. Struktura Zn-1 % Mg-1 % Sr obsahovala α-Zn a fáze MgZn₂ a SrZn₁₃. Stejné složení struktury bylo potvrzeno pro Zn-1 % Mg-0,1 a 0,5 % Sr. V práci [44] však místo fáze MgZn₂ stanovili fázi Mg₂Zn₁₁, jejíž výskyt je pravděpodobnější pro toto složení směsi. Odlitek Zn-1 % Mg-0,1 % Sr vykazoval pevnost v tahu 132 MPa a tvrdost 94 HV 0,1. Přidáním 0,5 % Sr k materiálu na bázi Zn-1 % Mg-X bylo docíleno zvýšení pevnosti v tahu na 145 MPa a mikrotvrdosti na 110 HV 0,1. Tažnost těchto odliteků však byla malá (kolem 1 %). Válcovaný materiál Zn-1 % Mg-0,1 % Sr vykazoval výrazně vyšší pevnost v tahu (300 MPa) a tažnost (22 %). Mikrotvrdost tohoto materiálu však byla srovnatelná s odlitkem Zn-1 % Mg-0,5 % Sr [49]. Odlitek Zn-1,5 % Mg-0,1 % Sr vykazoval vyšší pevnost v tahu než odlitek obsahující 1 hm. % Mg. Hodnota pevnosti v tahu tohoto odlitku byla 210 MPa a její tvrdost byla 150 HV 0,1 [44]. V práci [48] bylo uvedeno, že odlitek Zn-1 % Mg-1 % Sr dosahuje pevnosti v tahu 140 MPa a její mikrotvrdost je 85 HV 0,1. Válcovaný materiál Zn-1 % Mg-1 % Sr dosahoval pevnosti v tahu 200 MPa při tažností 10 %. Mikrotvrdost válcovaného materiálu byla 90 HV0,1. Extruzí materiálu Zn-1 % Mg-1 % Sr došlo ke zvýšení pevnosti v tahu na 250 MPa, tažnost však byla oproti válcovanému materiálu nižší (8 %) [48].

Další legurou, která se přidává k materiálům na bázi Zn-Mg je Mn. Touto ternární směsí se zabývala práce [50], ve které byly připraveny odlitky o složení Zn-1 a 1,5 hm. % Mg-0,1 hm. % Mn. Odlitek Zn-1 hm. % Mg-0,1 hm. % Mn byl dále válcován za tepla při teplotě 250 °C. Materiály byly podrobeny tahové zkoušce a zkoušce tvrdosti podle Vickerse při zatížení 100 g po dobu 15 s. Struktura těchto materiálů se skládala z α-Zn a fáze MgZn₂. Mangan se vyskytoval v eutektické směsi. Přesná charakterizace Mn v materiálu Zn-Mg-Mn však byla ztížena jeho malým zastoupením ve směsi. Oba odlitky Zn-Mg-Mn dosahovaly přibližně stejných pevností v tahu. Při obsahu Mg 1 % byla pevnost v tahu 130 MPa, při zvýšení obsahu Mg na 1,5 % dosahoval materiál pevnosti v tahu 120 MPa. Výrazný rozdíl mezi odlévanými materiály byl v mikrotvrdosti, kdy při obsahu 1 % Mg dosahoval materiál tvrdosti 100 HV 0,1 a při obsahu 1,5 % Mg dosahoval tvrdosti 150 HV 0,1. Válcováním za tepla materiálu Zn-1 % Mg-0,1 % Mn došlo ke zvýšení pevnosti v tahu na hodnotu 300 MPa a tvrdost tohoto materiálu byla přibližně 110 HV 0,1 [50].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Metodika a experimentální zařízení

Charakterizace základních Zn a Mg práškových materiálů byla provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) ZEISS EVO LS10 vybaveného detektorem energiově disperzní analýzy (EDS). Pří snímání morfologie práškových materiálů pomocí SEM bylo použito zvětšení 500–4 000×.

Směsi práškových materiálů na bázi Zn-Mg byly před dávkováním do lisovacích forem homogenizovány mícháním za přítomnosti dusíkové atmosféry o čistotě 4.0. Dávkování směsí Zn-Mg práškových materiálů do nauhličených lisovacích forem bylo provedeno za přítomnosti dusíkové atmosféry o čistotě 4.0 v gloveboxu Nitrogen Dry Box 850–NB/110. Byly použity duté válcové lisovací formy s vnitřním průměrem 20 mm. K přípravě experimentálního materiálu bylo použito dvojčinné lisování za tepla při lisovacím tlaku 500 MPa a lisovacích teplotách 300 nebo 400 °C. Během lisování za tepla nebyla použita ochranná atmosféra.

Vzorky tvaru tablet o průměru 20 mm byly děleny na univerzálním rozbrušovacím přístroji Secotom 50. U každého ze vzorků byl po dělení jeden trámeček zalit z důvodu lepší manipulovatelnosti do epoxidové pryskyřice. Další získaný trámeček o přibližných rozměrech 5×5–18 mm byl použit ke stanovení pevnosti v ohybu podle normy ČSN EN 7438 [52]. Před zkouškou tříbodovým ohybem na univerzálním trhacím stroji Zwick Z020 byly vzorky vybroušeny na rozměr 4×4–18 mm.

Broušení a leštění metalografických výbrusů bylo provedeno na automatické brusce Tegramin-25. Na broušení byly použity kotouče o zrnitosti 320, 600 a 1 200. Pro jemné broušení byl použit kompozitní kotouč s velikostí zrna 9 µm. Leštění bylo provedeno pomocí diamantových past s velikostí částic 3, 1 a 0,25 µm. Jako smáčedlo u broušení a leštění byl použit isopropylalkohol z důvodu menší oxidace vzorků než při použití ethanolu. Pro následné leptání povrchu některých vzorků byla použita směs 2 nebo 5 obj. % kyseliny dusičné v ethanolu (NITAL). Povrch vzorku byl ponořen do leptací směsi po dobu 2 s, následně byl opláchnut ethanolem, poté ještě isopropylalkoholem.

Pro metalografické hodnocení připravených výbrusů byl použit světelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER Z1M. Zvětšení světelného mikroskopu bylo zvoleno na 100 a 500×. Měření mikrotvrdosti podle Vickerse bylo provedeno na metalografických výbrusech podle normy ČSN EN ISO 7438 [53]. Zatížení při zkoušce mikrotvrdosti bylo zvoleno na 25 g.

Na lomových plochách po zkoušce tříbodovým ohybem byla hodnocena fraktografie vzorku pomocí SEM ZEISS EVO LS10 při zvětšení 1 000–5 000×.

Ke stanovení strukturního a fázového složení byla použita rentgenová prášková difrakce. Ta byla provedena na přístroji SmartLab od firmy Rigaku. Uspořádání RTG práškové difrakce bylo Bragg-Brentonové (na odraz). Byla použita geometrie θ/θ a rentgenka s charakteristickým zářením Cu K $\alpha_{1,2}$ s filtrem umístěném v primárním svazku. Přístroj RTG difrakce byl vybaven také lineárně pozičně citlivým detektorem D-Tex. Fokusace rentgenového svazku byla provedena pomocí Sollerovy clony s úhlem 5°, 10 mm masky, 2/3° divergenční clony a rozptylových clon (11 a 12 mm).

Rozsah při měření RTG práškové difrakce byl zvolen na 10–115°. Použitý krok byl 0,02° a rychlost otočení byla 0,1°/s. Z práškové difrakce byl stanoven difraktogram, ze kterého byla vyhodnocena kvalitativní fázová analýza pomocí programu HighScore Plus (firma PANAnalytical a databáze JCPDS PDF-4 (firma NIST).

4.2 Základní materiál

Jako základní materiál pro experimentální měření byly použity práškové Zn a Mg materiály, které byly zakoupeny od společnosti Goodfellow Cambridge Limited s garancí čistoty 99,8 %. Práškové Zn materiály měly výrobcem garantovanou průměrnou velikost částic 7,5 µm a 150 µm. Dále budou tyto Zn práškové materiály označovány jako Zn7,5 a Zn150. Pro experimentální měření byl použit také Mg práškový materiál s garantovanou největší velikostí částic 50 µm.

4.2.1 Charakterizace Zn práškových materiálů

Velikost a topografie částic základních Zn práškových materiálů byla hodnocena pomocí SEM. Na obrázku 4.1 lze pozorovat částice práškové materiálu Zn7,5. Tvar částic prášku byl sférický. Na obrázku lze pozorovat, že velikost Zn7,5 prášku se pohybovala v rozmezí přibližně 1–40 µm. Částice Zn prášku se shlukovaly do větších celků.



Obr. 4.1: Struktura částic Zn7,5 práškového materiálu (a) a detail částic (b), SEM



Obr. 4.2: Struktura částic Zn150 práškového materiálu (a) a detail částic (b), SEM

Topografie a morfologie Zn150 práškového materiálu je uvedena na obrázku 4.2. Tvar částic Zn prášku byl převážně nepravidelný, tyčinkovitý. Průměrná velikost částic prášku v příčném směru se pohybovala okolo hodnoty 100 µm. V podélném směru přesahovaly některé tyčinkovité částice i rozměr 500 µm. Některé částice Zn150 prášku mají vločkovitý charakter.

Pomocí metody EDS byla stanoveno chemické složení základních Zn materiálů. Z tabulky 4.1 lze pozorovat, že oba prášky obsahovaly kromě zinku také kyslík. K oxidaci převážně povrchu částic mohlo dojít během manipulace nebo při výrobě (řízená oxidace) práškového materiálu.

Tubi III Fremed hamerenene stozem zn prusku pomoer metody 225					
Typ základního	Zr	1	0		
materiálu	hm. %	at. %	hm. %	at. %	
Zn7,5	91,8±0,5	73±1	8,2±0,5	27±1	
Zn150	97,5±0,4	91±1	2,5±0,4	9±1	

 Tab. 4.1: Přehled naměřeného složení Zn prášků pomocí metody EDS

4.2.2 Charakterizace Mg práškového materiálu

Pomocí SEM byla hodnocena struktura základního Mg práškového materiálu. Schéma velikostí Mg částic a topografie jejich povrchu je uvedena na obrázku 4.3. Tvar částic byl částečně sférický, místy také tyčinkovitý. Topografie povrchu částic byla značně nepravidelná. Velikost částic se pohybovala v rozmezí 5–50 µm.



Obr. 4.3: Struktura částic Mg práškového materiálu (a) a detail částic (b), SEM

Pomocí metody EDS bylo stanoveno množství kyslíku v práškovém Mg materiálu na hodnotu přibližně 6 hm. %. Přehled naměřených hodnot pro základní Mg práškový materiál je uveden v tabulce 4.2. Obsah kyslíku v práškovém materiálu byl pravděpodobně zapříčiněn oxidací povrchu Mg částic během manipulace nebo během výroby Mg práškového materiálu.

1 ab. 4.2. Fremed namereneno složeni wig prasku pomoci metody EDS					
Typ základního	М	[g	0		
materiálu	hm. %	at. %	hm. %	at. %	
Mg	94±2	91±3	6±2	9±3	

Tab. 4.2: Přehled naměřeného složení Mg prášku pomocí metody EDS

4.3 Experimentální materiál

4.3.1 Příprava objemových materiálů na bázi Zn-Mg lisovaných za tepla

Pro přípravu objemových materiálů na bázi Zn-Mg pomocí lisování za tepla byly použity základní práškové materiály Zn7,5, Zn150 a Mg. Přehled použitých lisovacích teplot a složení připravených materiálů je uveden v tabulce 4.3. Lisovací teploty (300 a 400 °C a lisovací tlak (500 MPa) byly navrženy podle nejlepších mechanických vlastností Zn7,5, Zn150 a Mg práškových materiálů lisovaných za tepla, které byly studovány v pracích [54–57]. Pro srovnání s objemovými materiály Zn150-x % Mg byl lisován při teplotě 300 °C také čistý Zn150-0 % Mg objemový materiál. Z důvodu špatných zpracovatelských vlastností Zn7,5 při lisovací teplotě 300 °C [54, 56] nebyla tato teplota lisování použita ani u směsí na bázi Zn7,5-x % Mg.

Tonlota dinovéní	Obsah M	Ig (hm. %)
Teplota siniovani	Zn150	Zn7,5
	0	
300 °C	5	_
	10	
	0,5	0,5
400 °C	1	1
	_	2

Tab. 4.3: Seznam podmínek a složení připravených objemových materiálů na bázi Zn-Mg

Před dávkováním do lisovacích forem byly směsi prášků 1 h homogenizovány mícháním za přítomnosti dusíkové atmosféry. Rychlost otáčení při míchání byla 100 ot/min. Následně byla směs za přítomnosti inertní dusíkové atmosféry nadávkována do lisovnic. Lisování za tepla základního materiálu probíhalo v peci po dobu 1 h od ustálení teploty lisování. Při lisování za tepla byla použita vzdušná atmosféra.

4.4 Výsledky experimentu

4.4.1 Charakterizace objemových materiálů Zn150-Mg lisovaných při teplotě 300 °C

Přehled mikrostruktur ze LM objemových materiálů Zn150-0, 5 a 10 % Mg lisovaných při teplotě 300 °C je uveden na obrázcích 4.4–4.6. Naleptaná struktura Zn150-0 % Mg (5% NITAL) obsahuje plasticky zdeformované částice, které se pohybují v rozmezí velikostí 20–300 μm. Objemový materiál Zn150-0 % Mg je vysoce zhutněný a obsahuje malé množství pórů. Na snímcích struktur s 5 a 10 % Mg je možné pozorovat plasticky zdeformované částice, které jsou obklopeny dvěma pravděpodobně intermetalickými fázemi. Rozložení intermetalických fáze ve struktuře obou experimentálních materiálů bylo homogenní. Struktury experimentálních materiálů s 5 a 10 % Mg jsou vysoce porézní. Porózita je nejvyšší u objemového materiálu Zn150-10 % Mg.



Obr. 4.4: Mikrostruktura objemového materiálu Zn150-0 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C (a), detail částic (b), LM



Obr. 4.5: Mikrostruktura objemového materiálu Zn150-5 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C (a), detail částic (b), LM



Obr. 4.6: Mikrostruktura objemového materiálu Zn150-10 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C (a), detail částic (b), LM

Fázová analýza

Pomocí XRD byla stanovena strukturní a fázová analýza objemového materiálu Zn150-10 % Mg, jejíž difraktogram je uveden na obrázku 4.7. Ve struktuře experimentálního materiálu s 10% obsahem Mg byl stanoven Zn, Mg a intermetalické fáze MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. Přesné zastoupení těchto fází je uvedeno v tabulce 4.4. Tuhý roztok α -Zn a intermetalické fáze MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁ byly přiřazeny ke struktuře uvedené na obrázku 4.6b. Hořčík nebylo možné pomocí LM pozorovat vzhledem k jeho nízkému zastoupení ve struktuře objemového materiálu Zn-10 % Mg.

Struktura objemového materiálu Zn150-5 % Mg uvedená na obrázku 4.5 je výrazně podobná struktuře objemového materiálu Zn150-10 % Mg. Proto struktura Zn150-5 % Mg pravděpodobně obsahuje stejné fázové složení jako Zn150-10 % Mg.



Obr. 4.7: Difraktogram struktury objemového materiálu Zn150-10 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C

1 ab. 4.4. Vysicuky ARD analyzy objemoveno materialu Ziriso-10 % wig				
Nominální obsah		Obsah slož	žky (hm. %)	
Mg (hm. %)	MgZn ₂	Zn	Mg_2Zn_{11}	Mg
10	45,7	41,5	9,5	3,3

Tab. 4.4: Výsledky XRD analýzy objemového materiálu Zn150-10 % Mg

Na snímcích struktur obsahujících 5 a 10 % Mg (obrázek 4.5 a 4.6) lze pozorovat, že plasticky zdeformované Zn částice dosahují velikosti v rozsahu 50–150 µm. Částice Zn jsou po svých hranicích obklopeny intermetalickou fází Mg₂Zn₁₁, která obsahuje převážnou většinu pórů struktury a dosahuje tloušťky v rozmezí 10–40 µm. Póry v této intermetalické fázi vznikly pravděpodobně na původních místech Mg. Uvnitř intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁ lze pozorovat intermetalickou fázi MgZn₂ nepravidelného tvaru. Lavesova fáze tvoří u objemového materiálu Zn150-5 % Mg útvary dlouhé i 200 µm. U experimentálního materiálu s 10 % Mg jsou tyto útvary vzájemně propojeny a dosahují i rozměrů delších jak 600 µm. Ve fázi MgZn₂ lze pozorovat menší množství pórů než u fáze Mg₂Zn₁₁.

Mechanické vlastnosti

Hodnoty mikrotvrdostí objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg jsou uvedeny v tabulce 4.5. U experimentálních materiálů s 5 a 10 % Mg byla stanovena mikrotvrdost lokálně v částicích Zn a intermetalických fázích MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. Tvrdost částic Zn se s rostoucím obsahem Zn zvyšovala až na hodnotu přibližně 70 HV 0,025. Oblasti MgZn₂ vykazovaly přibližně stejnou tvrdost kolem 400 HV 0,025. U intermetalické fáze Mg₂Zn₁₁ však došlo se vzrůstajícím množstvím Mg v experimentálním materiálů k poklesu mikrotvrdosti až na hodnotu přibližně 120 HV 0,025.

2	5 5	5	6
Obsah Mg		HV 0,025	
(hm. %)	Zn	MgZn ₂	Mg_2Zn_{11}
0	44±2	_	_
5	68±6	391±29	229±47
10	72±7	388±26	118±22

Tab. 4.5: Výsledky mikrotvrdosti objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg

Ze zkoušky ohybem objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg byly zaznamenány data napětí na průhybu, jejíž závislost je uvedena na obrázku 4.8. Závislost ohybové křivky Zn150-0 % Mg je nelineární a vykazuje elasticko-plastické chování. U experimentálních materiálů s 5 a 10 % Mg je možné na ohybových křivkách pozorovat pouze lineární elastickou oblast.



Obr. 4.8: Ohybové křivky objemových materiálů Zn150-0, 5 a 10 % Mg lisovaných při teplotě 300 °C

Přehled stanovených pevností v ohybu a průhybů na mezi pevnosti v ohybu objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg je uveden v tabulce 4.6. Objemové materiály se zvyšujícím se obsahem Mg vykazovaly snížení pevnosti v ohybu na hodnotu cca 120 MPa. Hodnota průhybu výrazně poklesla se zvýšením obsahu Mg na 5 %. Poté byla hodnota průhybu přibližně konstantní a dosahovala hodnoty pod 0,1 mm.

LUST HOT (JETCURY ON JEEC (E	Lust not v jsteak j on joo ve zkouský objennových materiala zmie o o, e a 10 % mg				
Obsah Mg (hm. %)	R_{mo} (MPa)	y_{max} (mm)			
0	191	0,30			
5	140	0,06			
10	119	0,07			

Tab. 4.6: Výsledky ohybové zkoušky objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg

Fraktografické hodnocení

Snímky lomových ploch po zkoušce tříbodým ohybem objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg získaných pomocí SEM jsou uvedeny na obrázcích 4.9–4.11. Objemový materiál Zn150-0 % Mg vykazoval převážně interkrystalický tvárný lom. Na některých částicích Zn lze však pozorovat také transkrystalické štěpný nebo tvárný lom. Na hranicích částic lze pozorovat značné množství dutin. Typ lomu objemových materiálů Zn150-5 a 10 % Mg byl štěpný a smíšený. Částice Zn vykazují transkrystalický lom. V některých oblastech pravděpodobně obsahující Zn lze pozorovat pravidelné destičkovité výstupky, které jsou pravidelně uspořádané a vykazují interlaminární transkrystalický lom. Intermetalická fáze Mg_2Zn_{11} vyskytující se kolem částic Zn vykazuje interkrystalický lom. Typ lomu intermetalické fáze $MgZn_2$ byl interkrystalický. Na obrázku 4.11 lze pozorovat, že struktura experimentálního materiálu s 10 % Mg vykazuje póry mezi částicemi Zn.



Obr. 4.9: Lomová plocha objemového materiálu Zn150-0 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C (a) a její detail (b), SEM-SE



Obr. 4.10: Lomová plocha objemového materiálu Zn150-5 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C s využitím SEM-BSE (a) a SEM-SE (b)



Obr. 4.11: Lomová plocha objemového materiálu Zn150-10 % Mg lisovaného při teplotě 300 °C s využitím SEM-BSE (a) a SEM-SE (b)

4.4.2 Charakterizace objemových materiálů Zn150-Mg lisovaných při teplotě 400 °C

Lisováním za tepla při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa byl připraven objemový materiál Zn150-0,5 % Mg, jehož struktura je uvedena na obrázku 4.12. Objemový materiál Zn150-1 % Mg nebylo možné z důvodu vysokého podílu taveniny připravit metodou lisování za tepla. Na naleptané struktuře (2% NITAL) objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg lze pozorovat značné množství deformovaných Zn částic, které mají nepravidelný tvar. Velikost částic se pohybuje v přibližném rozmezí velikostí 10–200 µm. Na rozhraní částic se vyskytují často tmavé oblasti, které pravděpodobně vznikly naleptáním hranic částic a neodpovídají tedy pórům struktury. Struktura vykazuje nízkou pórovitost a vysoký stupeň zhutnění.



Obr. 4.12: Mikrostruktura objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C (a), detail částic (b), LM

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg byly charakterizovány zkouškou tříbodých ohybem a mikrotvrdostí podle Vickerse. Tvar ohybové křivky objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg je znázorněn na obrázku 4.13. Z nelineárního tvaru ohybové křivky lze konstatovat, že experimentální materiál vykazuje elasticko-plastické vlastnosti. Pevnost v ohybu, průhyb a mikrotvrdost jsou uvedeny v tabulce 4.7.



Obr. 4.13: Ohybová křivka objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C

Obsah Mg (hm. %)	R_{mo} (MPa)	y _{max} (mm)	HV 0,025
0,5	327	1,19	64±4

Tab. 4.7: Výsledky mechanických vlastností objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg

Fraktografie

Fraktografické hodnocení objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg bylo provedeno na lomové ploše po zkoušce tříbodým ohybem (obrázek 4.14). Na snímku lomové plochy lze pozorovat smíšený charakter lomu. Transkrystalický štěpný lom se projevuje převážně u větších α -Zn částic (přibližně 100 µm), u shluků menších α -Zn částic lze pozorovat i interkrystalický tvárný lom.



Obr. 4.14: Lomová plocha objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C (a) a její detail (b), SEM-SE

4.4.3 Charakterizace objemových materiálů Zn7,5-Mg lisovaných při teplotě 400 °C

Metalografické hodnocení

Mikrostruktury (LM) objemových materiálů Zn7,5-Mg s 0,5 a 1 hm. % Mg jsou uvedeny na obrázcích 4.15 a 4.16. Objemový materiál s 2 hm. % Mg nebylo možné z důvodu vysokého podílu taveniny připravit metodou lisování za tepla.

U obou mikrostruktur uvedených na obrázcích 4.15 a 4.16 lze pozorovat, že došlo ke vzniku homogenních struktur s plasticky zdeformovanými částicemi. Velikosti částic byly v rozmezí 1–50 µm a mezi některými z nich byl pozorován vznik difuzního spoje. Kvantitativní analýzou bylo stanoveno, že struktury objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg obsahují podobné množství pórů a jsou vysoce zhutněné. Struktury na obrázcích 4.15 a 4.16 obsahují dva typy pórů - nepravidelné a sférické.



Obr. 4.15: Mikrostruktura objemového materiálu Zn7,5-0,5 % Mg (a) a detail částic (b), LM



Obr. 4.16: Mikrostruktura objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg (a) a detail částic (b), LM

Fázová analýza

Pro stanovení strukturní a fázové analýzy objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg byla použita metoda XRD. Difraktogram tohoto objemového materiálu je uveden na obrázku 4.17. Bylo stanoveno, že struktura Zn7,5-1 % Mg obsahuje 98 hm. % Zn a 2 hm. % ZnO. Hořčík nebyl pomocí XRD stanoven. Lze tedy předpokládat, že byl rozpuštěn v tuhém roztoku α -Zn. Struktury na snímcích 4.15 a 4.16 jsou si navzájem značně podobné, proto pravděpodobně obsahují stejné chemické složení.



Obr. 4.17: Difraktogram objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C

Mechanické vlastnosti

Ohybové křivky objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg jsou uvedeny na obrázku 4.18. Celkový průběh křivek obou experimentálních materiálů je nelineární a skládá se z lineární elastické oblasti a nelineární elasticko-plastické oblasti.



Obr. 4.18: Ohybové křivky objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg lisovaných při teplotě 400 °C

Mechanické vlastnosti experimentálních materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg jsou uvedeny v tabulce 4.8. Zvýšením množství Mg ve struktuře z 0,5 na 1 % Mg bylo docíleno přibližně stejné pevnosti v ohybu (cca 350 MPa). Také mikrotvrdost obou experimentálních materiálů byla přibližně totožná. Výrazný rozdíl byl však pozorován u průhybu na mezi pevnosti v ohybu, kdy objemový materiál s 1 % Mg dosahoval podstatně nižší hodnoty (cca 0,5 mm).

1 ab. 4.6. Vysiedky meenamekyen vlasinosti objemoveno materialu Zii ⁷ ,5-0,5 a 1 70 Mg			
Obsah Mg (hm. %)	R _{mo} (MPa)	y_{max} (mm)	HV 0,025
0,5	347	1,17	53±3
1	555	0,74	33±8

Tab. 4.8: Výsledky mechanických vlastností objemového materiálu Zn7,5-0,5 a 1 % Mg

Fraktografické hodnocení

Na lomových plochách získaných na vzorcích z Zn7,5-0,5 a 1 % Mg po zkoušce tříbodým ohybem (obrázky 4.19 a 4.20) byl pozorován převážně tvárný interkrystalický lom. Na lomových plochách byl pozorován také tvárný transkrystalický lom především, který se převážně vyskytoval na větších částicích.



Obr. 4.19: Lomová plocha objemového materiálu Zn7,5-0,5 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C (a) a její detail (b), SEM-SE



Obr. 4.20: Lomová plocha objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C (a) a její detail (b), SEM-SE

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Práškový základní materiál

K přípravě objemového materiálu byl použit jako základní materiál Zn práškový materiál o průměrné velikosti částic 7,5 a 150 µm a Mg práškový materiál s garantovanou největší velikostí částic 50 µm. Prášky Zn se lišily také tvarem, kdy Zn7,5 prášek měl převážně sférický tvar a Zn150 prášek převážně tyčinkovitý tvar. Tento rozdíl v tvaru částic je pravděpodobně způsoben rozdílnými metodami výroby těchto práškových materiálů. Prášek Mg měl převážně sférický charakter. Pravděpodobně během výroby nebo během manipulace se základním materiálem došlo k zoxidování povrchové vrstvy prášků vlivem vzdušného kyslíku. Obsah kyslíku v základních materiálech byl stanoven pomocí metody EDS. Hmotnostně měl nejvyšší obsah kyslíku Zn7,5, který vykazoval značnou polydisperzitu velikostí částic. Nejmenší obsah kyslíku měl Zn150, pravděpodobně kvůli nejmenšímu měrnému povrchu ze všech použitých práškových materiálů.

Charakterizace připravených experimentálních materiálů

Pomocí metody lisování za tepla při lisovacím tlaku 500 MPa byly připraveny objemové materiály Zn150-0; 5 a 10 hm. % Mg při lisovací teplotě 300 °C, Zn150-0,5 hm. % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 hm. % Mg při lisovací teplotě 400 °C. Objemový materiál Zn150-1 hm. % Mg a Zn7,5-2 hm. % Mg nebylo možné metodou lisování za tepla při lisovací teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa připravit kvůli vysokému podílu taveniny během přípravy vzorků.

Experimentální materiály lisované za tepla při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa

Struktura připravených experimentálních materiálů s 0, 5 a 10 hm. % vykazovala plastickou deformaci částic. Objemový materiál Zn150-0 % Mg vykazoval vysoký stupeň zhutnění, nízkou pórovitost a velikost částic delší i než 200 µm. Oproti objemovému materiálu Zn150-0 % Mg vykazovaly směsi s 5 a 10% obsahem Mg výrazně vyšší pórovitost, přičemž nejvyšší pórovitost byla pozorována u Zn150-10 % Mg. Pomocí fázové analýzy (XRD) bylo stanoveno, že struktura Zn150-10 % Mg obsahuje Zn, Mg, kongruentně tající intermetalickou fázi MgZn₂ a inkongruentně tající fázi Mg₂Zn₁₁. Z důvodu podobnosti struktur experimentální materiál s 5 a 10 % Mg je pravděpodobné, že i objemový materiál Zn150-5 % Mg obsahuje stejné fázové složení. Struktury Zn150-5 a 10 % Mg obsahovaly zdeformované částice Zn, na jejíchž hranicích se vytvořily vysoce porézní fáze Mg₂Zn₁₁. Tloušťka fáze Mg₂Zn₁₁ byla u experimentálních materiálů s 5 a 10% obsahem Mg byly přibližně stejná. Póry ve fázi Mg₂Zn₁₁ vznikly pravděpodobně na původních místech částic Mg. Nejvyšší pórovitost tedy vykazoval experimentální materiál s 10 % Mg právě kvůli nejvyššímu obsahu fáze Mg₂Zn₁₁. Uvnitř fáze Mg₂Zn₁₁ byla vyloučena fáze MgZn₂, která byla obsažena v největším množství u experimentálního materiálu s 10 % Mg. Fáze MgZn₂ tvořila u experimentálního materiálu s 10 % Mg útvary podstatně delší než u experimentálního materiálu s 5 % Mg. Ve struktuře objemového materiálu s 10 % Mg byl obsažen čistý Mg, který nebyl na LM a SEM identifikován.

Fázové složení i s vyznačenými stanovenými fázemi Mg, Zn, MgZn₂ a Mg_2Zn_{11} experimentálních materiálů Zn150-5 a 10 % bylo znázorněno na rovnovážném diagramu Mg-

Zn, který je uveden na obrázku 4.21. Pomocí pákového pravidla bylo u rovnovážné binární směsi Zn-10 % Mg stanoveno složení na 40 hm. % MgZn₂ a 60 hm. % Mg₂Zn₁₁. Toto složení je značně odlišné oproti fázovému složení Zn150-10 % Mg lisované za tepla. Zvláště významný je výrazný pokles obsahu fáze Mg₂Zn₁₁ a vysoký obsah Zn. Rovnovážný materiál Zn-5 % Mg by měl podle pákového pravidla obsahovat 78 hm. % Mg₂Zn₁₁ a 22 hm. % Zn. Ve struktuře experimentálního materiálu s 5 % Mg však byla obsažena kromě těchto fází také intermetalická fáze MgZn₂. Také objemový materiál s 5% obsahem Mg by pravděpodobně mohl obsahovat ve své struktuře Mg jako je tomu u Zn150-10 % Mg. Hořčík však nebyl ve strukturách objemových materiálů Zn150-5 a 10 % Mg (SEM, LM) identifikován, proto by bylo vhodné v dalších výzkumech potvrdit obsah Mg v Zn150-5 % Mg např. pomocí metody XRD. Snížení množství Mg u objemového materiálu Zn150-10 % Mg v experimentálním



Obr. 4.21: Binární diagram Mg-Zn s vyznačením vzniku fází pro objemové materiály Zn150-5 a 10 hm. % Mg lisované při teplotě 300 °C [10]

V práci [40] bylo stanoveno chemické složení u odlitků Zn-8,3 % Mg na α -Zn a Mg₂Zn₁₁. Výzkum [58] zabývající se přípravou pěn na bázi Zn-Mg s pomocí CaCO₃ jako nadouvadla stanovil chemické složení u pěny Zn-10 % Mg na Zn, MgZn₂, Mg₂Zn₁₁ a zbytky po nadouvadle. Metodou přípravy této pěny bylo lisování za studena při lisovacím tlaku 350 MPa a následné lisování za tepla při lisovací teplotě 290–330 °C a tlaku 350 MPa [58]. Následovalo zahřátí vzorků na teplotu 600–640 °C po dobu 80–180 s [58]. Výzkum [39] se zabýval odlitky Zn-5 % Mg, ve kterých byly stanoveny fáze α -Zn, MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. V práci [40] byl připraven také odlitek Zn-5,4 % Mg, který měl stejné fázové složení jako u dříve zmíněné Zn-8,3 % Mg.

U objemových materiálů Zn150-5 a 10 % Mg byly identifikovány Zn částice a intermetalické fáze MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁. Proto byla lokální mikrotvrdost těchto objemových materiálů rozdílná. Objemový materiál Zn150-0 % Mg lisovaný při 300 °C, se kterým budou objemové materiály srovnány, obsahoval pouze Zn částice. Mikrotvrdost Zn částic vzrůstala se zvyšujícím se obsahem Mg až na hodnotu cca 70 HV 0,025. To je pravděpodobně způsobeno různým složením Zn částic, způsobené rozpuštěním Mg v těchto částicích. Tvrdost Lavesovy fáze MgZn₂ byla u experimentálních materiálů s 5 a 10 % Mg přibližně stejná a dosahovala hodnoty cca 400 HV 0,025. V práci [54] byla stanovena mikrotvrdost MgZn₂ na 320 HV 0,025, což je hodnota nižší než byla stanovena v této diplomové práci. Výzkum [39] stanovil mikrotvrdost MgZn₂ na cca 350 HV 0,1. Dále objemové materiály s 5 a 10 % Mg obsahovaly vysoce porézní fázi Mg₂Zn₁₁. Hodnota tvrdosti fáze Mg₂Zn₁₁ klesla při vzrůstajícím obsahu Mg z hodnoty cca 230 HV 0,025 na hodnotu cca 120 HV 0,025. Snížení tvrdosti je pravděpodobně způsobeno vyšší pórovitostí objemového materiálu s 10 % Mg než u materiálu s 5 % Mg. Pravděpodobně má na mikrotvrdost u Zn150-10 % Mg výraznější vliv propad hrotu v místě pórů fáze Mg₂Zn₁₁. Pórovitost uvnitř fáze Mg₂Zn₁₁ mohla také iniciovat vznik trhliny na povrchu objemového materiálu, což mohlo mí vliv na šířku vpichu. Výzkum [40] stanovil tvrdost Mg₂Zn₁₁ na odlitku Zn-8,3 % Mg na 226 HV 0,5. Extrudovaný materiál Zn-3 hm. % Mg (250 °C) studovaný v práci [41] dosahoval tvrdosti 117 HV a obsahoval eutektickou směs Zn a Mg₂Zn₁₁. Odlitek Zn-3 % Mg (eutektická směs) dosahoval tvrdosti 175 HV 5 [45].

Pevnost v ohybu Zn150-0; 5 a 10 % Mg klesala se vzrůstajícím množstvím Mg ve směsi z hodnoty cca 190 MPa na hodnotu cca 120 MPa. Průhyb na mezi pevnosti v ohybu byl u experimentálního materiálu Zn150-0 % Mg podstatně vyšší než u experimentálních materiálů s 5 a 10 % Mg. Důvod snížení pevnosti a houževnatosti je vysoce porézní fáze Mg2Zn₁₁ a velmi křehká fáze MgZn₁₁. Objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg vykazovaly přibližně stejné hodnoty pevností v ohybu (cca 350 MPa). V práci [40] byla stanovena mez pevnosti v ohybu odlitků Zn-5,4 a 8,3 % Mg. Odlitek s 5,4 % Mg dosahoval pevnosti v ohybu přibližně 120 MPa. Pevnost v ohybu odlitku Zn-8,3 % Mg nebylo možné stanovit kvůli vysoké křehkosti směsi [40]. Pokles pevnosti v ohybu těchto odlitků [40] je výraznější než u vzorků připravených v této diplomové práci, což je pravděpodobně způsobeno rozdílným chemickým složením a jemnozrnnější strukturou studovaných experimentálních materiálů lisovaných za tepla.

Fraktografie objemových materiálů Zn150-0; 5 a 10 % Mg byla hodnocena na lomových plochách po zkoušce tříbodým ohybem. Objemový materiál Zn150-0 % Mg vykazoval převážně interkrystalický tvárný lom. Na jeho plochách je možné také pozorovat transkrystalický tvárný lom. Objemové materiály Zn150-5 a 10 % vykazovaly převážně transkrystalický štěpný lom, který byl zvláště pozorován na částicích Zn. U fází Mg₂Zn₁₁ a MgZn₂ byl lom interkrystalický štěpný. Změna typu lomu měla za následek zkřehnutí objemových materiálů Zn150-5 a 10 % Mg.

Experimentální materiály lisované za tepla při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa

Struktury objemových materiálů Zn150-0,5 % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 % Mg si byly výrazně podobné, vysoce zhutněné, obsahovaly plasticky zdeformované částice a nízký počet pórů. Kvantitativním hodnocením snímků bylo stanoveno, že struktury obsahuje přibližně stejný

počet pórů. Tyto póry byly nepravidelné nebo sférické. Nepravidelné póry dosahují v některých směrech i 50 µm a pravděpodobně vznikly na původních místech Mg částic. Sférické póry vznikly během lisování, kdy došlo k uzamčení plynu ve struktuře objemového materiálu. Zmenšení pórovitosti by pravděpodobně mohlo být dosaženo zvýšením lisovacího tlaku. Velikost částic objemových materiálů byla rozdílná. Objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg vykazovaly velikosti částic v přibližném rozmezí 1–50 µm, zatímco struktura objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg obsahovala částice v přibližném rozmezí velikostí 10–200 µm. Objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg a Zn150-0,5 % vykazovaly také vznik difuzního spojení mezi částicemi.

Pomocí XRD analýzy provedené u objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg bylo stanoveno, že tento objemový materiál obsahuje tuhý roztok Zn a ZnO. Hořčík nebyl pomocí XRD stanoven, proto je pravděpodobně rozpuštěn v Zn. Na obrázku 4.22 bylo znázorněno rovnovážné fázové složení semisolid binárních materiálů Zn-0,5 a 1 % Mg. Za dané teploty obsahuje rovnovážná binární směs taveninu a tuhý roztok α -Zn. Během chlazení objemového materiálů Zn7,5-1 % Mg došlo pravděpodobně k zatuhnutí taveniny přesycené Mg podél hranic částic α -Zn.



Obr. 4.22: Binární diagram Mg-Zn s vyznačením vzniku fází pro objemové materiály Zn150-0,5 hm. % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 hm. % Mg lisované při teplotě 300 °C [10]

V prácích [35, 39, 40] byla u odlitků Zn-0,8 a 1 % Mg stanovena také intermetalická fáze Mg₂Zn₁₁, která byla rovnoměrné rozložena podél hranic zrn. Práce Kubáska [36], který připravil objemový materiál Zn-0,8 % Mg extruzí při teplotě 300 °C, stanovila chemické složení této struktury na α-Zn a fáze Mg₂Zn₁₁. Stejných závěrů bylo dosaženo při extruzi Zn-1 % Mg při teplotě 250 °C uvedené v pracích [41, 42]. Z toho důvodu je možné, že by studovaný objemový materiál Zn7,5-1 % Mg mohl při delší době lisování nebo pomalejšímu ochlazování obsahovat kromě tuhého roztoku α-Zn také intermetalickou fázi Mg₂Zn₁₁. Podle

práce [41] zabývající se extruzí objemového materiálu Zn-0,5 % Mg při teplotě 300 °C bylo chemické složení struktury stejné jako u směsi Zn-1 % Mg. To je pravděpodobné i u této diplomové práce, kdy objemové materiály Zn150-0,5 % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 % Mg lisované při teplotě 400 °C mají pravděpodobně stejné chemické složení (α -Zn a ZnO).

Objemový materiál Zn150-0,5 % Mg dosahoval vyšší tvrdosti (cca 65 HV 0,025) než objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg (55 HV 0,025). To je pravděpodobně způsobeno větším deformačním zpevněním částic. V prácích [54, 57] byla stanovena tvrdost Zn150 a Zn7,5 lisovaných za tepla při teplotě 400 °C přibližně na 45 HV 0,025. Tyto hodnoty mikrotvrdostí čistých Zn objemových materiálů jsou nižší než u studovaných objemových materiálů na bázi Zn-Mg. To je pravděpodobně způsobeno vznikem tuhého roztoku α -Zn u objemových materiálů s 0,5 a 1 % Mg. Výzkum [40] stanovil tvrdost odlitků Zn-0,8 a 1,6 % Mg na přibližně 90 HV5. Další práce [41] stanovila tvrdost extrudovaného materiálu Zn-0,5 % Mg při teplotě 250 °C na 65 HV a Zn-1 % Mg na 75 HV.

Objemový materiál Zn150-0,5 % Mg dosahoval oproti Zn7,5-0,5 % Mg menší hodnotu pevnosti v ohybu cca o 20 MPa, průhyb na mezi pevnosti v ohybu však vykazoval přibližně stejný. Rozdíl v pevnostech v ohybu je pravděpodobně způsoben jemnozrnnější strukturou objemového materiálu Zn7,5-0,5 % Mg. Průhyb na mezi pevnosti v ohybu byl u objemového materiálu Zn7,5-0,5 % Mg výrazně vyšší než u objemového materiálu Zn7,5-1 % Mg. To je pravděpodobně způsobeno odlišným složením a rozložením tuhého roztoku α -Zn ve struktuře Zn7,5-0,5 % Mg.

Výrazný nárůst pevnosti v ohybu a průhybu oproti Zn150 % Mg lisovaného při teplotě 400 °C [57] byl pozorován u objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg. Pevnost v ohybu a průhyb objemového materiálů Zn7,5-0,5 % Mg byl cca o 50 MPa, respektive o 0,2 mm vyšší než u čistého Zn7,5 lisovaného při teplotě 400 °C, studovaného v práci [54]. V práci [40] byla stanovena mez pevnosti v ohybu odlitků Zn-0,8 a 1,6 % Mg. Nejvyšší pevnosti v ohybu (320 MPa) dosahoval Zn-0,8 % Mg. Při zvyšování množství Mg došlo ke snížení pevnosti v ohybu na přibližně 270 MPa pro Zn-1,6 % Mg [40].

V práci [41] byla stanovena pevnost v tahu extrudovaných směsí Zn-Mg při teplotě 250 °C. Vzorek Zn-0,5 % Mg dosahoval pevnosti v tahu 297 MPa a vzorek Zn-1 % Mg dosahoval pevnosti tahu 340 MPa. Odlitý vzorek Zn-1 % Mg z práce [35] dosahoval pevnosti v tahu pouze 200 MPa. Extrudovaná směs Zn-0,8 % Mg (teplota extruze 300 °C) z výzkumu [36] dosahovala pevnosti v tlaku 200 MPa.

Na lomové ploše po zkoušce tříbodým ohybem objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg lze pozorovat převážně transkrystalický tvárný lom. Kromě tvárného lomu lze pozorovat také štěpný lom některých částic. Tento typ lomu je stejný jako u čistého Zn150 studovaného v práci [57]. Oproti Zn150-0,5 % Mg je u objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg lom převážně interkrystalický tvárný. Na největších částicích lze pozorovat také podíl transkrystalického tvárného lomu, který byl charakterizován i u Zn150-0,5 % Mg. Stejný typ lomu jako u objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg byl pozorován u čistého Zn7,5, který byl studován v práci [54].

6 ZÁVĚR

Pomocí metody lisování za tepla při lisovacím tlaku 500 MPa a teplotě 300 °C byly připraveny objemové materiály Zn150-0; 5 a 10 % Mg. Při lisovací teplotě 400 °C byly připraveny objemové materiály Zn150-0,5 % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 % Mg. Experimentální materiály Zn7,5-2 % Mg a Zn150-1 % Mg lisované při teplotě 400 °C nebylo možné připravit z důvodu vysokého zastoupení taveniny během procesu lisování za tepla.

Experimentální materiály lisované za tepla při teplotě 300 °C a tlaku 500 MPa

Experimentální materiály Zn150-5 a 10 % Mg lisované za tepla při teplotě 300 °C vykazovaly oproti experimentálnímu materiálu Zn150-0 % Mg lisovanému za tepla při teplotě 300 °C výrazně vyšší pórovitost zvláště kvůli porézní intermetalické struktuře Mg₂Zn₁₁. Pórovitost měl ze všech experimentálních materiálů nejvyšší Zn150-10 % Mg. Také struktury s 5 a 10% obsahem Mg vykazovaly plastickou deformaci částic. Fázové složení objemových materiálů Zn150-5 a 10 % se skládalo ze Zn, Mg a intermetalických fází MgZn₂ a Mg₂Zn₁₁.

Mikrotvrdost objemových materiálů Zn150-5 a 10 % Mg byla závislá na lokálním složení struktury. V oblastech MgZn₂ dosahovala mikrotvrdost hodnoty cca 400 HV 0,025. Se zvyšujícím se obsahem Mg v objemovém materiálu lisovaném při teplotě 300 °C došlo k lokálnímu nárůstu tvrdosti v oblastech Zn částic až na hodnotu 70 HV 0,025 a k lokálnímu poklesu v oblastech Mg₂Zn₁₁ až na hodnotu cca 120 HV 0,025.

Se zvyšujícím se množství Mg v experimentálních materiálech Zn150-0; 5 a 10 % Mg lisovaných při teplotě 300 °C došlo ke snížení průhybu z 0,30 mm až na hodnotu pod 0,10 mm. Pevnost v ohybu taky s rostoucím množstvím Mg klesala až na hodnotu cca 120 MPa pro experimentální materiál s 10 % Mg. Fraktografickým hodnocením na plochách po zkoušce tříbodým ohybem bylo zjištěno, že vzorky Zn150-0 % a Zn150-5 a 10 % Mg mají odlišný typ lomu.

Experimentální materiály lisované za tepla při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa

Experimentální materiály Zn150-0,5 % Mg a Zn7,5-0,5 a 1 % Mg lisované za tepla při teplotě 400 °C vykazovaly podobnou málo porézní mikrostrukturu s plasticky zdeformovanými částicemi Zn. Fázové složení, které bylo stanoveno metodou XRD u Zn7,5-1 % Mg, je pravděpodobně u zmíněných tří objemových materiálů stejné a je složeno z tuhého roztoku α -Zn a ZnO. Na strukturách objemových materiálů Zn7,5-0,5 a 1 % Mg bylo možné pozorovat vznik difuzního spoje mezi částicemi Zn. Hlavním rozdíl mezi strukturou Zn7,5-0,5 % Mg a Zn150-0,5 % Mg byl v rozmezí velikosti a plastické deformaci Zn částic.

Objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg, které byly lisovány při teplotě 400 °C, dosahovaly vyšší mikrotvrdosti (cca 55 HV 0,025) než čisté Zn7,5 materiály studované v jiných prácích. Nejvyšší mikrotvrdosti (cca 65 HV 0,025) ze studovaných objemových materiálů lisovaných při teplotě 400 °C dosahuje pravděpodobně kvůli největší plastické deformaci částic objemový materiál Zn150-0,5 % Mg.

Nejvyšší pevnosti v ohybu (cca 350 MPa) dosahovaly objemové materiály Zn7,5-0,5 a 1 % Mg. Objemový materiál Zn7,5-0,5 % Mg navíc vykazoval vysokou houževnatost. Objemový Zn150-0,5 % Mg dosahoval stejného průhybu na mezi pevnosti jako Zn7,5-0,5 % Mg, jeho pevnost v ohybu byla nižší (cca 320 MPa) pravděpodobně kvůli jeho hrubozrnnější struktuře. Přesto objemový materiál Zn150-0,5 % Mg vykazoval nejvyšší nárůst mechanických vlastností oproti čistému Zn150, který byl studován v jiných pracích. Typ lomu byl u objemových materiálů MgZn7,5-0,5 a 1 % Mg a Zn150-0,5 % Mg odlišný pravděpodobně kvůli většímu plastickému zpevnění u objemového materiálu Zn150-0,5 % Mg.

Výsledky této práce je možné využít k optimalizaci výroby binárních nebo ternárních směsí na bázi Zn-Mg pomocí práškové metalurgie, konkrétně metodou lisování za tepla. Pro další výzkum by bylo vhodné se zaměřit na chování objemových materiálů na bázi Zn-Mg při vyšším obsahu Mg než 10 hm. %.
7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

BSE CIP ECAP EDS/EDX ESEM HCP	zpětně odražené elektrony izostatické lisování za studena úhlové protlačování energiově disperzní analýza enviromentální rastrovací elektronová mikroskopie hexagonální neitěsněji uspořádaná mřížka
HIP	izostatické lisování za tepla
hMSC	mezenchymální kmenové buňky kostní dřeně
HPT	torze za vysokého tlaku
ICP-AES	kombinace metod indukčně vázaného plazmatu s atomovou emisní spektrometrií
IHPT	přírůstková torze za vysokého tlaku
in vitro	měření ve zkumavce
in vivo	v živém organismu
LM	světelná mikroskopie
PREP	rotační elektrodová atomizace s využitím plazma
REP	rotační elektrodová atomizace
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
XRD	rentgenova difrakchi analyza
A	tažnost
D	faktor zhutnění
F	síla
h	výška výlisku
Н	sypná výška
n	počet otočení vzorku
r	vzdálenost od středu vzorku v podélném směru
R_e	mez kluzu v tahu
R_m	mez pevnosti v tahu
R_{tm}	mez pevnosti v tlaku
t	tloušťka plastické zóny
V	posuv
V_m	molární objem
<i>Е</i> , <i>Е</i> _{<i>Vm</i>}	von Misesova deformace
$ ho_{green}$	hustota vzorku po zhutnéní ta zasti slej hustota 1000/ zhota žnýh s těls
$ ho_{teor.}$	teoreticka nustota 100% znutneneno telesa
$ ho_{zd.}$	zdaniiva nustota praskoveno materialu

8 CITACE

- PORTER, Frank. Zinc handbook: properties, processing, and use in design. New York: M. Dekker, c1991. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 73. ISBN 08-247-8340-9.
- [2] LI, Huafang, Hongtao YANG, Yufeng ZHENG, Feiyu ZHOU, Kejin QIU a Xiang WANG. *Design and characterizations of novel biodegradace terory Zn-based alloys with IIA nutriet alloying elements Mg, Ca and Sr* [online]. 2015, 83, 95-102 [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.089. ISSN 02641275. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515003536
- [3] BOWEN, Patrick K., Jan-Marten SEITZ, Roger J. GUILLORY, Jacob P. BRAYKOVICH, Shan ZHAO, Jeremy GOLDMAN a Jaroslaw W. DRELICH. Evaluation of wrought Zn-Al alloys (1, 3, and 5 wt % Al) through mechanical and in vivo testing for stent applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2017, , [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1002/jbm.b.33850. ISSN 15524973. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.b.33850
- [4] PARISOT, R., S. FOREST, A.-F. GOURGUES, A. PINEAU a D. MAREUSE. Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet. Computational Materials Science [online]. 2000, 19(1-4), 189-204 [cit. 2016-05-15]. DOI: 10.1016/S0927-0256(00)00155-5. ISSN 09270256. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025600001555
- [5] GUPTA, M. a Mui Ling Sharon. NAI. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. New York, c2011. ISBN 978-0-470-49417-2.
- [6] LI, Xiaohui. Enhancend Ductility of Mg Alloys Containing Rare Earth Elements. Německo, 2013. Dizertační práce. RWTH Aachen University.
- [7] KAINER, K. U. *Magnesium alloys and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. ISBN 35-273-0570-X.
- [8] MEZBAHUL-ISLAM, Mohammad, Ahmad Omar MOSTAFA a Mamoun MEDRAJ. Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data. *Journal of Materials* [online]. 2014, 2014, 1-33 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1155/2014/704283. ISSN 2314-4866. Dostupné z: http://www.hindawi.com/journals/jma/2014/704283/
- [9] GHOSH, P., M. MEZBAHUL-ISLAM a M. MEDRAJ. Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg-Zn, Mg-Sn, Sn-Zn and Mg-Sn-Zn systems. Calphad [online]. 2012, 36, 28-43 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1016/j.calphad.2011.10.007. ISSN 03645916. Dostupné Z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591611001064
- [10] KAMMERER, C.C., S. BEHDAD, L. ZHOU, F. BETANCOR, M. GONZALEZ, B. BOESL a Y.H. SOHN. Diffusion kinetics, mechanical properties, and crystallographic characterization of intermetallic compounds in the Mg-Zn bingy system. *Intermetallics* [online]. 2015, 67, 145-155 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.08.001. ISSN 09669795. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979515300467

- [11] UPADHYAYA, G. S. *Powdermetallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002. ISBN 1 898326 40 1.
- [12]KRAUS, Václav. Tepelné zpracování a slinování. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [13] SKOTNICOVÁ, Kateřina. Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [14]KHADKA, Prakash, Jieun RO, Hyeongmin KIM, et al. Pharmaceutical partije technologies: Anapproach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2014, 9(6), 304-316 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.05.005. ISSN 18180876. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1818087614000348
- [15] RAJASEKARAN, R. Encyklopedia of engineering: Ultimate core concepts of "ENGINEERING" [online]. In: . [cit. 2018-01-14]. Dostupné z: http://www.mechscience.com/
- [16] Powder processes: Powder metallurgy. In: *The library of manufacturing* [online]. [cit.2018-01-14].Dostupnéhttp://thelibraryofmanufacturing.com/powder processes.html#top

nup.//menoraryonnanuracturing.com/powder_processes.num#top

- [17] Kobelko [online]. 2017 [cit. 2018-02-13]. Dostupné z: http://www.kobelco.co.jp/english/
- [18] ZHILYAEV, A a T LANGDON. Using high-pressure torion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science* [online]. 2008, 53(6), 893-979 [cit. 2018-02-13]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002. ISSN 00796425. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964250800025X
- [19] BORODACHENKOVA, Marina, Wei WEN a António Manuel de Bastos PEREIRA. High-Pressure Torsion: Experiments and Modeling. *Severe Plastic Deformation Techniques* [online]. InTech, 2017, 2017-08-09, 53(6), 893-979 [cit. 2018-02-13]. DOI: 10.5772/intechopen.69173. ISBN 978-953-51-3425-1. ISSN 00796425. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/severe-plastic-deformation-techniques/high-pressuretorsion-experiments-and-modeling
- [20] HOHENWARTER, A. Incremental high pressure torsion as a novel severe plastic deformation process: Processing features and application to copper. Materials Science and Engineering: A [online]. 2015, 626, 80-85 [cit. 2018-02-13]. DOI: 10.1016/j.msea.2014.12.041. ISSN 09215093. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931401541X
- [21] VALIEV, Ruslan Z. a Terence G. LANGDON. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science* [online]. 2006, **51**(7), 881-981 [cit. 2018-02-14]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.003. ISSN 00796425. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642506000120
- [22]ZHANG, Zhao-Hui, Zhen-Feng LIU, Ji-Fang LU, Xiang-Bo SHEN, Fu-Chi WANG a Yan-Dong WANG. The sintering mechanism in spark plasma sintering Proof of the occurrence of spark discharge. *Scripta Materialia* [online]. 2014, **81**, 56-59 [cit. 2018-02-18]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.03.011. ISSN 13596462. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646214001080

- [23] *Scripta Materialia*. 2009, **60**(10). ISSN 13596462. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646208008907
- [24] MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy* [online]. 2013, 45(4), 322-328 [cit. 2018-02-18]. DOI: 10.1179/003258902225007041. ISSN 0032-5899. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/003258902225007041
- [25] SONG, Shi-Xue, Zhi WANG a Guo-Pu SHI. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(2), 1393-1396 [cit. 2018-02-18]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.080. ISSN 02728842. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212007146
- [26] *Powder Technology* [online]. 2012, **221** [cit. 2018-02-18]. ISSN 00325910. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591012000083
- [27] BAUSER, M, G SAUER a Klaus SIEGERT. *Extrusion*. 2nd ed. Materials Park, ASM International, c2006. ISBN 9780871708373.
- [28] Methods of Compacting/Powder Metallurgy: Extruding. In: Allengineering-info [online]. [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: http://allengineering-info.blogspot.cz/2011/05/methods-ofcompacting-powder-metallurgy.html
- [29] FRIAUF, James B. *The crystal structure of MgZn2*. California Institute of Technology, 1926. Dostupné také z: http://resolver.caltech.edu/CaltechETD:etd-11112004-102634. Dizertační práce.
- [30] DAS, Sazol K., Young-Min KIM, TaeKwon HA a In-Ho JUNG. Investigation of anisotropic diffusion behavior of Zn in hcp Mg and interdiffusion coefficients of intermediate phases in the Mg-Zn system. *Calphad*. 2013, 42, 51-58. DOI: 10.1016/j.calphad.2013.07.002. ISSN 03645916. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591613000576
- [31]KATARIVAS LEVY, Galit, Jeremy GOLDMAN a Eli AGHION. The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants—A Review Paper. *Metals* [online]. 2017, 7(12), 402- [cit. 2018-02-23]. DOI: 10.3390/met7100402. ISSN 2075-4701. Dostupné z: http://www.mdpi.com/2075-4701/7/10/402
- [32]ZHENG, Y.F., X.N. GU a F. WITTE. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2014, 77, 1-34 [cit. 2018-02-23]. DOI: 10.1016/j.mser.2014.01.001. ISSN 0927796x. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X14000023
- [33] WANG, Liqing, Yufeng HE, Hong ZHAO, Hongbo XIE, Song LI, Yuping REN a Gaowu QIN. Effect of cumulative strain on the microstructural and mechanical properties of Zn-0.02 wt%Mg alloy wires during room-temperature drawing process. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2018, 740, 949-957 [cit. 2018-02-25]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.059. ISSN 09258388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818300604
- [34]XIAO, Chi, Liqing WANG, Yuping REN, et al. Indirectly extruded biodegradable Zn-0.05wt%Mg alloy with improved strength and ductility: In vitro and in vivo studies [online]. 2018, , - [cit. 2018-02-26]. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.01.006. ISSN 10050302. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030218300070

- [35] VOJTĚCH, D., J. KUBÁSEK, J. ŠERÁK a P. NOVÁK. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta Biomaterialia* [online]. 2011, 7(9), 3515-3522 [cit. 2018-02-26]. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.05.008. ISSN 17427061. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706111002017
- [36] KUBÁSEK, J., D. VOJTĚCH, E. JABLONSKÁ, I. POSPÍŠILOVÁ, J. LIPOV a T. RUML. Structure, mechanical characteristics and in vitro degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys. Materials Science Engineering: *C* [online]. 2016, 58, 24-35 [cit. 2018-02-26]. DOI: and 10.1016/j.msec.2015.08.015. **ISSN** 09284931. Dostupné Z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092849311530271X
- [37]ÇAKMAK, Gülhan a Tayfur ÖZTÜRK. Milling of magnesium powders without additives. *Powder Technology* [online]. 2013, 237, 484-488 [cit. 2018-02-27]. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.12.026. ISSN 00325910. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003259101200825X
- [38] ČAPEK, Jaroslav, Eva JABLONSKÁ, Jan LIPOV, Tomáš František KUBATÍK a Dalibor VOJTĚCH. Preparation and characterization of porous zinc prepared by spark plasma sintering as a material for biodegradable scaffolds. Materials Chemistry and **Physics** [online]. 2018, 203, 249-258 [cit. 2018-02-27]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.008. **ISSN** 02540584. Dostupné Z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417307903
- [39] YAO, Caizhen, Zichao WANG, See Leng TAY, Tianping ZHU a Wei GAO. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2014, 602, 101-107 [cit. 2018-02-27]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.025. ISSN 09258388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838814006021
- [40] KUBÁSEK, Jiří, Iva POSPÍŠILOVÁ, Dalibor VOJTĚCH, Eva JABLONSKÁ a Tomáš RUML. Structural, mechanical and cytotoxicity characterization of as-cast biodegradable Zn-xMg (x = 0.8–8.3 %) alloys: Strukturne, mehanske in citotoksične lastnosti biorazgradljive Zn-xMg (x = 0,8–8,3 %) zlitine v litem stanju. *Materiali in technologije / Materials and technology*. 2014, **48**(5), 623–629. ISSN 1580-2949.
- [41] MOSTAED, E., M. SIKORA-JASINSKA, MOSTAED, S. LOFFREDO, A.G. DEMIR,
 B. PREVITALI, D. a R. BEANLAND. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials [online]. 2016, 60 [cit. 2018-03-01]. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018. ISSN 17516161. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1751616116300388
- [42]GONG, Haibo, Kun WANG, Randy STRICH a Jack G. ZHOU. In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy. DOI: 10.1002/jbm.b.33341. ISBN 10.1002/jbm.b.33341. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.b.33341
- [43] SHEN, Chao, Xiwei LIU, Bo FAN, et al. Mechanical properties, in vitro degradation behavior, hemocompatibility and cytotoxicity evaluation of Zn-1.2Mg alloy for biodegradable implants. *RSC Advances*. 2016, 6(89), 86410-86419. DOI:

10.1039/C6RA14300H. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA14300H

- [44] LIU, Xiwei, Jianke SUN, Kejin QIU, Yinghong YANG, Zhongjie PU, Li LI a Yufeng ZHENG. Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 664, 444-452. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.116. ISSN 09258388. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815313736
- [45] DAMBATTA, M.S., S. IZMAN, D. KURNIAWAN, Saeed FARAHANY, Bashir YAHAYA a H. HERMAWAN. Influence of thermal treatment on microstructure, mechanical and degradation properties of Zn-3Mg alloy as potential biodegradable implant material. 2015, 85, 431-437. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.181. ISSN 02641275. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026412751530023X
- [46] LI, H. F., X. H. XIE, Y. F. ZHENG, et al. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports*. 2015, 5(1), -. DOI: 10.1038/srep10719. ISSN 2045-2322. Dostupné také z: http://www.nature.com/articles/srep10719
- [47] BAKHSHESHI-RAD, H.R., E. HAMZAH, H.T. LOW, M. KASIRI-ASGARANI, S. FARAHANY, E. AKBARI a M.H. CHO. Fabrication of biodegradable Zn-Al-Mg alloy: properties. corrosion behavior. cytotoxicity and antibacterial Mechanical activities. *Materials* С. 215-219. DOI: Science and Engineering: 2017, 73, ISSN 10.1016/j.msec.2016.11.138. 09284931. Dostupné také Z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493116324286
- [48] LI, Huafang, Hongtao YANG, Yufeng ZHENG, Feiyu ZHOU, Kejin QIU a Xiang WANG. Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. 2015, 83, 95-102. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.089. ISSN 02641275. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515003536
- [49] LIU, Xiwei, Jianke SUN, Yinghong YANG, Feiyu ZHOU, Zhongjie PU, Li LI a Yufeng ZHENG. Microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and hemocompatibility of novel Zn-Mg-Sr alloys as biodegradable metals. *Materials Letters*. 2016, 162, 242-245. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.07.151. ISSN 0167577X. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1530344X
- [50] LIU, Xiwei, Jianke SUN, Feiyu ZHOU, et al. Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application. *Materials Letters*. 2016, 94, 95-104. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.128. ISSN 02641275. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515309874
- [51] TANG, Zibo, Jialin NIU, Hua HUANG, Hua ZHANG, Jia PEI, Jingmin OU a Guangyin YUAN. Potential biodegradable Zn-Cu binary alloys developed for cardiovascular implant applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017, 72, 182-191. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.05.013. ISSN 17516161. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S175161611730200X
- [52] ČSN EN ISO 7438. WOZNIAK, Jan. *Kovové materiály Zkouška ohybem*. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 42 0401.

- [53]ČSN EN ISO 6507. WOZNIAK, Jan. Kovové materiály Zkouška tvrdosti podle Vickerse. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 42 0374.
- [54] KRYSTÝNOVÁ, M. *Procesy přípravy a charakterizace objemového materiálu z prášků Mg a Zn.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 88 s.
- [55] 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), 461- [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.3390/met7110461. ISSN 2075-4701. Dostupné z: http://www.mdpi.com/2075-4701/7/11/461
- [56]KRYSTÝNOVÁ, Michaela, Pavel DOLEŽAL, Stanislava FINTOVÁ, Matěj BŘEZINA, Josef ZAPLETAL, Jaromír WASSERBAUER a Petr PTÁČEK. Preparation and Characterization of Zinc Materials Prepared by Powder Metallurgy. *Metals* [online]. 2017, 7(10), 396- [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.3390/met7100396. ISSN 2075-4701. Dostupné z: http://www.mdpi.com/2075-4701/7/10/396
- [57] MOLEKOVÁ, K. Procesy přípravy a vlastnosti porézního zinkového materiálu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 52 s.
- [58] YANG, Donghui, Jianqing CHEN, Weiping CHEN, Lei WANG, Hui WANG, Jinghua JIANG a Aibin MA. *Fabrication of cellular Zn-Mg alloy foam by gas release reaction via powder metallurgical approach* [online]. 2017, **33**(10), 1141-1146 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.jmst.2017.03.019. ISSN 10050302. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030217300920