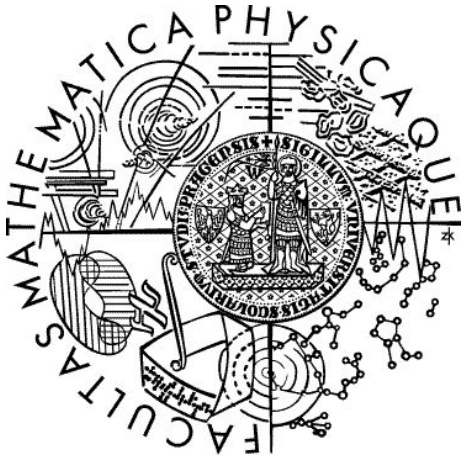
Univerzita Karlova v Prahe
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Mária Zemková

Biologicky odbouratelné materiály na bázi hořčíku pro stenty a kostní implantáty

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Dr. rer. nat. Robert Král, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Touto cestou sa chcem poďakovať vedúcemu bakalárskej práce Doc. Dr. rer. nat. Robertovi Královi, Ph.D. za jeho odborné vedenie, konzultácie nameraných výsledkov a pomoc pri deformačných skúškach. Moja nesmierna vďaka patrí konzultantovi RNDr. Petrovi Minárikovi, Ph.D. za čas, ktorý mi venoval a metodickú pomoc pri príprave vzoriek a meraní EBSD, koróznych skúšok a najmä za trpezlivosť pri meraní mikrovrdosti. Ďalej by som rada poďakovala pani Marte Čepovej za jej pomoc a ochotu pri testoch mikrotvrdosti a rovnako Ing. Jane Kálalovej za podnetné rady pri príprave vzoriek.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne ..... Podpis autora

Názov práce: Biologicky odbouratelné materiály na bázi hořčíku pro stenty a kostní implantáty

Autor: Mária Zemková

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedúci bakalárskej práce: doc. Dr. rer. nat. Robert Král, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: Bakalárska práca je zameraná na štúdium vplyvu mechanického spracovania, konkrétne rotačným kovaním (RS), na mikroštruktúru, mechanické vlastnosti a korózne vlastnosti. Tento vplyv bol skúmaný na horčíkovej zliatine AE42 s rôznym počtom prechodov RS, ktorá by mohla mať potenciálne využitie v medicíne. RS je výkonnejšou a lacnejšou náhradou iných techník dosahujúcich jemnozrnnú štruktúru. S touto metódou sa podarilo dosiahnúť takúto štruktúru s hranicami zŕn s vysokou uhlovou misorientáciou. Mikroštruktúra ale mala nehomogénny charakter, ktorý sa menil v radiálnom smere kovania. Bol pozorovaný nárast pevnosti s ratúcim počtom krokov RS, avšak zlepšenie koróznej odolnosti študovanej zliatiny nebolo dosiahnuté.
Vývoj mikroštruktúry bol pozorovaný skenovacou elektrónovou mikroskopiou. Mechanické vlastnosti boli charakterizované tlakovými deformačnými skúškami a meraním mikrotvrdosti. Na stanovenie koróznej odolnosti bola použitá lineárna polarizačná metóda.

Kľúčové slová: horčík, rotačné kovanie (RS), korózia, mechanické vlastnosti

Title: Biodegradable Mg-based materials for stents and bone implants

Author: Mária Zemková

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: doc. Dr. rer. nat. Robert Král, Ph.D., Department of Physics of Materials

Abstract: The bachelor thesis is focused on the effect of mechanical processing rotary swaging (RS), specifically on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties. The investigation was performed on the magnesium alloy AE42 with a different number of RS passes, which can be useful for medical applications. RS is more efficient and cheaper alternative to different material processing methods producing fine-grained structure. Fine-grain structure with grain boundaries with high angle misorientation was achieved by this process. Microstructure was inhomogeneous - the grain size decreased from the surface to the center. An improvement of mechanical properties with the increase in the number of swaging steps was observed. Processing also led to a decrease in corrosion resistance in this alloy.
Microstructure development was investigated by electron microscopy scanning. Development of mechanical properties was characterized by compression deformation tests and microhardness measurements. Linear polarization method was used for the interpretation of corrosion resistance.

Keywords: magnesium, rotary swaging, corrosion, mechanical properties

Obsah

1 Úvod **2**
1.1 Horčík a jeho zliatiny . . . 2
1.2 Horčík v medicíne . . . 3
1.3 Mechanické vlastnosti horčíkových zliatin . . . 4
1.3.1 Ultrajemnozrná štruktúra . . . 4
1.3.2 Spevňovanie . . . 5
1.4 Korózia horčíkových zliatin . . . 6
1.5 Rotačné kovanie . . . 7
1.6 Skúmaná zliatina . . . 8

2 Ciele bakalárskej práce **9**

3 Experimentálne metódy **10**
3.1 SEM . . . 10
3.2 Mikrotvrdosť a tlakové deformačné skúšky . . . 11
3.3 Korózna odolnosť . . . 12
3.4 Materiál a jeho príprava . . . 13

4 Výsledky merania a diskusia **14**
4.1 Svetelný mikroskop . . . 14
4.2 EBSD . . . 14
4.3 Mikrotvrdosť . . . 19
4.4 Tlakové deformačné skúšky . . . 20
4.5 Korózna odolnosť . . . 22

Záver **25**

Zoznam použitej literatúry **26**

Zoznam tabuliek **28**

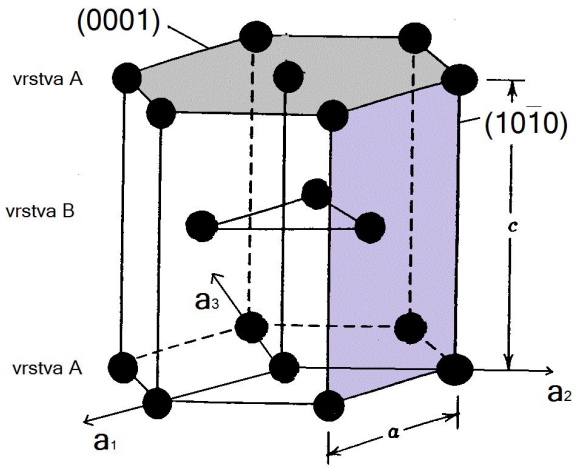
Zoznam použitých skratiek **28**

1. Úvod

1.1 Horčík a jeho zliatiny

Horčík je chemický prvok, ktorý má značku Mg, protónové číslo 12 a oxidačné číslo +2 (Mg^{+2}). Ide o leskle šedú pevnú látku. Je jedným z ôsmych hlavných prvkov zemskej kôry. V morskej vode nájdeme významný podiel jeho zastúpenia na Zemi [1]. Svetové zásoby sú prakticky neobmedzené, čo znamená, že pri ročnej výrobe 100 miliónov ton horčíku z chloridu horečnatého ($MgCl_2$) získaného z morskej vody, by klesol obsah horčíku v moriach o 0,12 % za milión rokóv [2]. Horčík je dôležitý biogénny prvok, ako významná zložka chlorofylu sa vyskytuje vo všetkých zelených rastlinách a v ľudskom tele zabezpečuje správnu funkciu organizmu [3].

Čistý horčík kryštalizuje v hexagonálnej kryštálovej štruktúre s najtesnejším usporiadaním (hexagonal close-packed - HCP). Pozícia atómov v HCP mriežke, bazálna (0001) a stenová rovina $(10\bar{1}0)$, je znázornená na obrázku 1.1. Mriežkové parametre čistého horčíku pri izbovej teplote sú $a = 0,3209$ nm a $c = 0,5210$ nm ($c/a = 1{,}623$) [4]. Hustota čistého horčíku pri izbovej teplote je 1,738 g.cm^{-3} a teplota topenia je 650 °C pri atmosférickom tlaku. Relatívna atómová hmotnosť je stanovená na 24,305 [5].



Obrázok 1.1: Základná bunka kryštálu horčíka.

Vďaka svojej pomerne veľkej reaktivite sa v prírode horčík vyskytuje len vo forme rôznych zlúčenín, najčastejšie vo forme uhličitanu. Začiatkom 19. storočia sa podarilo prvýkrát izolovať horčík pomocou elektrolýzy H. Davymu [6].

Zlúčeniny horčíku sú používané už od staroveku. Kovový horčík sa v dnešnej dobe používa ako súčasť ľahkých zliatin v leteckom a automobilovom priemysle a ako redukčné činidlo pri výrobe iných kovov (berýlium, titán, zirkón,...).

Svojho času sa používal ako zdroj intenzívneho bieleho svetla pri fotografovaní - alternatíva dnešného blesku [2]. Horčík sa dá vyrábať z väčšiny známych horčíkových rúd redukciou oxidu horečnatého (MgO) uhlíkom, alebo elektrolyticky z roztaveného chloridu ($MgCl_2$) [7], či zo spomenutej morskej vody.

Zliatiny horčíku majú niekoľko výborných vlastností, vďaka ktorým sa dostali do pozornosti dnešným výskumným pracovníkom. Tieto vlastnosti zahŕňajú nízku hustotu, vysokú mernú pevnosť (pomer pevnosti a hustoty), dobrú odlievateľnosť (vhodné pre vysokotlakové odlievanie), schopnosť byť opracovaný/drvený vo veľkej rýchlosti a dobrá zvárateľnosť v ochrannej atmosfére [8]. Okrem relatívne nízkych výrobných nákladov horčík nezaťažuje životné prostredie.

Ako bolo spomenuté, kovový horčík je pomerne reaktívny, čo prináša problémy pri jeho výrobe, spracovaní i používaní. Chemická reaktivita horčíku môže mať v niektorých prípadoch aj svoje výhody. Vďaka tejto vlastnosti je horčík považovaný za veľmi sľubný biomateriál pre výrobu lekárskych implantátov odbúrateľných v ľudskom organizme. Je netoxický. Okrem toho, chemická reativita horčíku umožňuje efektívne pohlcovanie niektorých plynov, napríklad vodíka. Kov potom môže slúžiť ako zásobník vodíka [9]. Nevýhodou horčíka je jeho obmedzená tvárnosť za studena a húževnatosť, obmedzená pevnosť a odolnosť proti tečeniu pri zvýšenej teplote, obmedzená korózna odolnosť [8].

Bolo vynaložené veľké úsilie na rozvoj horčíkových zliatin za účelom získania vysokokvalitného materiálu, ktorý by mohol konkurovať ostatným zliatinám. Najčastejšie využívané zliatiny horčíka v automobilom priemysle sú zliatiny typu AZ a AM, ktorých hlavné prímesové prvky sú hliník (A), zinok (Z) a mangán (M), a to vďaka kombinácii mechanickej pevnosti, ohybnosti, odlievateľnosti a lacnej výrobe [10].

1.2 Horčík v medicíne

Používanie horčíka a jeho zliatin v medicíne a optimalizácia ich vlastností v biomedicínskej aplikácii má dlhú tradíciu. Uplynulo už vyše stoštyridsať rokov od prvých pokusov využitia zliatin na báze horčíka pre implantáty, pri ktorých nebola pozorovaná žiadna negatívna reakcia v ich okolí [11]. Výskumu však dlhé roky nebola venovaná pozornosť, kvôli problémom spojenými s rýchlym odbúravaním implantátu a nedostatočným mechanickým vlastnostiam. Zvýšený záujem o bioodbúrateľný materiál na bázi horčíka nastal až v roku 2003. Od tohto roku bolo realizovaných mnoho úspešných pokusov a klinických štúdií na zvieratách i na ľuďoch [12]. Horčík vďaka svojim jedinečným vlastnostiam - biologická rozložiteľnosť či biokompatibilita - otvára nové možnosti v chirurgii a ortopédii.

Výskum v oblasti veľkých biologicky odbúratelných implantátov je významný z viacero hľadísk:

- Modul pružnosti horčíka je blízky pružnosti kostí, v porovnaní s titánom alebo nerezovou oceľou. Tie sú totiž veľmi pevné. Pri ich používaní nedochádza k adekvátnemu prerozdeleniu mechanického napätia medzi kosťou a implantátom, čo spôsobuje rednutie kostí. Zvýšená flexibilita horčíku by mohla tomuto problému predísť.

- Použitie oceľových a titánových zliatin predstavuje riziko uvoľnenia ťažkých kovov do tela. Je to jeden z dôvodov, prečo je nutná druhá bolestivá operácia kvôli výberu implantátu po zahojení kosti. Na rozdiel od horčíku, ktorý je prirodzeným prvkom v ľudskom tele a teda neškodný pre organizmus.

- S použitím odbúrateľných fixačných implantátov sa doba zotavenia pacienta výrazne skracuje, vysoké náklady na druhú operáciu a následnú zložitejšiu rehabilitáciu už nie sú potrebné, a to vďaka uplnému rozpusteniu implantátu v tele. Podobné vlastnosti sa vyšetrujú v oblasti biologicky odbúrateľných polymérnych implantátov, ale pre ich nedostatočné mechanické vlastnosti sú kovové implantáty vhodnejšie.

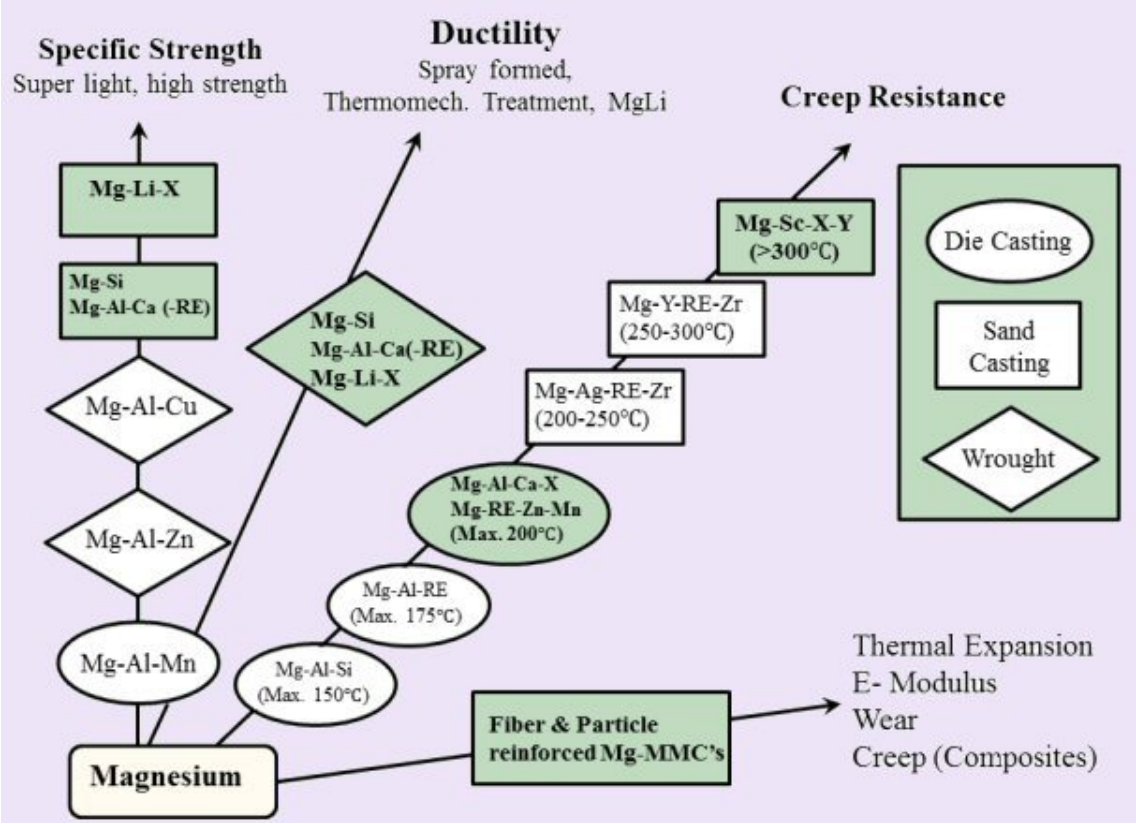
Aby sa implantáty na báze horčíku začali využívať v praxi, je nutné vyriešiť problém kumulácie vodíku v ich okolí v dôsledku rýchlej korózie. Tento problém nastáva u veľkých kostných implantátov. U malých biologicky rozložiteľných koronárnych stentov, ktoré už boli uvedené do praxe, je vodík efektívne transportovaný krvou do pľúc a následne vydýchnutý. Ďalšími problémami sú dĺžka životnosti implantátu a zachovanie pevnosti implantátu počas celej doby degradácie. Tieto negatíva sa dajú do určitej miery potlačiť legovaním.

1.3 Mechanické vlastnosti horčíkových zliatin

Mechanické vlastnosti všetkých zliatin, vrátane horčíkových, sú podmienené nie len chemickým zložením, ale i mikroštruktúrou, ktorá je daná spôsobom výroby a tepelným spracovaním. Ako napovedá obrázok 1.2, výberom prímesových prvkov a metódou termomechanického spracovania môžeme kontrolovať mikroštruktúru: veľkosť zŕn, textúru, dislokačnú štruktúru a docieliť zlepšenie vybraných vlastností. V dnešnej dobe existuje viacero rôznych technologických procesov tvárnenia. Okrem klasických, ako napríklad ťahanie, extruzia, valcovanie, existujú aj nové postupy, ktoré sú uvedené v podkapitole 1.3.1.

1.3.1 Ultrajemnozrná štruktúra

V posledných dvoch desaťročiach sa výrazne zvýšil záujem v oblasti prípravy a charakterizácie ultrajemnozrných materiálov (ultrafine-grained - UFG). UFG materiály sa vyznačujú homogénnou mikroštruktúrou s veľmi malým rozmerom zŕn, rádovo 1 μm a menej. Veľký záujem pramení zo špecifických mechanických vlastností: vysoká pevnosť, tvrdosť, odolnosť voči opotrebeniu, superplasticita,



Obrázok 1.2: Pozitívne vlastnosti horčíkových zliatin dosiahnuté rôznym spôsobom kovania a výberom rôzneho typu zliatiny. [13]

či mechanické správanie sa pri dynamickom zaťažení, ktoré sa výrazne líšia od hrubozrnných mikroštruktúr [14]. K dosiahnutiu takejto štruktúry sa v poslednej dobe často používa metóda intenzívnej plastickej deformácie (SPD). Medzi najpoužívanejšie techniky patrí v súčasnej dobe pretlačovanie lomeným kanálom (equal-channel angular pressing - ECAP), EX-ECAP - kombinácia extruzie za tepla a ECAP, torzie za vysokého tlaku (high-pressure torsion - HPT), kumulatívne spracovanie valcovaním (accumulative roll-bonding - ARB) [15] a perspektívna technika rotačného kovania (rotary swaging - RS).

1.3.2 Spevňovanie

Mechanická pevnosť kovových materiálov pri izbovej teplote závisí na mobilite dislokácií. V reálnych kryštáloch existujú prekážky v pohybe dislokácií, a to hlavne iné dislokácie, hranice zŕn, cudzie atómy, ktoré blokujú alebo brzdia ich pohyb. K prekonaniu týchto prekážok, a tým k pokračovaniu plastickej deformácie, je potrebné zvýšenie vonkajšieho zaťaženia. Hranice zŕn majú významnú úlohu pri spevňovaní materiálu. Závislosť mechanickej pevnosti na veľkosti zŕn polykryštalických kovov je popísaná Hall-Petchovým vzťahom (1.1)

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}, \tag{1.1}$$

kde σ_y vyjadruje medz klzu, σ_0 je trecie napätie za neprítomnosti hraníc zŕn, k je konštanta a d je veľkosť zrna. Z tohto vzťahu vyplýva, že medza klzu

materiálu rastie so zmenšujúcim sa rozmerom zrna. Jemnozrnná štruktúra obsahuje menší počet dislokácií ako hrubozrnná a tým pádom je napätie od dislokácií v zrne menšie. Pri deformácii je preto potrebné vynaložiť väčšiu vonkajšiu silu, aby dislokácia prekonala hranice zrna. Bolo zistené, že pod určitou kritickou veľkosťou zŕn (~20 nm) dochádza k mäknutiu kovu. Tento jav sa nazýva inverzný Hall-Petchov vzťah [16].

1.4 Korózia horčíkových zliatin

Do oblasti korózie zahŕňame deje vedúce k rozrušeniu materiálu, spôsobené chemickým alebo fyzikálno-chemickým pôsobením prostredia. Ku korózii horčíku bežne dochádza vo väčšine vodných roztokov. Vzhľadom k nízkej termodynamickej stabilite, materiály založené na báze horčíku ľahko reagujú s vodnými roztokmi a uvoľňujú plynný vodík. Zodpovedajúca oxidáčná a redukčná reakcia sú uvedené v rovniciach (1.2) a (1.3) [17] Rovnica (1.4) vyjadruje tvorbu ochrannej, stabilnej vrstvy $Mg(OH)_2$ na povrchu vzorky.

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}, \tag{1.2}$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}, \tag{1.3}$$

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2. \tag{1.4}$$

V porovnaní s podstatne viac rozšíreným hliníkom je horčíková zliatina limitovaná svojou slabou koróznou odolnosťou. Odolnosť horčíkových zliatin proti korózii podlieha následujúcim efektom:

- zloženie roztoku, v ktorom zliatina koroduje,
- zliatinové prímesi,
- materiálové vlastnosti zliatiny (textúra, veľkosť zŕn, vnútorné napätie a hustota dislokácií), ktoré môžu byť pozmenené termomechanickými procesmi.

Viacero štúdií sa venovalo, či venuje, problematike bioodbúrateľnosti horčíkových zliatin. Ponorné skúšky vykonané v rámci tohto výskumu ukázali, že je možné dosiahnuť predĺženie doby degradácie zliatin kombináciou vhodných prvkov. Tvorba ochrannej vrstvy na povrchu hrá dôležitú úlohu pri spomalení korózie. Vznik ochrannej, stabilnej vrstvy oxidu horečnatého (MgO)/hydroxidu horečnatého ($MgOH_2$) na povrchu horčíkovej zliatiny je možný len v zásaditom prostredí a pri absencii agresívnych aniónov, ako napríklad chloridového aniónu, ktorý je prítomný v telných tekutinách [17]. Opačný vplyv majú ionty hydrogenfosforečnanové, tiež prítomné v telesnom prostredí, ale v menšom množstve. Okolie korodovaného materiálu sa alkalizuje a na povrchu horčíku vznikajú nerozpustné fosforečnany, ktoré majú ochranný účinok proti korózii [18].

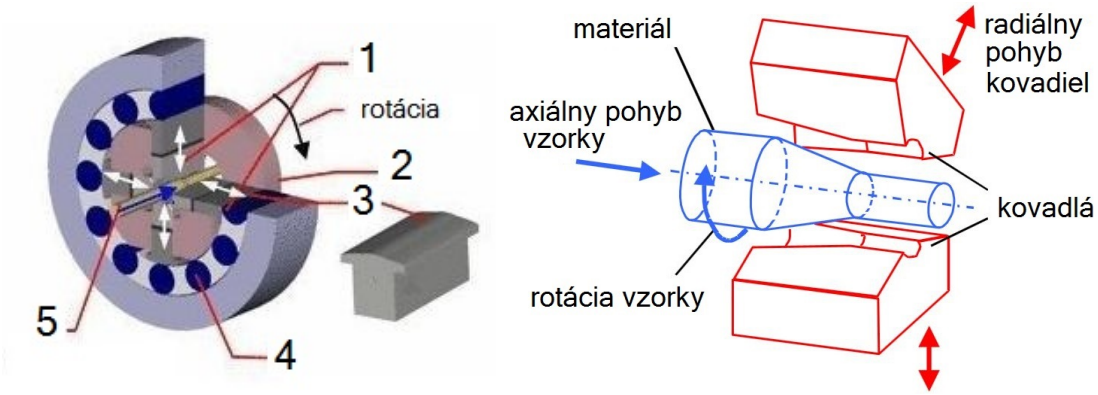
Plynný vodík doprevádzajúci koróziu je telesnými tekutinami do určitej miery absorbovaný. Pokiaľ ale vzniká veľmi rýchlo, vznikajú vodíkové kapsy, ktoré oddeľujú tkanivo od implantátu a zabraňujú hojeniu. Rovnako aj príliš rýchla alkalizácia spomaľuje hojenie a dorastanie nového kostného tkaniva [9]. Je nevyhnutné zabezpečiť vhodnú rýchlosť korózie horčíkového implantátu.

1.5 Rotačné kovanie

Technológia rotačného kovania pochádza zo Spojených Štátov Amerických z prvej polovice minulého storočia. Je široko používaná v automobilom a leteckom priemysle [19], a to vďaka rýchlej, spoľahlivej a nákladovo výhodnej výrobe, ktorá šetrí materál finálneho produktu bez straty požadovaných vlastností.

Rotačné kovanie možno klasifikovať ako špeciálny typ radiálneho kovania, ktoré je široko využívané na zmenšenie priemeru ingotov a týka sa tolerancie velmi malých priemerov (do 50 mm za studena, nad 50 mm za tepla), alebo na osadzované priemery - hriadele. V princípe vyzerá kovanie ako smerové kovanie (multidirectional forging - MDF) a extruzia [20]. Môže byť použité aj na nekruhovú geometriu.

Rotačné kovanie je veľmi rýchly kovadlový proces, typicky s rýchlosťou prísunu 20 mm/s. Princíp stroja je znázornený na obrázku 1.3*a*. Kovadlá (1 a 3) s možnosťou posunu v radiálnom smere sú roztočené vretenom (2). Odstredivou silou sú unášané smerom k obvodu, kde ale narážajú na kalené válce (4), ktoré im dodávajú spätný impulz. Tým vzniká opakovaný ráz. Kovaný materiál (5) sa pomaly otáča a osovo posúva v priestore [21]. Rotačný stroj môže mať 2, 3 alebo 4 kovadlá a je prispôsobený na kovanie za studena aj tepla.



(a) (b)

Obrázok 1.3: a) Hlavica rotačného kovania [21], b) schématický diagram kovania [22].

Bolo objavené, že metódou, intenzívnej plastickej deformácie, ECAP dokážeme zlepšiť vlastnosti zliatin, najmä čo sa týka koróznej odolnosti a dosiahnúť ultrajemnozrnú štruktúru [8]. Napriek tomu, je komerčné využitie materiálov spracovaných týmto procesom obmedzené kvôli vysokým výrobným nákladom. Nízke stojárenské náklady, vysoký výkon a rýchla výroba stavia RS do pozície výhodnej výrobnej aplikácie.

Horčíkové zliatiny spracované týmto spôsobom doposiaľ neboli výrazne skúmané. V práci [20] sa skúmali vlastnosti čistého horčíka spracovaného rotačným kovaním. Bolo dosiahnuté zjemnenie zŕn, mikroštruktúra sa menila nehomogénne od stredu k povrchu vzorky a bola pozorovaná výrazná vláknitá textúra.

1.6 Skúmaná zliatina

S výskumom v oblasti bio-implantátov sa objavilo viacero typov zliatín. Výborné výsledky sa ukazujú pri kombinácii horčíka s hliníkom a vzácnymi zeminami. Veľmi sľubne sa javí horčíková zliatina typu AE42 (4 wt% hliníku a 2 wt% vzácnych zemín). Zliatina tohto typu vykazuje odolnosť voči tečeniu pri vysokej teplote a je študovaná aj vďaka tomu, že tvorí prechod medzi zliatinami typu AE21(wt% hliníku a 1 wt% vzácnych zemín) a LAE442 (4 wt% lítia, 4 wt% hliníku a 2 wt% vzácnych zemín), ktoré sa taktiež javia ako perspektívny bio-materiál. Lenže, u zliatiny LAE442 je problém s jej spracovaním metódou RS a zliatina AE21 má slabšiu koróznu odolnosť [23].

Hliník a vzácne zeminy zlepšili mechanické vlastnosti a podporili zjemnenie zŕn zliatin AE typu [24]. Taktiež znižujú mobilitu zŕn a stabilizujú jemnozrnú štruktúru. Naviac, prítomnosť vzácnych zemím zvyšuje odolnosť voči tečeniu.

Výskum v oblasti vývoja koróznej odolnosti a mechanických vlastností zliatiny AE42 spracovanou procesom ECAP už prebehol. Podarilo sa dosiahnúť zvýšenie koróznej odolnosti a zvýšenie pevnosti. Je preto snaha dosiahnúť podobných výsledkov u skúmenej zliatiny spracovanej lacnejším procesom RS.

2. Ciele bakalárskej práce

Výskum v oblasti horčíkových zliatin výrazne expandoval v poslednom desaťročí vďaka energetickým úsporám pri výrobe a menšej environmentálnej záťaži. Horčíkové zliatiny s ultrajemnozrnnou štruktúrou spracované intenzívnou plastickou deformáciou majú sľubné vlastnosti, ide najmä o kombináciu pevnosti a tvárnosti, pre ktoré sú zaujímavé pre množstvo technických aplikácii. Vďaka biokompatibilite majú podobne potenciálne využitie v medicíne ako biodegradabilné stenty a kostné implantáty. Táto práca je zameraná na horčíkovú zliatinu AE42 pripravenú procesom rotačného kovania. Hlavným cieľom je:

- Preskúmať vplyv procesu RS na mikroštruktúru, mechanické vlastnosti a koróznu odolnosť.
- Preskúmať vzťah medzi mikroštruktúrou po RS s mechanickými a koróznymi vlastnosťami.
- Diskutovať namerané výsledky materiálu po RS s ďalšími metódami SPD, predovšetkým ECAP.

3. Experimentálne metódy

3.1 SEM

Riadkovací elektrónový mikroskop (scanning electron microscope - SEM) je elektrónový mikroskop, ktorý využíva k sledovaniu povrchu študovanej vzorky zväzok urýchlených elektrónov. Prostredníctvom riadkovacieho elektrónového mikroskopu je možno poznať priestorové vzťahy medzi jednotlivými zrnami tvoriacimi študovaný materiál.

Základný princíp riadkovacej elektrónovej mikroskopie je zobrazený na obrázku 3.1. Prúd elektrónov je urýchľovaný napätím (až 50 kV) a usmerňovaný sériou elektromagnetických šošoviek do úzkeho lúča, ktorý dopadá na vzorku. Pomocou vychyľovacích cievok elektrónový lúč prechádza po povrchu vzorky po riadkoch. Dopadom primárneho lúča sú zo vzorky uvoľňujú rôzne druhy elektrónov, viď. nižšie. Tie sú priťahované k detektoru a dopadajú na scintilátor s fotonásobičom, kde je signál zosílený.

Obrázok 3.1: Schematické znázornenie základných častí riadkovacieho elektrónového mikroskopu [25].

Vzhľadom k tomu, že elektrónový lúč môže byť rozkmitávaný zvyškovými molekulami vzduchu, celá sústava riadkovacého mikroskopu je udržiavaná vo vysokom vákuu.

Vlastnosti povrchu vzorky ovplyvňujú odraz elektrónov a emisiu sekundárnych elektrónov. Produktom interakcie elektrónového lúča a vzorky sú rôzne druhy signálov, napríklad sekundárne emitované elektróny, spätne rozptýlené elektróny, Augerove elektróny s nízkou energiou, spojité a

charakteristické rtg. žiarenie. Ak je vzorka dostatočne tenká, časť elektrónov ním dokáže prejsť.

Vzorky musia byť elektricky vodivé. Veľmi dôležitým faktorom ovplyvňujúcim kvalitu výsledkov získaných riadkovacou elektrónovou mikroskopiou je vhodná príprava preparátov. Narezané vzorky boli brúsené na brúsnych papieroch rôznych hrúbok. Začínalo sa papierom drsnosti 1200 a 2400, pokračovalo 4000 a nasledovalo leštenie na leštiacich kotúčoch s diamantovou pastou o hrubosti 1 μm a 1/4 μm. Vzorka bola nakoniec dokonale vyleštená a leptaná elektrolyticky zariadením LectroPol-5. Doba preparácie bola 30 sekúnd pri 17 V. Bol použitý elektrónový mikroskop FEI Quanta FX200 vybavený detektorom EDX (energy dispersive X-ray) a EBSD kamerou.

Pred samotným vyhodnotením boli namerané dátové súbory vyčistené štandardnými čistiacimi procesmi za pomoci programu OIM ANALYSIS. Konkrétne jedným krokom normalizácie konfidenčného indexu a dvoma krokmi dilatácie zrna. Do úvahy boli vzaté len body s konfidenčným indexom väčším ako 0,3 a uhlovou toleranciou zrna 5°.

3.2 Mikrotvrdosť a tlakové deformačné skúšky

Testy mikrotvrdosti boli vykonané na mikrotvrdomeri Qness - Q10 A+ na preskúmanie homogenity mikroštruktúry po rôznych krokoch mechanického spracovania. Navyše, ide o doplnkovú metódu na vyšetrenie vývoja mechanických vlastností, ktoré závisia stupni spracovania RS. Mikrotvrdosť sa skúmala v závislosti na polomere vzorky. Samotné meranie a vyhodnocovanie bolo plne automaticky vykonané testovacím zariadením. Bola použitá štvorcová mriežka s krokom medzi jednotlivými vpichmi 0,2 mm. Vickerov indentor bol použitý s aplikovanou záťažou 0,1 kg.

Vzorky na testovanie mikrotvrdosti boli odpílené, zarovnané na brusných papieroch a vyleštené na leštiacich kotúčoch s diamantovou pastou hrubosti 1 μm.

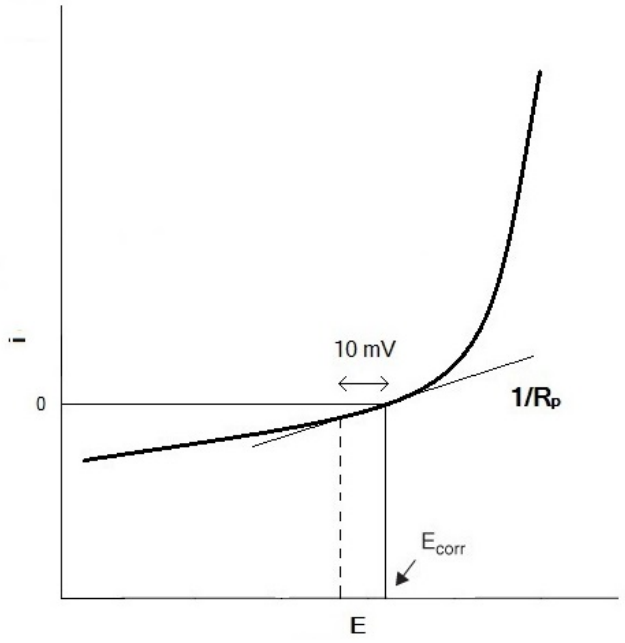
Na deformačné skúšky bolo použité zariadenie INSTRON 5882. Z deformačných testov, za presne určených podmienok, možno zistiť charakteristické vlastnosti materiálu, ako je medza klzu a identifikovať fyzikálne mechanizmy, ktoré ovplyvňujú plastickú deformáciu.

Pripravený materiál bol opracovaný na valčeky definovaných rozmerov. Výška deformovaných vzoriek bola dvakrát väčšia ako ich priemer. Vzorky neboli zhotovené s rovnakými rozmermi kvôli zachovaniu informácie celkovej mikroštruktúry. Rýchlosť pohyblivého priečniku sa zakaždým menila tak, aby počiatočná relatívna rýchlosť deformácie u všetkých vzoriek bola 10^{-4} mm.min^{-1}. Pôsobiaca sila priečniku mala smer kolmý na radiálny smer kovania. Deformačné testy prebiehali pri izbovej teplote.

3.3 Korózna odolnosť

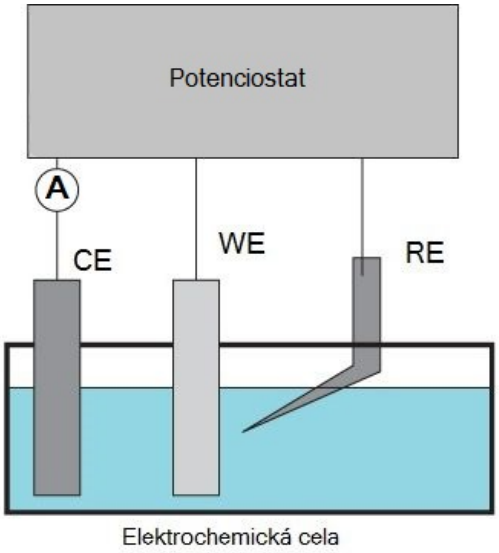
Vývoj koróznych vlastností sledovanej zliatiny bol meraný metódou lineárnej polarizácie v roztoku 0,1 mol NaCl. Meranie bolo kontrolované potenciostatom/galvanostatom Autolab PGSTAT 128N. Vzorka počas merania rotovala na rotačnej elektróde rýchlosťou 300 otáčok za minútu, čím sa zabezpečilo dostatočné premiešanie roztoku a potlačila možnosť polarizácie v koncentrovaných bodoch. Počas doby 5 minút bola určená hodnota ustaľovacieho napätia OCP (open circuit potential). Sledované potenciálové rozmedzie medzi referenčnou elektródou a vzorkou bolo nastavené od -150 mV do +200 mV voči OCP s krokom 1 $mV.s^{-1}$.

Veličina, ktorá charakterizuje vlastnosti materiálu pri týchto skúškach je polarizačný odpor R_p. Hodnota polarizačného odporu je odhadovaná z lineárneho sklonu krivky prúdovej hustoty i a potenciálu E, ako ukazuje obrázok 3.2. Táto metóda sa nazýva Sternova analýza.



Obrázok 3.2: Extrapolačné krivky pre stanovenie polarizačného odporu.

Behom tohto merania bola použitá trojelektródova zostava, znázornená na obrázku 3.3, kde CE (counter electrode) označuje pomocnú elektródu z platiny, WE (working electrode) pracovnú elektródu - vzorku a RE (reference electrode) označuje referenčnú elektródu, v našom prípade bola použitá nasýtená kalomelová elektróda. Potenciostat núti prechádzať medzi pracovnou (WE) a pomocnou (CE) elektródou taký prúd, aby medzi pracovnou (WE) a referenčnou (RE) elektródou bol dodržaný potenciálový program. Týmto spôsobom môže byť anódová či katódová reakcia prebiehajúca na povrchu vzorky nepriamo ovládaná [26].



Obrázok 3.3: Trojelektródové usporiadanie pre lineárne polarizačné meranie [27].

Vzorky boli narezané a zaliate v nevodivej epoxidovej živici. Z opačnej strany bol vyvŕtaný závit na prepojenie vzorky s rotačnou elektródou. Pred každým meraním bola sledovaná vrstva vybrúsená na brusnom papieri hrubosti 1200. Všetky tri stupne rotačného kovania boli premerané trikrát, na základe čoho bola stanovená relatívna chyba merania spôsobená jedinečnosťou povrchu po každom brúsení.

3.4 Materiál a jeho príprava

V tejto práci bola použitá horčíková zliatina AE42 s tromi rôznymi dĺžkami prierezu ako výsledok 5 krokov RS spracovania. Materiál bol najskôr odliaty a extrudovaný pri teplote 350 °C s extrúznym priemerom 22 a priamou silou pretláčania 6,3 MN. Následne bol polotovar spracovaný procesom RS. Bol použitý 4-kovadlový rotačný systém. Východzí extrudovaný stav, pri ktorom bol priemer valčeka 15,5 mm sa dvomi krokmi zredukoval na tyč priemeru 12 mm (RS1). Ďalšími dvomi krokmi bol priemer zmenšený na 9 mm (RS2) a napokon jedným krokom na priemer 7,5 mm (RS3). Pred každým krokom RS sa materiál opätovne zahrial na teplotu 250 °C. Doba ohrevu materiálu bola 10 minút [28].

Kroky RS: 15,5 mm → (14 mm) → 12 mm → (10,5) → 9 mm → 7,5 mm.

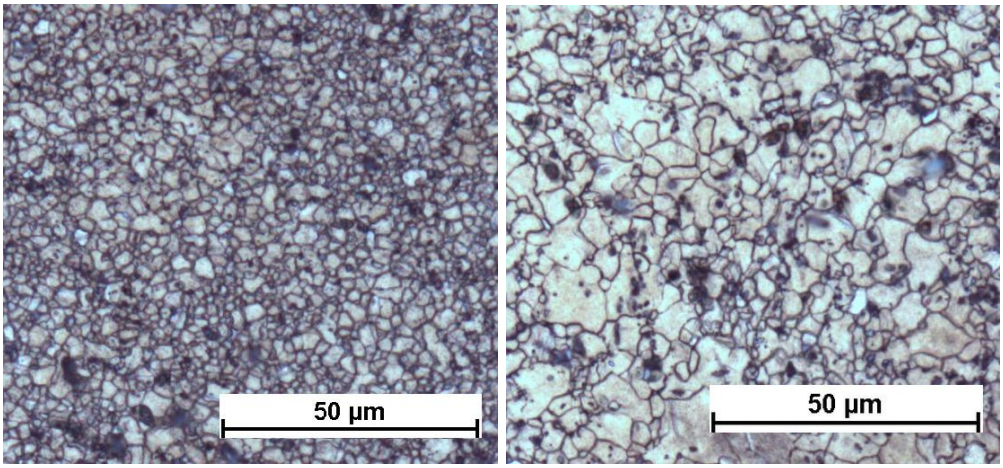
Chemické zloženie materiálu bolo určené pomocou optickej emisnej spektroskopie s iskrovou excitáciou. Zliatina sa skladá z 3,4% Al, 1,2% Ce, 0,7% La, 0,4% Nd, 0,1% Pr a 0,2% Mn, zvyšok tvorí Mg.

4. Výsledky merania a diskusia

4.1 Svetelný mikroskop

Za účelom prekúmania a zdokumentovania vývoja mikroštruktúry bola skúmaná horčíková zliatina študovaná prostredníctvom svetelného mikroskopu. Pozorovaný povrch (rovnobežný so smerom kovania) bol najskôr mechanicky vyleštený brúsnymi papiermi a diamantovou pastou hrubosti 1/4 μm. Následne bol leptaný roztokom R7 (20 ml kyselina octová, 20 ml destilovaná voda, 50 ml etanol a 3 g kyselina pikrová) po dobu 10 sekúnd. Leptadlo primárne reagovalo s hranicami zŕn a vďaka tomu zviditelnilo jednotlivé zrná materiálu.

Na obrázkoch 4.1*a* a 4.1*b* sú vidieť polyedrické zrná oddelené vysokouhlovými hranicami. Materiál sa javil vysoko nehomogénny. Veľkosť zrna sa zmenšuje od stredu k okraju vzorky vo všetkých troch prípadoch. Takýto druh distribúcie mikroštruktúry je typický pre rotačné kovanie a naznačuje heterogénnu deformáciu v radiálnom smere [20]. S rastúcim krokom RS sa podiel malých zŕn (~5 μm) zvýšoval v celom objeme vzorky.

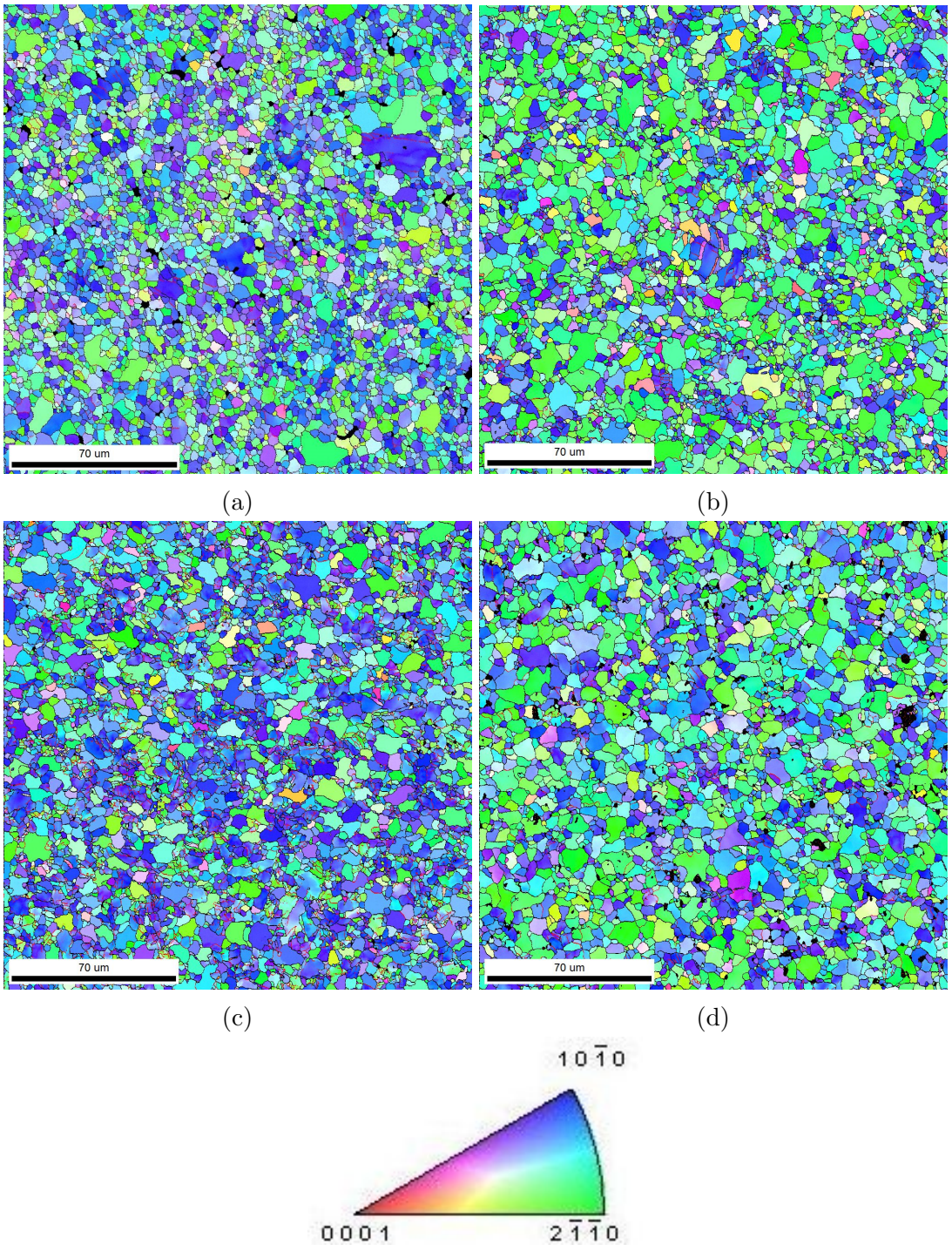


(a) (b)

Obrázok 4.1: Snímky zo svetelného mikroskopu vzorky RS1 a) kraj vzorky, b) stred vzorky.

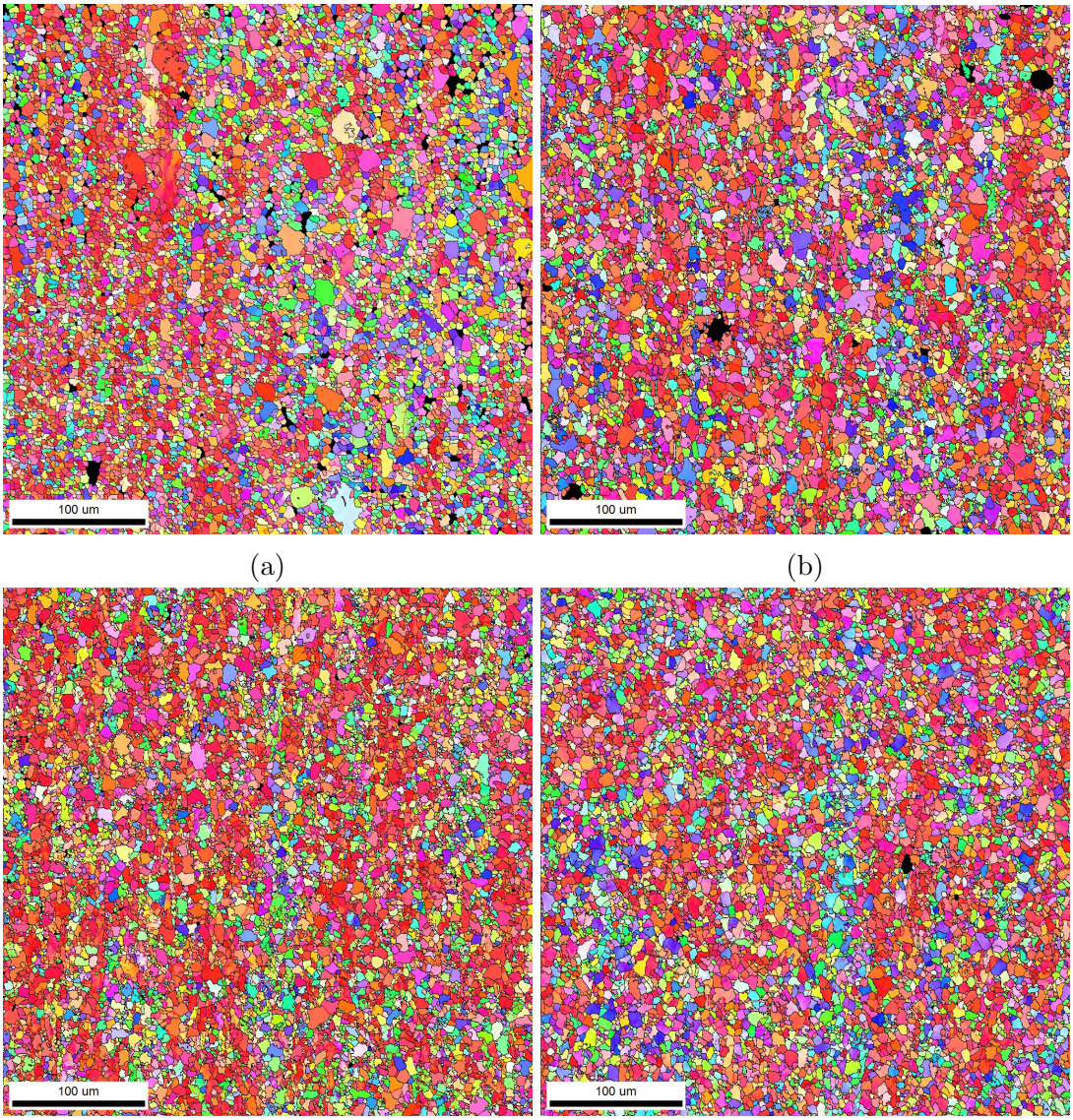
4.2 EBSD

Detaily mikroštruktúry boli študované prostredníctvom EBSD. Vzorky boli pripravené zo stavu RS1, RS2 a RS3. Vyhotovené mikroštruktúrne mapy, vrátane východzieho stavu po extrudovaní, sú prezentované na obrázkoch 4.2 a 4.3. Skenovacia oblasť bola zvolená približne v strede u všetkých vzoriek. Prvá séria EBSD máp bola vyhotovená z roviny, ktorá je rovnobežná s radiálnym smerom kovania počas RS (rovina X). Druhá séria ukazuje EBSD mapy z roviny kolmej na radiálny smer kovania (rovina Y).



Obrázok 4.2: EBSD mapy rovina X a) extrudovaný b) RS1, c) RS2, d) RS3.

Priemerná veľkosť zrna, podiel vysokouhlových (HAB) a nízkouhlových (LAB) hraníc boli vypočítané zo získaných EBSD dát. Priemerná veľkosť zrna v extrudovanom stave pre rovinu X bola 5,1 μm, pre rovinu Y 6,4 μm. Ako ukazuje obrázok 4.2*a* extrudovaného stavu, dominuje zastúpenie zŕn ~5 μm. Veľké zrná nad 20 μm neboli v takom veľkom počte ako v práci [15], v ktorej bola použitá rovnaká zliatina spracovaná extruziou. Tento fakt naznačuje nehomogénnu mikroštruktúru už v počiatočtom stave.



(a) (b)

(c) (d)

Obrázok 4.3: EBSD mapy rovina Y a) extrudovaný b) RS1, c) RS2, d) RS3.

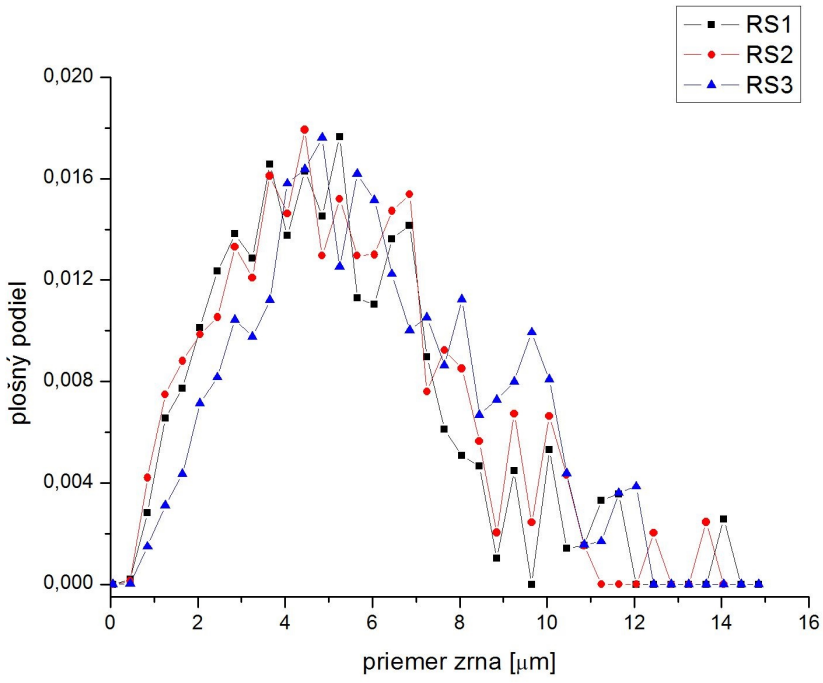
Distribúcie veľkosti zŕn sú reprezentované plošným podielom a dobre odzrkadľujú mikroštruktúru tvorenú zrnami rôznych veľkostí. Obrázky 4.4 a 4.6 prezentujú grafy veľkosti zrna do 15 μm v rovine X a do 17 μm pre rovinu Y. Vývoj veľkosti zŕn s rastúcim počtom krokov RS poukazuje na rovnakú distribúciu s centrom v okolí 5 μm pre rovinu X a v okolí 6 μm pre rovinu Y. Mierne zväčšenie zŕn v rovine Y oproti rovine X, naznačuje ich pretiahnutie v axiálnom smere vzorky, čo odpovedá tomu, že kovaním sa materiál naťahuje.

Priemerná veľkosť zrna po extruzii je v rámci chyby merania zhodná so stavmi po RS v strede vzorky. Hodnota v rovine X bola 5,1 μm a v rovine Y 6 μm. Priemerná veľkosť zrna pre RS1 a RS2 vyšla podobne, a to 5,2 μm. U stavu RS3 došlo k zväčšiu zrna na 5,9 μm. V rámci chyby merania nie je možné hovoriť o zmene mikroštruktúry v rovine X. V rovine Y bola situácia podobná. Priemerná veľkosť zrna poklesla pri stave RS2 zo 6,8 μm, pre RS1 na 5,9 μm. Ďalším krokom sa síce zväčšila na hodnotu 6,2 μm, no bola menšia ako v RS1.

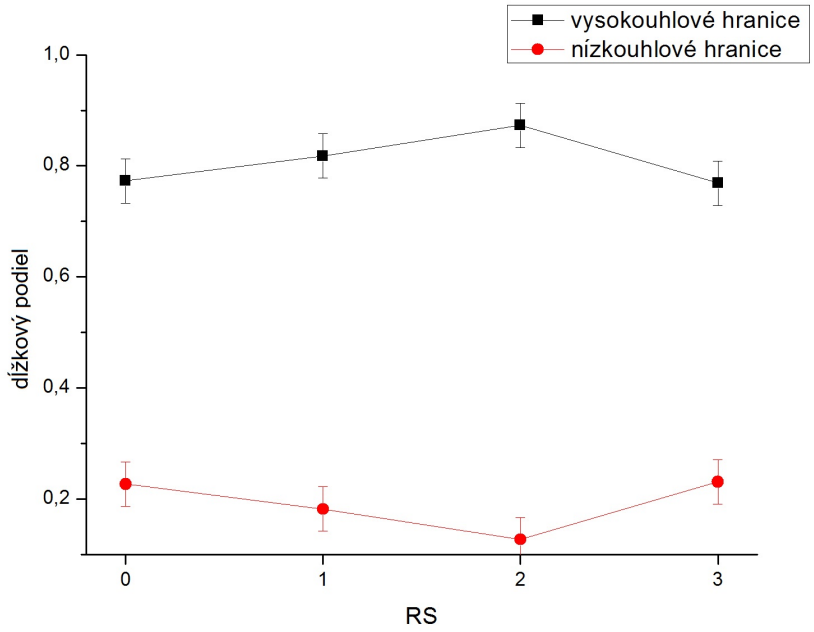
Ako sa už ukázalo v práci [20], proces RS vedie k uniformnému zjemneniu zrna. U čistého horčíku bola dosiahnutá priemerná veľkosť zrna ~25 μm siedmimi krokmi RS. V našom prípade sa podarilo vhodnými prímesovými prvkami dosiahnúť veľkosť zrna ~5 μm.

Zhodná priemerná veľkosť zrna u extrudovaného stavu so stavmi po RS bola s veľkou pravdepodobnosťou spôsobená dynamickou rekryštalizáciou materiálu, ktorú tiež naznačuje nevýrazné pretiahnutie zrna v rovine Y oproti rovine X. Tento jav pravdepodobne vznikol v dôsledku vysokej teploty počas spracovania a mal vplyv aj na ďalšie študované vlastnosti. V ďalšom využití procesu RS na horčíkových zliatinách by bolo vhodné znížiť teplotu ohrevu už pri 2.-3. kroku.

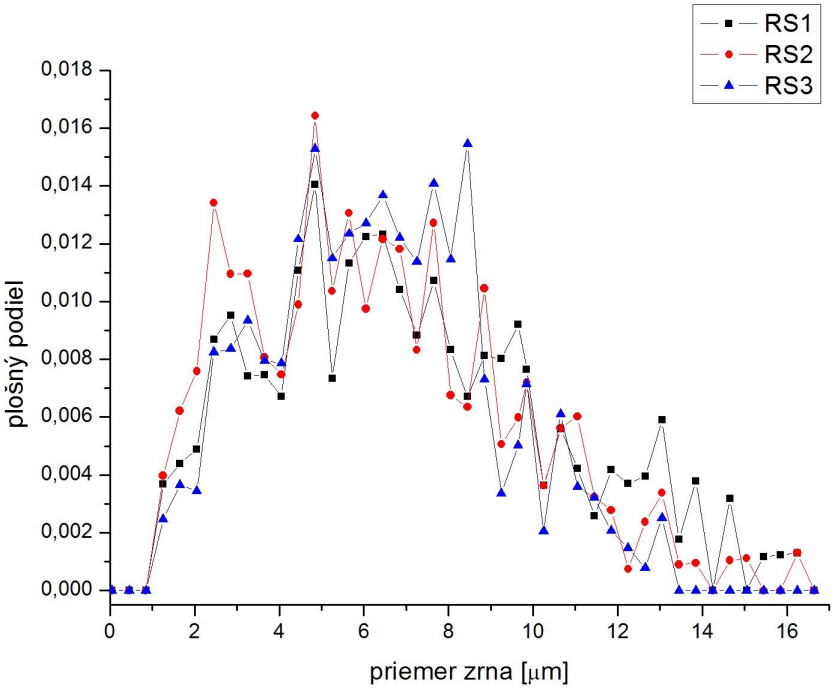
Vývoj HAB a LAB pre rovinu X prezentuje obrázok 4.5. Dominujú hranice zŕn s vysokou uhlovou misorientáciou pre všetky stavy.



Obrázok 4.4: Distribucia veľkosti zrna roviny X.

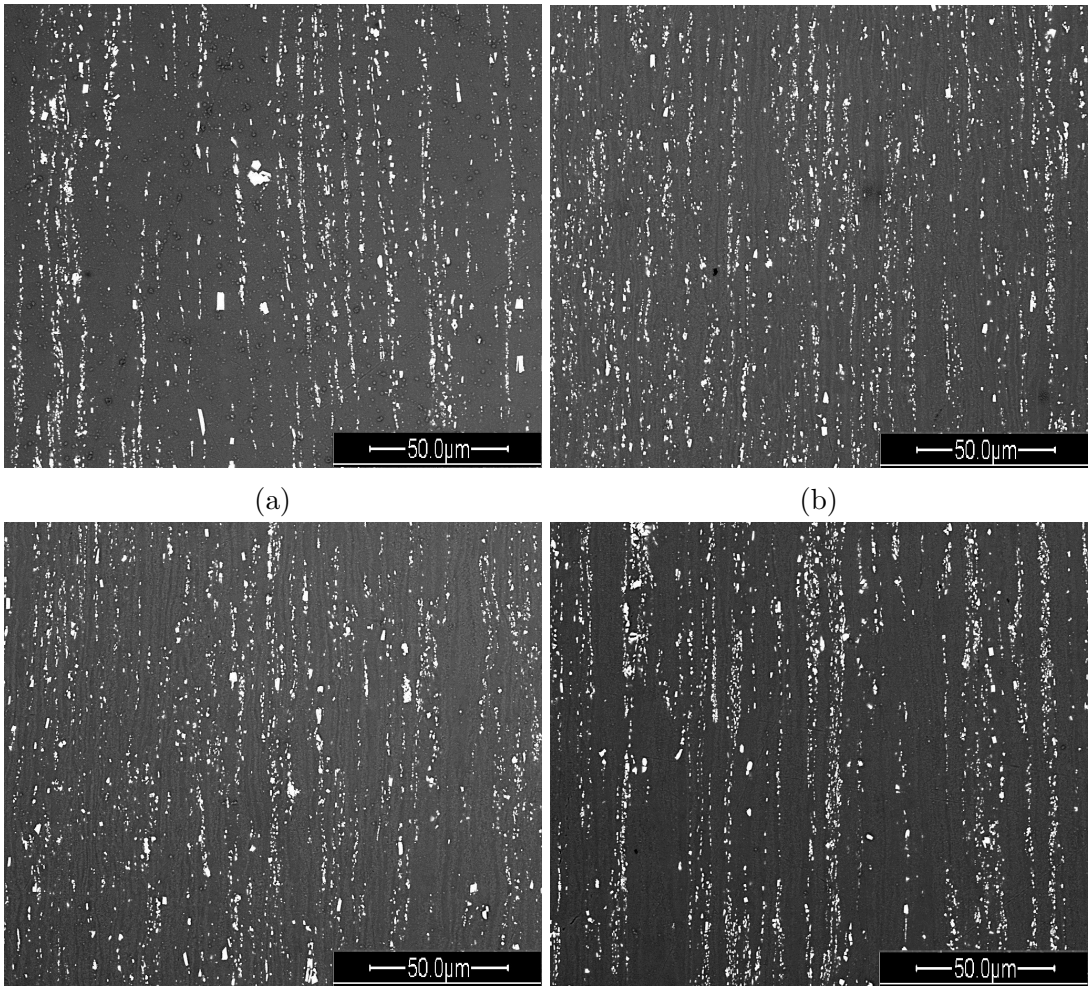


Obrázok 4.5: Zmena dĺžkového podielu HAB a LAB v závislosti na stave vzorky po RS v rovine X.



Obrázok 4.6: Distribucia velkosti zrna roviny Y.

Pomocou elektrónového mikroskopu bola sledovaná distribúcia sekundárnych častíc v rovine Y. Hliník a kovy vzácnych zemíny RE (nezameňovať so skratnou RE pre referenčnú elektródu) nie sú v horčíkovej matrici homogénne rozptýlené, ale koncentrujú sa do sekundárnych častíc. Dominantná fáza je $Al_{11}RE_3$. Získané snímky všetkých študovaných vzoriek, ukazujú obrázky 4.7. Častice sú rozmiestnené v materiále v pásoch, ktoré vznikli už pri extruzii a sú rovnobežné so smerom pretláčania. Distribúcia častíc sa procesom RS nemení. V tom je rozdiel oproti procesu ECAP, ktorý dokáže rozptýliť sekundárne častice homogénnejšie [15].



(a) (b)

(c) (d)

Obrázok 4.7: Distribúcia sekundárnych častíc, rovina Y a) extrudovaný b) RS1, c) RS2, d) RS3.

4.3 Mikrotvrdosť

Testy mikrotvrdosti boli vykonané za účelom skúmania homogenity mikroštruktúry. Boli namerané hodnoty mikrotvrdosti v rovine Y. Obrázky 4.8 vyjadrujú závislosť mikrotvrdosti na polomere vzoriek. Mikrotvrdosť bola ovplyvnená nehomogenitou testovanej vzorky v radiálnom smere. Je vidieť rozdiel medzi intenzívnejšie deformovaným povrchom a stredom vzorky. Z

grafov tiež vidíme, že priebeh RS2 je odlišný od RS1 a RS3. Tento fakt môžeme opäť pripisovať vplyvu rekryštalizácie. V RS2 došlo k poklesu napätia v povrchovej vrstve a následne začalo rásť, pričom jeho maximálna hodnota sa posúva hlbšie do materiálu (interval 1-3 mm), čo naznačuje pokles veľkosti zrna v danom intervale. Muselo preto dôjsť k distribúcii malých zŕn v celom objeme vzorky. Z uvedených vlastností vyplýva, že vzorka RS2 mala homogénnejšiu mikroštruktúru ako RS1 a RS3.

Všeobecne sa mikrotvrdosť v závislosti na počte prechodov RS zväčšuje. Ako vidíme na obrázkoch 4.8. Hodnoty mikrotvrdosti sa zväčšujú v porovnaní s priemernou hodnotou mikrotvrdosti extrudovaného stavu, znázornená v grafoch červenou čiarou. Tá sa v rámci chyby nemenila. Optimalizáciou procesu RS je možné zvýšiť mikrotvrdosť a teda aj napätie v materiále.

4.4 Tlakové deformačné skúšky

Odozva materiálu na mechanické namáhanie bola testovaná deformačnými skúškami v tlaku. Skutočné rozmery vzoriek (priemer a dĺžka), ktoré boli použité pri deformačných skúškach, udáva tabuľka 4.1. Hodnoty medze klzu odpovedajúcej plastickej deformácii 0,2% sú zaznamenané v tabuľke 4.2 a obrázku 4.9. Najmenšiu hodnotu medze klzu vidíme pri východzom stave. Následne pre stav RS1 a RS2 dochádza k jej zvýšeniu. V poslednom kroku spracovania sa medza klzu ustálila a zostala konštantná.

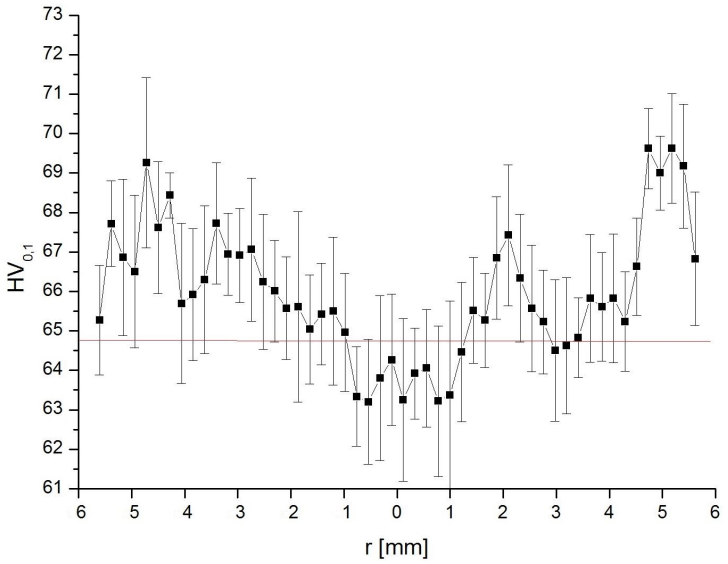
proces	dĺžka [mm]	priemer [mm]
extrudovaný	23,8	13,9
RS1	17,0	10,6
RS2	16,0	8,3
RS3	12,0	5,9

Tabuľka 4.1: Rozmery vzoriek použitých pri deformačných skúškach.

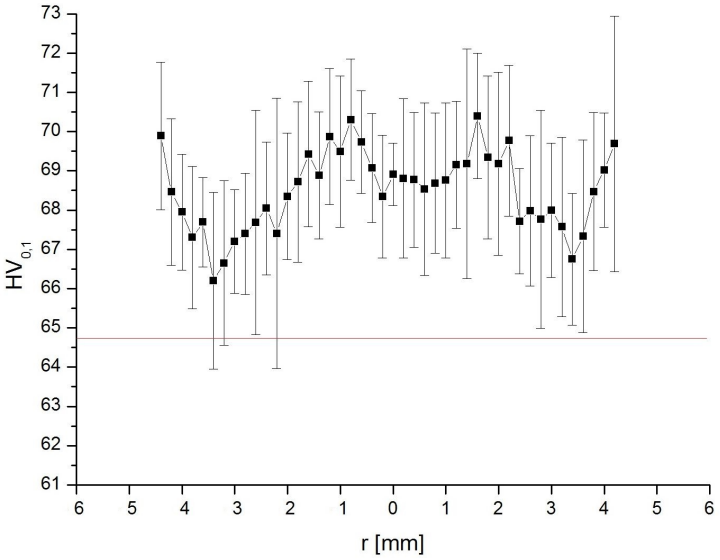
proces	napätie [MPa]
extrudovaný	186 ± 4
RS1	205 ± 4
RS2	217 ± 4
RS3	216 ± 4

Tabuľka 4.2: Prehľad hodnôt medze klzu pre rôzny stupeň RS.

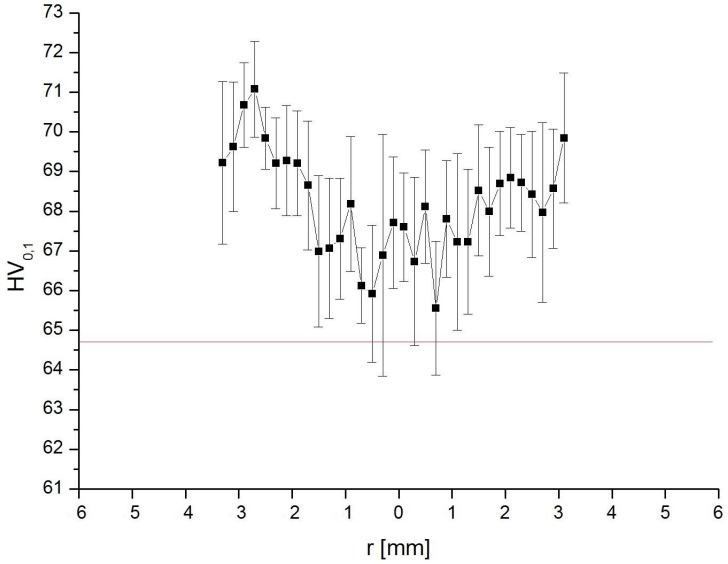
Výrazný nárast medze klzu až o 30% oproti extrudovanému stavu bol pozorovaný v [28]. V našom prípade bol nárast menší, a to o 25% u vzorky RS2 pričom ďalším krokom sa viac nezmenil. V spomínanej práci bola dosiahnutá



(a)



(b)

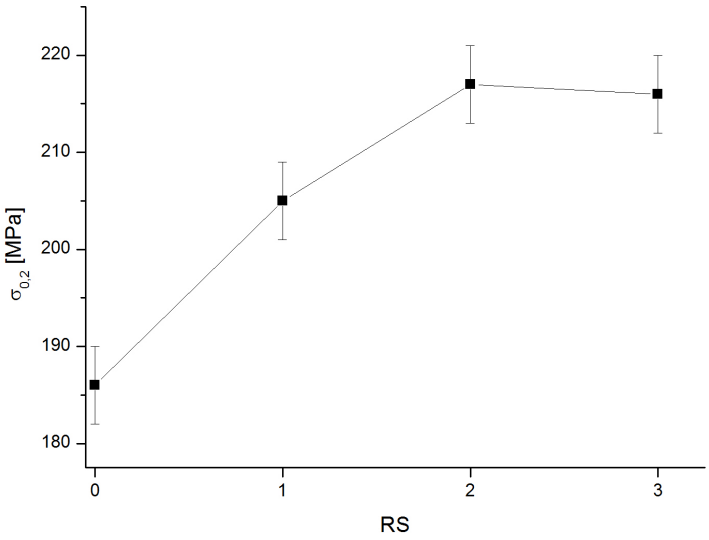


(c)

Obrázok 4.8: Závislosť mikrotvrdosti na priemere, rovina Y a) RS1, b) RS2, c) RS3.

menšia priemerná veľkosť zrna, približne 1 μm, čo vysvetľuje zvýšenie pevnosti. Aj napriek tomu, že sa veľkosť zrna nemenila s počtom krokov RS v strede vzoriek, na priebeh medze klzu na obrázku 4.9 malo vplyv zvýšenie podielu malých zŕn v celom objeme.

Na spevňovanie materiálu majú vplyv aj ďalšie efekty. Pre rovnaký typ horčíkovej zliatiny, ktorá bola spracovaná procesom ECAP, boli rozhodujúcimi faktormi pevnosti práve textúra a hustota dislokácii [15]. Distribúcia sekundárnych častíc sa procesom RS nemenila, viď kapitolu 4.2, a nemusela mať vplyv na pevnosť materiálu. Výraznejší vplyv môže mať práve hustota dislokácii, ktorú bude potrebné preskúmať.



Obrázok 4.9: Závislosť medze klzu na stupni RS.

4.5 Korózna odolnosť

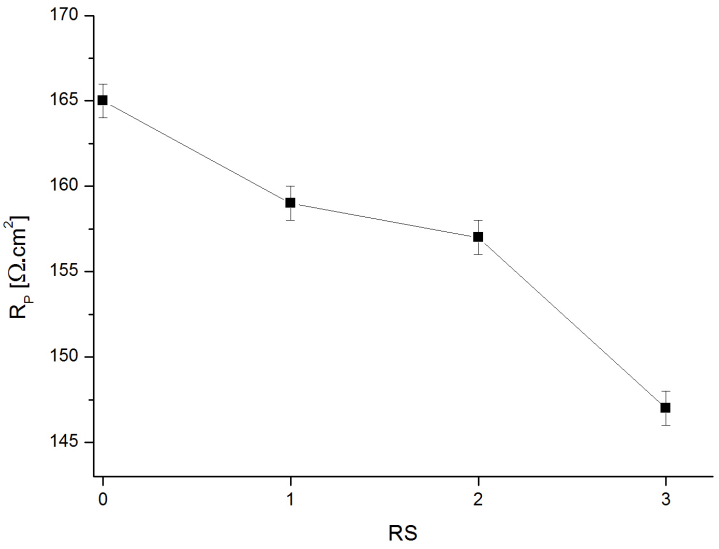
Korózna odolnosť vyšetrovanej zliatiny bola študovaná metódou lineárnej polarizácie v roztoku 0,1 mol NaCl. Táto metóda poslúžila na odhad počiatočného korózneho napadnutia po ponorení do spomínaného roztoku v rovine X. Sledované vzorky spracované RS mali kruhový povrch s veľkosťou priemeru uvedenou v tabuľke 4.1. Vzorka spracovaná len extrúziou mala štvorcový povrch s dĺžkou hrany 9,71 mm. Namerané hodnoty polarizačného odporu v závislosti na počte krokov RS sú uvedené v tabuľke 4.3 a vynesené v grafe 4.10.

Aj napriek tomu, že RS nemal výrazný vplyv na zmenu veľkosti zrna v strede vzorky, vidíme zhoršovanie koróznej odolnosti s rastúcim krokom RS, pretože podiel malých zŕn sa v celom objeme zväčšoval.

Významnú úlohu pri koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny zohráva práve koncentrácia a distribúcia hliníku. Ten sa v horčíkovej zliatine nachádza vo forme sekundárnych častíc, predovšetkým ako $Al_{11}RE_3$. Hliník dokáže zlepšiť odolnosť proti korózii zliatiny tvorbou ochrannej vrstvy. Výsledky práce [8] ukazujú výrazne vyššiu koróznu odolnosť horčíkovej zliatiny AE42 spracovanú termomechanickým procesom ECAP. Nárast R_p bol zaznamenaný až o 50%. V prípade ECAPu, v ktorom dochádza k šmykovému módu deformácie, ktorého smer sa naviac jednotlivými priechodmi mení o 90°, došlo k výrazne homogénnejšej distribúcii sekundárnych častíc. Tento efekt v prípade ECAPu prevážil nad efektom zmenšovania zrna, ktorý ma všeobecne negatívny dopad na rýchlosť korózie [23]. Vďaka predĺženiu celkovej dĺžky hraníc zŕn, ktoré predstavujú defekt, bude korózia urýchlená. Naopak v prípade RS sa vďaka výraznejšiemu tlakovému módu deformácie distribúcia častíc nezlepšila natoľko, aby prevážila efekt zmenšenia zrna.

proces	R_p [$\Omega.cm^2$]
extrudovaný	165 ± 1
RS1	159 ± 1
RS2	156 ± 1
RS3	146 ± 1

Tabuľka 4.3: Prehľad hodnôt R_p na stupni RS.



Obrázok 4.10: Polarizačná odolnosť v závislosti na stupni RS.

Proces RS u horčíkovej zliatiny EA42 neviedol k zvýšeniu koróznej odolnosti, na rozdiel od procesu ECAP. Napriek tomu ale proces RS dokáže zlepšiť koróznu odolnosť u niektorých materiálov, napríklad u hliníkových

zliatín, ako bolo ukázané v [29]. U hliníku je ale zásadný rozdiel v tom, že sa na povrchu tvorí veľmi rýchlo odolná pasívna vrstva.

Na základe diskutovaných výsledkov, charakter korózneho napadnutia materiálu silno závisí od veľkého množstva parametrov: vnútorných podmienok korózneho procesu spojených so štruktúrnou stavbou kovu a zliatiny, od jeho termodynamickej stálosti, ale aj od podmienok vonkajších, spojených s vlastnosťami korózneho prostredia alebo s usporiadaním koróznej sústavy.

Záver

Táto bakalárska práca bola zameraná na charakterizáciu mikroštruktúry, mechanických a korózných vlastností horčíkovej zliatiny typu AE42, pripravenej termomechanickým procesom RS pre potenciálne využitie v medicíne ako bioodbúrateľný materiál. Proces RS viedol k zlepšeniu niektorých mechanických vlastností. Na rozdiel od procesu ECAP však došlo k zhoršeniu koróznej odolnosti. Experimentálne výsledky možno zrekapitulovať do nasledujúcich bodov:

- Mikroštruktúra bola nehomogénna. Menila sa od stredu k povrchu vzorky, vďaka intenzívnejšej deformácii na povrchu.
- Proces RS viedol k zvýšeniu podielu malých zŕn (~5 μm) v celom objeme vzorky. Priemerná veľkosť zrna v strede vzorky sa výrazne nemenila v závislosti na počte krokov RS. Nebola dosiahnutá ultrajemnozrná štruktúra.
- Proces RS nedokáže rozdistribuovať sekundárne častice homogénne, čo má zásadný vplyv na koróznu odolnosť.
- Bol pozorovaný nárast mikrotvrdosti v závislosti na počte krokov RS. Mechanický proces RS dokáže zvýšiť mikrotvrdosť, rovnako došlo aj k nárastu pevnosti s rastúcim počtom krokov RS.
- Bol pozorovaný pokles koróznej odolnosti s rastúcim počtom krokov RS.

Získané výsledky ukazujú, že i samotná zmena deformačného módu u techniky SPD vedie k diametrálne odlišným výsledkom, aj napriek tomu, že veľkosť zrna sa všeobecne znižuje. V prípade ECAPu, vďaka šmykovému systému deformácie, došlo k výrazne homogennejšej distribúcii sekundárnych častíc. Pri koróznej odolnosti tento fakt prevážil efekt zmenšovania zŕn. Narozdiel od toho, u kruhového kovania, v ktorom sa distribúcia častíc nezlepšila natoľko, aby prevážila efekt zmenšovania zrna. Záverom môžeme konštatovať, že zliatina AE42 spracovaná kruhovým kovaním nie je vhodná na využitie v medicíne ako bioodbúrateľný materiál. Vhodnejšou alternatívou spracovania stále ostáva proces ECAP.

Zoznam použitej literatúry

[1] HOUSECROFT, C.E. and A.G. SHARPE. *Inorganic Chemistry*. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall Publishing, 2008. s. 305–306.

[2] TOUŽIN, J. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita, 2008, s. 31.

[3] STEIDL, L. Magnezium donor zdraví a pohody. *Interní Medicína pro Praxi*. 2001, roč. 4, s. 150-152.

[4] VON BATCHELDER, F.W. and R.F. RAEUCHLE. Lattice Constants and Brillouin Zone Overlap in Dilute Magnesium Alloys. *Physical Review*. 1957, roč. 105, č. 1, s. 59–61.

[5] MIKULČÁK, J. a kol. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1988.

[6] WILLETT, E. *Magnesium*. New York, Rosen Central, 2007, s. 12.

[7] KULVEITOVÁ, H. *Chemie II (chemie prvků)*. Ostrava: Vysoká škola báňská [online] 2010, s. 94. Dostupné z: http://www.studopory.vsb.cz/

[8] MINÁRIK, P., R. KRÁL and B. HADZIMA. Substantially Higher Corrosion Resistance in AE42 Magnesium alloy through Corrosion Layer Stabilization by ECAP Treatment. *Acta Physica Polonica*. 2012, roč. 122, č. 3, s. 614-617.

[9] VOJTĚCH, D., V. KNOTEK, J. ČAPEK a J. KUBÁSEK. Hořčík - Kov pro medicínu i pro skladování vodíku *Chemické Listy*. 2011, roč. 105, s. 678-683.

[10] MARYA, M., L.G. HECTOR, R. VERMA and W. TONG. Microstructural Effects of AZ31 Magnesium Alloy on its Tensile Deformation and Failure Behaviors. *Materials Science and Engineering*. 2006, roč. 418, s. 341–356.

[11] McBRIDE, E.D. Absorbable Metal in Bone Surgery. *The Journal of the American Medical Association*. 1938, roč. 111, č. 27, s. 2464-2467.

[12] HEUBLEIN, B., R. ROHDE and V. KAESE. Biocorrosion of Magnesium Alloys: a new principle in cardiovascular implant technology. *Heart*. 2003, roč. 89, č. 8, s. 651-656.

[13] RAABE D. Magnesium Alloys. http://www.dierk-raabe.com/magnesium-alloys/

[14] KOZULYN, A.A., V.A. SKRIPNYAK, V.A. KRASNOVEIKIN, V.V. SKRINPYAK and A.V. KARAVATSKII. An Investigation of Physico-Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Magnesium Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation. *Russian Physics Journal*. 2014, roč. 57, č. 9 s. 1261-1267.

[15] MINÁRIK, P. *Effect of Composition and Microstructure on Mechanical and Corrosion Properties in Magnesium Alloys with a Potential for Medical Applications*, Dizertačná práca. Praha, 2014.

[16] HANSEN, N. Hall/Petch Relation and Boundary Strengthening. *Scripta Materialia*. 2004, roč. 51, č. 8, s. 801-806.

[17] VIRTANEN, S. Biodegradable Mg and Mg alloys. *Materials Science and Engineering*. 2011, roč. 176, s. 1600-1608.

[18] XIN, Y., T. Hu, P.K. Chu. In Vitro Studies of Biomedical Mg alloys in a Simulated Physiological Environment. *Acta Biomaterialia 7*. 2001, roč. 7, č. 4, s. 1452-1459.

[19] ZHANG, Q., J. KAIQIANG and M. DONG. Tube/tube Joining Technology by Using Rotary Swaging Forming Method. *Materials Processing Technology*. 2014, roč. 214, s. 2085-2094.

[20] GAN, W.M., R. WANG, G.R. WANG, A. SRINIVASAN. Microstructures and Mechanical Properties of Pure Mg Processed by rotary swaging. *Materials and Design*. 2014, roč. 63, s. 83-88.

[21] KUHFUSS, B., E. MOUMI and V. PIWEK. Micro Rotary Swaging Process Limitation and Attempts to Their Extension. *Microsystem Technologies*. 2008, roč. 14, s. 1995-2000.

[22] PIWEK, P., B. KUFHFUSS, E. MOUMI and M. HORK. Light Weight Design of RS Components and Optimization of The Swaging Process. *International Journal of Material Forming*. 2010, roč. 3, s. 845-848.

[23] MINÁRIK, P., R. KRÁL, M. JANEČEK. Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys. *Applied Surface Science*. 2013, roč. 281, s. 44-48.

[24] TIAN, X., L.M. WANG, J.L. WANG, Y.B. LIU, J. ANA and Z.Y. CAO. The Microstructure and Mechanical Properties of Mg-3Al-3RE Alloys. *Journal of Alloys and Compunds*. 2008, roč. 465, s. 412-416.

[25] JÄGER, A., V. GÄRTNEROVÁ. Fyzikální ústav AV ČR - Články. http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura

[26] BARD, A and L. FAULKNER *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applicatins*. 2rd. ed. John Wiley and Sons, New Jersey, 2001, s. 156 .

[27] TAN, Y. *Heterogeneous Electrode Processes and Localized Corrosion*. John Wiley and Sons, New Jersey, 2013, s. 16-17.

[28] OO, M.Z., M. JANEČEK, R. KRÁL and L. WAGNER. Annealing Effects after Various Thermo-Mechanical Treatments on Microstructure and Mechnaical properties of Wrought Mg alloy ZK60. *Acta Physica Polonica*. 2012, roč. 122, č. 3, s. 606-609.

[29] ABDULSTAAR, M., M. MHAEDE, M. WOLLMANN, L. WAGNER. Investigating the effects of bulk and surface severe plastic deformation on the fatigue, corrosion behaviour and corrosion fatigue of AA5083. *Surface & Coatings Technology*. 2014, roč. 254, s. 244-251.

Zoznam tabuliek

Tabuľka 4.1: Rozmery vzoriek použitých pri deformačných skúškach.
Tabuľka 4.2: Prehľad hodnôt medze klzu pre rôzny stupeň RS.
Tabuľka 4.3: Prehľad hodnôt R_p na stupni RS.

Zoznam použitých skratiek

HCP - hexagonal close-packed crystal structure, hexagonálna kryštálová štruktúra s najtesnejším usporiadaním,
BCC - body-centered cubic, priestorovo centrovaná kubická kryštálová štruktúra,
a, c - mriežkové parametre kryštálovej mriežky,
UFG - ultrafine-grained, ultrajemnozrná štruktúra,
SPD - severe plastic deformation, intenzívna plastická deformácia,
ECAP - equal-channel angular pressing, pretlačovanie lomeným kanálom,
EX-ECAP - kombinácia extruzie za tepla a ECAP,
HPT - high-pressure torsion, torzia za vysokého tlaku,
ARB - accumulative roll-bonding, kumulatívne spracovanie valcovaním,
RS - rotary swaging, rotačné kovanie,
MDF - multidirectional forging, multismerové kovanie,
wt - mass fraction, hmotnostný podiel,
SEM - scanning electron microscope, riadkovací elektrónový mikroskop,
EBSD - electron backscatter diffraction, difrakcia spätne odrazených elektrónov,
EDX - energy dispersive X-ray, spektroskopia roptýlených X-lúčov,
OCP - open circuit potential, ustaľovacie napätie,
CE - counter electrode, pomocná eletróda,
WE - working electrode, pracovná elektróda,
RE - reference electrode, referenčná elektróda,
HAB - high-angle grain boundaries, vysokouhlové hranice zŕn,
LAB - low-angle grain boundaries, nízkouhlové hranice zŕn.